

# Tendenzen der Thermoelektrik

Neue thermoelektrische Werkstoffe, Technologien und Bauelemente

Hartmut S. Leipner



















# Tendenzen der Thermoelektrik

### Studie zum Innovationsforum "Neue thermoelektische

## Werkstoffe, Technologien und Bauelemente"

H. S. LEIPNER

Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften – Nanotechnikum Weinberg – Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg<sup>\*</sup>

Februar 2008

Thermoelektrische Materialien, die als Wandler von Abwärme in Elektroenergie oder in Peltierkühlern einsetzbar sind, können eine wichtige Rolle in der Lösung des globalen Problems der nachhaltigen Energienutzung spielen. Ein solcher Beitrag ist eng verbunden mit der Entwicklung von Materialien mit einer höheren thermoelektrischen Effizienz, als sie heute erreicht wird. Die Herausforderung der Materialwissenschaften beruht dabei auf der Kombination von Materialeigenschaften, die zueinander im Konflikt stehen. Entwicklungschancen liegen in modernen Synthese- und Charakterisierungstechniken, die eine neue Ära mit komplexen thermoelektrischen Materialien versprechen. Das gilt insbesondere für die Anwendung von Nanotechnologien für die Thermoelektrik. In der Studie wird ein Überblick über jüngste Fortschritte auf diesem Gebiet gegeben. Es werden die grundlegenden Ansätze dargestellt, die zu einem Anstieg der Thermokraft und zu einer Verringerung der thermischen Leitfähigkeit führen.

<sup>\*</sup>Heinrich-Damerow-Straße 4, 06120 Halle, **a** 0345-55 28473, **EXI** 0345-55 27390 hartmut.leipner@cmat.uni-halle.de, http://www.cmat.uni-halle.de

# 1 Einleitung

Thermoelektrische Materialien (TeM) und Bauelemente sind seit Jahrzehnten bekannt und in der Anwendung. Nichtsdestotrotz gibt es in den letzten Jahren ein gesteigertes Interesse, das zu einem Anstieg in den Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Thermoelektrik geführt hat. Der Hauptgrund ist, dass diese Materialien eine große technologische Bedeutung als alternative Energiequellen erlangen können. Neben der Rückführung von Abwärme in den Energiekreislauf können TeM als Festkörperbauelemente Solarenergie direkt in Elektrizität wandeln. Dabei wird mit der Wärmestrahlung ein anderer Teil des elektromagnetischen Spektrums ausgenutzt (Solarthermie) als bei den lichtbasierten Solarzellen. Gelänge eine Kombination von Thermoelektrik und Photovoltaik, ließe sich ein breiter Bereich des Sonnenspektrums nutzen.

Gegenwärtige thermoelektrische Bauelemente (TeB) haben nur eine geringe Effizienz von etwa 7 – 8 % und sind deshalb nur für Nischenmärkte interessant. Nichtsdestotrotz erlaubt diese Technologie die Nutzung von Abwärme als elektrische Energie, die anderenfalls verloren wäre. Die Umwandlungseffizienz ist dem Gütefaktor (*Figure of merit*) ZT proportional. Der dimensionslose Gütefaktor ist definiert als

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\Lambda} \tag{1}$$

Die Materialparameter sind der Seebeckkoeffizient *S*, die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda$ . Die Wärmeleitung geschieht über einen phononischen Anteil  $\Lambda_{ph}$  (Gitterschwingungen) und einen elektronischen Anteil  $\Lambda_e$  (Elektronentransport):  $\Lambda = \Lambda_{ph} + \Lambda_e$ .

Eine generelle Übersicht über aktuelle Entwicklungen von TeM und deren Anwendungen gibt das Sonderheft des Mater. Res. Bull. **31**, 3 (2006) [50]. Danach geht das wiedererwachte Interesse an diesen Substanzen von zwei neuen Prämissen aus:

- Der Vorschlag von PGEC-Materialien (*Phonon glass–electron crystals*), die einerseits für den Elektronentransport wie ein periodischer Kristall wirken und andererseits eine Phononenstreuung wie in einem glasartigen, d. h. amorphen Material aufweisen [43]. Diese Idee führte u. a. zur Entdeckung der Skutterudite mit einer hohen thermoelektrischen Effizienz [35].
- Die theoretische Ableitung, dass niederdimensionale Materialien zu höheren *ZT*-Werten führen [24]. Daraus ergaben sich erste experimentelle Arbeiten, die das bestätigten [22, 57].

TeB werden seit langem in NASA-Raummodulen wie in Voyager oder der Cassinisonde zusammen mit einer radioaktiven Wärmequelle eingesetzt und haben in vielen interplanetarischen Missionen eine Langzeitstabilität nachgewiesen [6]. Die Thermoelektrik könnte selbst mit heutigen Materialien mit der geringen Effizienz eine große Rolle in Kraftfahrzeugen spielen, wo eine große Menge an Abwärme recycelt werden und damit einen Energiespareffekt bringen könnte [60]. Das Potential von TeM in Bezug auf die Nutzung der Sonnenenergie erscheint hoch. Hocheffiziente TeB können den Infrarotbereich des Sonnenspektrums ausnutzen, mit Sonnenkollektoren gekoppelt werden und die thermische Energie der Sonne in Elektroenergie umwandeln. Der Vorteil thermoelektrischer Module ist, dass sie zur Energiegewinnnung nicht auf eine direkte Belichtung angewiesen sind, sondern lediglich eine geeignete Temperaturdifferenz benötigen. Eine ganze Reihe weiterer Anwendungen – insbesondere für energieautarke Systeme – sind vorstellbar. Mit der Notwendigkeit der hocheffizienten Energienutzung ergibt sich die Chance, die Thermoelektrik aus den Nischenanwendungen herauszuführen\*.

Der gegenwärtige weltweite Anstieg in den Forschungsaktivitäten in Richtung von neuen thermoelektrischen Volumenmaterialien, Nanostrukturen und Kompositen lässt erwarten, dass es möglich sein sollte, den Gütefaktor in den nächsten Jahren deutlich zu steigern. Im letzten Jahrzehnt konnte *ZT* bereits um den Faktor 2 verbessert werden. Für Volumenmaterialien scheint ein Gütefaktor von 4 möglich [43]. Die aussichtsreichsten Kandidaten für eine weitere Steigerung sind dabei die nanostrukturierte Materialien – Nanodrähte, Nanopartikel, Nanokomposite [38].

## 2 Grundlagen der Thermoelektrik

Um den thermoelektrischen Gütefaktor ZT zu maximieren, ist nach Gl. 1 eine hohe Thermokraft (hoher Betrag von S), eine hohe elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ und eine niedrige thermische Leitfähigkeit  $\Lambda$  erforderlich. Diese Transportgrößen hängen aber von Materialparametern ab, die miteinander eng in Beziehung stehen. Insbesondere sind die elektrische und die Wärmeleitfähigkeit gekoppelt.

Die elektrische Stromdichte j und die Wärmestromdichte  $j_Q$  ergeben sich für kubische Kristalle aus dem lokalen elektrischen Feld  $\mathcal{E}'$  und dem Temperaturgra-

<sup>\*</sup>Bereits in den 1960er Jahren hat es für abgelegene Gebiete der Sowjetunion Petroleumlampen gegeben, deren Abwärme zur Stromerzeugung genutzt wurde [49]. Jüngere Autoren halten diese Idee für eine "japanische Neuerung" [47]. Es soll mit dieser Bemerkung ausgedrückt werden, dass es von A. F. IoFFE [26] ausgehend bereits seit dieser Zeit eine entwickelte Thermoelektrik-Forschung in der UdSSR gegeben hat.



*Abb. 1:* Thermoelektrische Effekte. *a*) Anordnung für den Seebeck- und *b*) für den Peltiereffekt.

dienten,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j} &= \mathcal{L}_{11} \boldsymbol{\mathcal{E}}' + \mathcal{L}_{12} (-\nabla_{\boldsymbol{r}} T), \\ \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{\mathcal{Q}}} &= \mathcal{L}_{21} \boldsymbol{\mathcal{E}}' + \mathcal{L}_{22} (-\nabla_{\boldsymbol{r}} T). \end{aligned}$$
 (2)

Das lokale elektrische Feld ist eine Funktion der Fermienergie  $E_{\rm F}$ ,

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}' = \boldsymbol{\mathcal{E}} + \frac{1}{e} \nabla_{\boldsymbol{r}} E_{\mathrm{F}}(\boldsymbol{r})$$

( $\mathcal{L}_{ij}$  Transportkoeffizienten mit i, j = 1, 2, T Temperatur, r Ortsvektor, e Elementarladung,  $\mathcal{E}$  elektrisches Feld).

