

Präparative Untersuchung an Thermoelektrischen Materialien



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)

DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE

DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

Sharareh Arabbagheri

aus Teheran/Iran

im Jahr 2014

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach besten Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Sharareh Arabbagheri

Regensburg, August 2014

صوفی از پر تومی راز نهانی دانست
کوهر هر کس از این لعل توانی دانست
قدر مجموعه گل مرغ سحر داند و بس
که نه هر کو ورتی خواند معانی دانست
عرضه کردم دو جهان بر دل کار افتاده
به جز از عشق تو باقی همه فانی دانست

تقدیم بہ خانوادہ عزیزم

تقدیم بہ کیارش مہربانم

Diese vorliegende Arbeit wurde von April 2010 bis Ende Dezember 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Einreichung des Promotionsgesuches: 22.08.2014

Tag der mündlichen Prüfung: 26.09.2014

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. M. F. Matysik

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: PD. Dr. R. Wehrich

Weiterer Prüfer: Prof. Dr. A. Penzkofer

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die kreative Mitwirkung sowie materielle und fachliche Unterstützung vieler großartiger Menschen nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken.

Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner für die freundliche Überlassung des hochinteressanten Themas und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes. Ich verdanke ihm darüber hinaus jede erdenkliche, hilfreiche Unterstützung und viele anregende Diskussionen.

Herr Prof. Dr. Juri Grin, Direktor und wissenschaftliches Mitglied am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden, für die unfassbare Unterstützung während des gesamten Forschungsprojekts, was maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Herr Dr. Igor Veremchuk, für die thermoelektrischen Messungen, die maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen haben.

PD. Dr. Richard Wehrich für viele aufschluss- und lehrreichen Diskussionen, hilfreiche Tipps. Dr. Marc Schlosser für die interessanten wissenschaftlichen Diskussionen und Organisation sowie sorgfältige Betreuung der Praktika. Frau Dr. Martina Andratschke für die Messung der Pulverdiffraktogramme.

Florian Truksa für die Hilfe mit der Synthese und Ulrike Schießl für eine schnelle Bearbeitung der DTA-Proben.

Sebastian Huber, für seine kompetente Hilfe während meiner Doktorarbeit sowie Einkristallstrukturanalysen und vor allem sein tolles Einkristallstrukturseminar. Katharina Trögl, für die organisatorische Angelegenheit und nette Gespräche.

Weitere ehemaligen sowie aktuellen Mitgliedern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Arno Pfitzner für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima, Dr. Nadia Rück, Dr. Sven Bauernfeind, Dr. Tomas Rödle, Dr. Stefan Dankesreiter, Dr. Dominik Frank, Dr. Alois Lecker, Jan Rothballe, Florian Pielnhöfer, Frederik Bachhuber, Philipp Peter, Stefan Rommel, Sebastian Greil, Alexander Spengler, Constantin Pompe, Verena Winkler, Daniel Friedrich, Daniel Fiedler, Dominik Gigl, Max Vilsmeier, Christoph Vitzthumecker und Raphael Oppacher.

Mein Bruder, Amin Arabbagheri, für die wunderschöne Schrift des ausgewählten Liedes.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinem Ehemann, Keyarash Sadeghian, für die mühsame Korrektur und Ideen, die mir bei dem Zusammenschreiben dieser Arbeit viel geholfen haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Überblick	1
2	Chalkogenhaltige Thermoelektrika	3
2.1	Historische Entwicklung	3
2.2	ZT-Erhöhung: allgemeine Strategie	6
2.3	Manipulation des Leistungsfaktors $S^2 \cdot \sigma$	7
2.4	Manipulation der thermischen Leitfähigkeit, κ	10
2.5	Chalkogenhaltigen Verbindungen	11
2.6	Indium Substitution in $M_2Si_2Te_6$, $M = Bi, Sb$	12
3	Verzwilligte Strukturen	14
4	Allgemeine Synthese	17
4.1	Silizium-Aktivierung mit Cl_2 -Gas	17
4.2	Si_2Te_3 -Edukt: Vorlage mit Si-Si Hanteln	21
4.2.1	Vorgeschichte	21
4.2.2	Strukturbeschreibung	21
4.2.3	Physikalische Eigenschaften	24
4.2.4	Synthese	24
5	$Bi_2Si_2Te_6$	25
5.1	Vorgeschichte	25
5.2	Synthese	26
5.2.1	Synthese aus Elementen	26
5.2.2	Synthese aus Elementen und Si_2Te_3	26
5.2.3	Synthese mit Hilfe des Chlor-Gases	27
5.3	Einkristallstrukturanalyse	30
5.4	UV-Vis Spektrum	31
5.5	DTA Messung	31
5.6	Thermoelektrische Eigenschaften	35
5.7	Bi \rightarrow Pb Substitution	39

5.7.1	Motivation	39
5.7.2	Synthese	39
5.7.3	Röntgenographische Daten	39
5.7.4	Thermoelektrische Eigenschaften	41
5.8	Bi → Sb Substitutionen	49
5.8.1	Synthese	49
5.8.2	Röntgenographische Daten	49
5.8.3	Thermoelektrische Eigenschaften	51
5.9	Vergleich der Sb- und Pb-Substitutionen	54
5.10	Bi → In Substitution	55
5.10.1	Motivation	55
5.10.2	Synthese	55
5.10.3	Röntgenographische Daten	55
5.11	Te → Se Substitution	57
5.11.1	Motivation	57
5.11.2	Synthese	57
5.11.3	Röntgenografische Daten: $x(\text{Se}) = 0.03, 0.04, \text{ und } 0.2$	57
5.11.4	Röntgenografische Daten: $x(\text{Se}) \geq 0.3$	57
5.12	Bi ₂ Si ₂ Se ₆ System	59
5.13	Zusammenfassung	60
6	Sb₂Si₂Te₆	61
6.1	Vorgeschichte	61
6.2	Synthese	61
6.2.1	Synthese aus Elementen	62
6.2.2	Synthese mit Hilfe von Cl ₂ -Gas	63
6.2.3	Zusammenfassung der Synthese mit Chlorgas	64
6.3	Einkristallstrukturanalyse	66
6.4	UV/Vis Spektrum	70
6.5	DTA Messung	70
6.6	Thermoelektrische Eigenschaften	71
6.7	Sb → Bi Substitution	75
6.7.1	Synthese	75
6.7.2	Röntgenographische Daten	75
6.8	Sb → Pb Substitution	77
6.8.1	Synthese	77
6.8.2	Röntgenographische Daten	77
6.8.3	Thermoelektrische Eigenschaften	79
6.9	Sb → In Substitution	82
6.9.1	Synthese	83
6.9.2	Röntgenographische Daten	83

6.10	Sb →Se Substitution	85
6.11	Zusammenfassung	86
7	Mischkristalle (Bi/Sb)₂Si₂Te₆	87
7.1	Mischbarkeit von Sb und Bi in Bi _{2-x} Si ₂ Te ₆	88
7.2	Substitutionsmischkristalle	88
7.3	Synthese	89
7.4	Röntgenographische Daten	90
7.5	Einkristallstrukturanalyse von Bi _{1.5} Sb _{0.5} Si ₂ Te ₆	95
7.6	UV-Vis Spektrum	100
7.7	DTA-Analyse	100
7.8	Thermoelektrische Eigenschaften	102
7.9	Zusammenfassung	109
8	In₂Si₂Te₆	110
8.1	In ₂ Si ₂ Te ₆	110
8.1.1	Struktur	110
8.1.2	Synthese	112
8.1.3	Synthese mit Cl ₂	112
8.2	UV/Vis Spektrum	113
8.3	DTA-Messung	113
8.4	Bi _{2-x} In _x Si ₂ Te ₆ Verbindungen mit x=0.1-1.8	115
8.4.1	Synthese	115
8.4.2	Bi _{2-x} In _x Si ₂ Te ₆ -Verbindungen mit x = 0.1-0.7	115
8.4.3	Bi _{2-x} In _x Si ₂ Te ₆ -Verbindungen mit x = 1.0-1.8	117
8.4.4	DTA-Analysen	119
8.4.5	UV-Vis Spektren	119
8.4.6	Thermoelektrische Eigenschaften von Bi _{1.9} In _{0.1} Si ₂ Te ₆	120
8.5	Sb _{2-x} In _x Si ₂ Te ₆ Verbindungen mit x=0.1-1.8	123
8.5.1	Synthese	123
8.5.2	Sb _{2-x} In _x Si ₂ Te ₆ -Verbindungen, x = 0.1-1.0	123
8.5.3	Sb _{2-x} In _x Si ₂ Te ₆ -Verbindungen, x = 1.3-1.8	125
8.5.4	DTA-Analyse	127
8.5.5	UV-Vis Spektren	127
8.5.6	Thermoelektrische Eigenschaften von Sb _{1.9} In _{0.1} Si ₂ Te ₆	128
8.5.7	Einkristallstrukturanalyse von Sb _{0.8} In _{1.2} Si ₂ Te ₆	131
8.5.8	Thermoelektrische Eigenschaften von Sb _{0.8} In _{1.2} Si ₂ Te ₆	135
8.6	Zusammenfassung	138
9	Zusammenfassung	139

10 Ausblick	141
Anhang	149
A $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$	150
A.1 Röntgenographische Daten	150
A.2 DTA-Messungen	152
A.3 UV/Vis Spektren	155
B $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$	156
B.1 Röntgenographische Daten	156
B.2 DTA-Daten	161
C $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$	162
C.1 Röntgenographische Daten	162
C.2 DTA-Messungen	163
D Sonstige Verbindungen	176

Kapitel 1

Überblick

Mit immer wachsendem Energiebedarf und begrenzter Menge an verfügbaren Energierohstoffe wird jede Art von Energieerzeugung umso wichtiger. In dieser Hinsicht können thermoelektrische (TE) Materialien eine bedeutsame Rolle bei der Energiegewinnung aus den Prozessen wie Verbrennung oder chemischen Reaktionen spielen, bei denen ohnehin Wärme freigesetzt wird. Die Effizienz, mit der aus Wärme elektrische Energie in Form von Spannungsunterschied entsteht, hängt jedoch vom Wirkungsgrad des jeweiligen Materials ab [1].

Inzwischen gibt es zahlreiche Ansätze, sowohl zur Verbesserung der Effizienz der bekannten TE-Materialien als auch Design und Synthese von neuen Verbindungen mit hohem Potential an TE-Eigenschaften [2–8]. Es wurden enorme Fortschritte im Hinblick auf Entdeckung und Charakterisierung von neuen TE-Materialien in den letzten Jahrzehnten gemacht. Einschlägige Literatur sind in [8–10] zu finden. Hierzu sind bisher verschiedene Familien von einphasigen Materialien, wie z.B. Skutteruditen [5], Clathraten [11], Chalkogeniden [12] und nanostrukturierte Materialien [13] erforscht und klassifiziert worden.

In dieser Arbeit wurde, im Gegensatz zu den genannten Ansätzen, eine Reihe von neuen $M_2Si_2Te_6$ Verbindungen (M = dreiwertiges Metall wie Bi und Sb) synthetisiert und für ihre TE-Eigenschaften untersucht. Die notwendigen Messungen zur Bestimmung des Gütefaktors (ZT) dieser Verbindungen wurden im Rahmen einer Kollaboration im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Juri Grin am 'Max-Planck Institut für chemische Physik fester Stoffe' in Dresden durchgeführt und in dieser Arbeit zum ersten Mal präsentiert. Eine kurze Zusammenfassung über die physikalischen Eigenschaften, die zur Bestimmung des Gütefaktors (ZT) eines TE-Materials dienen, sind in **Kap. 2** präsentiert.

Ein interessanter struktureller Aspekt dieser Gruppe von Verbindun-

gen, die man auch als „Ethan-ähnliche Spezies“ betrachten kann, ist die Anwesenheit eines molekularen homoatomaren Hantels, die sich in oktaedrischen Komplexanionen befindet. Die Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde bereit am Lehrstuhl durch Zufall entdeckt und ist nach bestem Wissen das erste Beispiel einer Verbindung eines Pnikogens, Bi, mit einem Komplexanion $[\text{Si}_2\text{Te}_6]^{-6}$ (\rightarrow Si-Si Hanteln). Die Untersuchungen in meiner Diplomarbeit [14] haben ergeben dass die Synthese von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit Hilfe des Cl_2 als Aktivierungsmittel möglich ist. In der vorliegenden Dissertation ist mir eine kontrollierbare und reproduzierbare Synthese dieser Verbindung mit Hilfe des Cl_2 -Gases gelungen. Die Synthese und untersuchten TE-Eigenschaften dieser Verbindung werden in **Kap. 5** präsentiert.

Die zweite Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal präpariert und untersucht. Sie ist isotop zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und damit das zweite Beispiel einer Verbindung eines Pnikogens, Sb, mit dem Komplexanion $[\text{Si}_2\text{Te}_6]^{-6}$. Die Synthese dieser Verbindung lässt sich ebenfalls mit Hilfe des Cl_2 -Gases kontrollierbar reproduzieren. Die Synthese und untersuchte TE-Eigenschaften dieser Verbindung sind in **Kap. 6** zu finden.

Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen wurde in dieser Arbeit auch eine große Reihe von Mischkristallen durch $\text{Bi} \leftrightarrow \text{Sb}$ Substitution synthetisiert und untersucht. Dabei wurde eine unbegrenzte und lückenlose Mischbarkeit von Sb in $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ beobachtet. Für $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt und die strukturelle Ähnlichkeit zu den jeweiligen Randverbindungen, unter anderem die Wechselwirkung von Bi/Sb mit dem Komplexanion $[\text{Si}_2\text{Te}_6]^{-6}$, beobachtet. Die Synthese und Daten, vor allem TE-Eigenschaften dieser Verbindungen sind in **Kap. 7** zu finden.

Für $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurden ebenfalls Bi/Sb \rightarrow In Substitutionen durchgeführt um den Einfluss von Indium auf Struktur und/oder TE-Eigenschaften der entstandenen Verbindungen zu untersuchen. Die In-Substitutionen im geringen Maße werden in Kap. 5 und 6 präsentiert. Die höheren In-Substitution, wo eine Umwandlung von Randverbindungen und Kristallisation in der jeweiligen Raumgruppe stattfindet, werden in **Kap. 8** präsentiert.

Neben In, wurden die Pnikogenatome auch durch Pb substituiert. Im Gegensatz zu Indium jedoch, wurden die Substitutionen nur bis 3.5 mol% durchgeführt. Die Synthese und untersuchten Eigenschaften (darunter auch TE) für die Bi \rightarrow Pb und Sb \rightarrow Pb substituierten Verbindungen werden jeweils in Kap. 5 und 6 präsentiert.

Zum Schluss wird in **Kap. 9** eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie einen Ausblick präsentiert.

Kapitel 2

Chalkogenhaltige Thermoelektrika

Das Gebiet der Thermoelektrika ist sehr umfangreich und eine ausführliche Behandlung aller relevanten Themen sprengt den Rahmen dieser Arbeit. In diesem Kapitel wird lediglich auf die grundlegenden Ideen hinter thermoelektrischen Eigenschaften eingegangen. Es folgt eine Diskussion über den Einfluss der physikalischen Parameter auf den Gütefaktor (ZT) eines Materials, wie mögliche Strategien zur Erhöhung des ZT-Wertes.¹ Danach wird eine Motivation über die Chalkogenhaltigen Verbindungen der $M_2Si_2Te_6$ (M=Metall) Klasse und deren Potential als Thermoelektrika präsentiert. Zum Schluss wird die Metall-Indium Substitution im Zusammenhang mit Verbesserung von TE-Eigenschaften diskutiert.

2.1 Historische Entwicklung

Bereits im Jahr 1822 hat Thomas Seebeck vom Auftreten einer elektrischen Spannung infolge eines Temperaturgradienten in einem Material berichtet (→'Seebeck-Effekt' [15]). Der Temperaturgradient $\Delta T = T_h - T_c$ zwischen der kalten (Temperatur T_c) und der heißen (T_h) Stelle induziert den Fluss von Ladungsträgern in dem Material und damit zu einer induzierte Spannung, V_{ind} , die von ΔT abhängt. In einem n -Typ Halbleiter sind die Ladungsträger vorwiegend Elektronen und somit häuft sich eine negative

¹Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass die thermoelektrische Eigenschaften eines Materials mit deren elektronischen Struktur direkt verknüpft sind. Genaue Kenntnisse der elektronischen Struktur der Materialien, die als thermoelektrischer Kandidat in Frage kommen, sind daher zur Feststellung und ggf. Optimierung der TE-Eigenschaften sehr wichtig.

Ladung an der kalten Stelle. Bei p -Typ Halbleiter sammeln sich die Ladungsträger, also Löcher, an der kalten Stelle. Die resultierende induzierte Spannung (V_{ind}) lässt sich über das Integral des temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten $S(T)$, auch bekannt als Thermokraft,

$$V_{ind} = \int_{T_c}^{T_h} S(T) dT \quad (2.1)$$

bestimmen. Laut Konvention ist der Seebeck-Koeffizient eines p -Typ Halbleiters positive und der eines n -Typs negative. Für einen temperaturunabhängigen Seebeck-Koeffizienten lässt sich die Gleichung (2.1) auch einfacher schreiben:

$$V_{ind} = S \cdot (T_h - T_c) = S \cdot \Delta T \quad (2.2)$$

Es wurde bereits gezeigt, dass der Seebeck-Koeffizient als Entropie \mathcal{S} pro Ladungsträger N_p definiert werden kann [16]:

$$S = \frac{\mu_c}{T} = \left(- \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial N_p} \right)_{U,V} \quad (2.3)$$

Dabei sind U und V jeweils die innere Energie und Volumen, μ_c das chemische Potential. Bei höheren Temperaturen kann die Anzahl der Konfigurationen (Ω) zur Beschreibung der Entropie des Systems hergenommen und die Boltzmannsche Beziehung angewendet werden:

$$\mathcal{S} = k_B \ln \Omega + \text{Konstante} \quad (2.4)$$

Ausgehend von diesen Annahmen kann die Thermokraft S als Funktion der Ladungsträger, z.B. Elektronen, beschrieben werden. Die Heikes'sche Formel [17] dafür lautet:

$$S(T \rightarrow \infty) = - \frac{k_B}{|e|} \ln \left(\frac{1 - c_e}{c_e} \right) \quad (2.5)$$

wo c_e , die Elektronenkonzentration, und e , die Elementarladung sind. Analog lässt sich die Heikes'sche Formel auch für ein p -Typ Material, mit Löcherkonzentration c_h , schreiben:

$$S(T \rightarrow \infty) = + \frac{k_B}{|e|} \ln \left(\frac{1 - c_h}{c_h} \right) \quad (2.6)$$

Laut Heikes'scher Formel je niedriger die Ladungsträgerkonzentration (egal welcher Sorte) desto höher der Seebeck-Koeffizient/Thermokraft. Damit lässt sich die hohe Thermokraft eines Isolators erklären. Mit steigender

Ladungsträgerkonzentration sinkt die Thermokraft, somit haben Metalle die niedrigsten Werte für den Seebeck-Koeffizienten.

Im Jahr 1834, also zwölf Jahre nach Seebeck, hat Peltier das umgekehrte Effekt, nämlich die Entstehung eines Temperaturgradienten durch das Anlegen einer Spannung (\rightarrow 'Peltier-Effekt' [18]), beobachtet. Die absorbierte bzw. frei-gewordene Wärme, Q , ist demnach proportional zur Stromstärke, I , mit der Peltier-Koeffizient, Π :

$$Q = \Pi \cdot I \quad (2.7)$$

Der dritte und wichtige thermoelektrische Effekt ist der sog. 'Thompson-Effekt'. Damit beschreibt man die Entstehung bzw. Absorption der Wärme, Q , von einem Metall, in dem elektrischer Strom der Stärke I fließt und einen Temperaturgradienten dT herrscht. Die Rate der Wärmeerzeugung dQ ist proportional zu I und dT . Die Proportionalitätskonstante, β_{th} , wird der Thompson-Koeffizient genannt.

$$dQ = \beta_{th} I dT \quad (2.8)$$

Thompson hat später die beiden Seebeck- und Peltier-Effekte miteinander verknüpft:

$$\Pi = S \cdot T \quad \text{und} \quad \frac{dS}{dT} = \frac{\beta_{th}}{T} \quad (2.9)$$

Um die 'Qualität' von unterschiedlichen TE-Materialien miteinander vergleichen zu können, wurde ein dimensionsloser Gütefaktor, ZT , eingeführt. Der ZT -Wert eines TE-Materials hängt von dessen elektrische Leitfähigkeit (ρ), Seebeck-Koeffizienten (S), und Wärmeleitfähigkeit (κ) ab. Statt σ kann man auch den spezifischen Widerstand ($\rho = 1/\sigma$) betrachten. Mit Hilfe der Gleichung

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T = \frac{S^2}{\kappa \cdot \rho} \cdot T \quad (2.10)$$

lässt sich der ZT -Wert über messbare physikalischen Größen bestimmen.

Zum Zweck der Analyse wird häufig das Produkt $S^2\sigma$, auch Leistungsfaktor (*engl.* 'Power Factor') genannt, verwendet. Der Leistungsfaktor reflektiert die elektrische Transporteigenschaften des Materials. Aus der Formel (2.10) ist es ersichtlich, dass zur Erhöhung des ZT -Wertes die Wärmeleitfähigkeit *minimiert* und/oder die Leistungsfaktor *maximiert* werden muss.

Die Wärmeleitfähigkeit κ besteht aus zwei Komponenten: einer elektronischen κ_e und einer phononischen κ_p :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (2.11)$$

Da der elektronische Anteil κ wiederum durch das Wiedmann-Franz Gesetz

$$\kappa_e = L \cdot T \cdot \sigma \quad L = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2} \quad (2.12)$$

mit der elektrischen Leitfähigkeit σ zusammenhängt, lässt sich κ nicht beliebig minimieren.