Der Seebeckeffekt lässt sich kurz so beschreiben: Liegen an den beiden Kontaktstellen zweier verschiedener elektrischer Leiter zwei unterschiedliche Temperaturen an, so entsteht eine elektrische Spannung (Thermospannung), deren Größe vom Temperaturgradienten abhängt. In einer Anordnung gemäß Abb. 1*a* zur Charakterisierung des Seebeckeffekts folgt aus Gl. 2 in *x*-Richtung mit j = 0 und  $\mathcal{E}'_x = \mathcal{E}_x$ :

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{L}_{11}^{-1} \cdot \mathcal{L}_{12} \frac{\partial T}{\partial x} = K \frac{\partial T}{\partial x}$$

Die gemessene Klemmenspannung U an der Stelle 0 mit der Temperatur  $T_0$  ist

$$U = \int_{0}^{1} \mathcal{E}_{B} dx + \int_{1}^{2} \mathcal{E}_{A} dx + \int_{2}^{0} \mathcal{E}_{B} dx,$$
  
$$= \int_{2}^{1} K_{B} \frac{\partial T}{\partial x} dx + \int_{1}^{2} K_{A} \frac{\partial T}{\partial x} dx = \int_{T_{1}}^{T_{2}} (K_{A} - K_{B}) dT.$$

Die Indices stehen für die Charakterisierung der Größen in den Metallen A und B. Die Kontaktstellen zwischen beiden Metallen sind auf einer Temperatur  $T_1$  bzw.



*Abb. 2:* Thermoelektrische Bauelemente. *a*) Thermopaar, *b*) thermoelektrisches Modul (nach VINING [58]).

 $T_2$ . Die Differenz  $K_A - K_B$  wird Seebeckkoeffizient S genannt.

Der Peltiereffekt ist die Umkehrung des Seebeckeffekts: Fließt ein elektrischer Strom durch zwei hintereinander liegende Kontaktstellen zweier unterschiedlicher Leiter, so wird an einem Kontakt Wärmeenergie aufgenommen, während an dem anderen Wärmeenergie abgegeben wird (Abb. 1*b*). Beim Anlegen einer Spannung an die Klemme ergibt sich aus Gl. 2 mit  $\partial T/\partial x = 0$  und  $\mathcal{E}' = \mathcal{E}$ :

$$j_Q = \mathcal{L}_{21}\mathcal{E},$$
  
$$j = \mathcal{L}_{11}\mathcal{E}.$$

Damit sind Wärme- und elektrischer Strom gekoppelt,

$$j_Q = \mathcal{L}_{21} \mathcal{L}_{11}^{-1} j = \Pi j.$$

Der Peltierkoeffizient  $\Pi$  ist mit dem Seebeckkoeffizienten verknüpft,

$$\Pi = ST.$$

Ein Thermopaar wird aus einem n-Typ- und einem p-Typ-Halbleiter gebildet (Abb. 2*a*). Thermoelektrische Module enthalten eine Vielzahl von Thermopaaren, deren Schenkel elektrisch in Serie und thermisch parallel geschaltet sind (Abb. 2*b*). Ein thermoelektrischer Generator wandelt eine Temperaturdifferenz durch den Seebeckeffekt in eine elektrische Spannung um. Im Kühlmodus wird eine Spannung angelegt und durch den Peltiereffekt Wärme von einer Seite auf die andere gepumpt. Wenn Verlusteffekte wie z. B. Kontaktwiderstände vernachlässigt

werden, ergibt sich der Gütefaktor eines Thermopaars zu

$$ZT = \frac{(S_{\rm p} - S_{\rm n})^2 T}{(\rho_{\rm p} \Lambda_{\rm p})^{1/2} + (\rho_{\rm n} \Lambda_{\rm n})^{1/2}}$$

Der Index p bzw. n charakterisiert die entsprechenden Größen im p- bzw. n-Halbleiter. Die Effizienz als Verhältnis der abgegebenen elektrischen Arbeit W zur eingebrachten Wärme Q lässt sich als Carnotwirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q} \\ = \frac{T_{\rm H} - T_{\rm C}}{T_{\rm H}} \frac{(1 + ZT_{\rm M})^{1/2} - 1}{(1 + ZT_{\rm M})^{1/2} + T_{\rm C}/T_{\rm H}}$$

definieren und wird damit vom Unterschied der oberen und unteren Temperaturen  $T_{\rm H}$  und  $T_{\rm C}$  bestimmt. Das Carnotlimit wird nach dieser Beziehung erreicht, wenn *ZT* gegen Unendlich geht.

Ein hoher Seebeckkoeffizient setzt voraus, dass nur ein Ladungsträgertyp dominiert. Für n-Leitung ist der Seebeckkoeffizient negativ, für p-Leitung positiv. Gemischte Leitfähigkeit führt dazu, dass sich positive und negative Ladungsträger zum kalten Ende bewegen und den Effekt auslöschen (Abb. 2*a*). Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem Seebeckkoeffizienten und der Ladungsträgerkonzentration, der aus einfachen Modellen des Elektronentransports hergeleitet werden kann [15]. Für einen n-Halbleiter gilt

$$S = \frac{8\pi^2 k_{\rm B}^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$
(3)

( $k_{\rm B}$  Boltzmannkonstante, *e* Elementarladung, *h* Planckkonstante, *m*<sup>\*</sup> effektive Masse der Elektronen, *n* Dichte freier Elektronen).

Der typische Seebeckkoeffizient liegt bei 1  $\mu$ V/K für Metalle und bei 400  $\mu$ V/K für Halbleiter.

In Gl. 1 kommt aber neben S auch noch die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = ne\mu \tag{4}$$

(µ<sub>n</sub> Ladungsträgerbeweglichkeit der Elektronen)

zum Tragen. Analoge Beziehungen wie Gl. 3 und 4 gelten für p-Halbleiter. Eine hohe Leitfähigkeit erfordert über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma = \sigma_0 \exp[-E_g/(k_bT)]$  ein Material mit einer kleinen Bandlücke  $E_g$ und/oder einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  ( $\sigma_0$  Vorfaktor). In der Kombination von Gl. 3 und 4 gibt es ein Optimum für die Ladungsträgerkonzentration



Abb. 3: Optimierung des Gütefaktors. Es ergibt sich beim Auftragen von ZT gegen die Dichte freier Ladungsträger *n* ein Maximum, das aus den gegenläufigen Funktionen S = S(n) bzw.  $S^2 \sigma = f(n)$  und A = A(n) folgt. Der Seebeckkoeffizient S ist aufgetragen zwischen 0 und 500  $\mu$ V/K, die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ zwischen 0 und 5000  $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup> und die Wärmeleitfähigkeit zwischen 0 und 10 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Die Trendkurven wurden für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> berechnet (nach SNYDER [46]).

(Abb. 3). In Abhängigkeit vom Material folgt ein Maximum des Gütefaktors für Dichten freier Ladungsträger zwischen  $10^{19}$  und  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>. Das sind Werte, wie sie in hochdotierten Halbleitern zu finden sind.

Es ist nicht sofort klar, welche Rolle die effektive Masse der Ladungsträger spielt. Eine hohe effektive Masse bedeutet einen hohen Seebeckkoeffizienten. Hohe Werte von  $m^*$  bedeuten aber auch geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten, wobei der konkrete Zusammenhang zwischen  $\mu$  und  $m^*$  von der Bandstruktur, den dominierenden Streumechanismen und der Anisotropie abhängt [8]. Es gibt also gute TeM mit geringen Beweglichkeiten/großen effektiven Massen (Chalkogenide, Oxide) und solche mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten bzw. kleinen effektiven Massen (SiGe).

Über das Wiedemann–Franz-Gesetz,

$$\Lambda_{\rm e} = LT\sigma,$$

steht der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda_e$  mit der elektrischen Leitfähigkeit in Beziehung. Dabei ist *L* der Lorenzfaktor. Für freie Elektronen ergibt sich

$$L = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_{\rm B}}{e}\right)^2 = 2, 4 \cdot 10^{-8} \,{\rm V}^2 {\rm K}^{-2}.$$
 (5)

In Festkörpern ist *L* eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration. Für reine elektronische Wärmeleitung ist der Gütefaktor  $ZT = S^2/L$ . Um einen bestimmten Gütefaktor zu erreichen, ist also eine bestimmte minimale Thermokraft (bzw. ein

minimaler Seebeckkoeffizient) erforderlich. ZT = 1 erfordert  $S = \sqrt{L} = 157 \,\mu\text{V/K}$ , und ZT = 2 bedeutet  $S = 225 \,\mu\text{V/K}$ . Das sind Minimalwerte, da jedes reale Material einen endlichen Wert von  $\Lambda_{\text{ph}}$  aufweist und damit die Thermokraft größer sein muss.

Der Phononenbeitrag zur Wärmeleitung  $\Lambda_{ph}$  ergibt sich in einer einfachen Abschätzung in der Festkörperphysik als

$$\Lambda_{\rm ph} = \frac{1}{3} \upsilon c L_{\rm ph}$$

(v Schallgeschwindigkeit, c Wärmekapazität, L<sub>ph</sub> mittlere freie Weglänge der Phononen).

Bei höheren Temperaturen kann man die Wärmekapazität und die Schallgeschwindigkeit als im Wesentlichen temperaturunabhängig ansetzen. Damit ist der Betrag von  $\Lambda_{\rm ph}$  von der mittleren freien Weglänge  $L_{\rm ph}$  bestimmt. Ein Minimum von  $\Lambda_{\rm ph}$  ergibt sich, wenn  $L_{\rm ph}$  in den Bereich der interatomaren Abstände im Kristall kommt. Diese einfache Abschätzung ergibt  $\Lambda_{\rm min}$  im Bereich von 0,25 bis 0,5 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [43]. Verschiedene Materialien mit extrem niedrigem Gitterbeitrag zur Wärmeleitung  $\Lambda_{\rm ph} = \Lambda - \Lambda_{\rm e}$  sind in Abb. 4 dargestellt. Im Allgemeinen wird die Leitfähigkeit  $\Lambda$  gemessen und der elektronische Anteil über das Wiedemann–Franz-Gesetz bestimmt. Hierbei ergeben sich insbesondere bei Materialien mit geringer Ladungsträgerkonzentration größere Abweichungen vom Lorenzfaktor (Gl. 5). Diese Standardprozedur zur Berechnung von  $\Lambda_{\rm ph}$  verursacht darüber hinaus Probleme bei gemischter Leitfähigkeit. So ist der Anstieg der Wärmeleitung bei höheren Temperaturen in Abb. 4 durch das Einsetzen von bipolarer Wärmeleitung infolge thermischer Anregung von Elektron–Loch-Paaren verursacht.

Auf der einen Seite haben Gläser eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit, weil kein gittergebundener Phononentransport möglich ist und der Energieübertrag eher über einen *Random-walk*-Prozess erfolgt. Auf der anderen Seite kommen sie aber nicht als TeM infrage, weil die elektrische Leitfähigkeit sehr klein ist. Es bedarf also eines Kompromissmaterials, das für den Wärmetransport als Glas wirkt, für Elektronen aber einen Kristall bildet. Dieses PGEC-Konzept wurde bereits oben erwähnt. Die Forderung eines Elektronenkristalls rührt daher, dass kristalline Halbleiter sich als beste Kombination für Seebeckkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit erwiesen haben. Viele neuere Entwicklungen in der Thermoelektrik folgen dem Pfad der Entwicklung neuer PGEC-Materialien.



*Abb. 4:* Temperaturabhängigkeit des Gitterbeitrages der Wärmeleitung  $\Lambda_{ph}$  für komplexe Materialien [46]

# 3 Thermoelektrische Materialien

### 3.1 State of the art

Das Problem der Materialoptimierung für die Thermoelektrik bedarf der Kombination von Festkörperchemie und -physik, um die gegensätzlichen Struktur–Eigenschafts-Beziehungen in den Griff zu bekommen. Potentielle TeM müssen bestimmte Werte der wichtigen thermoelektrischen Parameter aufweisen. So genügt es nicht, dass der Gitterbeitrag der Wärmeleitung bei  $\Lambda_{min}$  liegt. Gleichzeitig muss das Material z. B. über Dotieren einen Seebeckkoeffizienten von mindestens 150  $\mu$ V/K erreichen, damit ein Gütefaktor von größer als 1 erzielt wird.

Ausgehend von den theoretischen Überlegungen im letzten Kapitel lassen sich die Kandidaten für gute TeM angeben. Es sollten Halbleiter mit schmaler Bandlücke und hoher Ladungsträgerbeweglichkeit sein. Typischerweise liegt  $E_g$  bei  $10k_BT$  (also 0,25 eV bei Raumtemperatur). Die typische Ladungsträgerbeweglichkeit beträgt 2000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [51]. Gleichzeitig muss der Gitterbeitrag zur Wärmeleitung minimal sein. Dies kann oft durch chemische Substitution erreicht werden. Da ZT stark von der Ladungsträgerkonzentration und der chemischen Zusammensetzung des Materials abhängt, ergibt sich oft ein komplexes Materialoptimierungsproblem. Als Beispiel ist in Abb. 5 PbTe gezeigt.

Halbleiter mit Diamant- oder Zinkblendestruktur haben hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten, besitzen aber auch eine hohe Wärmeleitung. Niedrige Werte von



*Abb. 5:* Gütefaktor von PbTe als Funktion der Dotierung mit PbI<sub>2</sub>. Die Erhöhung der Dotierkonzentration x ändert nicht nur den ZT-Maximalwert, sondern auch die Temperatur, bei dem dieser auftritt [46].

 $\Lambda_{\rm ph}$  treten in Verbindung mit niedrigen Debyetemperaturen und starken anharmonischen Gitterschwingungen auf, wie sie in intermetallischen Verbindungen von Pb, Hg, Bi, Tl, Sb, S, Se und Te gefunden werden. Das am besten bekannte thermoelektrische Material ist Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Der Einkristall besitzt eine Schichtstruktur mit rhomboedrisch-hexagonaler Struktur (Raumgruppe R $\bar{3}$ m). Die hexagonale Einheitszelle hat die Gitterkonstanten a = 0,38 nm und c = 3,05 nm (Abb. 6). Die Biund Te-Schichten weisen eine kovalente Bindung auf, während benachbarte Te-Schichten durch eine van-der-Waals-Bindung zusammengehalten werden. Die unterschiedliche Bindung innerhalb und zwischen den Te-Schichten ist verantwortlich für die Anisotropie der Transporteigenschaften. Bei der Züchtung aus der Schmelze sind Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Kristalle nichtstöchiometrisch und vom p-Typ. Wenn die Schmelze einen Te-Überschuss aufweist, gelingt es, n-Typ-Kristalle zu züchten.

Die meisten heute verwendeten TeM sind Verbindungen aus Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Diese Legierung beeinflusst insbesondere die Streuung der kurzwelligen akustischen Phononen. Für Raumtemperaturanwendungen oder Abwärmenutzung haben sich n- oder p-leitende Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Verbindungen als diejenigen mit dem höchsten Gütefaktor herausgestellt. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hat eine Bandlücke von 0,1 eV. Die Einstellung der Ladungsträgerkonzentration und die Minimierung der Wärmeleitung gelingt über Mischkristalle von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> mit Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [41, 48]. Aus experimentellen Untersuchungen von Ein- und Polykristallen, die bis in die 1950er zurückreichen, sind die Transporteigenschaften gut bekannt. (Sb<sub>0,8</sub>Bi<sub>0,2</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hat sich als eine optimale Zusammensetzung für p-Typ-Material und Bi<sub>2</sub>(Te<sub>0,8</sub>Se<sub>0,2</sub>)<sub>3</sub> für n-Typ-Material herausgestellt. Der *ZT*-Maximalwert liegt zwischen 0,8 und 1,1.

Im Temperaturbereich zwischen 300 und 700 °C werden häufig Telluride wie PbTe, GeTe oder SnTe verwendet. Die Dotierung erfolgt durch Zugabe von Alkalimetallen (Donatoren) bzw. Halogenen (Akzeptoren). Der Gütefaktor der Verbindungen reicht an 1 heran. Ebenso wie beim Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-System



*Abb. 6:* Kristallstruktur von  $Bi_2Te_3$ . Die roten Kugeln stellen Bi-, die gelben Te-Atome dar. Das graue Rechteck ist die Elementarzelle.

lässt sich für diese Telluride in Mischkristallen eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften feststellen. Für (GeTe)<sub>0,85</sub>(AgSbTe<sub>2</sub>)<sub>0,15</sub> (TAGS) wird ein ZT von 1,2 berichtet [42]. Daneben sind in diesem Temperaturbereich LAST-Verbindungen\* vom Typ  $Ag_{1-x}Pb_ySbTe_{2+y}$  interessant.

Für thermoelektrische Anwendungen im Hochtemperaturbereich oberhalb 700 °C haben sich SiGe-Verbindungen etabliert, obwohl *ZT* nicht besonders hoch ist (für p-Typ-SiGe unterhalb 0,6) [44, 54]. Unlegiertes Si bzw. Ge ist keine gutes TeM, da  $\Lambda_{\rm ph}$  mit 150 bzw. 63 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> sehr hoch ist. Durch das Legieren erreicht man jedoch eine wesentliche Verringerung. Die beste Zusammensetzung ist Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> mit einer Wärmeleitung von etwa 10 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Der Effekt beruht auf dem Anstieg der Phonon–Phonon- und Phonon–Elektron-Streuung. Gleichzeitig wird die Ladungsträgerbeweglichkeit nur wenig reduziert.

Im Bereich unterhalb Raumtemperatur haben sich BiSb-Legierungen etabliert, die jedoch schlechte mechanische Eigenschaften aufweisen. Bismut ist als Element ein Halbmetall; die Legierung mit Antimon ist jedoch halbleitend.

Eine Übersicht über den Gütefaktor von kommerziellen *State-of-the-art*-Materialien gibt Abb. 7.

<sup>\*</sup>LAST: lead antimony silver tellurium



*Abb. 7:* Gütefaktoren von kommerziellen *State-of-the-art*-Thermoelektrikmaterialien. Das Bild links (*a*) zeigt n-dotierte, das Bild rechts (*b*) p-dotierte Verbindungen [46].

### 3.2 Komplexe Strukturen

Es gibt keine theoretische Begründung, weshalb der Gütefaktor nicht viel größer als 1 werden kann. Mit dieser Prämisse begann Ende der 1990 Jahre ein Paradigmenwechsel in der Thermoelektrik unter den in der Einleitung genannten Leitlinien. Daraus folgen zwei grundlegende Konzepte:

- 1. Phonon engineering durch Phononenrasseln oder -streuern,
- 2. *Bandgap engineering* durch niederdimensionale Systeme, Vergrößerung der Ladungsträgerbeweglichkeit mit Modulationsdotierung.