Physikalisch gesehen sollten folgende Bedingungen optimal erfüllt werden:

- Seebeck-Koeffizient, S , muss hoch sein damit der Temperaturgradient möglichst effizient in Strom umgesetzt werden kann.
- Elektrischer Widerstand ρ muss niedrig (σ möglichst hoch) sein um den Joule-Effekt zu unterdrücken und die Effizienz des Ladungsträgertransports zu erhöhen.
- Die thermische Leitfähigkeit κ muss niedrig sein um den Temperaturgradienten ΔT möglichst lange beizubehalten.

Wie bereits erwähnt, sind diese Eigenschaften stark von der elektronischen Struktur abhängig.

2.2 ZT-Erhöhung: allgemeine Strategie

In Tab. 2.1 sind die typischen Werte für Seebeck-Koeffizienten, spezifischer Widerstand, thermische Leitfähigkeit und ZT-Werte für Metalle, Halbleiter und Isolatoren in präsentiert.

Tabelle 2.1: Typische Werte für S , ρ , ZT (bei 300K) sowie Hauptanteil an κ [6].

Eigenschaft	Metall	Halbleiter	Isolator
S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	~ 5	~ 200	~ 1000
ρ ($\text{m}\Omega \text{ cm}$)	$\sim 10^{-3}$	~ 1	$\sim 10^9$
κ	$\sim \kappa_e$	$\sim \kappa_p$	κ_p
ZT (300K)	$\sim 9 \cdot 10^{-4}$	$\sim 6 \cdot 10^{-2}$	$\sim 2 \cdot 10^{-14}$

Grundsätzlich sind Halbleiter der beste Ausgangsmaterial. Das liegt daran dass Isolatoren zwar hohe Seebeck-Koeffizienten und niedrige ther-

mische Leitfähigkeit haben, jedoch aufgrund sehr niedrige Ladungsträgerkonzentration einen sehr hohen elektrischen Widerstand aufweisen. Auf der anderen Seite, besitzen Metalle optimale elektrische Leitfähigkeit, besitzen jedoch niedrige Seebeck-Koeffizienten deutliche hohe thermische Leitfähigkeit (wegen Wiedemann-Franz Gesetz).

Wenn man die Formel zur Bestimmung von Gütefaktor wie folgt umschreibt:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{LT\sigma + \kappa_p} = \frac{S^2}{LT} \cdot \frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_p} = \frac{S^2}{LT} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\kappa_p}{\kappa_e}} \quad (2.13)$$

ergibt sich eine geeignete Strategie für eine unabhängige Optimierung des ZT-Wertes. Dies wäre die Reduzierung von κ_p während die elektronischen Eigenschaften möglichst unangetastet bleiben sollten ($\rightarrow \kappa_p/\kappa_e \ll 1$). Die bisherigen Ansätze zur Optimierung von ZT haben eins gemeinsam, nämlich die Erhöhung die Wahrscheinlichkeit einer Phononenstreuung, die zur Reduzierung von κ führt:

- Schwere Elementen wie Bi, Te, und Pb haben niedrige Phononenenergie.
- Einführung bzw. Erhöhung der Fehlordnung um die mittlere freie Weglänge l_{ph} zu reduzieren (siehe Gl.(2.18)).
- Möglichst viele Atome in der Elementarzelle. Damit werden Phononen innerhalb der Zelle gestreut. Als Streuzentren bieten sich die Atome an, die sich innerhalb der Käfige befinden und durch *Klappern* die Energie der Phononen aufnehmen (\rightarrow Skutterudite).
- Die Dimension der Probe kann reduziert werden (\rightarrow Nanostrukturen) um die Streuung der Phononen an den Grenzoberflächen zu ermöglichen und somit die mittlere freie Weglänge der Phononen zu reduzieren.

2.3 Manipulation des Leistungsfaktors $S^2 \cdot \sigma$

Es ist allgemein bekannt, dass die die Erhöhung des Leistungsfaktors ($S^2\sigma$) besonderes schwierig ist. Die Herausforderung besteht darin die Thermokraft, ohne Verlust an elektrische Leitfähigkeit, zu maximieren. Die Schwierigkeit liegt daran dass der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit, beide von der elektronischen Struktur der Materie abhängen. Ohne genaue Kenntnisse über die elektronischer Struktur wird ist Optimierung der TE-Eigenschaften nicht immer vorhersehbar und kontrollierbar.

In Halbleitern, kann man den Seebeck-Koeffizienten erhöhen indem die Zustandsdichte (DOS), $\sigma(E = E_F)$, am Fermi-Niveau E_F und damit die Ladungsträgerkonzentration erhöht. In meisten Festkörpern kann man die Thermokraft über die Mott-Gleichung

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (2.14)$$

beschreiben. Wie aus Gl. (2.14) zu entnehmen ist, S hängt von der Zustandsdichte (DOS) ab. Je größer die logarithmische Änderung von DOS, $d \ln \sigma(E)/dE$, am Fermi-Niveau (E_F), desto größer auch die Thermokraft (S).

Eine beliebte Strategie ist die Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten durch Dotierung. Wenn man die elektronische Struktur der dotierten und nicht-dotierten Verbindungen kennt, kann man durch gezielte Dotierung die Fermi-energie E_F so manipulieren, dass eine möglichst steile Änderung der Zustandsdichte am E_F entsteht und somit S maximiert (siehe Abb. 2.1).

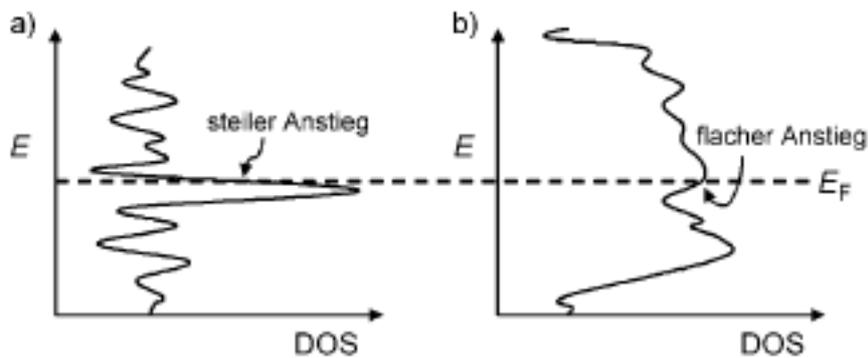


Abbildung 2.1: (a) Steile Änderung der Zustandsdichte (DOS) in der Nähe der Fermi-Energie führt zur höheren thermoelektrischen Kraft S . (b) Flacher Anstieg der Zustandsdichte dagegen führt zur niedrigeren thermoelektrischen Kraft (Abbildung entnommen aus Ref. [19]).

Ein weiterer Ausdruck zur Beschreibung des maximalen Gütefaktors eines thermoelektrischen Materials ist:

$$Z_{max} \propto \gamma \frac{T^{3/2} \tau_z \sqrt{\frac{m_x m_y}{m_z}}}{k_p} e^{(r+1/2)} \quad (2.15)$$

Dieser Ausdruck verknüpft Z_{max} mit der Entartung der Extrema der Bänder (γ), effektiven Masse der Ladungsträger (m_i) in der i -ten Transportrichtung,

Relaxationszeit der in Transportrichtung bewegender Ladungsträger (τ_z), Beugungsparameter r , und, Gitteranteil zur Wärmeleitfähigkeit (κ_p) [20]. In diesem Zusammenhang sind für n-Typ Halbleiter die Anzahl der Minima des Leitungsbandes, und für p-Typ Halbleiter die Anzahl der Maxima im Valenzband wichtig. Jeder Extremwert (γ in Gl.(2.15)), also Maximum für p-Typ und Minimum für n-Typ Ladungsträger, liefert einen Beitrag zu Leistungsfaktor (Thermokraft S und elektrische Leitfähigkeit). Es wurde bereits gezeigt, dass die Beiträge der jeweiligen Extrempunkten zum gesamten Gütefaktor additiv sind [21, 22].

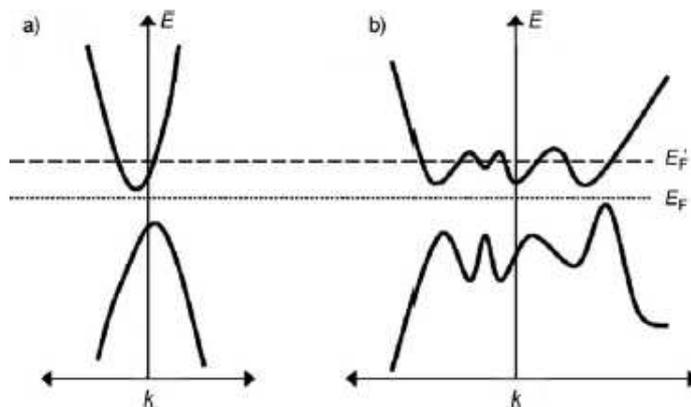


Abbildung 2.2: (a) Hypothetische eindimensionale Bandstruktur (sowohl Valenz- als auch Leitungsband) mit (a) einem und (b) mehreren Extrempunkten. In beiden Fällen, wird durch eine n-Dotierung die Fermi-Energie energetisch nach oben verschoben ($E_F \rightarrow E'_F$). Bei der komplizierten Bandstruktur mit mehreren Extrema (b) ist eine höhere Leistungsfaktor zu erwarten als bei einer einfachen (a) (Abbildung entnommen aus Ref. [19].)

Mit Hilfe der Gleichungen (2.14) und (2.15) sowie Abbildungen 2.1 und 2.2 lässt sich eine allgemeiner Strategie zur Maximierung des Seebeck-Koeffizienten, und somit Gütefaktors, herleiten. Diese Strategie besteht darin innerhalb des relativ kleinen Energieintervalls der Bandlücke, die Komplexität der Bandstruktur zu maximieren. Mit steigender Komplexität der Energielandschaft erwartet man steile Änderungen der Zustandsdichte sowie mehrere Extrempunkten, die in Kombination mit Dotierung höhere Leistungsfaktoren mit sich bringen.

In diesem Zusammenhang ist es auch wichtig im System nur ein Ladungsträgertyp (p oder n) zu haben. Der Grund ist dass p -Typ und n -Typ Ladungsträger Seebeck-Koeffizienten, S_p und S_n , mit entgegengesetzten

Vorzeichen haben. Wenn in einer Verbindung beide Ladungsträgertypen vorhanden sind, so hat diese Verbindung niedrigerer Seebeck Koeffizienten ($S = S_p + S_n$).

Eine weitere Variable, die laut Gl.(2.15) bei Optimierung des Gütefaktors in Betracht gezogen werden soll, ist die effektive Masse der Ladungsträger². Aus der Gleichung (2.15) ist es ersichtlich, dass man den Gütefaktor auch erhöhen kann, indem man das Verhältnis der effektiven Masse in der x-, y-, und z-Richtung gezielt steuert. Hier muss man die effektiven Masse in der x- und y-Richtungen (m_x, m_y) maximieren und die in der z-Richtung (m_z) minimieren³. Diese Asymmetrie in der effektiven Masse bedeutet dass die elektronische Struktur sehr anisotrop sein muss. Diese Forderung steht wiederum im Widerspruch zu der Idee, dass die Kristallstruktur hohe Symmetrie besitzen muss. Alle diese Faktoren müssen beim Design und Synthese von thermoelektrischen Materialien berücksichtigt werden.

2.4 Manipulation der thermischen Leitfähigkeit,

κ

Der elektrische Widerstand sinkt mit höherer Ladungsträgermobilität μ :

$$\frac{1}{\rho} = n e \mu \quad (2.17)$$

Für konventionelle Halbleiter kann daher der optimale Leistungsfaktor für Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich 10^{18} - 10^{21} pro cm^{-3} erreicht werden. Die thermische Leitfähigkeit eines Materials wird aber auch durch die Mobilität seiner Ladungsträger und die Stärke der Gitterschwingungen bestimmt, denn beide können die Wärme transportieren. Aus diesem Grund lässt sich die gesamte thermische Leitfähigkeit, κ , in zwei Komponenten, κ_e und κ_p zerlegen. Der phononische Anteil ist jedoch unabhängig

²Teilchen, hier Elektronen und Löcher, die sich in einem periodischen Potential befinden, können unter Einfluss eines elektrischen oder magnetischen Feldes sich wie ein freies Teilchen verhalten. Solche freie Teilchen haben jedoch eine veränderte Masse → Effektive Masse. In Festkörpertheorie kann man zeigen, dass die effektive Masse im Allgemeinen eine tensorielle Größe und somit richtungsabhängig ist:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.16)$$

³Dabei setzt man voraus, dass der Ladungsträgertransport in der z-Richtung stattfindet.

von der Ladungsträgerkonzentration. In Isolatoren ist diese Komponente sehr dominant, in Metallen jedoch spielt sie eine kleinere Rolle. Die phononische Komponente ist, laut:

$$\kappa_p = \frac{1}{3} C_v v_s l_{ph} \quad (2.18)$$

von der spezifischen Wärmekapazität C_v , Schallgeschwindigkeit v_s sowie mittlere freie Weglänge der Phononen l_{ph} abhängig. Bei tieferen Temperaturen wird l_{ph} durch Dimensionen der Probe sowie Punktdefekte bestimmt. Bei höheren Temperaturen dominieren die Phonon-Phonon Wechselwirkungen.

Heutzutage versucht man durch Einführung von Fehlordnung (Punktdefekte) die Wahrscheinlichkeit einer Phononenstreuung zu erhöhen und damit Wärmeleitfähigkeit zu reduzieren. Ein prominentes Beispiel ist Verbindung Bi_2Te_3 , die bei Raumtemperatur eine Wärmeleitfähigkeit von 2.4 W/mK und $ZT \sim 0.6$ besitzt. Durch Bildung von festen Lösungen wie $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ oder $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ kann man κ auf 1.5 W/mK reduzieren und dementsprechend den ZT -Wert auf ≈ 1 erhöhen [19].

2.5 Chalkogenhaltigen Verbindungen

Historisch gesehen sind Chalkogenophosphate (M-P-X) mit schichtartigen MPX_3 -Phasen [23–26] die allerersten Verbindungen mit homoatomaren Bindungen (P-P) innerhalb eines Komplexanions $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$. Ein prominentes Beispiel dieser Klasse ist $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [27]. Bereits im Jahre 1977-79 wurden von den ersten Si-Si Hanteln und Komplexanion $\text{Si}_2\text{Te}_6^{-6}$ in der Verbindung $\text{K}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ berichtet [28–30]. Kurze Zeit später folgten weitere ähnliche Verbindungen mit Natrium [31] (für einen Übersichtsartikel, siehe Ref. [32]). Weitere Verbindungen, die in dieser Klasse synthetisiert wurden, beinhalten dreiwertigen Übergangsmetalle wie Cr [27, 33–35] und Mn [36, 37]. Bisher wurden neben Si, auch anderen molekulare Hanteln aus der 4. Hauptgruppe eingesetzt. Zu den Beispielen in der Literatur gehören Ge-Ge Hanteln in $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ [32, 38–41], $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [30, 32], $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [32, 42], $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [43], $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [32, 44–46] und Sn-Sn in $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$ [30], $\text{Cs}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$ [47], $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Se}_6$ [48] eingesetzt. In allen diesen Verbindungen sind die Komplexanionen $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{6-}$, $[\text{Ge}_2\text{Te}_6]^{6-}$, $[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{6-}$, $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{6-}$ zu finden.

Im Allgemeinen kann man alle oben genannten Verbindungen in einer Klasse von Verbindungen mit $[\text{T}_2\text{X}_6]^{6-}$ Komplexanionen klassifizieren. Diese Klasse kann man wiederum in zwei Gruppen unterteilen. Die erste

Gruppe, $M_6T_2X_6$, setzt sich aus einwertigen Metalle wie Na, K, Cs und Tl zusammen, die zweite Gruppe, also $M_2T_2X_6$, hingegen aus dreiwertigen Metalle wie Al, Mn, Cr, In und V [27, 49–51]. Die $Bi_2Si_2Te_6$ und $Sb_2Si_2Te_6$ Verbindungen, deren In- und Pb-Substitutionen sowie Mischkristalle, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, kann man als weitere Beispiele für die letzte Klasse bezeichnen.

Im Bezug auf Materialien mit thermoelektrischen Eigenschaften hat man bereits experimentelle Hinweise, dass Verbindungen aus beiden Klassen, vor allem aus der Gruppe $M_6T_2X_6$, TE-Eigenschaften besitzen. In letzter Zeit hat man niedervalentes Thallium verwendet und Materialien mit interessanten thermoelektrischen Eigenschaften entdeckt. Unter anderem wurde festgestellt, dass $Tl_6Si_2Te_6$ und $Tl_6Ge_2Te_6$ mit jeweils $[Si_2Te_6]^{6-}$ und $[Ge_2Te_6]^{6-}$ -Komplexanionen Halbleiter mit kleinen Bandlücken (0.9 bzw. 0.5 eV) sind [44]. Die Seebeck-Koeffizienten dieser Verbindungen bei Raumtemperatur liegen im Bereich von 65mV/K und 150 mV/K [44].

2.6 Indium Substitution in $M_2Si_2Te_6$, $M = Bi, Sb$

Der Einfluss von In-Substitution auf TE-Eigenschaften von Bi_2Te_3 wurde bereits von Pancir *et. al.* [52] untersucht. Es wurde gezeigt, dass man die Konzentration und Typ der Ladungsträger in $Bi_{2-x}In_xTe_3$ variieren kann. Es wurde davor schon gezeigt [53, 54] dass bei $x < 0.1$ die freien Ladungsträger hauptsächlich aus Löchern (\rightarrow p-Typ Halbleiter, positiver Seebeck-Koeffizient) besteht. Bei $x > 0.1$ verschiebt sich die Fermi-Energie so weit dass die Elektronen für Leitung zuständig ist (\rightarrow n-Typ Halbleiter, $S < 0$). Es wurde vermutet, dass die In-Atome mit den Antiplatzdefekte Bi_{Te}' wechselwirken. Diese Wechselwirkung führt zur Bildung von ungeladenen In_{Bi}^x -Defekte, die wiederum zur Reduktion von Löcherkonzentration [54] führen. Ab einer bestimmten In-Konzentration verschwinden die Antiplatzdefekte und die Verbindung leitet wie ein n-Typ Halbleiter [54].

Im Bezug auf Sb- und Bi-haltigen Verbindungen die als TE-Materialien in Fragen kommen wurden bereits Feskörperlösungen von In_2Te_3 in Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 untersucht [55]. Es wurde festgestellt während In-substituierte Bi_2Te_3 bei höherem In-Konzentration zu einem n-Typ Halbleiter wird, In-substituierte Sb_2Te_3 p-Typ bleibt [55].

Man muss an dieser Stelle erwähnen, dass die In-Substitution in vielen Fällen zu einem p \rightarrow n-Typwechsel führt. Ein prominentes Beispiel ist PbTe. Diese Verbindung besitzt einen hohen ZT-Wert [56] und deren TE-Eigenschaften als Funktion von verschiedenen Dotierungskonzentration detailliert untersucht [57–59]. Unter anderem hat man beobachtet,

dass bereits kleine Menge an In-Substitution zu einer n-Typ Verhalten führen [60, 61]. Nichtsdestotrotz gibt es jedoch Fälle, wo die In-Substitution nicht zwingend zu einem p→ n-Typwechsel führt. Zum Beispiel Kleinke und Kollegen haben vor kurzem [62] von der Verbindung $\text{Sn}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$ berichtet und konnten trotz Indium-Substitution von bis zu $x = 0.1$ kein Typwechsel beobachten. Die Autoren konnten jedoch keine Verbesserung TE-Eigenschaften gegenüber nicht-dotierten Verbindung feststellen. Stattdessen hat man eine Erhöhung der thermischen und Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet. Beide Effekte sind für die Verschlechterung der ZT-Werte zuständig [62].

Trotz des oben genannten p→ n-Typwechsels, die In-Dotierung scheint eine erfolgreiche Strategie zu sein was der Erhöhung des ZT-Wertes von Verbindungen angeht, die bereits als gute TE-Materialien gelten. PbTe ist eine der bekanntesten TE-Verbindungen bei 400-800 K, die sowohl als p- als auch n-Typ vorliegt [63–69]. Es wurde gezeigt, dass mit Hilfe von Dotierung mit Elementen aus der III-A Gruppe die Konzentration und Typ der effektiven Ladungsträger kontrolliert werden kann [68, 70–75]. Es wurde postuliert, dass die III-A Elemente entweder als Donoren oder als Akzeptoren wirken [70, 74]. In diesem Sinne kann bei In-dotierten PbTe den Seebeck-Koeffizienten erhöht werden, ohne dass die elektrische Leitfähigkeit davon betroffen ist [70, 72, 74].

Kapitel 3

Verzwilligte Strukturen

Da in dieser Arbeit alle erhaltene Einkristalle verzwilligt sind, wird hier kurz auf das Thema *verzwilligte Strukturen* eingegangen.

Im Jahre 1926 hat Friedel [76] den Begriff 'Zwilling' folgendes definiert: Ein Zwilling ist eine komplexe kristalline Anordnung, die aus zwei oder mehr Partnern der gleichen Kristallspezies besteht, welche in wohldefinierter gesetzmäßiger Orientierung zueinander stehen. Mit anderen Worten, Zwillinge enthalten verschiedene Domänen, die mit unterschiedlichen Volumenverhältnis zu einander stehen und dabei immer noch dieselbe Kristallstruktur aufweisen. Aus diesem Grund sind diese miteinander verwachsene Spezies durch eine Symmetrieoperation ineinander zu überführen. Je nach Art der Entstehung, makroskopisches Erscheinungsbild, aber auch Zwillingselemente, lassen sich die Verzwilligungen, wie folgt, in verschiedenen Gruppen klassifizieren [77]:

1. Meroedrische Zwillinge

Bei dieser Art von Zwillinge, gehört das Zwillingselement zur Symmetrie des Kristallsystems. Damit lassen sich die Zwillinge in zwei Untergruppen unterbringen. Bei ersten Gruppe, gehört das Zwillingselement einer Lauegruppe und ist ein Inversionszentrum. Die Strukturlösung und -verfeinerung solcher *racemischen Zwillinge* sind zwar unproblematisch, können jedoch zu einer falschen absoluten Struktur führen.