Beide Konzepte haben ihre Bedeutung sowohl im Volumenmaterial, als auch für dünne Schichten bzw. nanostrukturierte Materialien. Die Realisierung steht jedoch vielfach noch am Anfang. Während man sich früher auf die Abkömmlinge binärer intermetallischer Verbindungen konzentrierte, kommen neuerdings ternäre und quaternäre Schwermetallchalkogenide mit komplexen Strukturen ins Spiel, die sich auszeichnen durch eine große effektive Masse der Ladungsträger und einem niedrigen Gitterbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit. Einige Volumenmaterialien mit einem ZT > 1 sind in Abb. 8 gezeigt. Herauszuheben ist die LAST-Verbindung  $Ag_xPb_yM_xTe_{2x+y}$  (M = Sb, Bi), die in einer PbTe-Struktur kristallisiert und bei der für höhere Temperaturen ZT = 2 ist. Die Ursache für diesen hohen Wert ist nicht ganz klar. Es wird vermutet, dass es mit örtlichen Modulationen in der Zusammensetzung (Abb. 9) zu tun hat, die mit einer niedrigen Wärmeleitung im Zusammenhang stehen sollen [37]. Andere Überlegungen gehen von resonanten Zuständen an den Bandkanten aus, die aus lokalen Entmischungen herrühren [9]. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit die Variation dieser Entmischungen (z. B. Kohärenz, Größe, Zusammensetzung) einen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften hat.



Abb. 8: Thermoelektrischer Gütefaktor für verschiedene Volumenmaterialien [51]

Die Erniedrigung der Wärmeleitung durch Legieren hat in der Vergangenheit nicht den durchschlagenden Effekt gebracht. Eine Annäherung an  $A_{min}$  erzielt man jedoch in Kristallstrukturen mit großen offenen Bereichen, die mit Atomen gefüllt werden, die in diesen Käfigen "rasseln". Diese Phononenrasseln führen im Resultat zu einer Streuung akustischer Gitterschwingungen. Besonders gut funktioniert das bei tetraedrisch-koordinierte Einschlussverbindungen (Clathrate) auf der Basis eines Gerüsts von Si-, Ge- oder Sn-Atomen. Clathrate vom Typ I haben eine Summenformel X<sub>2</sub>Y<sub>6</sub>E<sub>46</sub>, wobei X und Y in unterschiedlichen Polyedern eingebaute Fremdatome und E = Si, Ge oder Sn das Wirtsgitter darstellt (Abb. 10*a*). Bisher ist recht wenig über das Potential solcher Verbindungen für die Thermoelektrik bekannt. Zukünfige Untersuchungen werden sich mit Clathraten vom Typ II bis VIII beschäftigen. Erste Messungen zeigen einen hohen *ZT*-Wert bei erhöhten Temperaturen. Für die Zukunft dürfte die Dotierung von Clathraten besonders interessant sein, indem die in den Käfigen eingebauten Fremdatome gleichzeitig als Dotanden und als Streuzentren für Phononen wirken [35].

Eine weitere interessante Materialklasse mit einer Käfigstruktur sind die Skutterudite. Diese auf einer kubischen CoAs<sub>3</sub>-Struktur (Raumgruppe 2/m3̄) beruhenden Verbindungen besitzen 8 TX<sub>6</sub>-Oktaeder (T = Co, Ph, Ir, X = P, As, Sb), die einen Hohlraum einschließen. Die Summenformel wird als  $\Box_2 T_8 X_{24}$  geschrieben, wobei das Symbol  $\Box$  den Hohlraum charakterisiert. Bei Füllung dieses Hohlraums mit einem Fremdatom gelangt man zu einem starken Streuzentrum für Phononen (Abb. 10*b*). Bereits eine geringe Konzentration von Füllatomen resultiert in einer deutlichen Reduktion der Wärmeleitung [34]. Eine teilweise Füllung scheint



*Abb. 9:* Aufnahme mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie einer AgPb<sub>x</sub>SbTe<sub>x+2</sub>-Verbindung. Die lokale Entmischung führt zu einem endotaktisch eingebetteten Nanokristall. Versetzungen in der Grenzfläche sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Größe der Einheitszelle in der abgebildeten (100)-Projektion ist als weißes Quadrat eingezeichnet [37].



*Abb. 10:* Kristallstruktur von thermoelektrischen Volumenkristallen. *a*) Clathrat vom Typ I. Die Gerüstatome sind blau, die in unterschiedlichen Käfigen eingebauten Fremdatome orange bzw. violett gekennzeichnet. *b*) Skutterudit mit einem zwölffach koordinierten Käfig (grün). Die umgebenden Oktaeder sind im unteren Teil blau gezeichnet [35].

auch vorteilhaft für einen hohen Seebeckkoeffizienten zu sein. Der Erfolg des Rasselatom-Konzepts von SLACK und TSOUKALA [45] führte bei den Skutteruditen zu ZT > 1. Damit konnten gleichzeitig grundlegende Konzepte zum Verständnis des Phononentransport weiterentwickelt werden, die auch für andere Materialklassen von Bedeutung sein können.

Neben Rasseln in der Einheitszelle als Phononenstreuer kann man versuchen die Wärmeleitfähigkeit durch Punktdefekteinbau, Korngrenzen oder, wie oben bereits diskutiert, durch Legieren zu minimieren [7]. Niedrige Wärmeleitfähigkeit tritt generell in Kristallen mit großen, komplexen Elementarzellen auf. Eine Ausnahme bilden die Halb-Heuslerschen intermetallischen Verbindungen mit einem kubischen Gitter. Die Struktur kann man sich mit drei sich durchdringenden kubi-



*Abb. 11:* Konzept eines neuen Oxidmaterials nach dem Konzept der Nanoblöcke [29]

schen Untergittern vorstellen. Zum Beispiel wird TiNiSn gebildet, indem Ti und Sn mit jeweils einer NaCl-Struktur von Ni mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur durchdrungen wird. Die schmalen Bänder führen zu großen effektiven Massen und großen Thermokräften [53].

Oxidische Materialien haben bisher nur beschränktes Interesse für thermoelektrische Anwendungen gefunden. So wurden Untersuchungen an ZnO [13, 27] oder TiO<sub>2</sub> [52] angestellt. In jünster Zeit begann man sich auch für SrTiO<sub>3</sub> zu interessieren [36]. Die relativ schlechten thermoelektrischen Eigenschaften rühren von einem starken ionischen Charakter der Bindung her mit stark lokalisierten Elektronen und geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten. Die Situation änderte sich mit der Entdeckung guter thermoelektrischer Eigenschaften von CoO<sub>2</sub>-artigen Schichtstrukturen [29]. Diese Eigenschaften werden duch den Gitteraufbau erklärt, die durch Nanoblocks oder -schichten gebildet wird, die zusammen einen Hybridkristall bilden. Jeder Block kann eine spezifische Funktion erfüllen, z. B. die Einstellung des Elektronentransport in einem Block und die Kontrolle der Phononenstreuung im anderen Block (Abb. 11).

Die Erkenntnis der Komplexität auf verschiedenen Skalen führte in der Mitte der 1990 zur Idee des *Bandgap engineerings* bzw. des *Quantum confinements* der Ladungsträger [16]. In dimensionsreduzierten Systemem werden die Energiebänder schmaler und resultieren in höheren effektiven Massen und damit höheren Seebeckkoeffizienten. Damit trifft sich die Strategie der Phononenstreuung und der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit an Grenzflächen von multiphasigen Kompositen oder Dünnfilm-Supergittern mit der Beeinflussung der elektrischen Parameter. Nach der theoretischen Vorhersage und ersten bestätigenden Messungen an Modellsubstanzen bleibt aber die Realisierung eines entsprechenden TeB mit hohem Gütefaktor noch offen.

### 3.3 Nano-Thermoelektrik

#### 3.3.1 Dünne Schichten

Die Entwicklung von thermoelektrischen Dünnschichten bzw. Supergittern wird seit etwa 15 Jahren verfolgt. Ausgehend von den grundlegenden Überlegungen von DRESSELHAUS und Mitarbeitern [24] zu den thermoelektrischen Eigenschaften von Supergittern, gelang es in der Folge einigen Gruppen, einen großen ZT-Wert in verschiedenen Struktuen nachzuweisen. Der Vorteil der Abscheidung von dünnen Filmen ist, dass Schichten mit gewünschten Eigenschaften maßgeschneidert werden können. Durch Wahl eines geeigneten Substrates, der Depositionstemperatur etc. kann diese Phase metastabil sein, d. h. als Volumenmaterial nicht herstellbar sein bzw. andere Eigenschaften aufweisen. Der Transport kann bei Vielfachschichten entweder parallel zum Schichtstapel oder senkrecht dazu erfolgen (Abb. 12a). In ersten Fall können bei sehr dünnen Schichten Quanteneffekte den Elektronentransport beeinflussen. Allerdings ist zu erwarten, dass die thermoelektrischen Eigenschaften sich nur geringfügig verbessern, da die Phononen innerhalb der Schichten sich ungestört ausbreiten können, wenn nicht zusätzliche Maßnahmen ergriffen werden. Beim Transport senkrecht zum Filmstapel kann man erreichen, dass Elektronen und Löcher nahezu ungestört transportiert werden. Die Grenzflächen wirken aber als Phononenbarrieren, was die thermische Leitfähigkeit reduziert und den thermoelektrischen Gütefaktor erhöht.