Bei der zweiten Gruppe handelt es sich um meroedrische Zwillinge, bei denen Zwillingselement zur Punktgruppe des Kristalls gehört (also nicht zur Lauegruppe des Kristalls). Hier kommen Kristallsysteme mit tetragonalen, trigonalen, hexagonalen oder kubischen Raumgruppe in Frage. Hier spielt das Volumenverhältnis der beiden Zwillingsexemplare zueinander eine wichtige Rolle, denn bei

einem perfekten Meroeder (1:1 Volumenverhältnis) besteht eine exakte Überlappung der reziproken Gitterpunkte von beiden Domänen. Diese kann zur falschen Bestimmung der Raumgruppe des Kristalls führen. Bei einer Abweichung von dem 1:1 Domänenverhältnis kann man in der Tat die richtige Raumgruppe zuordnen, bei der Strukturlösung lässt sich der R-Wert jedoch nicht beliebig reduzieren.

2. Pseudomeroedrische Zwillinge

Es handelt sich hier um die Strukturen, bei denen die Symmetrie der Elementarzelle höher ist als die Symmetrie des Kristalls selbst. Je nach Übereinstimmung der Metrik des Gitters mit der der höheren Symmetrie, erhält man entweder eine exakte Überlagerung des reziproken Gitters (ist der Fall bei Meroedrische Zwillinge) oder zu gespaltenen/breiten Reflexen.

3. Nicht Meroedrische Zwillinge

In diesem Fall liegt das Zwillingselement unsystematisch vor, daher überlappen die Punkte des reziproken Gitters nicht immer exakt. Man erkennt normalerweise diese Form von Verzwilligung anhand des Beugungsbildes, in dem zwei getrennten reziproken Gitter in nur wenigen Punkten zusammenfallen. Die üblichen Standardprogramme führen zur falschen Zellbestimmungen. Für ein gelungene Indizierung muss deshalb versucht werden, nur die Reflexe eines Individuums auszuwählen um das richtig Zwillingsgesetz abzuleiten.

4. Partiiell meroedrische Verzwilligung

Diese Situation entsteht im Falle einer Überlappung jeder zweiten oder dritten Schicht im reziproken Gitter, während andere unbeeinflusst bleiben. Diese Verzwilligung tritt typischerweise in rhomboedrischen Kristallen auf und wird als Revers/Obvers bezeichnet. Die Revers/Obvers Verzwilligung bilden sich in zwei Klassen aus und lassen sich entweder als 180° Drehung um c -Achse oder als 180° Drehung um die a - b Diagonale unterscheiden [78].

Das bedeutet für den Fall einer Drehung um die c -Achse werden die Reflexbedingungen $-h+k+l=3n$ und $h-k+l=3n$ für Revers Setting bzw. Obvers Setting gelten. Für den anderen Fall (Drehung um die a - b Diagonale) werden die Reflexbedingungen $-h-k-l=3n$ und $h+k+l=3n$ für Revers Setting bzw. Obvers Setting festgelegt. Insgesamt gibt es für diese Verzwilligung vier Typen von Reflexe:

- Reflexe, die aus beiden $-h+k+l=3n$ und $h-k+l=3n$ Reflexbedingungen entstanden sind und vollständig überlappen. D.h. beide

Reflexe tragen zu beiden Domänen bei.

- Reflexe, für die $-h+k+l \neq 3n$ bzw. $h-k+l \neq 3n$ gilt, und damit für beide Domänen ausgelöscht sind.
- Reflexe mit $-h+k+l=3n$ und $h-k+l \neq 3n$, die in der ersten Domäne beobachtet werden.
- Reflexe mit $-h+k+l \neq 3n$ und $h-k+l=3n$, die nur Information über die zweite Domäne liefern

Die Behandlung solcher Revers/Obvers Verzwilligungen ist insofern problematisch, dass man die Struktur lösen kann, aber trotzdem schlechte R-Werte erhält. Selbst bei einer Verfeinerung mit SHELXL [79] lässt sich das Problem nicht mit dem üblichen TWIN-Befehl beheben. An dieser Stelle muss eine HKLF-5 Datei erstellt werden. Alternative kann man auch das Programm JANA [80] verwenden.

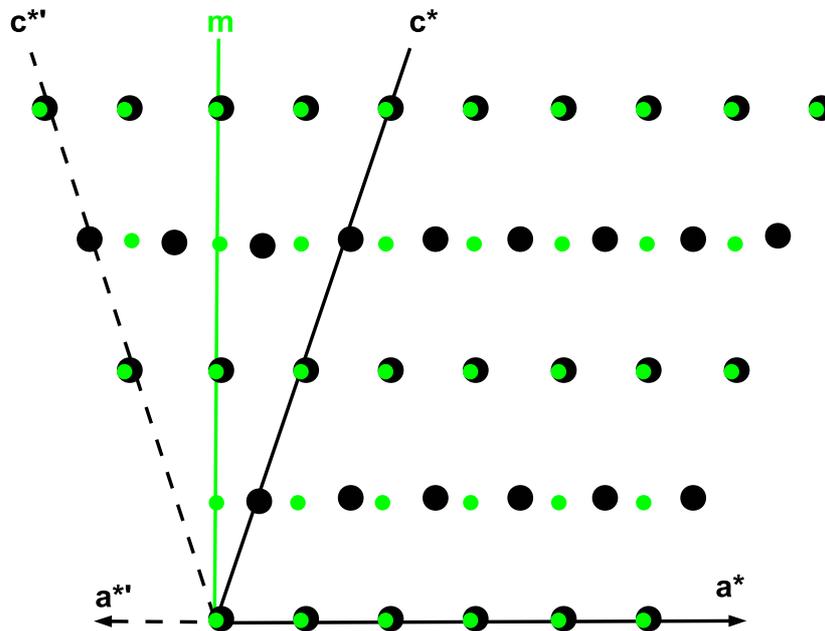


Abbildung 3.1: Das Zusammenfallen jeder zweiten Schicht in einem partiell-Merohedrinen Zwillings (adaptiert von Ref. [81]).

Kapitel 4

Allgemeine Synthese

In diesem Kapitel wird auf die allgemeine Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen eingegangen. Zuerst wird die Synthese mit Hilfe der reinen Cl_2 -Gases diskutiert. Danach gehe ich auf die Nachteile einer solchen Methode ein und präsentierte eine alternative aber indirekte (*in-situ*) Methode, die sich als erfolgreich und kontrollierbar erwiesen hat. Da in dieser Arbeit fast ausschließlich mit binärem Si_2Te_3 Edukt gearbeitet wurde, wird hier, in einem separaten Unterkapitel, näher auf diese Verbindung eingegangen.

4.1 Silizium-Aktivierung mit Cl_2 -Gas

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde bereits gezeigt, dass die Herstellung von möglichst reinem $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Produkt mit Hilfe des Cl_2 -Gases möglich ist. Als eine plausible Erklärung für die katalytische Rolle des Cl_2 -Gases zur Synthese von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde bisher die Aktivierung des, sonst reaktionsträgen, Siliziums vermutet [14]. Ein tieferes Einblick in den unterliegenden Mechanismus erfordert jedoch eine separate Studie und sprengt den Rahmen dieser Arbeit. An diese Stelle muss erwähnt werden, dass beim Einsatz des reinen Cl_2 -Gases, die Nebenphasen des Produktes zwar drastisch reduziert wurden, aber nicht vollständig verschwinden.

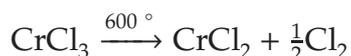
Der direkte Einsatz vom Cl_2 -Gas hat sich aber problematisch erwiesen. In der vorliegenden Arbeit wurde daher einen alternativen Weg zur Einführung des Cl_2 -Gases gewählt. Hier wird kurz auf die Nachteile der alten Methode eingegangen und danach der neuer Weg der Cl_2 -Aktivierung vorgestellt.

Der konventionelle und direkte Einfuhr vom reinen Cl_2 -Gas ist mit folgenden Problemen verbunden:

- Es benötigt ein spezieller, und zum Teil gefährlicher, Aufbau.
- Es ist sehr schwierig die eingeleitete Menge an Cl_2 zu kontrollieren.
- Neben Cl_2 muss auch flüssiger Stickstoff zum Abkühlen immer zur Verfügung stehen. Das Reaktionsgefäß soll auch unter ständigem Abkühlen evakuiert werden.
- Die N_2 -Kühlung darf, aufgrund von Explosionsgefahr, auch beim Abschmelzen nicht fehlen.
- Eine weitere Einschränkung ist die Luftempfindlichkeit des Si_2Te_3 -Eduktes¹. Es besteht immer das Risiko, dass neben Cl_2 auch Luft von außen in die Ampulle eindringt.
- Am Ende eines solchen mühsamen und aufwendigen Vorgang gibt es keinerlei Garantie dass die Bedingungen (hauptsächlich Cl_2 -Druck) in allen präparierten Ampullen identisch oder zumindest vergleichbar sind.

Basiert auf die erwähnten Beobachtungen und Einschränkungen habe ich entschieden einen Weg zu finden, mit dem man den Druck (und somit die Menge) an eingesetzte Cl_2 -Gas, kontrollieren kann. Mit einem solchen Verfahren lässt sich die Reinheit des Produktes gezielt optimieren. Dieser alternative *in situ*-Weg hat sich auch noch als eine reproduzierbare Synthese für alle untersuchten Verbindungen, also $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, deren Mischkristalle und Substitutionen, erwiesen.

Das neue *in situ* Verfahren besteht darin eine Schicht Cl_2 -freisetzende Substanz (siehe Abb. 4.1) in den Reaktionsgefäß zu verwenden. Diese Schicht wird mit Steinwolle von der Edukt- bzw. Reaktionsschicht getrennt. Bei 600°C wird Cl_2 -Gas freigesetzt und dessen Druck kann über die Menge des Ausgangssubstanzen kontrolliert werden. Als chlorhaltige, aber gleichzeitig ungiftige Substanzen wurden SiCl_4 , CCl_4 und HCl getestet [14]. Keine dieser Substanzen hat sich für den gewünschten Zweck als geeignet erwiesen. Ein möglicher Grund dafür ist dass keine dieser Substanzen in dem gleichen Temperaturbereich wie dem der Synthese Cl_2 freisetzen können. Auf der Suche nach einem geeigneten Kandidaten wurde wasserfreies Chromtrichlorid (CrCl_3) erfolgreich getestet. Die Reaktionsgleichung, die die Freisetzung des Cl_2 -Gases beschreibt lautet:



¹Das Einwiegen aller Edukte findet daher in Glove-Box statt!.

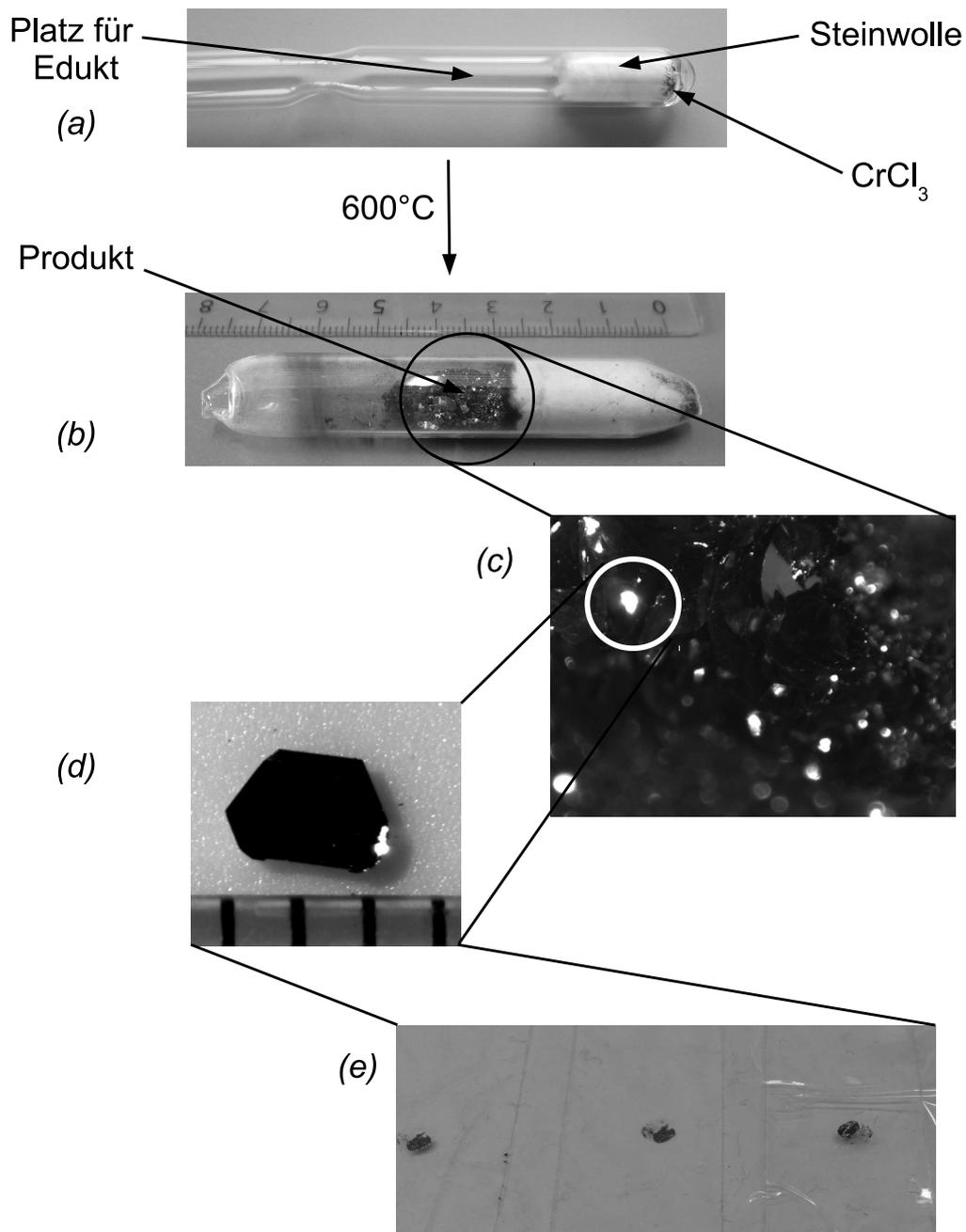


Abbildung 4.1: (a) Die Rohampulle versehen mit wasserfreies CrCl_3 und Steinwolle. (b) Fertiges Produkt nach 2 Monaten Tempnern. (c) Der schwarz kristalline Bulk und (d) ein ausgesuchter Einkristall. (e) Die mit Hilfe von Tesa-Streifen mehrfach gezogener Einkristall.

Das Reaktionsgefäß besteht aus einer üblichen Quarz-Ampulle, die bis 8 bar Druck aushält. Dieser Druck ist daher die obere Grenze. Unter der Annahme eines idealen Gases,

$$pV=nRT,$$

lässt sich die benötigte Menge an Cl_2 berechnen, die man braucht um den P (maximal 8 bar) bei 600° zu erreichen. Unter Variation der Molmenge, n , lässt sich somit den optimalen Druck finden, der die bestmögliche Produktausbeute- und reinheit liefert. Dabei kann z.B. die Qualität des Produktes anhand der Anzahl und Intensität der Peaks der Nebenphasen im Pulverdiagramm untersucht werden.

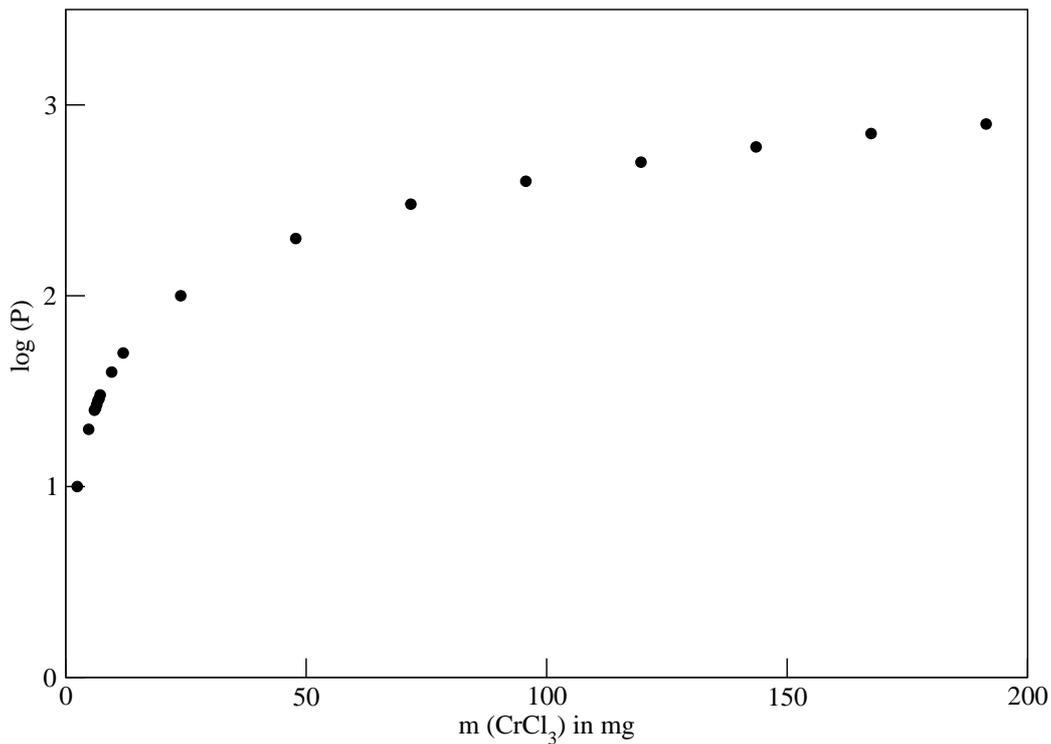


Abbildung 4.2: Der Verlauf von entstandenem Cl_2 -Druck ($\log P$, P in kPa) in der Ampulle gegen verwendete Menge (mg) von CrCl_3 .

4.2 Si_2Te_3 -Edukt: Vorlage mit Si-Si Hanteln

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass die Verwendung eines binären Eduktes der Form Si_2Te_3 Vorteile mit sich bringt, die man bei elementaren Si und Te nicht hat. Si_2Te_3 , wie weiter unten beschrieben wird, beinhaltet bereits die Si-Si Hanteln, die als wichtige Bausteine des endgültigen Produktes, $\text{M}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ($\text{M} = \text{Bi}$ und Sb), gelten. Wegen der hohen Reaktionsträgheit des elementaren Siliziums, hat sich die direkte Bildung von Si-Si Hanteln im Rahmen der Synthese der ternären Verbindung $\text{M}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ als schwierig erwiesen (siehe z.B. Abschnitt 5.2.1). Daher kann man Si_2Te_3 als eine nützliche Vorlageverbindung betrachten, wo die Si-Si bereits vorhanden sind.

4.2.1 Vorgeschichte

Im Jahr 1953 ist es Weiss und Weiss [82] gelungen die Kristalle der roten Verbindung SiTe_2 (aus Si und Te) bei 1060° zu synthetisieren. Aus den röntgenographischen Daten hatten sie festgestellt, dass die Si-Te Verbindung in der Raumgruppe P-3m1 (mit $a=4.28\text{\AA}$ und $c=6.71\text{\AA}$) kristallisiert und dabei eine Schichtstruktur von CdI_2 -Typ besitzt. Später wurde von verschiedenen Gruppen [83–85] gezeigt, dass die einzig stabile Verbindung des Si-Te Systems Si_2Te_3 im gleichen trigonalen Kristallsystem, aber mit $a=7.429\text{\AA}$ und $c=13.471\text{\AA}$ ist.

4.2.2 Strukturbeschreibung

Die Einkristallstrukturanalyse von Ploog *et. al.* an Si_2Te_3 [86] hat gezeigt, dass die Zusammensetzung der Si-Te Verbindung in der Raumgruppe P-31c kristallisiert und eine Schichtstruktur aufweist (siehe Abb. 4.3). Die IR/Raman Messungen² deuten darauf hin, dass die Siliziumatome in Hanteln vorliegen. Damit ist jedes Si-Atom von drei Tellur-Atomen tetraedrisch, und mit einem zweiten Si, umgebend sind. Damit ist jedes Telluratome an zwei Si_2 -Einheiten unter Bildung eines Si-Te-Si Winkels von 93° gebunden[86, 87].

²U. Zwick and K.H. Rieder, paper presented at the DPG-Früh-Jahrstagung, 5.-9.4.1976, Freudenstadt, Germany

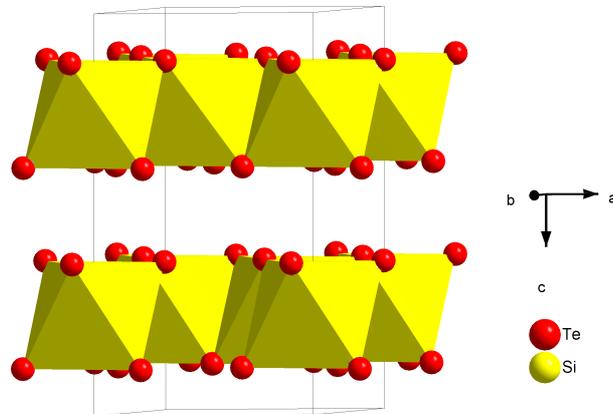


Abbildung 4.3: Hexagonal dichteste Packung aus Telluratomen, deren Oktaederlücken mit Siliziumhanteln besetzt werden. (je nach Teilbesetzung von drei chemisch unterschiedlichen Siliziumatomen).

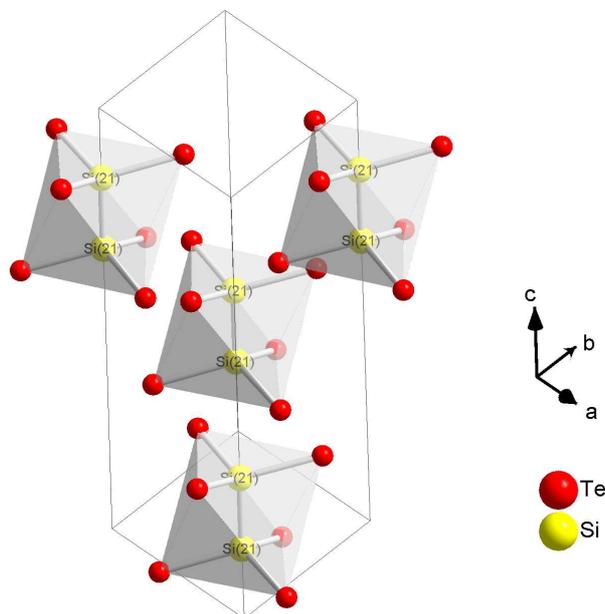


Abbildung 4.4: Anordnung von vertikalen Si₂-Einheiten aus Si(21).

Die Silizium Atome nehmen in der Elementarzelle von Si_2Te_3 drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen, nämlich 4e, 12i und 12i an. Ein viertel der Silizium Atome, gekennzeichnet als Si(21), nehmen Platz parallel zur c-Achse und bilden somit sogenannte *vertikale* Si-Si Hanteln (kürzester Abstand 2.269 Å, siehe Abb. 4.4). Die restlichen Si-Atome hingegen besitzen zwei unterschiedliche Lagen von 12i. Diese zwei kristallografisch unterschiedlichen Silizium Atome zeigen jeweils unterschiedliche Koordinationen und bilden miteinander weitere Si-Si Hanteln. Diese werden *horizontale* Si_2 -Einheiten genannt und weisen längere Bindungslängen von 2.345 Å (Si(11)) und 2.331 Å (Si(12)) auf.

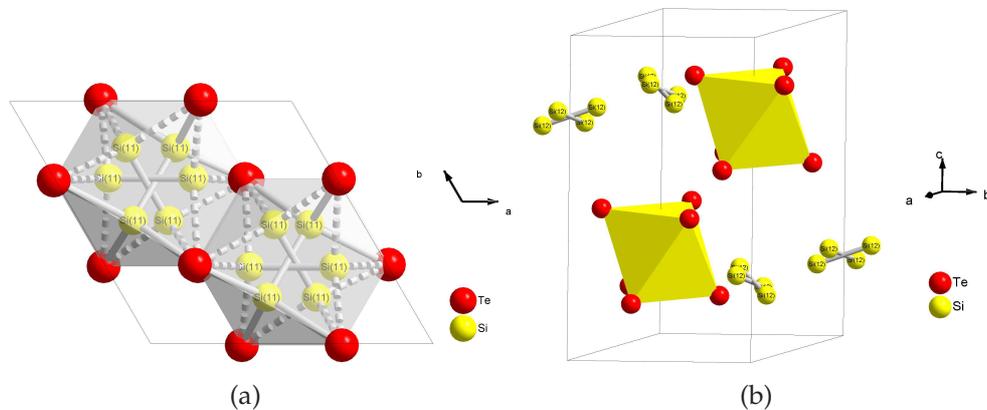


Abbildung 4.5: (a) Drei mögliche Anordnungen von horizontalen Si_2 -Einheiten aus Si(11). Es werden nur 1/3 der gezeigten Si_2 -hanteln (jeweils in einem Oktaeder) durch 6 Tellur Atome besetzt. Gestrichelte Bindungslängen deuten drauf hin, dass jede andere Anordnung könnte von diesen 6 Tellur Atomen ebenso umgebend sein. (b) Anordnung von Si(12) Atomen.

Die horizontalen Si_2 -Einheiten, bestehend aus zwei Si(11)-Atomen, sind in Abb 4.5(a) zu sehen. Diese können zwar drei verschiedene Orientierungen zeigen, innerhalb der Elementarzelle jedoch ist die Lage 12i nur einem Drittel besetzt. Dies bedeutet, dass von 12 Si(11) Atomen, gibt es nur 4, die zwei Hanteln innerhalb der Elementarzelle bilden und je von 3 Te-Atome oktaedrisch umgebend sind. Von den Si(12)-Atomen, die ebenso auf 12i platziert sind werden nur 1/6 besetzt (siehe Fig. 4.5(b)). Damit gibt es nur ein Si_2 -Hantel, wobei eins der Si-Atome durch Symmetrie aus der Nachbarzelle stammt .

4.2.3 Physikalische Eigenschaften

Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich sehr schnell an Luft. Dabei zerfällt sie und an der Oberfläche entsteht eine dünne Schicht von Tellur [88, 89]. Folgende chemische Reaktion findet in Anwesenheit von Luft und Feuchtigkeit an der Oberfläche des Si_2Te_3 Kristalls statt [90–92]



Untersuchung an Phasendiagramm des Siliziumtellurid [84] hat ergeben, dass diese bei 892° inkongruent schmilzt. Si_2Te_3 gehört zu p-Halbleitern und weist eine Bandlücke von 2.0 eV auf. Bei Raumtemperatur hat diese Verbindung eine relativ niedrige spezifische elektrische Leitfähigkeit von $10^{-1} - 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und hohe thermische Leitfähigkeit von $4-5 \text{ mW}/^\circ\text{Ccm}$ [84].

4.2.4 Synthese

In dieser Arbeit wurde die Verbindung Si_2Te_3 in einer evakuierten Quarzampulle aus Elementen, Si-Waffern (99.999%) bzw. Te (99.999%), in stöchiometrischen Verhältnis von 2:3 hergestellt. Dabei wurde die Ampulle bei 900° (also über den Schmelzpunkt von 892° temperiert). Nach der Abschreckung der Quarzampulle mit kaltem Wasser, wurde sie in der Glove-Box aufgebrochen. Die wein-rot erhaltene Si_2Te_3 Kristalle wurden dann zur weiteren Umsetzung unter Luftausschluss aufbewahrt.

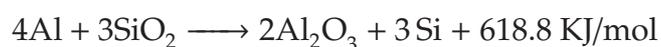
Kapitel 5

$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Dieses Kapitel befasst sich mit der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ sowie deren substituierten Derivate. Zuerst wird über die Vorgeschichte dieser Verbindung berichtet. Danach wird die alternative Synthese über die indirekte Freisetzung von Cl_2 -Gas und deren Einfluss auf die Reinheit der erhaltenen Produkte diskutiert. Neben UV/Vis und DTA werden auch die Einkristallanalyse und thermoelektrischen (TE) Eigenschaften dieser Verbindung präsentiert. Die TE-Eigenschaften werden mit dem längst bekannten Bi_2Te_3 verglichen. Für $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde eine Reihe von $\text{Bi} \rightarrow \text{Pb}$, $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$, $\text{Bi} \rightarrow \text{In}$, und $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, alle in geringem Maße (unter 4 %) durchgeführt. Für alle diese Verbindungen werden die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme präsentiert. Für manche Verbindungen wurden die UV/Vis, DTA, und TE-Messungen, durchgeführt, die im Zusammenhang mit der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ diskutiert werden. Zum Schluss werden die Ergebnisse zusammengefasst.

5.1 Vorgeschichte

$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde zum ersten Mal in unserem Arbeitskreis als blockförmige schwarze und zum Teil glänzende Kristalle (sehr geringer Anteil) zur Darstellung von $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{Te}_8$ entdeckt [78]. Dabei wurden die entsprechenden Elemente in stöchiometrischer Zusammensetzung eingewogen und in einer Quarz-Ampulle zunächst 2 Tage bei 950°C und anschließend 20 Tage bei 600°C temperiert [93, 94]. Es wird vermutet dass es zu einer aluminothermischen Reaktion der Form



zwischen dem Aluminium und der Quarz-Ampulle kommt. Dadurch wird fein verteiltes Silizium freigesetzt, was mit Bi und Te zur $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ reagieren kann.

5.2 Synthese

Hier wird die Synthese der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ detailliert beschrieben. Dabei wird auf Synthese (a) aus Elementen, (b) aus Elementen und binärer Verbindung (Si_2Te_3), und (c) mit Hilfe des Cl_2 -Gases näher eingegangen.

5.2.1 Synthese aus Elementen

Bei dieser Synthese handelt es sich um Proben, welche durch 30-tägige Umsetzung eines Gemenge von Si:Bi:Te im Verhältnis 2:2:6 bei 950-1000°C temperiert wurden. Die Synthese nur aus den Elementen hat sich als ungeeignet erwiesen. Erstens, es werden höhere Temperaturen ($\geq 1000^\circ\text{C}$) benötigt damit Silizium vollständig an der Reaktion teilnimmt. Zweitens, Silizium reagiert nur mit Te (in Form von Si_2Te_3). Dabei entstehen die zwei Phasen Si_2Te_3 und Bi_2Te_3 (siehe Abb. 5.1). Bei niedrigeren Temperaturen bildet sich hauptsächlich Bismut telluride (Bi_2Te_3) und das elementare Silizium bleibt unabreagiert zurück.

5.2.2 Synthese aus Elementen und Si_2Te_3

Nachdem die Synthese aus Elementen an Reaktionsträgheit des elementaren Silizium gescheitert war, wurde es versucht diese in einer bereits binären Verbindung an die Reaktion zu beteiligen. Die entsprechenden Elemente Bismut und Tellur, sowie binäre Verbindung Si_2Te_3 , wurden im stöchiometrischen Verhältnis 2:3:1 umgesetzt und schließlich bei 600°C für 30 Tage temperiert. Anhand des entstandenen Pulvers kann man neben dem gewünschten Produkt $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, auch Bi_2Te_3 sowie nicht vollständig abreagierte Si_2Te_3 als Nebenphasen erkennen (siehe Abb. A.1). Die Bi_2Te_3 -Nebenphase zeigt sehr schwache Schultern bei Hauptreflexen, die bei $2\theta = 23.50, 45.25, 69.85, 74.26, \text{ und } 79.08$ auftauchen, in Abb. A.1 aber nicht gezeigt sind.

Bei höheren Temperaturen (800-900°C) werden die Ergebnisse auch nicht besser. Das zweiphasige Produkt besteht nur noch aus grau glänzende Bismut tellurid und Silizium tellurid, bzw. Silizium tellurid bleibt in der Schmelze als rot weine Kristalle zurück. Die beide Phasen können anhand

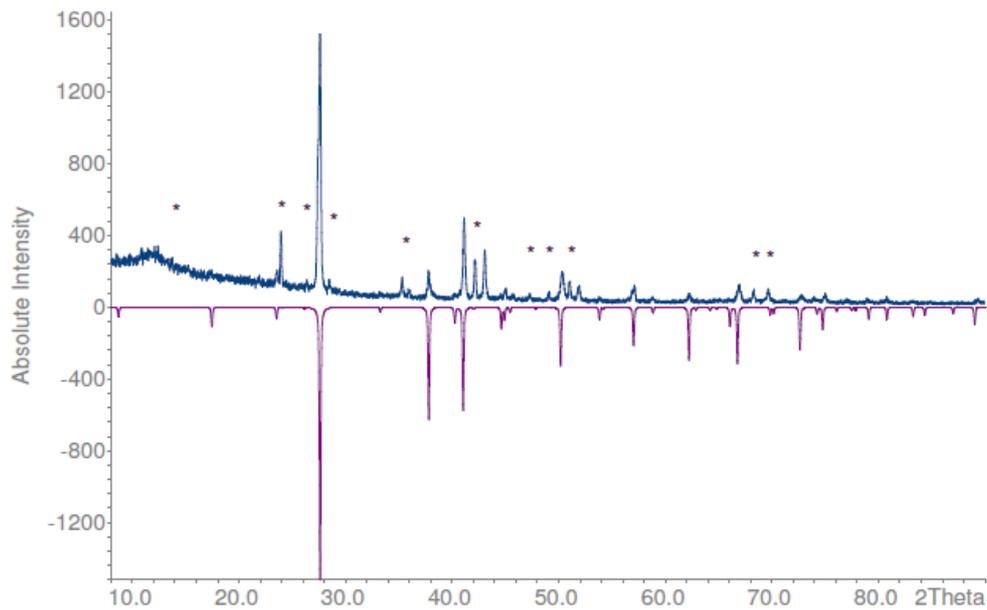


Abbildung 5.1: Gemessener Pulver aus zusammengesetzten Elementen Si:Bi:Te im Verhältnis 2:2:6 im Vergleich zu theoretischem Pulver von Bi_2Te_3 . Die mit * gekennzeichnete Peaks sind Si_2Te_3 zuzuordnen.

zwei separat aufgenommene Pulvern charakterisiert werden (Abb. 5.2. Diese Ergebnisse dienen als Motivation der Synthese, nämlich das Silizium in binärer Form (Si_2Te_3) zu aktivieren und Synthese-temperatur auf 600° zu beschränken. Damit wird erreicht dass die immer entstandene Bi_2Te_3 -Phase minimiert wird.

5.2.3 Synthese mit Hilfe des Chlor-Gases

Es hat sich bisher herausgestellt dass die Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zwar sich aus Si_2Te_3 und Bi bzw. Te im stöchiometrischen Verhältnis 1:2:3 entstehen lässt, das Produkt jedoch, ist mit Si_2Te_3 bzw. Bi_2Te_3 verunreinigt. Da diese Verbindung eine Schichtstruktur aufweist wird vermutet, dass sie auch thermoelektrische Eigenschaften besitzt. Um die Probe an ihrer thermoelektrische Eigenschaften untersuchen zu können, muss sie jedoch möglichst Einphasig sein.

Die weiteren Schritte wurden darauf fokussiert, die entstandene Ne-

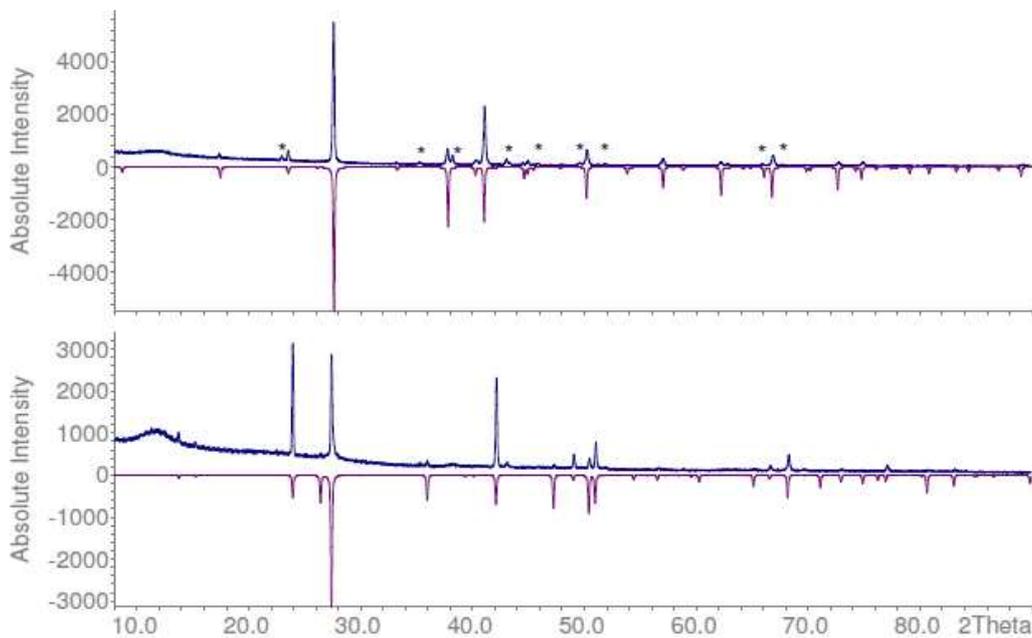


Abbildung 5.2: Pulverdiffraktogramm aus Bi:Te:Si₂Te₃. Oben: Pulver von Bi₂Te₃-Phase (* = Bi₂Te₃ Nebenphase) vs. theoretisches Pulver von Bi₂Te₃. Unten: Pulver von Si₂Te₃ Nebenphase (oben) vs. theoretisches Pulver von Si₂Te₃ (unten), aus einer separaten Pulveraufnahme der selben Ampulle).

benphase zu reduzieren oder gar eliminieren. Dies geschieht zum Teil mit Erfolg wenn Cl_2 -Gas zur Aktivierung des Siliziums eingesetzt wird: die Fremdreflexe von Si_2Te_3 verschwinden und die der Bi_2Te_3 -Verbindung stark reduziert.

Synthese mit Cl_2 -Druck 25 kPa:

Es wurde beobachtet, dass der Druck von 25 kPa, was die Reinheit des Produktes angeht, die besten Ergebnisse liefert. Das Pulverdiffraktogramm für die Synthese mit einem Cl_2 -Druck von 25 KPa (Abb. 5.3)) zeigt jedoch drei mit * gekennzeichnete Reflexe bei $2\theta = 37.82, 41.14$ und 50.27 , mit Intensitäten unter 5%. Diese sind der Nebenphase Bi_2Te_3 zuzuordnen.

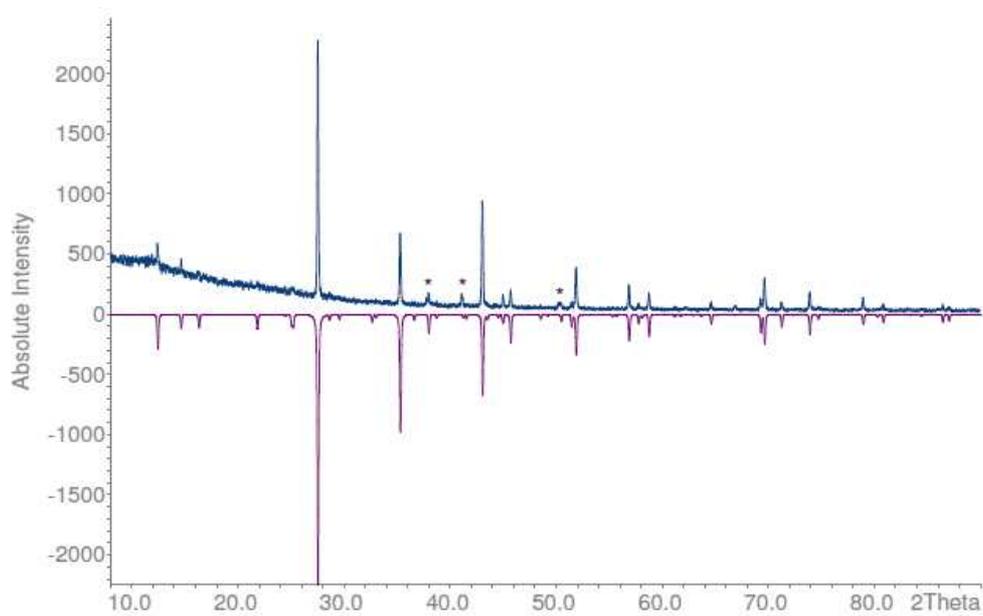


Abbildung 5.3: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) aus Elementen Bi:Te sowie binären Verbindung Si_2Te_3 bei 600°C mit Hilfe von Cl_2 -Gas (**Druck 25 kPa**) im Vergleich zum theoretischen Pulver von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (unten). * : Nebenphase Bi_2Te_3 .

5.3 Einkristallstrukturanalyse

Bei der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde bereits festgestellt [78], dass diese Verbindung sich nicht durch einfache Strukturlösung mit direkten Methoden lösen bzw. verfeinern lässt. Aufgrund einer Revers-Obvers-Verzwilligung sind die Gütefaktoren sehr schlecht und liegen bei $R1 > 30\%$, $wR2 > 60\%$. Außerdem ist Restelektronendichte auf bereits besetzten Positionen vorhanden. Die Auslöschungsbedingungen (Anhand Tab. 5.1) bestätigt die Revers-Obvers-Verzwilligung.

Bei einer genauen Betrachtung der Analyse von Auslöschungsbedingungen stellt man fest, dass die $I/\sigma(I)$ -Werte für Obverse sowie die Reverse Aufstellung relativ stark von dem $I/\sigma(I)$ -wert über alle Reflexe divergieren. Für Vorhanden sein der jeweiligen reinen Aufstellung, sollte für andere der $I/\sigma(I)$ -Wert mit dem Mittelwert über alle Reflexe identisch sein (bzw. für jeweilige andere Aufstellung sollte der $I/\sigma(I)$ bei null liegen.)

Tabelle 5.1: Auslöschungsbedingungen für die Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Auslöschung	P	A	B	C	I	F	O	R	Alle
Anzahl Reflexe	0	3274	3274	3290	3279	4919	4423	4420	6573
Mittelwert $I/\sigma(I)$	0	17.7	18	18.1	18.1	17.9	7	5.6	18.3

Wie in Kapitel 3 bereits beschrieben, gehört diese Form von Verzwilligung zur partiell meroedrischen Verzwilligung. Diese entstehen für zwei verschiedene Revers und Obverse Aufstellungen, die sich in den Reflexbedingungen unterscheiden. Bei der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist eine Verzwilligung zu beobachten, die durch Drehung um Diagonale a-b erzeugt wird. Daher wurde bereits eine Strukturverfeinerung mit JANA [80] durchgeführt um alle Reflexe zu indizieren [78]. Die erneut verfeinerten Gütefaktoren $R1$ und $wR2$ für alle Reflexe verbessern sich eindeutig (siehe Tab. 5.4 für die kristallografischen Daten).