In Vielfachschichten aus degenerierten Halbleitern oder Metallen lassen sich auch thermionische Effekte nutzen – d. h. die thermische Generation freier Ladungsträger – womit Werte von ZT > 5 bei Wärmeleitfähigkeiten von 1 W/mK erwartet werden [55].

Theoretische Rechnungen für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Dünnschichten zeigen die Möglichkeiten des Anstiegs des Gütefaktors durch Quantisierungseffekte auf [24]. VENKATASUB-RAMANIAN und Mitarbeiter stellten mittels chemischer Gasphasenabscheidung auf einem GaAs-Substrat epitaktische Vielfachschichten der traditionellen TeM Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> her (Abb. 13). Hochaufösende Transmissionselektronenmikroskopie konnte zeigen, dass die Grenzflächen eine sehr hohe Perfektion aufwiesen und damit die Ladungsträgerstreuung minimal bleibt. Zusätzlich werden hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten durch die Eliminierung des Mischkristalleffekts und die kleine Periode des Suppergitters befördert. Mit diesen Supergittern konnte diese Arbeitsgruppe im Jahr 2001 einen Rekordwert von ZT = 2,4 bei Raumtemperatur erzielen [57]. Überraschenderweise gelang es mit der Bildung eines zweidimensionalen Elektronengases an Heterogrenzflächen von oxidischen Materialien auf der Basis von SrTiO<sub>3</sub> ebenfalls, einen deutlichen Anstieg des Seebeckkoeffizien-



Abb. 12: Elektronen- und Phononentransport in Schichtstrukturen. a) Beim Elektronentransport parallel zum Schichtstapel (*In-plane*) lassen sich Quanteneffekte ausnutzen, indem die Elektronen sich nur innerhalb einer bestimmten Schicht bewegen. Damit kann die elektrische Leitfähigkeit und der Gütefaktor steigen. Beim Transport senkrecht zum Schichtstapel (*Cross-plane*) können Phononen an den Grenzflächen gestreut werden und auf diese Weise *ZT* erhöhen [47]. b) Berechnung des Gütefaktors *ZT* für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Dünnschichten mit der Schichtdicke *t* unter der Annahme eines zweidimensionalen Elektronengases (nach HICKs und DRESSELHAUS [24]). Ein Anstieg um einem Faktor von 13 wird erreicht, wenn die Schicht senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse orientiert ist (1). Bei Schichten in *c*-Richtung wird ein moderater Anstieg (2) gegenüber dem Volumenmaterial (gestrichelte Linie) berechnet.



*Abb. 13:* Querschnittsabbildung mittels Transmissionselektronenmikroskopie einer Schichtstruktur von 1 nm Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/5 nm Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [56]

ten und des Gütefaktors zu erzielen [36].

In der Folge konnte für Supergitter aus PbSeTe/PbTe der Wert von 2,4 noch bei höheren Temperaturen übertroffen werden (Abb. 14). In diesen Schichten bilden sich Quantenpunkte an der Grenzfläche aus [20]. Bei Raumtemperatur beträgt ZT = 1,6, während PbTe-Volumenmaterial höchstens 0,4 erzielt. Der Anstieg im Gütefaktor resultiert im Wesentlichen aus der Reduzierung der Wärmeleitung im Supergitter. Für andere Quantenpunkt-Supergitter, wie z. B. Ge/Si, werden ebenfalls deutliche Anstiege in ZT erwartet [4] und durch erste Ergebnisse bestätigt [5].

Der erste Erfolg mit Supergittern aus V-VI- bzw. IV-VI-Verbindungshalbleitern



*Abb. 14:* Temperaturabhängigkeit des Gütefaktors für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Supergitter (SL) [57] und PbSnSeTe/PbTe- sowie PbSeTe/PbTe-Quantenpunkt-Supergitter (QDSL) [22, 21] (nach Böttner *et al.* [11]).

rührte aus der Verbindung der guten thermoelektrischen Eigenschaften des Volumenmaterials mit Dünnschichteffekten. Böttner *et al.* haben darauf hingewiesen, das beide Materialfamilien aber nützliche strukturelle Beziehungen aufweisen [11]. Daraus lässt sich erwarten, dass gemischte IV–V/V–VI-Supergitter für die Thermoelektrik interessant sein sollten.

#### 3.3.2 Eingebettete Nanopartikel

Der Effekt der Einschränkung der Kristalldimension ist in Abb. 15 gezeigt. Abb. 15*a* zeigt die Veränderung der Zustandsdichte (DOS) beim Übergang von dreidimensionalen Kristallen (3D) zum Quantenpunkt (0D) [23]. Als Resultat der Quantisierung folgt ein Anstieg des Seebeckkoeffizienten, der hauptsächlich im Anstieg der DOS nahe der Leitungsbandkante begründet ist, während die elektrische und die thermische Leitfähigkeit nahezu unverändert bleibt [24].

Der Haupteffekt von Supergittern ist die Reduktion der Wärmeleitung. Dabei ist es nicht notwendig, dass die phononenstreuenden Strukturen periodisch sind. Führt man diesen Gedanken konsequent zu Ende, gelangt man zum Konzept eines thermoelektrischen Kompositmaterials mit eingebetteten Nanopartikeln in einer Matrix (Abb. 16). Das Ziel ist das Einbringen möglichst vieler Grenzflächen a) um die Wärmeleitung durch Phononenstreuung zu reduzieren und b) zusätzlich *S* zu steigern durch das oben genannte Ladungsträgerconfinement. Verschiedene



Abb. 15: a) Berechnung der Energieabhängigkeit der elektronischen Zustandsdichte g(E) in 3D-, 2D-, 1D- und 0D-Kristallen [23]. b) Abhängigkeit des Gütefaktors einer Bi-Dünnschicht (2D) bzw. Drahtes (1D) bei Raumtemperatur von der Dicke  $d_w$  [17]. Das Wachstum der n-leitenden Schicht bzw. des Drahtes wird Richtung der trigonalen Achse angesetzt.



*Abb. 16:* Konzept eines Komposits mit eingebetteten Nanopartikeln, z. B. Si-Partikel in einer Ge-Matrix (nach DRESSELHAUS *et al.* [16]).

Materialkonzepte und Präparationsmethoden wurden bereits ausprobiert, die die theoretischen Konzepte versuchen umzusetzen (zur Übersicht siehe DRESSELHAUS *et al.* [16]). Mit den Kompositen konnte gezeigt werden, dass die eingebetteten Nanopartikel einen Energiefilter darstellen [55]. Damit wird die Relaxationszeit heißer Elektronen und im Resultat *S* vergrößert.

Eine sehr interessante Untersuchung von halbmetallischen ErAs-Nanopartikeln in einer InGaAs-Matrix wurde von KIM *et al.* [28] vorgelegt. Die Analyse von Messungen der temparaturabhängigen Wärmeleitung ergab, dass die präparierten Proben sowohl in einer Übergitterstruktur als auch mit ungeordnetem Einbau der Partikel eine Wärmeleitfähigkeit ergab, die unterhalb des Minimalwertes  $\Lambda_{min}$ für Volumenmaterial nach SLACK [43] liegt. Es wurde gefolgert, dass die Nanopartikel besonders effektiv langwellige Phononen streuen, während Gitterdefekte der InGaAs-Matrix Phononen an der Grenze der Brillouinzone streuen. Die Größenverteilung der ErAs-Partikel trägt dazu bei, dass Phononen in einem weiten



*Abb. 17:* Thermoelektrische Untersuchung von Si-Nanodrähten [25]. Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda$  von katalytisch geätzten Nanodrähten (rot). Zum Vergleich sind frühere Ergebnisse an Si-Nanodrähten gezeigt [30], die mittels eines *Vapor–Liquid–Solid*-Prozesses aus der Gasphase gezüchtet wurden. Die angegebenen Zahlen sind die Durchmesser der untersuchten Drähte.

Wellenlängenbereich gestreut werden. Die Einbettung der Nanopartikel führte zu einem Anstieg von ZT um einen Faktor 2, wobei der Hauptanteil vom Wärmeleitungseffekt herrührte. Eine weitere Schlussfolgerung dieses Artikels ist, dass die eingebetteten Streuer nicht periodisch angeordnet sein müssen.

#### 3.3.3 Nanodrähte

Die Verwendung von Silicium als thermoelektrisches Material würde die Integration der Thermoelektrik in die bestehende Technologie der Mikroelektronik fördern. Leider ist Si aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit für thermoelektrische Anwendungen ziemlich ineffizient. Silicium hat als Volumenmaterial einen Gütefaktor von etwa 0,01 bei Raumtemperatur. In jüngsten Untersuchungen hat sich aber herausgestellt, dass Si-Nanodrähte sehr gute thermoelektrische Eigenschaften aufweisen [12, 25, 59]. HOCHBAUM *et al.* [25] geben einen *ZT*-Wert von 0,6 an, BOUKAI *et al.* [12] 0,4 bei 400 K.