In der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ besitzt jedes Atom nur eine einzige kristallografische Lage. Die Ortskoordinaten sowie anisotrope Auslenkungsparametern von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Die Ortskoordinaten x, y, z (in Å) von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z
Bi	6c	0	0	1/3
Te	18f	0.00133(6)	1/3	0.09365(2)
Si	6c	0	0	0.0542(2)

Tabelle 5.3: Die anisotropen Auslenkungsparameter (U_{ij}) von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi	0.0298(2)	U_{11}	0.0409(4)	0.0149	0	0
Te	0.0314(3)	0.0269(3)	0.0294(4)	0.0157(2)	0	0
Si	0.0238(8)	U_{11}	0.029(2)	0.0119	0	0

Die Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ kristallisiert isotyp zu $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ in der Raumgruppe R-3. Sie bildet eine Schichtstruktur analog zum $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und lässt sich vom CdCl_2 -Typ ableiten. Die Telluratome bilden eine dichteste Packung. Die Siliziumhanteln und Bismuatome sitzen in geordneter Weise in Oktaederlücken jeder zweiten Schicht (siehe Abb. 5.4). Zwischen den einzelnen Schichten treten van der Waals Wechselwirkungen auf und der Abstand zwischen den Schichten ist 3.12Å .

Innerhalb einer Schicht bilden BiTe_6 und Si_2Te_6 -Oktaeder (selbst bestehend aus zwei spitzenverknüpften SiTe_3 -Tetraedern), die miteinander kantenverknüpft sind. In Abb. 5.4(b) wird das hexagonale Muster von BiTe_6 bzw. Si_2Te_6 Oktaedern gezeigt. Die Bi-Te Abstände in einem MTe_6 -Oktaeder sind nicht alle gleich lang. Es sind 3 Bi-Te, je $3.147(1)\text{Å}$ und 3 Bi-Te Bindungen der Länge $3.163(1)\text{Å}$ zu beobachten. Daher sind die BiTe_6 -Oktaeder leicht asymmetrisch verzerrt. Die Si-Si Einheiten weisen die erwartete Bindungslänge von $2.306(5)\text{Å}$ auf und die Si-Te Bindungslängen sind alle gleich $2.518(1)\text{Å}$ lang.

5.4 UV-Vis Spektrum

Die optische Bandlücke von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde anhand des Pulvers im UV-Vis Messungen zu 0.85 eV bestimmt (Abb. 5.5). Dabei wurde das Kubelka-Munk Verfahren verwendet [96].

5.5 DTA Messung

Es wurde eine DTA-Messung im Temperaturbereich von 25° bis 1000°C mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ an der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ durchgeführt. In Abb. 5.6 ist bei der ersten Aufheizkurve nur ein starkes Signal (635°C) zu sehen, was dem Schmelzpunkt des Produktes unter peritektischer Zersetzung zuzuordnen ist.

Bei der zweiten Aufheizkurve ist dieses Signal viel schwächer zu sehen. Hier findet man ebenfalls den Schmelzpunkt von Bi_2Te_3 (Nebenphase) bei

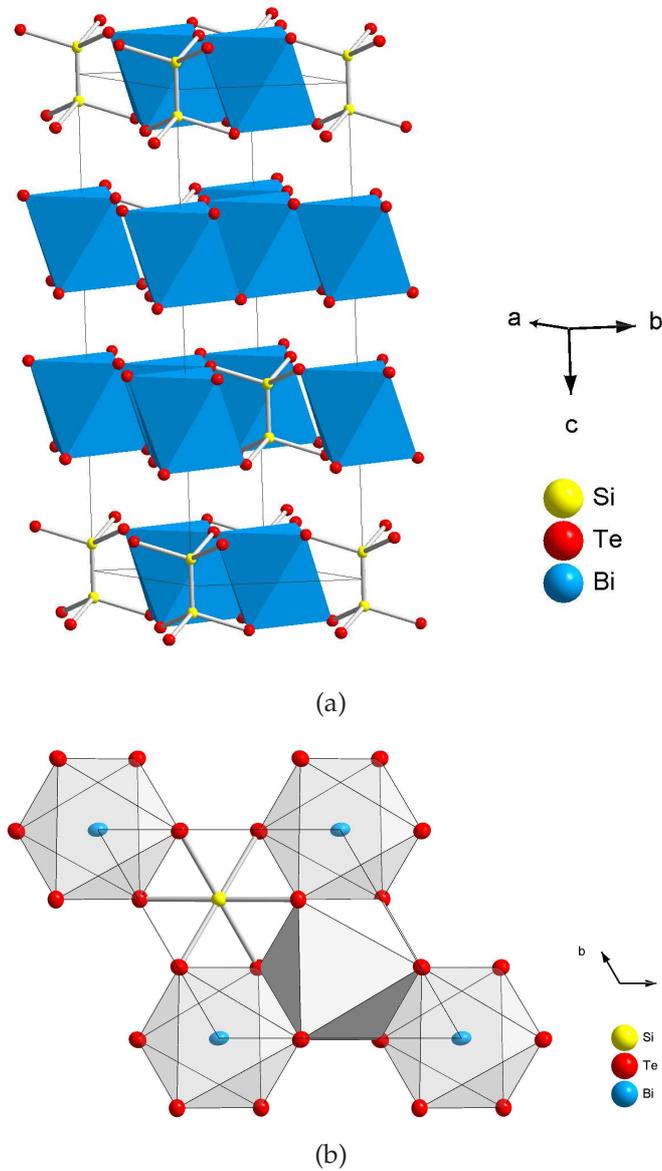


Abbildung 5.4: (a) Darstellung der Elementarzelle von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Dichteste Packung aus Telluratomen, deren Oktaederlücken geordnet mit Bi-Atomen und Si-hanteln besetzt werden. (b) Hexagonales Muster aus BiTe_6 und Si_2Te_6 -Oktaedern, betrachtet in der Blickrichtung c.

575°C. Dieser stimmt mit dem Literaturwert gut überein. In der zweiten Aufheizkurve erkennt man ein schwaches Signal bei 405°C, das einem Eutektikum [97] einer Si_2Te_3 -Te Schmelze zuzuordnen ist.

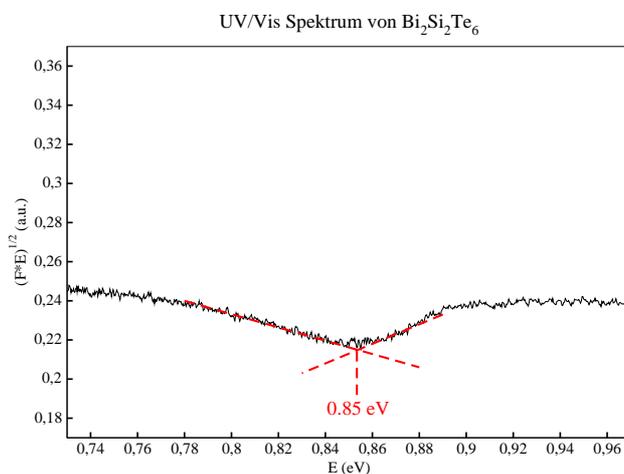


Abbildung 5.5: UV/Vis Spektrum der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ bestimmt nach Kubelka-Munk Verfahren.

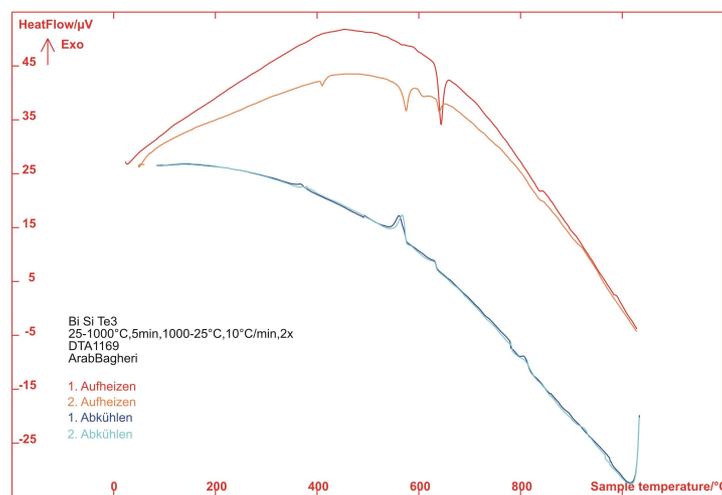


Abbildung 5.6: DTA Messung der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Tabelle 5.4: Kristallstrukturdaten von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aus Ref. [78].

Summenformel	$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$
Molare Masse (g/mol)	1239.73
Kristallfarbe	Schwarz
Kristallform	Plättchen
Kristallsystem	Trigonal
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	3
Gitterparameter (\AA)	a c
	7.269(2) 21.293(3)
Volumen (\AA^3) V	974.7(1)
Messtemperatur (K) T	293(2)
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung (\AA) (Mo-K- α) λ	0.71073
Messbereich in $^\circ$ θ	2.87-25.55 $-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-25 \leq l \leq 25$
Absorptionskoeffizient μ (mm^{-1})	42.305
Transmission T_{min}/T_{max}	0.0630, 0.1186
Absorptionskorrektur	numerisch X-RED [807] X_SHAPE[92]
Anzahl Reflexe aller Zwillingsindividuen	6573
Anzahl Reflexe Hauptindividuum	2150
unabhängige Reflexe Hauptindividuum	402
Gütwerte der Messung R_{int} (alle)	0.0125
R_{int} (Hauptindividuum), $R\sigma$ (Hauptindividuum)	0.0372, 0.0219
Vollständigkeit der Messung (θ)	99%
Strukturlösung, Verfeinerung	SIR-92 [95], SHELXL-97 [79]
Anzahl Parameter/Einschränkungen	17/0
Restelektronendichte in $e \text{\AA}^{-3}$	+0.56/-0.94
Gütefaktoren $R1$, $wR2$ ($> 3 \sigma(I)$)	0.0212, 0.0597
Gütefaktoren $R1$, $wR2$ (alle Reflexe)	0.0215, 0.0600
Goof	1.06
Zwillingsmatrix	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$
Zwillingsanteile (%)	58.7(3): 41.3(3)

5.6 Thermoelektrische Eigenschaften

Die thermoelektrische Daten gemessen¹ für die $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindung werden hier präsentiert und mit der sehr gut untersuchten Bi_2Te_3 verglichen.

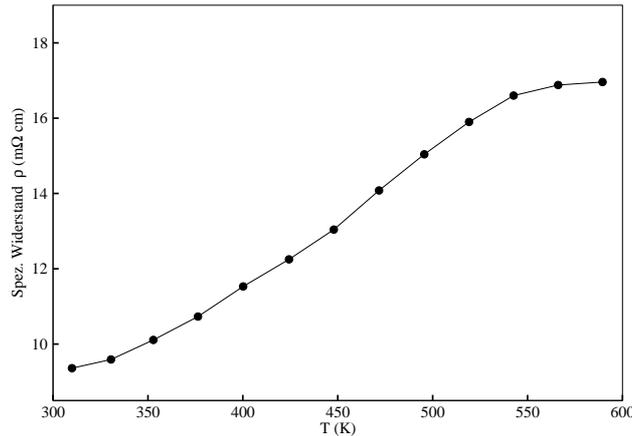


Abbildung 5.7: Spezifischer Widerstand, ρ ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$) der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Wie in Abb. 5.7 zu sehen ist, steigt der spezifische Widerstand der $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindung von 9.4 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 320K auf 17 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 590K. Der steigende elektrische Widerstand mit der Temperatur deutet auf ein *metallisches* Verhalten der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Die gängige Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die Amplituden der thermischen Schwingungen des Gitters (Phononen) mit der Temperatur zunimmt. Damit erhöht sich

¹Die physikalischen Messungen wurden an der Max Planck Institut für chemische Physik feste Stoffe in Dresden durchgeführt. Hochtemperatur-Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit und Seebeck-Koeffizienten mit dem ZEM3-Instrument durchgeführt. Die gemittelte Dichte von 5.23 g/cm^3 wurde experimentell bestimmt (Archimedisches Verfahren). Mittlerer C_p -Wert = 0.2 J/gK .

Spark Plasma Sintering (SPS) Experiment: Die Pulver wurden jeweils in Graphitfarbstoffe mit 8mm Durchmesser eingeführt. Die Pulver wurden von allen Seiten mit Tantalfolien bedeckt um den Kontakt mit dem Graphitfarbstoff zu vermeiden. Die Verdichtung wurde mit folgendem Protokoll erreicht: Aufheizen auf 420°C mit einer Heizrate von 25°C/min unter einem uniaxialen Druck von 100 Pa im Vakuum. Nach 30 Minuten bei dieser Temperatur wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die experimentell bestimmte Dichte ist 6.07 g/cm^3 und somit entspricht 96% der theoretischen Dichte).

die Wahrscheinlichkeit der Elektron-Phonon Streuung was zu höherem elektrischen Widerstand führt. Nichtsdestotrotz kann man $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ anhand der Größenordnung des spezifischen Widerstandes von $\sim 10^{-3} \text{m}\Omega \text{cm}$ als Halbleiter bezeichnen (siehe Tab. 2.1).

An dieser Stelle sollte man erwähnen, dass Bi_2Te_3 bei Raumtemperatur einen Widerstand von ca $1 \text{m}\Omega \text{cm}$ besitzt [3]. Somit hat sich gezeigt, dass die neue Verbindung zwar höheren spezifischen Widerstand, aber diese wird zum Teil durch niedrigere thermische Leitfähigkeit kompensiert [3]. Zum Vergleich, für die Verbindungen $\text{Tl}_6\text{Si}_2\text{Si}_6$ und $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ haben As-soud und Kollegen spezifische Widerstände im Bereich von 330-370 und 150-190 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ gemessen. Da bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ deutlich geringere Widerstände gemessen wurden, hat diese Verbindung mehr Potential als thermoelektrisches Material als die Tl-basierten Verbindungen.

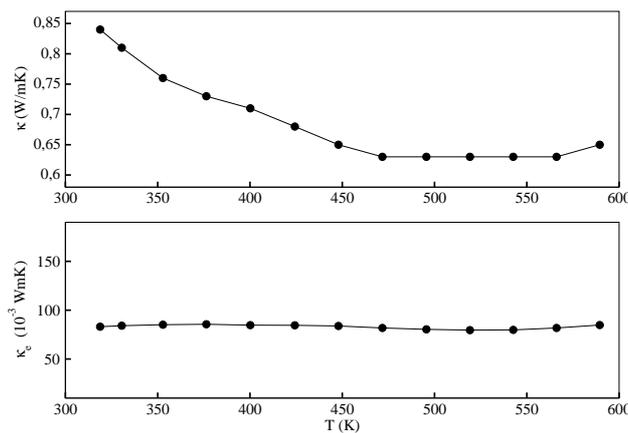


Abbildung 5.8: Die gesamte thermische Leitfähigkeit κ (W/mK) der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (oben) und deren elektronischer Anteil (unten).

Die thermische Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur ab (von 0,85 W/mK bei 320K auf 0,65 W/mK bei 590K, siehe Abb. 5.8). Die thermische Leitfähigkeit besteht aus zwei Teilen

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (5.1)$$

nämlich aus einem elektronischen κ_e und einem phononischen κ_p Anteil. Wie bereits erwähnt, sind die thermische Leitfähigkeit und κ_e laut

Wiedmann-Franz Gesetz (2.12) miteinander verknüpft. Mit Hilfe dieser Relation wurde aus ρ auch κ_e abgeschätzt und in Abb. 5.8 aufgetragen. Der elektronische Anteil κ_e ist unterhalb 0.1 W/mK und somit kein dominanter Teil von κ .

Bei Bi_2Te_3 wurde eine thermische Leitfähigkeit von ca 1.5 W/mK (bei 320 K) gemessen [3]. Bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dagegen erreicht man einen maximalen Wert von 0.85 W/mK . Die niedrigere thermische Leitfähigkeit von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ sollte im Prinzip zu höheren ZT-Wert führen, was für diese Verbindung spricht. Leider liegen die Seebeck-Werte, die quadratisch in ZT eingehen, nicht hoch genug (siehe weiter unten).

In Abb. 5.9 ist die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten der $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindung aufgetragen. Anhand der gemessenen Daten stellt man fest, dass bei 500 K der maximale Seebeck-Koeffizient ($150 \mu\text{V/K}$) erreicht wird. Danach sinkt dieser unter den Anfangswert ($< 120 \mu\text{V/K}$). Interessant zu beobachten ist, dass obwohl der elektrische Widerstand von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ein metallisches Verhalten aufweist (Abb. 5.7), dessen Seebeck-Koeffizient, mit Werten zwischen $110\text{-}150 \mu\text{V/K}$, viel höher ist als der eines typischen Metalls ($\sim 5 \mu\text{V/K}$, siehe Tab. 2.1). Daher gehört diese Verbindung in die Kategorie von Halbleitern.

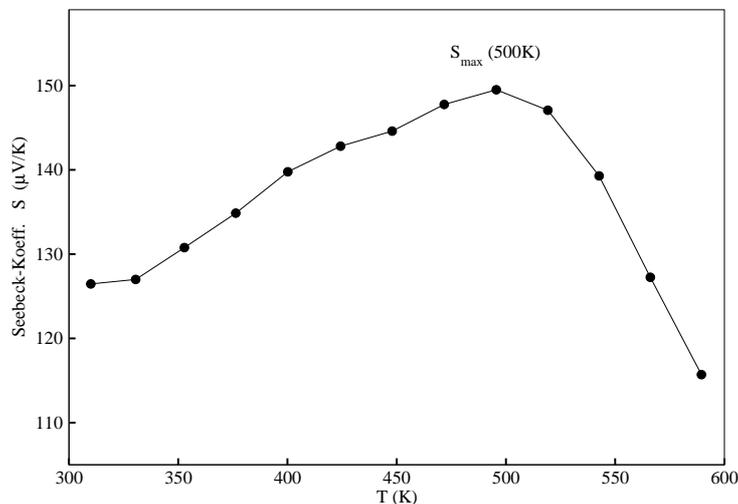


Abbildung 5.9: Seebeck-Koeffizient, S ($\mu\text{V/K}$), der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Die am meisten untersuchte thermoelektrische Verbindung, Bi_2Te_3 , besitzt einen Seebeck-Koeffizienten von ca $225 \mu\text{V/K}$, und dementsprechend

einen höheren ZT-Wert von ≈ 1 (bei 300K) [3]. Bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde allerdings im gesamten Temperaturbereich 300-600 niedrigere Seebeck-Koeffizienten gemessen. Assoud *et. al.* haben für die Verbindung $\text{Tl}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ Seebeck-Koeffizienten unterhalb $80\mu\text{V/K}$ gemessen (Temperaturbereich 300-460K [44]) gemessen. Ein direkter Vergleich mit unserer Verbindung zeigt, dass man durch die $\text{Tl}\rightarrow\text{Bi}$ Substitution den Seebeck-Koeffizienten fast Verdoppeln kann. Auch die Verbindung $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ wurde von Assoud und Kollegen [44] auf seine physikalischen Eigenschaften untersucht und höhere Werte als die von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ gemessen (S-Werte stets größer als $160\mu\text{V/K}$).

Die ZT-Werte gemessen im Bereich 300-600K zeigen eine zuerst steigende Tendenz, ab 500K jedoch sinkt der ZT-Wert (Abb. 5.10). Ein direkter Vergleich mit den Seebeck-Koeffizienten deutet daraufhin, dass dieser die Temperaturabhängigkeit des ZT-Wertes dominiert.

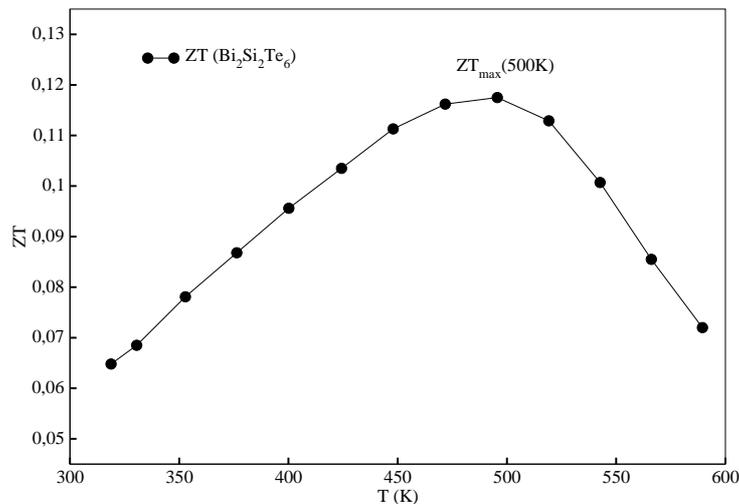


Abbildung 5.10: ZT-Werte der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

5.7 Bi \rightarrow Pb Substitution

Dieser Abschnitt befasst sich mit Bi \rightarrow Pb substituiertem $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Hier wurde Bismut durch Blei systematisch ersetzt um $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0.02-0.07$ zu synthetisieren. Die TE-Eigenschaften dieser substituierten Verbindungen wurden auch untersucht und mit denen der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ verglichen. Die DTA-Messungen dieser Verbindungen sind im Anhang unter Abschnitt A.2 zu finden.

5.7.1 Motivation

Die Bi \rightarrow Pb Substitution kann man folgendermaßen begründen. Durch Ersetzungen von Bi Atomen mit Blei wird dem System ein Elektron entzogen bzw. ein zusätzliches Loch erzeugt. Wir wissen bereits aus Abschnitt 5.6, dass die Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ein p-Typ Halbleiter ist (positive Seebeck-Koeffizienten, siehe Abb. 5.9). Wie dort beschrieben, kann man den Gütefaktor eines p-Typ Halbleiters erhöhen, indem man die Anzahl der Ladungsträger, hier also Löcher, erhöht. Je höher die Konzentration der Löcher, desto höher der Seebeck-Koeffizient und der damit verknüpfte thermoelektrische Leistungsfaktor.

5.7.2 Synthese

Die $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen wurden durch stöchiometrische Umsetzung der Elemente Bi:Pb:Si₂Te₃:Te in 2-x:x:1:3 ($x=0.02-0.07$) bei 600°C für zwei Monaten, mit Hilfe von Chlorgas (in-Situ) unter 25 kPa Druck synthetisiert. Das Produkt in der jeweiligen Ampulle sieht völlig kristallin aus. Die plättchenförmige Kristalle sind relativ groß (zum Teil 5×6 mm).

5.7.3 Röntgenographische Daten

Sowohl die Pulverdiffraktogramme als auch die daraus entstandene Auftragung der Zelldimensionen gegen den Pb-Anteil zeigen, dass die Zelle mit zunehmender Pb-Substitution wächst (siehe Abb. 5.11). Die Änderungen in der Zellkonstanten sind auf unterschiedliche Ionenradien von Pb^{+2} und Bi^{+3} zurückzuführen. Diese Ionen haben eine Koordinationszahl von 6, weisen jedoch Ionenradien von 119 pm Pb^{+2} und 103 pm Bi^{+3} auf [98, 99].

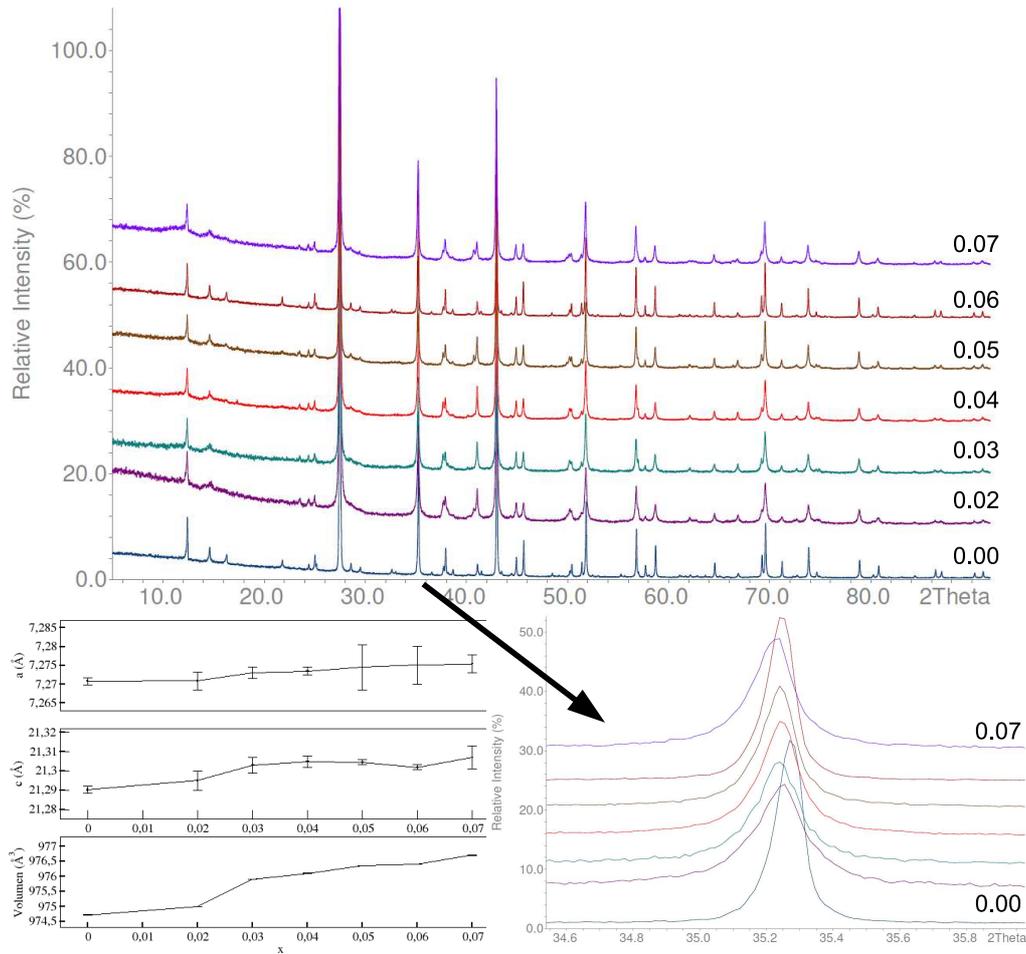


Abbildung 5.11: Oben: Pulver der substituierten $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$, mit $x = 0.02-0.07$ im Vergleich zur Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Unten rechts: vergrößerte Darstellung der Verschiebung des $hkl-116$ Peaks zu kleineren 2θ -Werten mit steigendem Pb-Gehalt. Unten links: der Verlauf der Zellkonstanten a und c (in Å) und Volumen (in Å³).

5.7.4 Thermoelektrische Eigenschaften

Die Pb-substituierten $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen wurden auch für ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. In Abb. 5.12 und 5.13 sind die physikalischen Eigenschaften für $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0.02-0.07$, gemessen im Temperaturbereich 300-600K, aufgetragen. Zum Vergleich sind die Werte für die nicht-dotierte Verbindung ($x=0$) auch dargestellt.

Spezifischer Widerstand (ρ):

Wie in Abb. 5.12(a) zu sehen ist, lässt bei Pb-dotierten ρ nach. Im Gegensatz zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ bleibt ρ im Temperaturbereich 300-600K fast konstant. Dieses Verhalten tritt sogar bei einer Substitution von 0.02 ein. Eine weitere Beobachtung ist, dass der spezifische Widerstand ρ mit höherem Anteil an Pb-Substitution abnimmt. Ab einer Substitution von 0.05 jedoch wurde keine deutliche Änderung von ρ beobachtet.

Seebeck-Koeffizient (S):

Die Seebeck-Koeffizienten für die dotierten Verbindungen im Temperaturbereich 300-500K sind in Abb. 5.13(a) aufgetragen. Wie bereits erwähnt, hat die nicht-dotierte Verbindung einen maximalen Seebeck-Koeffizient um 500K. Bis dahin liegen die Werte der Pb-substituierten Verbindungen tiefer als die nicht-dotierten Verbindung. Danach steigen die Werte jedoch nach und nach, so dass sie bei 580 höher liegen als für $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Leider sind die Pb-Gehalte über $x=0.07$ experimentell nicht zugänglich. Solche Proben sind mehrphasig.

Thermische Leitfähigkeit (κ):

Wie in Abb. 5.12(b) dargestellt, die Pb-Substitution erhöht die thermische Leitfähigkeit. Im Temperaturbereich 300-600K wurde für alle Proben ($x=0, \dots, 0.07$) zwar eine abnehmende $\kappa(T)$ Trend beobachtet, die Werte der nicht-dotierten Verbindung liegen jedoch stets tiefer (unterhalb 0.8 W/mK^{-1}). Analog zu der $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindung wurden auch die jeweiligen κ_e , mit Hilfe der Gleichung (2.12) berechnet und in Abb. 5.12(b) aufgetragen. Auch hier wird beobachtet, dass der elektronische Anteil der thermischen Leitfähigkeit, κ_e , den Gesamtwert nicht dominiert. Die Pb-Substitution jedoch führt zu einer Zunahme der elektronischen Beitrag. Je höher der Pb-Anteil, desto höher auch κ_e . Hinzu kommt, dass die κ_e mit wachsender Pb-Substitution an Temperaturabhängigkeit gewinnt, und bei $x=0.07$ nicht mehr wie bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ konstant bleibt.

Gütefaktor (ZT):

Die mit Hilfe von Gl.(2.10) ermittelten ZT-Werte von $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$, mit $x=0.02-0.07$ sind in Abb. 5.13(b) aufgetragen. Auffällig ist dass bei allen Substitutionen, bis auf $x=0.02$, die ZT-Werte temperaturabhängig steigen. Bei $x=0.02$, ist ein solcher Trend erst ab 400K zu beobachten. Der ZT-Wert der nicht-dotierten Verbindung sinkt nach 500K, was mit dem Verhalten von deren Seebeck-Koeffizienten (siehe Abb. 5.13(a), oder Abb. 5.9) stark korreliert.

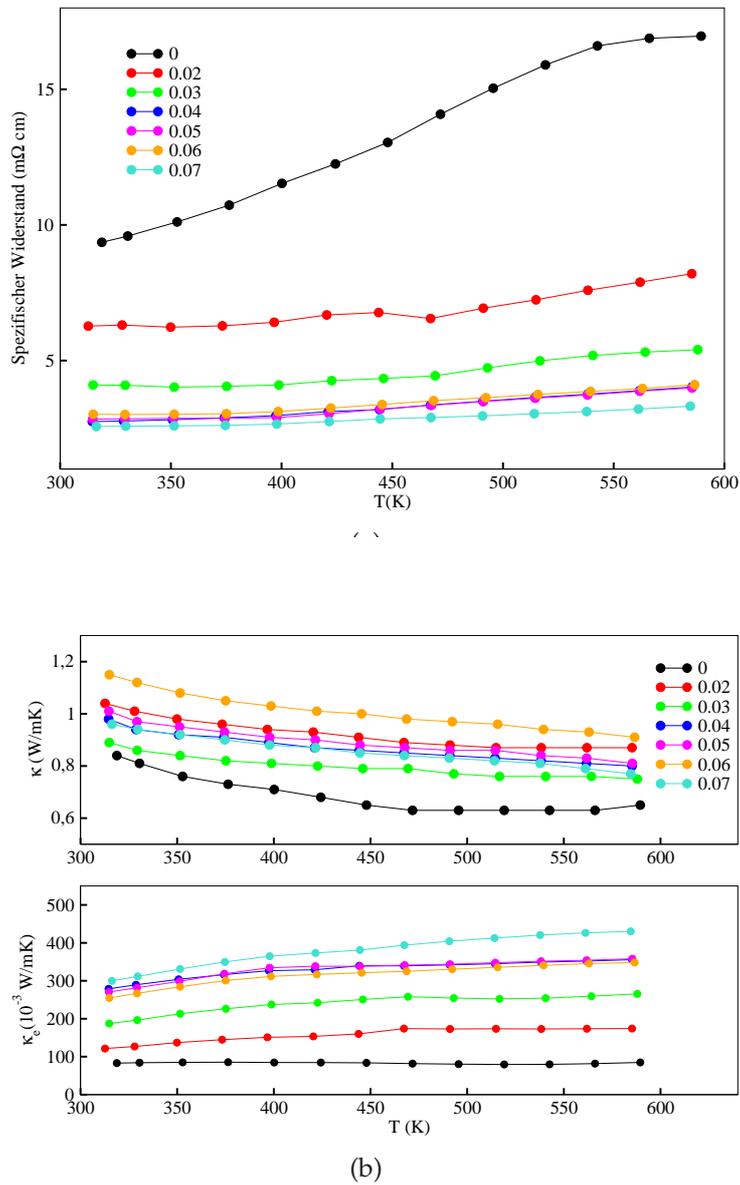


Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeit des (a) Spezifischen Widerstandes, und der (b) thermischen Leitfähigkeit der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0 \dots 0.07$.

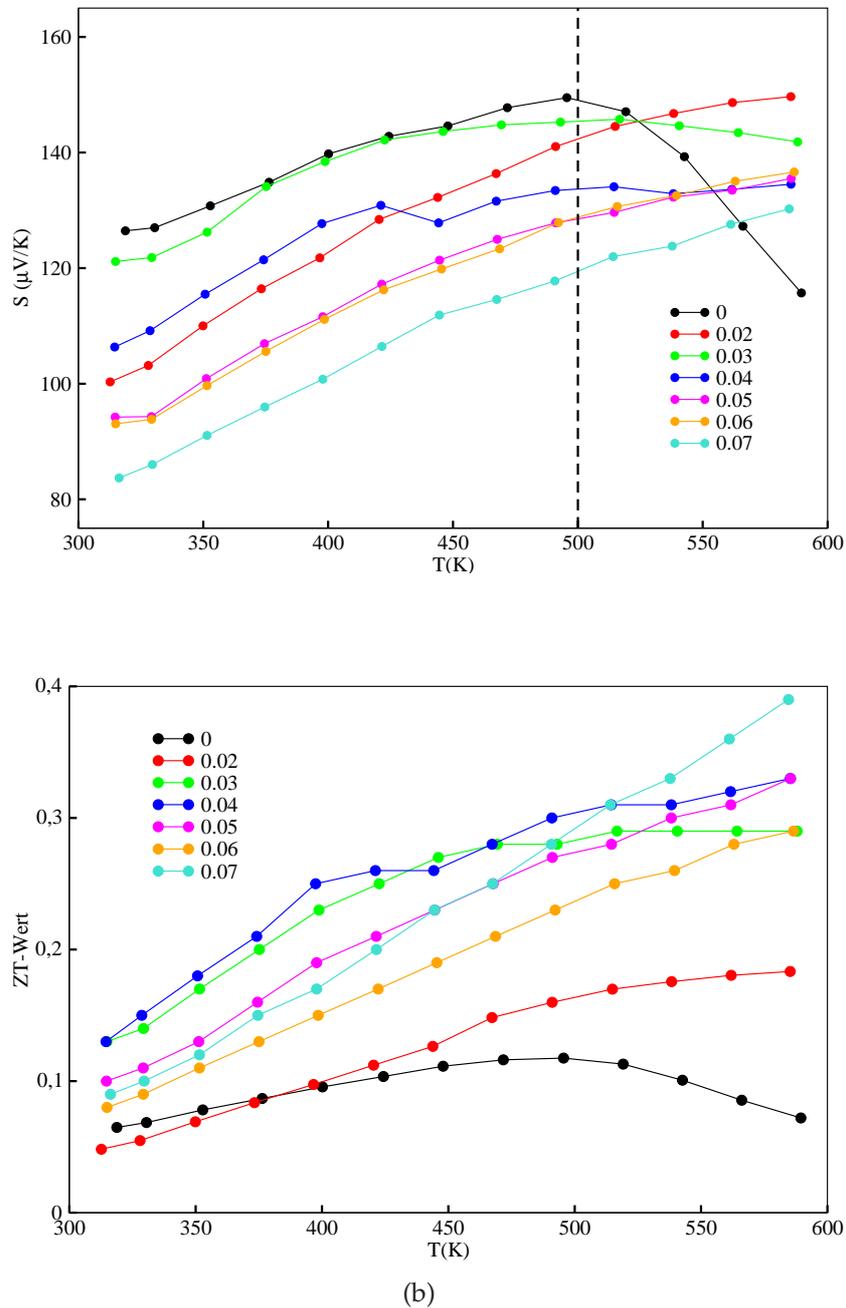


Abbildung 5.13: Temperaturabhängigkeit des (a) Seebeck-Koeffizienten, und (b) ZT-Wertes der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0 \dots 0.07$. Mit der gestrichelten Linie ist die Temperatur 500K markiert, wo der Seebeck-Koeffizient der Mutterverbindung abnimmt.

Bisher wurden die ZT-Werte und die damit verknüpften physikalischen Größen für alle Substitutionen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt und diskutiert. Um den Einfluss der Substitution auf thermoelektrische Eigenschaften systematischer zu untersuchen, wurden vier verschiedenen Temperaturen, 320, 400, 500, und 580K, ausgewählt. Die ρ , S , κ und ZT-Werte gemessen/berechnet bei den vier genannten Temperaturen wurden aus den Daten extrahiert. Um den Einfluss der Substitution besser zu quantifizieren, wurde die prozentuale Änderung dieser Größen berechnet und gegen die jeweilige Dotierung aufgetragen (siehe Abb. 5.14 und 5.15). Dabei wurden die Werte der nicht-dotierten Verbindung als Referenz verwendet.

Das Verhalten des spezifischen Widerstandes (Abb. 5.14(a)) zeigt eindeutig, dass die Einführung von Pb, die ρ -Werte bis zu 80% reduziert. Bereits bei einer 0.02 Pb-Substitution und Temperatur von 320K sinkt der spezifische Widerstand um 30%. Bei gleicher Substitution und höheren Temperaturen sind sogar höhere Änderungen von bis zu 60% zu beobachten. Generell sind bei Substitutionen > 0.04 keine große Änderungen festzustellen.

Im Gegensatz zu ρ ist das Verhalten der thermischen Leitfähigkeit weniger eindeutig. Insgesamt wird eine steigende Leitfähigkeit mit zunehmender Substitution beobachtet. Mit der Zunahme der thermischen Leitfähigkeit wird eine Abnahme des ZT-Wertes erwartet. Nichtsdestotrotz stellt man fest, dass die prozentuale Zunahme der thermischen Leitfähigkeit stets niedriger ist als die entsprechende prozentuale Abnahme des spezifischen Widerstandes. Mit anderen Worten, man profitiert davon, dass ρ schneller sinkt als κ zunehmen kann.

Die zuletzt diskutierte Beobachtung wird noch wichtiger, wenn man den Verlauf des Seebeck-Koeffizienten mit Pb-Substitution unter die Lupe nimmt. Wie in Abb. 5.15(a) zu sehen ist sinkt der Seebeck-Koeffizient mit Einführung und zunehmender Pb-Substitution für alle ausgewählten Temperaturen, bis auf 580K. Ausnahme ist die 0.03-Substitution, wo der Seebeck-Koeffizient bei 320, 400, und 500K sich kaum ändert. Der maximale prozentuale Abnahme liegt bei 30%. Interessant ist festzustellen, dass bei 580K die Einführung von Pb zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten führt.

Die prozentuale Änderung der ZT-Werte sind in Abb. 5.15(b) dargestellt. Insgesamt sieht man, dass die Pb-Substitution den ZT-Wert erhöht. Bei 320, 400 und 500K kann man eine Erhöhung von bis zu 150% beobachten. Bei 580K ist sogar eine Vervierfachung (bei einer 0.07 Pb-Substitution) zu sehen. Dies lässt sich direkt aus dem stark zunehmenden Trend des Seebeck-Koeffizienten bei 580K (Abb. 5.15(a)) ableiten.

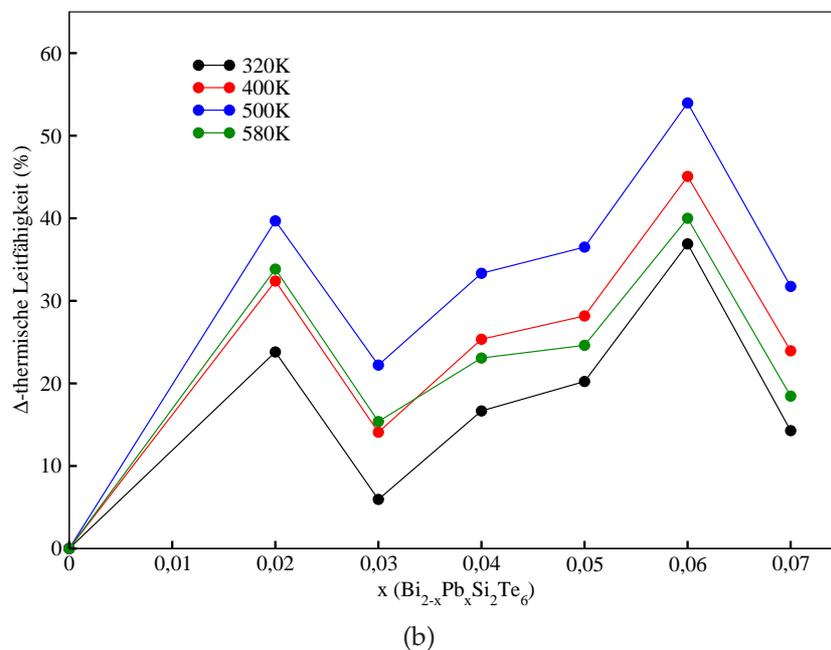
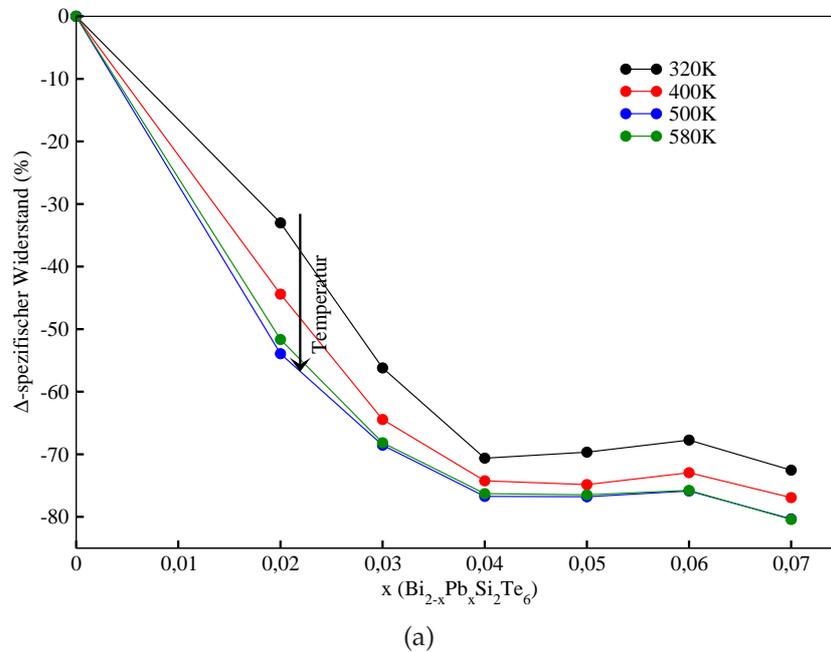
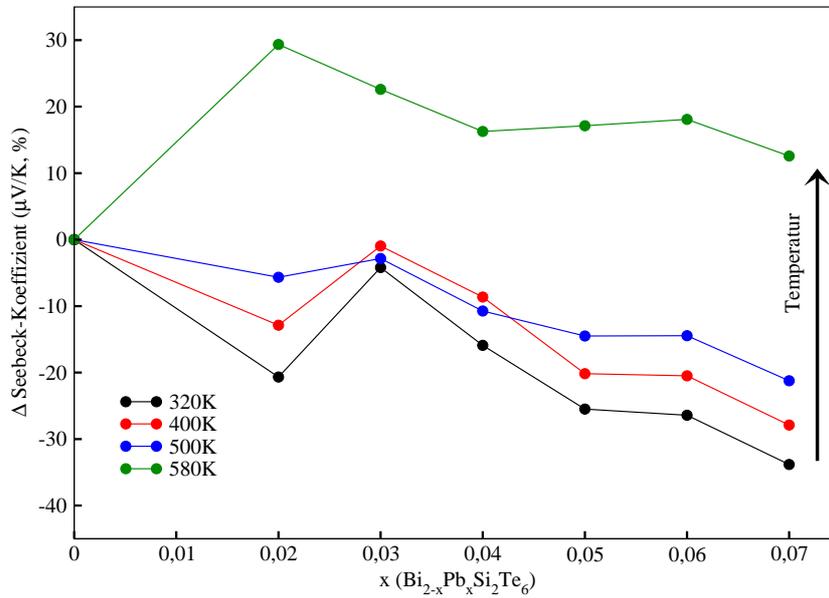
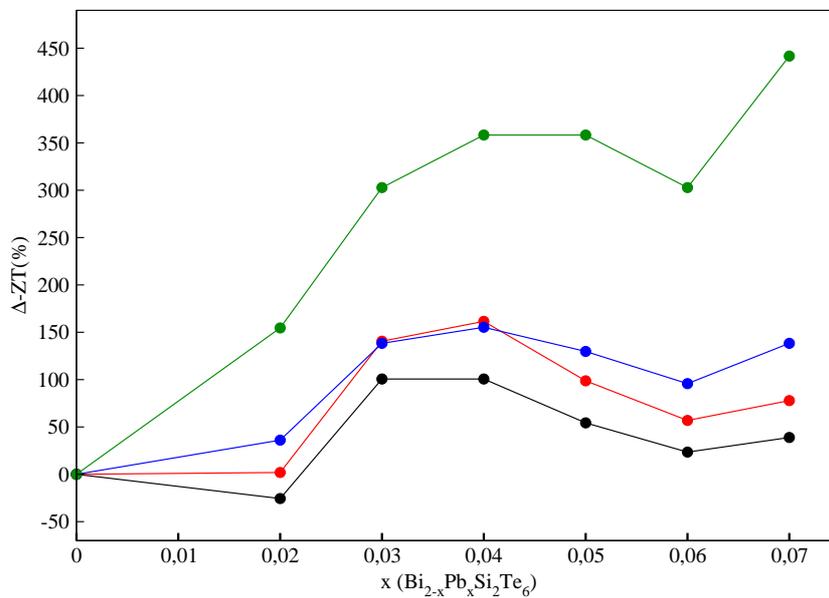


Abbildung 5.14: Dotierungsabhängigkeit der prozentualen Änderung des (a) spezifischen Widerstandes und der (b) thermischen Leitfähigkeit der Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$. Der jeweilige Wert für $x=0$ wurde als Referenz genommen. Die Temperaturen 320, 400, 500 und 580K wurden für diese Analyse ausgewählt.