Die Ursache dieser Steigerung liegt in der Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit durch die Größenreduktion. Die Nanometergröße der Siliciumdrähte (Abb. 17*a*) reduziert  $\Lambda$  um einen Faktor von 100 im Vergleich zu Si-Volumenmaterial. Das Problem der vorgestellten Ergebnisse aber ist, dass sie unterhalb des SLACKschen Wertes der mininalen Wärmeleitfähigkeit [43] liegen. Die Frage ist, wie bei den vorgestellten Untersuchungen zu den ErAs-Ausscheidungen [28], was muss korrigiert werden, die Theorie oder die Messergebnisse. Die dünnsten untersuchten Nanodrähte (Abb. 17) haben Wärmeleitfähigkeiten wie amorphe Gläser, was auf eine extrem kurze freie Weglänge der Phononen hindeutet.

Im Unterschied zu den unregelmäßig geformten Nanodrähten in der Arbeit der



*Abb. 18:* Durch katalytisches Ätzen hergestellte Silicium-Nanodrähte. Der mittlere Durchmesser der Drähte in dieser rasterelektronenmikroskopischen Abbildung liegt bei 70 nm [19].



*Abb. 19:* Elektrochemisch hergestellte  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ -Nanodrähte. a) Querschnitt, b) Sicht von unten nach Entfernen der Pt-Elektrode [31].

Berkeleygruppe von Hochbaum *et al.* [25], wurden von BOUKAI *et al.* am Caltech dünnere Drähte mit viereckigem Querschnitt verwendet [12]. Zwar verringerte sich die elektrische Leitfähigkeit, gleichzeitig konnte aber ein höherer Seebeckkoeffizient gemessen werden, der dem *Phonon drag* zugeschrieben wurde.

Welche Faktoren in beiden Arbeiten die entscheidenden waren – Oberflächenrauhigkeit, Länge der Nanodrähte, Substratmaterial, Dotierung – muss in weiteren Studien herausgefunden werden. Offenbar scheinen sich katalytisch geätzte Silicium-Nanodrähte (Abb. 18) für thermoelektrische Anwendungen besser zu eignen. Der Grund ist bisher unklar. Eine besondere Rolle soll der Effekt des *Phonon drags* spielen [32], d. h. die Energieübertragung von Phononen auf Ladungsträger, dessen Rolle in der Thermoelektrik neu untersucht werden muss. In Hinblick auf die vorgestellten Ergebnisse in Abschn. 3.3.2 ist sowieso zu fragen, was besser für Thermoelektrik-Bauelemente geeignet ist, Nanopartikel oder Nanodrähte.



Abb. 20: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Nanoröhren [38]

Die Rechnungen von Dresselhaus et al. am MIT (Abb. 15b [17]) stimulierten auch experimentelle Untersuchungen an Nanodrähten von traditionellen TeM. So wurden Bismutverbindungen in wabenförmigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membranen erzeugt. Am MPI in Halle wurden Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Nanostäbe mit einem Durchmesser von 50 nm in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Porenstrukturen erzeugt und anschließend mittels selektivem Ätzen aus der Oxidmatrix befreit [47]. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Nanodrähte weisen eine um 90 % geringere thermische Leitfähigkeit gegenüber dem Volumenmaterial auf [10]. Mittels galvanischer Abscheidung unter Verwendung von porösem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelang es MARTÍN-GONZÁLEZ et al. [31]  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ -Nanodrähte herzustellen (Abb. 19). Die Gruppe von Zhao et al. an der Zheijiang Universität verwendet die Hydrothermalsynthese, um Nanostrukturen aus Bi2Te3 und dessen Legierungen zu erzeugen. Das Ziel, die Wärmeleitung zu reduzieren, ohne die elektrischen Eigenschaften zu verschlechtern, versuchen sie umzusetzen, indem Nanostrukturen in einer Matrix aus demselben Material erzeugt werden, z. B. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Nanoröhren (Abb. 20) in einer Bi2Te3-basierten Legierung. Eine sehr geringe Wäremleitfähigkeit von 0,8 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> wurde für heißgepresste Nanokomposite erreicht und der höchste für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-basierte Materialien erzielte Gütefaktor von 1,25 bei 420 K erreicht (Abb. 21).

Eine Übersicht über die Eigenschaften weiterer eindimensionaler TeM wird von RAO *et al.* [38] gegeben. Von Interesse waren insbesondere Nanoröhren aus Kohlenstoff und verschiedenen Sulphiden. Die Kernidee ist die Ausnutzung von Quanteneffekten, um die Zustandsdichte an der Fermikante zu erhöhen und damit *ZT* zu steigern. Auch wenn Quanteneffekte bei den bisher untersuchten Durchmessern von Nanodrähten nicht dominant sind, kann man klassische Größeneffekte für die Veränderung der Transporteigenschaften verantwortlich machen. Dabei ist die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit durch Phononenstreuung an Grenzflächen



*Abb. 21:* Gütefaktor ZT von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Nanokompositen (Kreise) im Vergleich zum Volumenmaterial [38]

oder Nanostreuern der wichtigste Effekt.

# 4 Perspektiven der Anwendung

### 4.1 Breite Anwendungsfelder

Für die Überführung der erfolgreichen Ansätze der Materialforschung in thermoelektrische Bauelemente müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Zunächst stehen für industrielle Anwendungen kostengünstige und zuverlässige Herstellungsmethoden im Vordergrund. Es ist absehbar, dass die aufwendigen Epitaxieverfahren der Grundlagenforschung durch einfachere Abscheideprozesse ersetzt werden müssen oder selbstorganisierende Systeme zum Einsatz kommen werden. Eine Marktreife von thermoelektischen Nanostrukturen ist nur über eine kostengünstige Verbesserung der Materialeigenschaften zu erlangen.

Man unterscheidet bei den TeB generell zwischen Anwendungen als Thermogenerator oder als Kühlbaustein. Beide Applikationen gibt es in Makro- und Mikrovarianten. Bei der Makrovariante ist der thermoelektrische Funktionswerkstoff als Volumenmaterial verbaut, bei der Mikrovariante kommen dünne Filme zum Einsatz. Thermoelektrische Leistungsgeneratoren sind wichtig z. B. zur Energieversorgung von Kommunikationstechnik in abgelegenen Gegenden. In miniaturisierter Form sind die Thermogeneratoren autarke Energiequellen für Mikro- und Sensorsysteme. Als Kühlbausteine dienen sie, immerhin mit einer jährlichen Produktion von ca. 1 Mio. Stück weltweit, zur Kühlung und Temperierung von Laserdioden, Sensoren, Serumcontainern, Schaltschränken, Campingboxen und in kleiner Form zur Kühlung von integrierten Schaltkreisen oder als Ventile für mikrofluidische Systeme.

Neue Werkstoffe können neue Märkte bedienen, wobei manche Segmente dabei echte Massenmärkte sind:

- effektives, umweltfreundliches Abwärmerecycling,
- Batterieersatz in Kraftfahrzeugen,
- Kopplung mit Photovoltaik und Solarthermie (Hybridsysteme),
- kühlmittelfreie Haushaltskühltechnik,
- innovative Aggregate und Komponenten zur Gebäudeklimatisierung,
- thermogeneratorgespeiste, energieautarke Sensor- und Aktorsysteme,
- tragbare Elektronik (Mobiltelefone, mp3-Abspielgeräte, Hörgeräte, Spielekonsolen, elektronische Armbanduhren),
- elektronische Heizkostenverteiler und Wasserzähler mit Fernauslesung per Funk,
- Temperaturkontroll- und -warnsysteme (funkgestützt),
- tragbare Sensorik, z. B. für Medizin und Sport.

Im Automobilbereich beginnt sich langsam durchzusetzen, dass eingesetzte Primärenergiequellen effektiver genutzt werden müssen. Auch hier kann die Thermoelektrik einen Beitrag leisten. Für eine kurz- und mittelfristige Umsetzung von thermoelektrischen Applikationen im Auto sind in der Tab. 1 die Vorteile den bestehenden Hindernissen gegenübergestellt. Für das Abwärmerecycling sind die genannten Probleme jedoch keine, die bei einem Massenmarkt nicht bewältigt werden können. In Oberklassewagen gibt es schon einige mehr oder weniger triviale Anwendungen der Thermoelektrik, wie eine Temperaturkontrolle der Sitze [1] oder Getränkewarmhaltung/-kühlung.