(a)



(b)

Abbildung 5.15: Dotierungsabhängigkeit der prozentualen Änderung des (a) Seebeck-Koeffizienten und (b) ZT-Wertes der Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$. Der jeweilige Wert für $x=0$ wurde als Referenz genommen. Die Temperaturen 320, 400, 500 und 580K wurden für diese Analyse ausgewählt.

Sakai und Kollegen haben bereits die Verbindung $(\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{O}_{4+\omega})_{0.5}\text{CoO}_2$ mit bis zu 20% Bi→Pb Substitution auf thermoelektrische Eigenschaften untersucht [100]. Dabei haben sie eine simultane Zunahme des Seebeck-Koeffizienten und Abnahme des elektrischen Widerstandes beobachtet. Die thermische Leitfähigkeit hingegen hat sich durch die Pb-Substitution nicht verändert [100]. In $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dagegen sinkt bei einer Pb-Substitution der Seebeck-Koeffizient. Auch κ bleibt nicht konstant wie bei der Verbindung $(\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{O}_{4+\omega})_{0.5}\text{CoO}_2$ und nimmt mit dem Pb-Anteil zu. Dass die ZT-Werte bei $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ höher liegen als bei den nicht-substituierten Verbindungen, ist daher allein dem stark abnehmenden elektrischen Widerstand zu verdanken. Im Gegensatz zu $(\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{O}_{4+\omega})_{0.5}\text{CoO}_2$, wo ρ bei einer Dotierung von $x=0.2$ maximal halbiert wird, wurde bei $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ eine Reduzierung von bis zu 80% beobachtet (siehe z.B. Abb. 5.14(a)). Für $(\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{O}_{4+\omega})_{0.5}\text{CoO}_2$ wurde eine Verdreifachung des ZT-Wertes beobachtet. Für $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ dagegen, scheint ZT temperaturabhängig zu sein. Bei einer Temperatur von bis zu 500K lässt sich der ZT-Wert bis zu 150% verbessern. Bei $T=580\text{K}$ und $x=0.07$ wurde sogar eine Vervierfachung beobachtet (siehe Abb. 5.15(b)).

Bei der Suche nach dem Einfluss der Bi→Pb Substitution auf thermoelektrische Eigenschaften bin ich auf die Arbeit von Hsu und Kollegen gestoßen [101]. Hier wurde bei der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ eine Reihe von Blei Substitutionen ausgeführt und analysiert. Dabei geht man davon aus, dass das größere Pb^{2+} (1.33\AA) das kleinere Bi^{+3} (1.17\AA) ersetzt und die Gitterkonstanten ein Vegard'sches Verhalten aufweisen. Durch diese Substitution werden 'Löcher' im Valenzband der Verbindung generiert und somit die thermoelektrischen Eigenschaften mit Hilfe einer höheren Konzentrationen an Ladungsträgern (p-Typ Halbleiter) verbessert. Im Gegensatz zu $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde bei $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ein metallisches Verhalten des elektrischen Widerstandes, ρ , beobachtet [101]. Aber auch dort, analog zu $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ konnte ρ mit Hilfe von Pb auf wenige $\text{m}\Omega\text{cm}$ reduziert werden. Mit Hilfe von Pb-Substitution ist es Hsu und Kollegen gelungen den Seebeck-Koeffizienten zu erhöhen, was bei $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ leider nicht gelungen ist. An dieser Stelle sollte man erwähnen, dass die Messungen von $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ im Temperaturbereich 0-300K durchgeführt worden sind, wohingegen alle Messungen an $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ im Bereich 300-600K durchgeführt worden sind. Ein fairer Vergleich der beiden Verbindungen erfordert also weitere Messungen, die aus Zeitgründen nicht durchgeführt wurden.

5.8 Bi \rightarrow Sb Substitutionen

In diesem Abschnitt wird die Bi \rightarrow Sb Substitution diskutiert. Hier wurde Bismuth systematisch durch Antimon ersetzt und $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0.02, 0.03-0.07$ synthetisiert. An dieser Stelle muss man erwähnen, dass auch eine hundertprozentige Substitution ($x=2$) durchgeführt wurde. Die entsprechende Verbindung, $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, ist isotyp zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, wird in Kap. 6 ausführlich diskutiert. Hier wird hauptsächlich auf die Eigenschaften der Verbindungen mit $x=0.02$ und 0.07 eingegangen und mit denen der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ verglichen. Es wurde eine weitere Reihe mit $x = 0.1$ bis 1.9 synthetisiert. Die Ergebnisse werden aber separat in Kapitel 8 präsentiert und diskutiert.

5.8.1 Synthese

Die substituierten Proben $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ ($x=0.02-0.07$) Proben lassen sich durch Umsetzung des Gemenge von Si_2Te_3 :Bi:Sb:Te im Verhältnis $1:2-x:x:3$ und anschließendes Tempern bei 600°C über zwei Monate herstellen. Verwendung vom Chlorgas (in-situ Verfahren) mit einem Druck von 25 kPa war auch hier, analog zu den Pb-substituierten Verbindungen, notwendig. Die Sb-substituierten Verbindungen sehen schwarz und glänzend kristallin aus. Auch hier sind große ($3\times 3\text{ mm}$) plättchenförmige Kristalle für weitere Analysen vorhanden.

5.8.2 Röntgenographische Daten

Die Pulverdiffraktogramme der substituierten Verbindungen sind in Abb. 5.16 zu finden. Für die Peaks, die zur hkl 113 Ebene gehören, ist der entsprechende 2θ Bereich ebenfalls vergrößert dargestellt. Ausgehend von den Daten der Pulverdiffraktogramme wurden die Zelldimensionen und das Zellvolumen gegen den Sb-Gehalt aufgetragen. Wie in Abb. 5.16 zu sehen ist, nehmen die Zellkonstanten, sowohl in a - als auch in der c -Richtung ab. In Korrelation dazu nimmt auch das Volumen der Zelle ab.

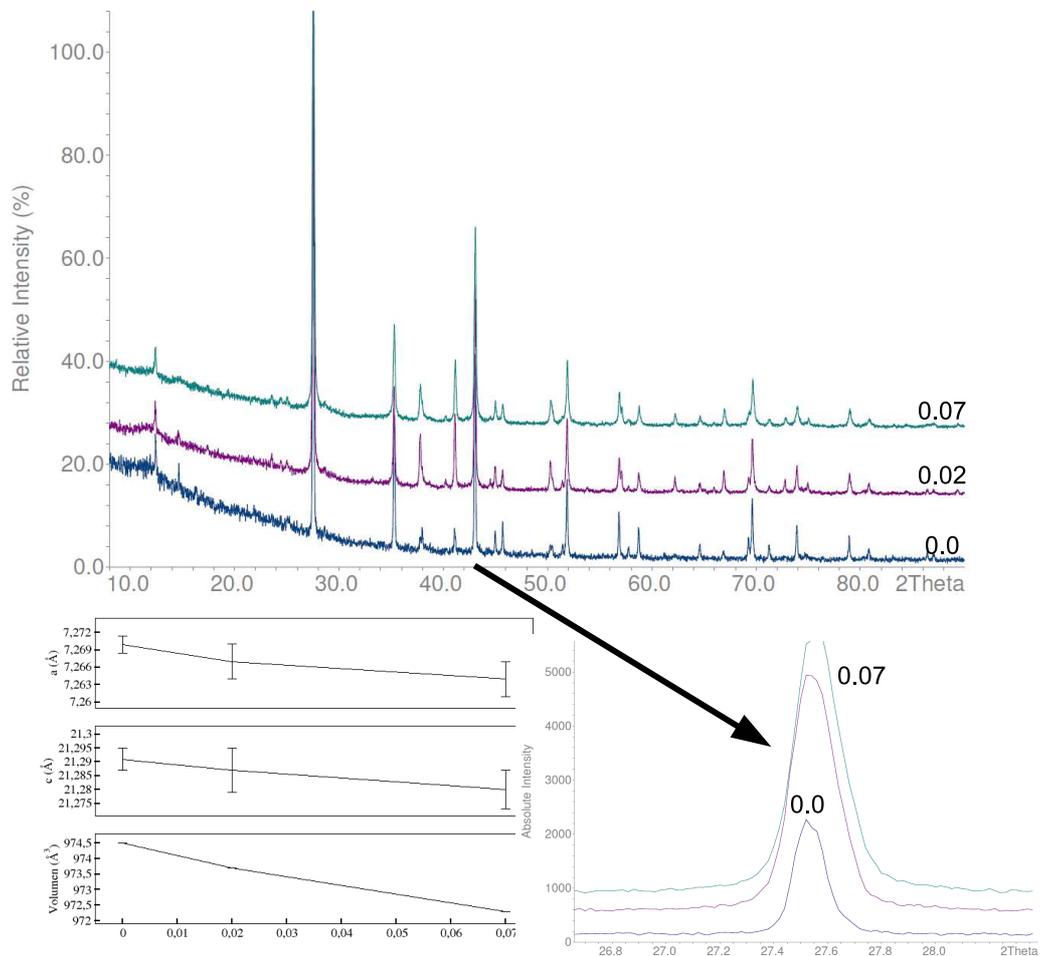


Abbildung 5.16: Oben: Pulver der Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.02$ und 0.07 verglichen mit der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Unten rechts: vergrößerte Darstellung der zu hkl 113 gehörenden Peaks, die mit steigender Sb-Gehalt zur höheren 2θ verschoben sind. Unten links: Verlauf der Zelldimensionen und Volumen dieser aufgetragen gegen Sb-Anteil und verglichen mit der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

5.8.3 Thermoelektrische Eigenschaften

Im Temperaturbereich 300-550K wird der spezifische elektrische Widerstand der Verbindung durch die 0.02 und 0.07 Sb-Substitution gegenüber der Mutterverbindung erhöht (Abb. 5.18). Erst ab 550K wird eine leichte Abnahme von ρ bei einer Sb-Substitution beobachtet. Insgesamt hat die Einführung von Sb-Atomen, zumindest bis $x = 0.07$, keinen ausreichend positiven Einfluss auf die elektronische Eigenschaften.

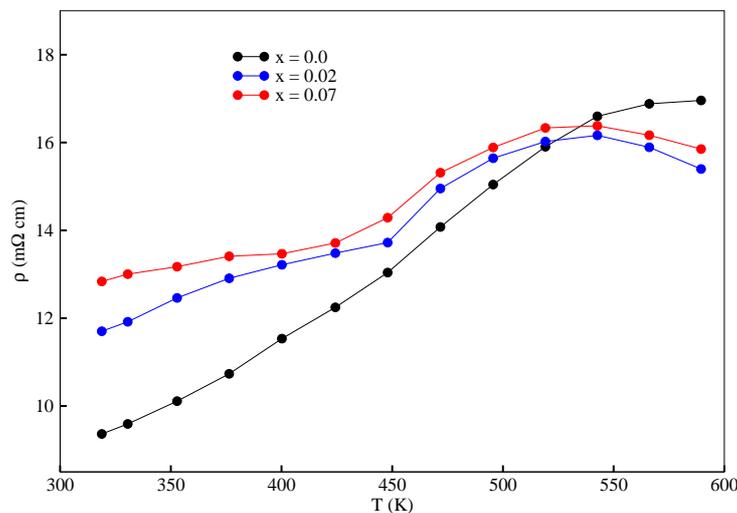


Abbildung 5.17: Spezifischer Widerstand der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0.02$ und 0.07 verglichen mit der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Die thermische Leitfähigkeit der Mutterverbindung wird durch die Sb-Dotierung nur leicht reduziert (Abb. 5.18). Anhand der kleinen Änderung kann man behaupten, dass die Reduzierung der mittleren freien Weglänge der Elektronen, mit $x = 0.02-0.07$ nicht gelungen ist. Höhere Substitutionen (siehe Kap. 7) zeigen deutlich besseres Verhalten. An dieser Stelle sollte man erwähnen, dass die phononische Komponente immer noch der Hauptanteil der thermischen Leitfähigkeit bleibt, wie in Abb. 5.18 zu sehen ist.

Der Seebeck Koeffizient der Verbindung wird durch die Sb-Substitution deutlich verschlechtert wie in Abb. 5.19. Die $x=0.02$ und 0.07 Dotierungen reduzieren den Seebeck-Koeffizienten auf die Hälfte der Mutterverbindung. Diese schlechte Auswirkung ist auf die schlechte elektronische

Eigenschaften der dotierten Verbindungen zurückzuführen, die auch zu Erhöhung der spezifischen Widerstandes geführt hat (siehe Abb. 5.17).

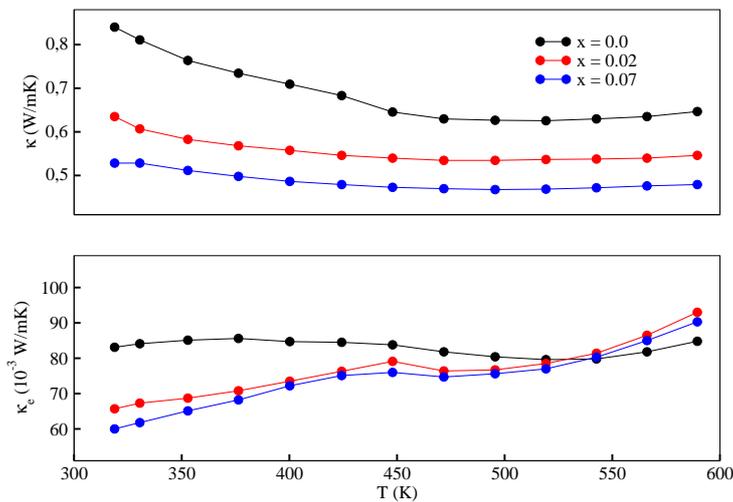


Abbildung 5.18: Thermische Leitfähigkeit (Gesamt oben, elektronischer Anteil unten) der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0.02$ und 0.07 verglichen mit der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Angesichts der verschlechterten physikalischen Eigenschaften durch die $x=0.02$ und 0.07 Dotierungen, ist es nicht verwunderlich, dass auch die ZT-Werte entsprechend viel niedriger sind als die der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (Abb. 5.20).

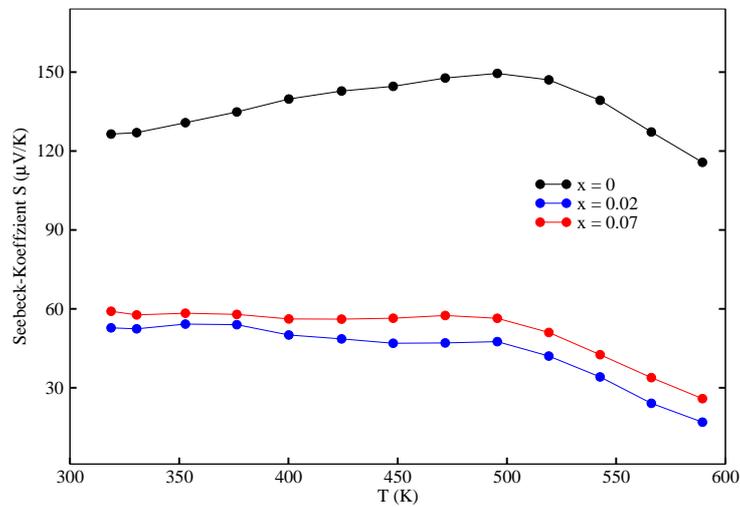


Abbildung 5.19: Seebeck Koeffizient der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0.02$ und 0.07 verglichen mit der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

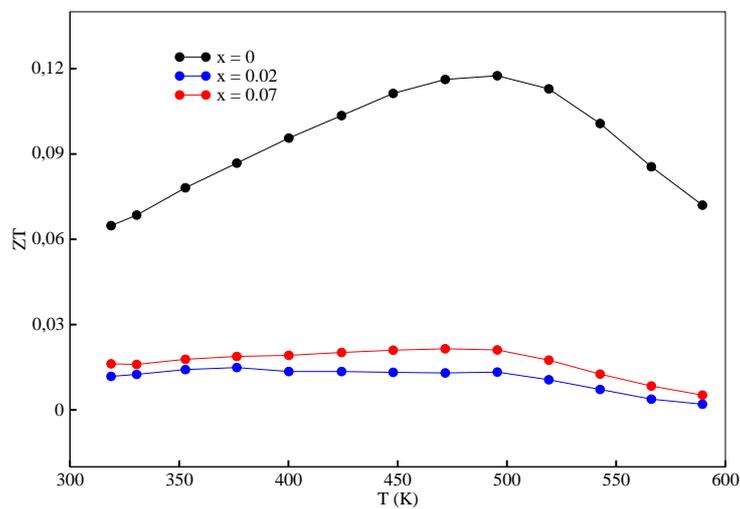


Abbildung 5.20: ZT-Werte der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0.02$ und 0.07 verglichen mit der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

5.9 Vergleich der Sb- und Pb-Substitutionen

Bisher wurden die thermoelektrischen Eigenschaften von Pb- und Sb-dotierten Verbindungen einzeln präsentiert und mit denen der Mutterverbindung, $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, verglichen. Hier werden die dotierten Verbindungen mit einander verglichen.

Ein direkter Vergleich der ZT-Werte für $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ (Abbildungen 5.13(b) und 5.20) zeigt, dass die Blei-Substitution die thermoelektrischen Eigenschaften verbessert, Sb-Substitution bis zu $x=0.07$ aber nicht. In beiden Fällen, liegt der Seebeck-Koeffizient der dotierten Verbindung immer niedriger als die der Mutterverbindung (siehe Abb. 5.13(a) und 5.19). Es ist jedoch interessant zu beobachten, dass während Seebeck-Koeffizienten der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit Temperatur steigt (für alle Substitutionsmengen), die S-Werte der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ bis 500K konstant bleiben und danach sogar abnehmen. Trotz dieses unterschiedlichen Verhalten, lässt sich die Verschlechterung der ZT-Wertes bei Sb-Substitution mit Hilfe des Seebeck-Koeffizienten nicht erklären.

Auch der Vergleich der thermischen Leitfähigkeit der beiden Verbindungen erklärt die niedrigere ZT-Werte der Sb-dotierten Verbindungen. Während bei Pb-Substitution, die thermische Leitfähigkeit mit zunehmender Pb-Menge zunimmt (Abb. 5.12(b)), sinkt diese bei einer Sb-Substitution (Abb. 5.18). Weitere Beobachtung ist, dass auch die elektronische Komponente der thermischen Leitfähigkeit (κ_e) der Pb- und Sb-substituierten Verbindungen unterschiedliches Verhalten aufweisen. Während κ_e bei $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ stetig höher liegt als die der Mutterverbindung, liegt diese bei $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ erst ab 550K, nur leicht, oberhalb der Werte für $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Trotz dieser Beobachtungen kann man die höheren ZT-Werte der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ nur anhand des unterschiedlichen Verhaltens des spezifischen Widerstandes erklären.

Wie bereits erwähnt, wird der spezifische Widerstand von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ durch $\text{Bi} \rightarrow \text{Pb}$ Substitution deutlich reduziert (Abb. 5.12(a)). Die Sb-Substitution hingegen führt zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstandes (Abb. 5.17, erst ab 550K liegen die Werte unterhalb der Mutterverbindung!). Somit lässt sich der großen Unterschied der ZT-Werte zwischen den Pb- und Sb-Substitution erklären. Hinzu kommt der unterschiedliche Einfluss der Pb^{+2} und Sb^{3+} die jeweils hetero- und monovalent an diesen Verbindungen teilnehmen.