## 4.2 Neue Bauelemente und Konzepte

Neben der Suche nach hocheffektiven thermoelektrischen Materialien ist das Entwicklungspotential der thermoelektrischen Module und Bauelemente bei Weitem nicht ausgeschöpft. Es genügt nicht, die Steigerung des Gütefaktors an Laborproben zu demonstrieren. Der nächste Schritt muss die Umsetzung in kostengünstige

Vorteile	Hindernisse
<ul> <li>Ersatz bestehender Heizungs- und Kühlsysteme (Eliminie- rung von Kühlmitteln und Emissionsproblemen),</li> <li>Steigerung der Brennstoffeffizi- enz durch Abwärmerecyling,</li> <li>mehr verfügbare Energie für neue Eigenschaften,</li> <li>zusätzliche thermoelektrische Energiequellen, um Motor-aus- Technik zu unterstützen,</li> <li>möglicher Ersatz mechanischer Systeme (z. B. Generatoren)</li> </ul>	<ul> <li>Kosten,</li> <li>Keine klare Akzeptanz einer spezifischen Technologie der Thermoelektrik,</li> <li>Materialprobleme (thermische Belastungen, Temperaturlimitierungen),</li> <li>Mangel an Produktionskapazitäten für den Massenmarkt,</li> <li>Mangel an Systemdesigns für die Anwendung der Thermoelektrik</li> </ul>

/ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Tab. 1	1:	Thermoelektrisch	e Anwendungen	im	Automobilbereich	[3	5]
---	--------	----	------------------	---------------	----	------------------	----	----

TeB für den Massenmarkt sein. So können Bauelemente als MEMS (*Micro–elec-tro–mechanical system*) ausgeführt zahlreiche neue Anwendungsfelder für die Sensorik, Kühlung oder als Energiequelle erschließen. So hat sich als Beispiel die Ausgründung Micropelt [2] des Fraunhofer Instituts für Physikalische Messtechnik Freiburg diesen Entwicklungen verschrieben.

Ein Widerspruch in der Thermoelektik als "grüne" Technologie besteht darin, dass einerseits Lösungen für effektive Energienutzung angeboten werden, andererseits aber oftmals problematische Schwermetalle eingesetzt werden. Für lange Zeit wurde Forschung und Entwicklung nur für inorganische Materialien betrieben. REDDY *et al.* [39] aus Berkeley haben demonstriert, dass organische Materialien Kandidaten für thermoelektrische Anwendungen sind. Auch wenn die Effektivität von TeB auf der Basis von Polymeren aufgrund der elektronischen Materialeigenschaften – insbesondere der beschränkten Ladungsträgerbeweglichkeiten – sicherlich limitiert sein wird, ist es wichtig, solche Entwicklungen voranzutreiben. Umweltfreundliche thermoelektrische Anwendungen können auf der Basis von organischen oder Polymermaterial realisiert werden, z. B. für Wegwerfartikel, "intelligente" Verpackungen, Bekleidung etc. Eine zweite Möglichkeit ist die Herstellung von Kompositmaterialien mit einer Polymermatrix. Erste Machbarkeitsstudien wurden dafür vorgelegt [18].



*Abb. 22:* Konzept eine Solarzelle, die durch ein thermoelektrisches Modul (TE-Modul) aktiv gekühlt wird (nach NAJARIAN und GARNETT [33])

### 4.3 Solarthermoelektrik

Der gegenwärtige jährliche Energiebedarf der Weltbevölkerung liegt bei  $5 \cdot 10^{20}$  J. Diese Energiemenge wird von der Sonne innerhalb einer Stunde bereitgestellt. 0,015 % der Weltproduktion an Elektroenergie werden gegenwärtig durch Photovoltaik geliefert. Insgesamt produziert die Menschheit 10 TW, während die Sonne kontinuierlich  $10^5$  TW bereitstellt [14].

Nichtfokussiertes Sonnenlicht kann eine Flüssigkeit bis auf etwa 200 °C erwärmen. Das ist mehr als genug, um mit solarthermischen Anlagen Wohnbereiche oder Wasser zu heizen. Mit konzentriertem Sonnenlicht lassen sich Wärmekraftmaschinen betreiben, wie die in der kalifornischen Mojavewüste mit einer Peakleistung von 350 MW bei Wirkungsgraden zwischen 20 und 30 %.

Thermoelektrische Materialien ohne bewegliche mechanische Teile können die Wärmeenergie der Sonne direkt in Elektroenergie verwandeln. Es erscheint vielleicht besonders attraktiv, Photovoltaikzellen mit thermoelektrischen Bauelementen zu kombinieren. Zwei Szenarien sind denkbar: TeB können benutzt werden, um die Abwärme des Solarmoduls zu nutzen oder um dieses zu kühlen und damit eine Effizienzsteigerung zu erzielen. Eine erste Studie [33] am Renewable and Appropriate Energy Laboratory (RAEL) Berkeley mit einer handelsüblichen polykristallinen Si-Solarzelle und einem kommerziell erhältlichen Peltierkühler brachte folgende Ergebnisse: Die Kombination einer Solarzelle mit der Abwärmegewinnung bringt eine Effizienzsteigerung von etwa 2 %, wobei sich die Kosten um ca. 12 \$ pro Watt erhöhen. Eine aktive Kühlung der Solarzelle (Abb. 22) bringt dagegen eine Steigerung von etwa 11 % bei Kosten von 7 \$ pro Watt. Der günstige Kühlungseffekt wird noch größer bei zweifacher Konzentration des Sonnenlichts



*Abb. 23:* Schema eines Solarthermie-Bauelementes, das aus einem Konzentrator des Sonnenlichts, einen Wärmetauscher für die heiße Seite und einem für die kalte Seite besteht. Kernstück ist ein temperaturbeständiges thermoelektrisches Modul [40].

mit einer Effizienzsteigerung von ca. 30 % bei Mehrkosten von etwa 2 \$/W.

Der effektivere Weg zur Nutzung der Sonnenstrahlung als Energiequelle eines thermoelektrischen Generators scheint aber der eigenständige Aufbau von Hochtemperaturbauelementen und Solarkonzentratoren zu sein (Abb. 23 [40]). Keramische Materialien bieten sich für solche Anwendungen an, aber es sind noch eine Reihe von Materialproblemen zu lösen. Für das Hochtemperaturmodul ist die Frage der Kontakte zu lösen. Die vielversprechenden Anfangsergebnisse sollten unbedingt der Anlass für weitere Untersuchungen sein. Bei Verwendung neuer oxidischer TeM mit hohen thermoelektrischen Gütefaktoren sind effektive solarthermische Module möglich.

# 5 Zusammenfassung

Es gibt gegenwärtig keine aus dem Ladungsträgertransport oder aus der Thermodynamik zu begründenden Grenzen für den thermoelektrischen Gütefaktor *ZT*. Mit der gegenwärtigen Forderung nach der Suche alternativer Energiequellen und Materialien, die fossile Energiequellen ersetzen können, sind verstärkte Anstrengungen für einen Ausbau der Thermoelektrik berechtigt. Es werden in der Zukunft hocheffiziente thermoelektrische Materialien und Bauelemente benötigt. Aber bereits der erreichte Stand der Materialentwicklung lässt den Ausbau von großtechnischen Anwendungen zu. SLACK [43] hat abgeschätzt, dass ein optimiertes Material, das für Gitterschwingungen als Glas und für den Elektronenfluss als Kristall wirkt, einen Gütefaktor von etwa 4 besitzen sollte. Für nanostrukturierte Materialien werden noch höhere Gütefaktoren erwartet. In Zusammenhang mit weiteren theoretischen Studien haben diese Vorhersagen weltweite Aktivitäten zur Untersuchung geeigneter Materialien ausgelöst. Verschiedene Ansätze der Nanostrukturierung erscheinen dabei als besonders aussichtsreich für ein hohes *ZT*. Dünnschichten sind geeignet für Elektronikanwendungen, wo es um geringe Wärmelasten geht. Für Leistungsanwendungen in der großvolumigen Kühlung oder Elektroenergieerzeugung für großindustrielle Anwendungen wird hocheffektives Volumenmaterial benötigt. Für weitere Fortschritte auf dem Gebiet der Thermoelektrik ist ein interdisziplinärer Ansatz nötig, der sowohl die Weiterentwicklung der Theorie, als auch der Materialentwicklung und -charakterisierung umfasst. Ein weiterer Schritt ist die notwendige Umsetzung der Materialeigenschaften in geeignete Bauelementstrukturen.

# Literatur

- [1] Amerigon. Website, www.amerigon.com. 24
- [2] Micropelt GmbH. Website, www.micropelt.com. 25
- [3] Thermoelectric systems for greener vehicles. Website (2004), www. greencarcongress.com/2004/11/thermoelectric\_.html. 25
- [4] A. A. Balandin, O. L. Lazarenkova: Mechanism for thermoelectric figure-of-merit enhancement in regimented quantum dot superlattices. Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 415. 17
- [5] Y. Bao, W. L. Liu, M. Shamsa, K. Alim, A. A. Balandin, J. L. Liu: *Electrical and thermal conductivity of Ge/Si quantum dot superlattices*. J. Electrochem. Soc. 152 (2005) G432. 17
- [6] G. L. Bennett: Space applications. In CRC handbook of thermoelectrics, Hg. D. M. Rowe, Boca Raton: CRC Press (1995) S. 515–537. 3
- [7] C. M. Bhandari, D. M. Rowe: *Minimizing the thermal conductivity*. In *CRC handbook of thermoelectrics*, Hg. D. M. Rowe, Boca Raton: CRC Press (1995) S. 55–65.
   14
- [8] C. M. Bhandari, D. M. Rowe: Optimization of carrier concentration. In CRC handbook of thermoelectrics, Hg. D. M. Rowe, Boca Raton: CRC Press (1995) S. 43–53.
   7
- [9] D. Bilc, S. D. Mahanti, E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, M. G. Kanatzidis: *Resonant states in the electronic structure of the high performance thermoelectrics AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>: The role of Ag–Sb microstructures.* Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 146403. 12
- [10] D.-A. Borca-Tasciuc, G. Chen, A. Prieto, M. S. Martin-Gonzalez, A. Stacy, T. Sands, M. A. Ryan, J. P. Fleurial: *Thermal properties of electrodeposited bismuth telluride nanowires embedded in amorphous alumina*. Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 6001. 22
- [11] H. Böttner, G. Chen, R. Venkatasubramanian: Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices, and applications. MRS Bull. 31 (2006) 206. 18
- [12] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard, J. R. Heath: Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. Nature 451 (2008) 168. 20, 21
- [13] K. F. Cai, E. Müller, C. Drašar, A. Mrotzek: Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. Mater. Sci. Eng. B 104 (2003) 45. 15
- [14] G. W. Crabtree, N. S. Lewis: Solar energy conversion. Phys. today (2007) 37. 26
- [15] M. Cutler, J. F. Leavy, R. L. Fitzpatrick: *Electronic transport in semimetallic cerium sulfide*. Phys. Rev. A 133 (1964) 1143. 6
- [16] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna: *New directions for low-dimensional thermoelectric materials*. Adv. Mater. **19** (2007) 1043. 15, 19

- [17] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin, T. Koga: Low dimensional thermoelectric materials. Физ. твердого тела 41 (1999) 755. 19, 22
- [18] J. Feng, T. W. Ellis: Feasibility study of conjugated polymer nano-composites for thermoelectrics. Synth. Met. 135-136 (2003) 55. 25
- [19] N. Geyer: Diplomarbeit. Halle: Martin-Luther-Universität (2008). 21
- [20] T. Harman, D. Spears, M. Manfra: *High thermoelectric figures of merit in PbTe quantum wells*. J. Electron. Mater. 25 (1996) 1121. 17
- [21] T. C. Harman, P. J. Taylor, D. L. Spears, M. P. Walsh: Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT. J. Electron. Mater. 29 (2000) L1. 18
- [22] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge: Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. Science 297 (2002) 2229. 2, 18
- [23] J. P. Heremans: Low-dimensional thermoelectricity. Acta Phys. Polon. A 108 (2005) 609. 18, 19
- [24] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus: Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. Phys. Rev. B 47 (1993) 12727. 2, 16, 17, 18
- [25] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang: *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*. Nature **451** (2008) 163. 20, 21
- [26] А. F. Ioffe (А. Ф. Иоффе): Полупроводниковые термоэлементы. Москва: Издательство академии наук СССР (1956). 3
- [27] K. H. Kim, S. H. Shim, K. B. Shim, K. Niihara, J. Hojo: *Microstructural and ther-moelectric characteristics of zinc oxide-based thermoelectric materials fabricated using a spark plasma sintering process.* J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 628. 15
- [28] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar: *Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors.* Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 045901. 19, 20
- [29] K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi: Complex oxide materials for potential thermoelectric applications. MRS Bull. 31 (2006) 206. 15
- [30] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar: *Thermal conductivity of individual silicon nanowires*. Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2934. 20
- [31] M. Martín-González, G. J. Snyder, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy: Direct electrodeposition of highly dense 50 nm Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub> nanowire arrays. Nano Lett. 3 (2003) 973. 21, 22
- [32] O. A. Mironov, I. G. Gerleman, P. J. Phillips, E. H. C. Parker, M. Tsaousidou, P. N. Butcher, T. E. Whall: *Thermoelectric power of the Si/Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> two-dimensional hole gas*. Thin Sol. Films **294** (1997) 182. 21
- [33] M. Najarian, E. Garnett: Thermoelectrics and photovoltaics: Integration challenges and benefits. Website (2006), socrates.berkeley.edu/~kammen/C226/5r.pdf. 26

- [34] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman: Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications. Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 178. 13
- [35] G. S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis: Recent developments in bulk thermoelectric materials. MRS Bull. 31 (2006) 199. 2, 13, 14
- [36] H. Ohta: Thermoelectrics based on strontium titanate. Mater. today 10 (2007) 44. 15, 17
- [37] E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis: Nanostructuring, compositional fluctuations, and atomic ordering in the thermoelectric materials AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>. The myth of solid solutions. J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 9177. 12, 14
- [38] A. M. Rao, X. Ji, T. M. Tritt: Properties of nanostructured one-dimensional and composite thermoelectric materials. MRS Bull. 31 (2006) 218. 3, 22, 23
- [39] P. Reddy, S.-Y. Jang, R. Segalman, A. Majumdar: *Thermoelectricity in molecular junctions*. Science **315** (2007) 1568. 25
- [40] R. Robert, S. Romer, A. Reller, A. Weidenkaff: Nanostructured complex cobalt oxides as potential materials for solar thermoelectric power generators. Adv. Eng. Mater. 7 (2005) 303. 27
- [41] H. Scherrer, S. Scherrer: Thermoelectric materials. In CRC handbook of thermoelectrics, Hg. D. M. Rowe, Boca Raton: CRC Press (1995) S. 211–237. 10
- [42] E. A. Skrabek, D. S. Trimmer: Properties of the general TAGS system. In CRC handbook of thermoelectrics, Hg. D. M. Rowe, Boca Raton: CRC Press (1995) S. 267– 275. 11
- [43] G. A. Slack: New materials and performance limits for thermoelectric cooling. In CRC handbook of thermoelectrics, Hg. D. M. Rowe, Boca Raton: CRC Press (1995)
   S. 407–440. 2, 3, 8, 19, 20, 27
- [44] G. A. Slack, M. A. Hussain: The maximum possible conversion efficiency of silicongermanium thermoelectric generators. J. Appl. Phys. 70 (1991) 2694. 11
- [45] G. A. Slack, V. G. Tsoukala: Some properties of semiconducting IrSb<sub>3</sub>. J. Appl. Phys. 76 (1994) 1665. 14
- [46] G. J. Snyder, E. S. Toberer: Complex thermoelectric materials. Nature Mater. 7 (2008) 105. 7, 9, 10, 12
- [47] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner: *Thermoelektrische Multitalente*. Phys. J. 6 (2007) 35. 3, 17, 22
- [48] M. Stordeur: Valence band structure and ther thermoelectric figure-of-merit of  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ . In CRC handbook of thermoelectrics, Hg. D. M. Rowe, Boca Raton: CRC Press (1995) S. 239–255. 10
- [49] M. Stordeur: Persönliche Mitteilung (2007). 3
- [50] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, Hg.: *Harvesting energy through thermoelectrics: Power generation and cooling.* Warrendale: Materials Research Society (2006). 2

- [51] T. M. Tritt, M. A. Subramanian: Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view. MRS Bull. 31 (2006) 188. 9, 13
- [52] I. Tsuyumoto, T. Hosono, M. Murata: Thermoelectric power in nonstoichiometric orthorhombic titanium oxides. J. Am. Ceram. Soc. 89 (7) (2006) 2301. 15
- [53] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner: Transport properties of pure and doped MNiSn (M = Zr, Hf). Phys. Rev. B 59 (1999) 8615. 15
- [54] P. Van Gerwen, T. Slater, J. B. Chévrier, K. Baert, R. Mertens: *Thin-film boron-doped polycrystalline silicon*<sub>70%</sub>-germanium<sub>30%</sub> for thermopiles. Sensors Actuators A 53 (1996) 325. 11
- [55] D. Vashaee, A. Shakouri: Improved thermoelectric power factor in metal-based superlattices. Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 106103. 16, 19
- [56] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O'Quinn, N. El-Masry, M. Lamvik: Lowtemperature organometallic epitaxy and its application to superlattice structures in thermoelectrics. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1104. 17
- [57] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn: *Thin-film thermoelec-tric devices with high room-temperature figures of merit*. Nature **413** (2001) 597. 2, 16, 18
- [58] C. B. Vining: Semiconductors are cool. Nature 413 (2001) 577. 5
- [59] C. B. Vining: Desperately seeking silicon. Nature 451 (2008) 132. 20
- [60] J. Yang, T. Caillat: *Thermoelectric materials for space and automotive power generation.* MRS Bull. **31** (2006) 224. 3

# Addendum

Ein aussichtsreiches Anwendungsgebiet der Thermoelektrik könnte die Kühlung von (Hochtemperatur-)Supraleitern sein. Für dieses Einsatzgebiet sind die Kondo-Isolatoren als hochkorrelierte Halbleiter besonders interessant. Sie weisen einen sehr großen Seebeckkoeffizienten auf. Die zugrundeliegenden Bandstruktureffekte sind Gegenstand der aktuellen Forschung und zum Großteil noch ungeklärt<sup>\*</sup>. Kürzlich gelang es, einen kolossalen Wert von  $|S| \ge 45 \text{ mV/K}$  für FeSb<sub>2</sub>-Einkristalle bei ca. 10 K zu messen<sup>†</sup>. Die Wärmeleitfähigkeit ist aber um einen Faktor von 100 zu hoch, weshalb eine Anwendung dieser Materialien (noch) nicht in Frage kommt.

(2008-05)

<sup>\*</sup>K. SAMNER: Kalt dank kolossalem Koeffizienten. Physik J. 7 (2008) 18.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>A. BENTIEN, S. JOHNSEN, G. K. H. MADSEN, B. B. IVERSEN, F. STEGLICH: *Colossal Seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor FeSb*<sub>2</sub>. Europhys. Lett. **80** (2007) 17008.