5.10 Bi→In Substitution

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Bi→In substituierte $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen. Die Bismut Atome wurden systematisch durch Indium ersetzt und die Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0.03-0.07$ synthetisiert, die hier präsentiert werden. Es wurden weiterhin Substitutionen mit $x=0.1-1.8$ durchgeführt und analysiert. Diese letzte Gruppe wird aber in Kap. 8 separat diskutiert.

5.10.1 Motivation

Es gibt zahlreiche Studien, die sich mit den thermoelektrischen Eigenschaften der Verbindung PbTe beschäftigen, die mit Elementen aus der IIIA-Gruppe dotiert wurde [68, 70, 72–74, 102, 102, 103]. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Einführung von Elementen wie B, Ga, In und Tl, sowohl die Konzentration als auch den Typ der Ladungsträger kontrolliert werden kann. Jovovic und Kollegen haben gezeigt, dass In-Substitution den ZT-Wert von $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ -Legierungen erhöht [72]. Zhang *et. al.* haben auch höhere ZT-Werte für In-substituierte PbSe-Verbindungen erreichen können. In beiden Arbeiten wurde gezeigt, dass in Folge der In-Substitution der Seebeck-Koeffizient erhöht wird, vermutlich durch Modifikation der Bandstruktur. Für In-dotiertes $\text{Cu}_{2.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ wurde auch eine Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten beobachtet [104].

Aufgrund des kleineren Ionenradius des Indiums relativ zu Bismut (1.03 und 0.8 Å für Bi^{3+} und In^{3+} [98]), erwartet man bei einer erfolgreichen Bi→In Substitution, dass die ursprüngliche Zelle verkleinert wird.

5.10.2 Synthese

Die Synthese gelang durch Umsetzung der Elementen Bi, In, Te und Si_2Te_3 im Verhältnis 2-x:x:3:1 bei 600°C unter Verwendung von Chlorgas mit dem optimalen Druck vom 25 kPa (*in-situ* Verfahren). Temperiert wurde über 2 Monate. Das Produkt sieht der ursprünglichen unsubstituierten Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ähnlich aus, also schwarz, glänzend, und kristallin.

5.10.3 Röntgenographische Daten

Pulverdiffraktogramme lassen sich komplett indizieren (Abb. 5.21). Dabei nimmt a mit steigenden x ab und c zu. Das Zellvolumen nimmt ebenfalls leicht ab.

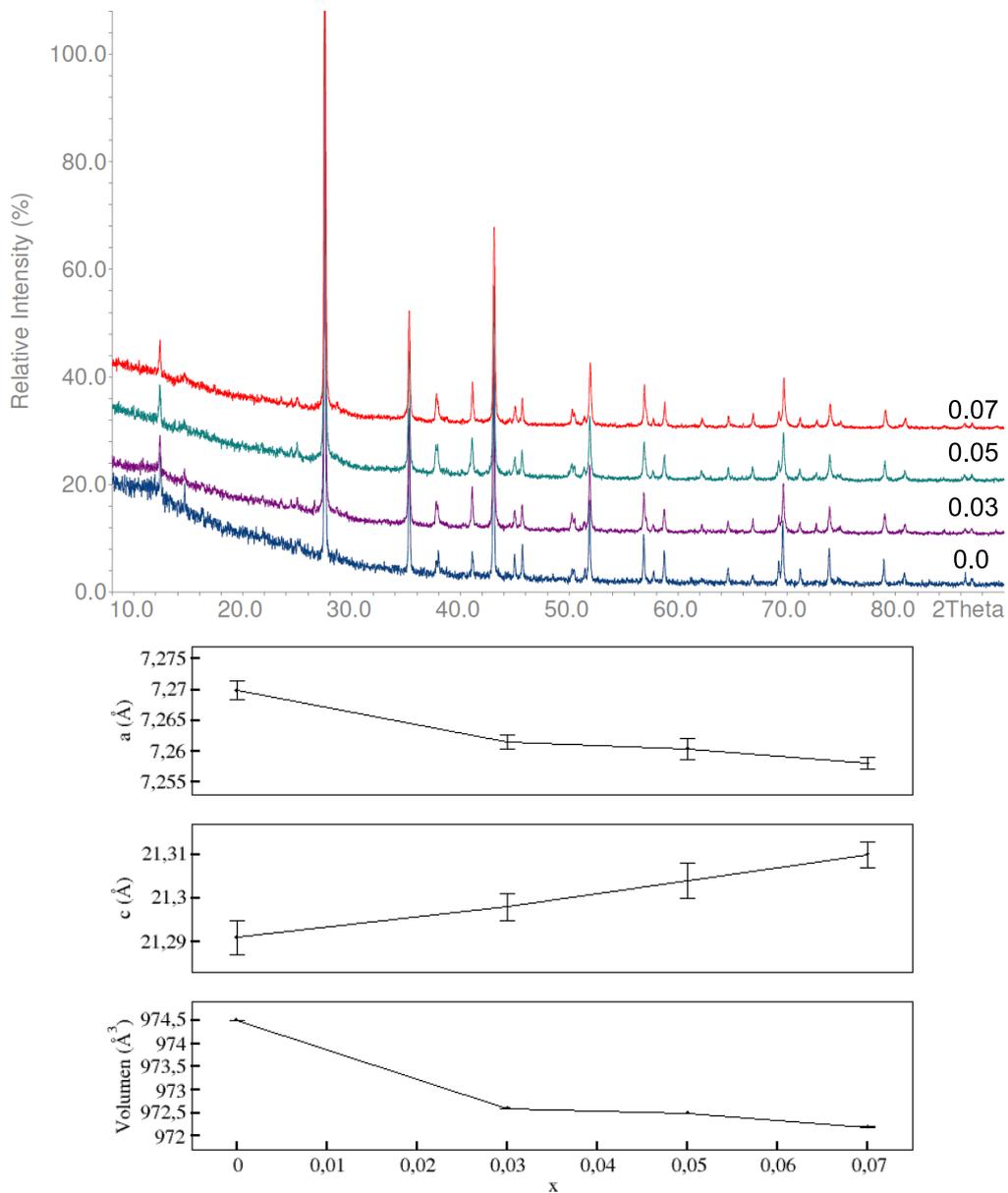


Abbildung 5.21: Oben: Gemessene Pulver der Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ verglichen mit der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Unten: Zellkonstanten a und c (in Å) und Zellvolumen aufgetragen gegen In-Anteil (x).

5.11 Te \rightarrow Se Substitution

5.11.1 Motivation

Bisher wurde Bismut in der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ partiell durch Elemente wie Blei, Indium, und Antimon ersetzt. Dieser Abschnitt befasst sich jedoch mit der Substitution von Tellur durch Selen gemäß $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_{6-x}\text{Se}_x$ und $x=0.03, 0.04, \text{ und } 0.2$. Das Ziel einer Te \rightarrow Se Substitution ist den Einfluss von den $[\text{Si}_2\text{Se}_6]^{-6}$ Anioneinheiten auf die Struktur und eventuell die TE-Eigenschaften, zu untersuchen.

5.11.2 Synthese

Die Substanzen wurden genauso präpariert wie die reine $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Die Ausgangssubstanzen, also Si_2Te_3 , Bi, Te sowie Se wurden stöchiometrisch eingewogen. Unter Verwendung des Chlor-Gases mit einem Synthesedruck von 25 KPa in Quarz-Ampullen (*in Situ* Verfahren) wurde bei 600°C für 2-Monate temperiert. Das Produkt sieht aus wie die reine $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindung, nämlich kristallin und glänzt schwarz.

5.11.3 Röntgenografische Daten: $x(\text{Se}) = 0.03, 0.04, \text{ und } 0.2$

Die Pulverergebnisse von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_{6-x}\text{Se}_x$ zeigen, dass die Substitution nur bis $x = 0.2$ erfolgreich war. Dabei nimmt das Zellvolumen ab, was mit dem kleineren Ionenradius von Se^{2-} erklärt werden kann.

In Abb. 5.22 sind die Pulverdiagramme von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_{6-x}\text{Se}_x$ mit $x=0.03, 0.04, 0.2$ neben $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zusammen aufgetragen. Es wurden weiterhin die Zellkonstanten a und c sowie das Volumen der Zelle in Abhängigkeit der Se-Substitution aufgetragen (Abb. 5.22). Wie hier zu sehen ist, sind die Dimensionen der Zelle bei $x=0.03$ und 0.04 sowie 0.02 im Vergleich zueinander und zu Mutterverbindung kleiner geworden. Allerdings ist Bi_2Te_3 bei jedem Pulver als Nebenphase zu identifizieren.

5.11.4 Röntgenografische Daten: $x(\text{Se}) \geq 0.3$

Wie bereits erwähnt, sind nur die Substitutionen bis $x(\text{Se}) = 0.2$ gelungen. Ab $x=0.3$ verschlechtern sich die Pulverdiffraktogramme insofern, als dass sie mit Hilfe der ursprünglichen Zelle der Mutterverbindung nicht mehr zu indizieren sind. Das Produkt sieht nicht mehr kristallin, sondern mehrphasig aus: grau mit teilweise zurückgebliebener roter Si_2Te_3 -Phase. Aus diesem Grund wurde die Reihe ($x=0.3-0.8$) für Pulveraufnahme in

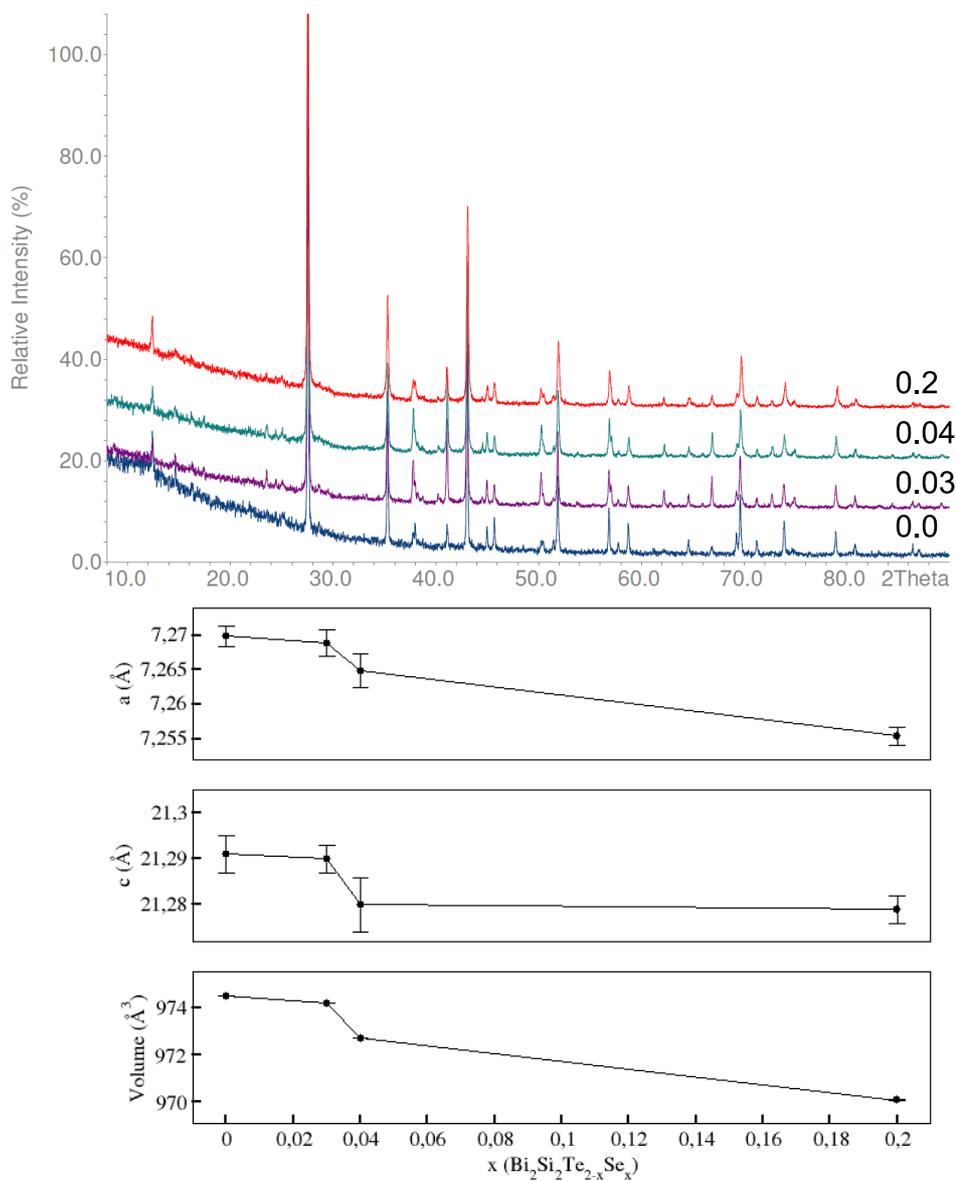


Abbildung 5.22: Oben: Gemessene Pulver von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0.04$ – 0.7 und 0.2 . Zum Vergleich ist auch das Pulver Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ präsentiert. Unten: der Verlauf der Zellparameter aufgetragen gegen Se-Anteil.

Markröhrchen präpariert. Es konnte keine entsprechende Mischkristalle

erhalten werden. Die Proben zerfallen hauptsächlich in Bi_2Te_3 , Si_2Te_3 (rote Phase) und Se-Kugeln.

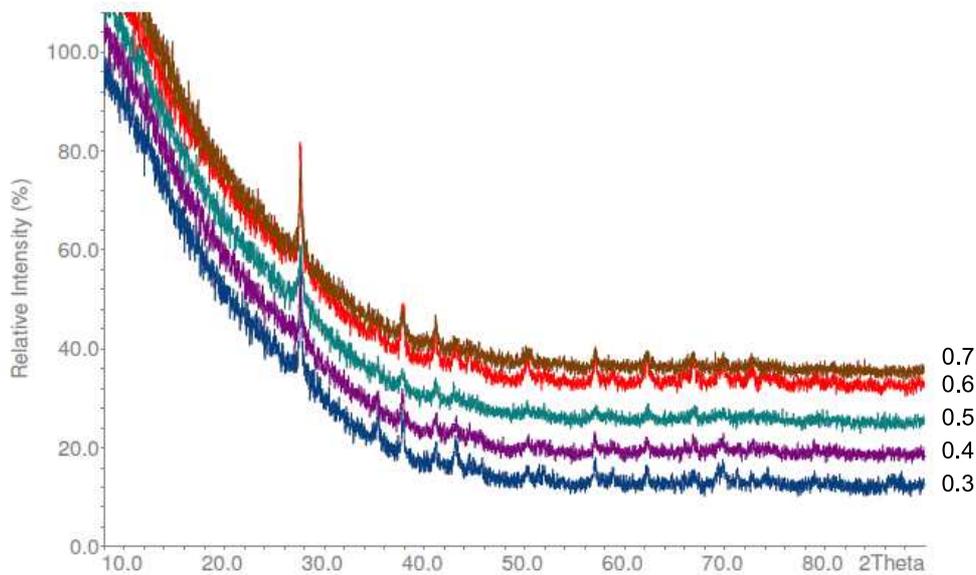


Abbildung 5.23: Pulverdiagramme von Verbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$, mit $x = 0.3-0.7$

5.12 $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Se}_6$ System

Dieser Abschnitt befasst sich auch mit der Synthese von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Se}_6$. Es wurden einige Wege ausprobiert, um die BiTe_6 -Einheiten durch BiSe_6 -Einheiten zu ersetzen. Allerdings führten kein Ansatz zu der gewünschten Verbindung. Hier soll ein kurzer Überblick über die Synthesewege und daraus entstehende röntgenografische Daten gegeben werden:

- Synthese aus Elementen:

Die Elemente Bi:Si:Se wurden im stöchiometrischen Verhältnis von 2:2:6 eingewogen und über einen Monat bei 600°C temperiert. Das Produkt sieht zweiphasig aus: eine grau glänzende Phase, die anhand des Pulvers (siehe Abb. A.3) zu Bi_2Se_3 zuzuordnen ist und grau glänzende Kugeln, die auf unabreagiertes Silizium hinweisen. Eine Erhöhung der Temperatur bis auf 900°C , mit dem Ziel das Silizium an der Reaktion zu beteiligen, ist gescheitert, da Silizium bei höheren

Temperaturen zur Bildung von SiSe_2 tendiert. Das Produkt bei diesem Ansatz sieht zweiphasig aus. Neben der grau glänzende Bi_2Se_3 Phase ist auch eine orangefarbige glasartige SiSe_2 Phase, die nicht gut zu pulverisieren ist, zu beobachten.

- Synthese aus Elementen mit Hilfe des Chlor-Gases:
Auch hier sind die Elemente Bi:Si:Se im stöchiometrischen Verhältnis von 2:2:6 eingewogen worden und wurden in einer Ampulle, in der sich CrCl_3 befindet, bei 600° , und Druck von 25, 50 und 12.5 kPa, für einen Monat temperiert. Auch hier wurde das Produkt als zweiphasiges Pulver erhalten. Allerdings, deuten die röntgenografischen Daten bei allen drei Cl_2 -Drücken deuten darauf hin, dass das Produkt hauptsächlich aus Bi_2Se_3 besteht und das Silizium unabreagiert zurückbleibt.

5.13 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine kontrollierbare Synthese von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und deren Substitutionen vorgestellt. Diese Verbindung ist bereits aus der Dissertation von Stefan Seidlmayer [78] bekannt, deren Synthese wurde in dieser Arbeit jedoch optimiert. Bei einem *in-situ* Verfahren hat sich der Cl_2 -Druck von 25 kPa als optimaler Druck herausgestellt, der auch große Produktkristalle liefert.

Die thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ deuten auf einen typischen p-Typ Halbleiter, die ZT-Werte sind jedoch nicht besonders hoch (maximaler ZT-Wert von 0.12 bei 550K).

Um die TE-Eigenschaften der genannten Verbindung zu verbessern, wurde eine Reihe von Bi \rightarrow Pb, Bi \rightarrow Sb, Bi \rightarrow In, und Te \rightarrow Se Substitutionen (alle $\leq 3.5\%$) durchgeführt, die alle röntgenographisch untersucht wurden und gelungen sind.

Bei einer Bi \rightarrow Pb Substitution kann man den Gütefaktor ZT verdoppeln und somit Werte bis zu 0.3 erreichen. Dieser Effekt ist hauptsächlich auf die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, als Folge der Pb-Einführung, zurückzuführen.

Die Bi \rightarrow Sb Substitution führt zu einer Verschlechterung der TE-Eigenschaften. Dieser Effekt erklärt sich durch die Reduktion von Seebeck-Koeffizienten und elektrischer Leitfähigkeit.

Es wurden auch Bi \rightarrow In und Te \rightarrow Se Substitutionen durchgeführt. In beiden Fällen verringert sich das Zellvolumen. Aus Zeitgründen liegt nur eine einzige TE-Messung für $\text{Bi}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$ vor (siehe Abschnitt 8.4.6).

Kapitel 6

$\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

In diesem Kapitel wird über die Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ berichtet. Zuerst wird eine zusammengefasste Vorgeschichte dieser Verbindung präsentiert, gefolgt von der Synthese mit Hilfe von Cl_2 -Gas bei verschiedenen Drücken. Danach wird auf die Einkristallstrukturanalyse der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ eingegangen. Es wurde auch eine Reihe von $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, $\text{Sb} \rightarrow \text{Pb}$, $\text{Sb} \rightarrow \text{In}$, und $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$ Substitutionen, alle im geringen Maße ($x \leq 4\%$), durchgeführt. Für alle diese Verbindungen wurden Pulverdiffraktogramme gemessen, die diskutiert werden. Zur weiteren Charakterisierung von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde DTA und UV/Vis sowie TE-Messungen durchgeführt, die ebenfalls präsentiert werden. Für manche der erwähnten Substitutionen wurden auch TE-Messungen durchgeführt, von denen auch berichtet wird.

6.1 Vorgeschichte

Nach meinen Recherchen wurde die Synthese und Eigenschaften der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ in keiner Veröffentlichung diskutiert. Nach der Optimierung der Synthese von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ im Rahmen dieser Arbeit (Kap. 5) wurde auch $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ untersucht. Dabei ist es mir gelungen, Bismut vollständig durch Antimon zu ersetzen. Das so entstandene $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist isotyp zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und damit strukturell isotyp zu $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ [27, 33].

6.2 Synthese

Zur Synthese der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurden unterschiedlichen Strategien getestet. Es wurde festgestellt, dass die einfachen Festkörperreaktionen nicht zu dem gewünschten Produkt führen. Der selbe Syntheseweg wie bei

$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, unter gleichen Bedingungen, hat sich als erfolgreich erwiesen. Auch hier muss das Volumen bzw. Druck des Cl_2 -Gases kontrolliert werden. Es wird hier kurz auf alle Synthesewege eingegangen.

6.2.1 Synthese aus Elementen

Es wurden die Elemente Sb:Si:Te im Verhältnis 2:2:6 eingesetzt und über einen Monat bei 600°C temperiert. Das gewünschte Produkt ist nicht entstanden. Es wurde Silizium als silbrige Kugeln gefunden. Zusätzlich hat Antimon mit Tellur zur Sb_2Te_3 reagiert. Eine Erhöhung der Temperatur bis zu 800°C führt zu keinem besseren Ergebnis. Auch bei dieser Temperatur reagiert Silizium in Gegenwart von Tellur zur Si_2Te_3 . Das überschüssige Tellur bildet mit Antimon Antimontellurid. Anhand des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms, präpariert in Markröhrchen unter Luftausschluss, sind die Peaks von Si_2Te_3 und Sb_2Te_3 zu identifizieren (siehe Abb. 6.1).

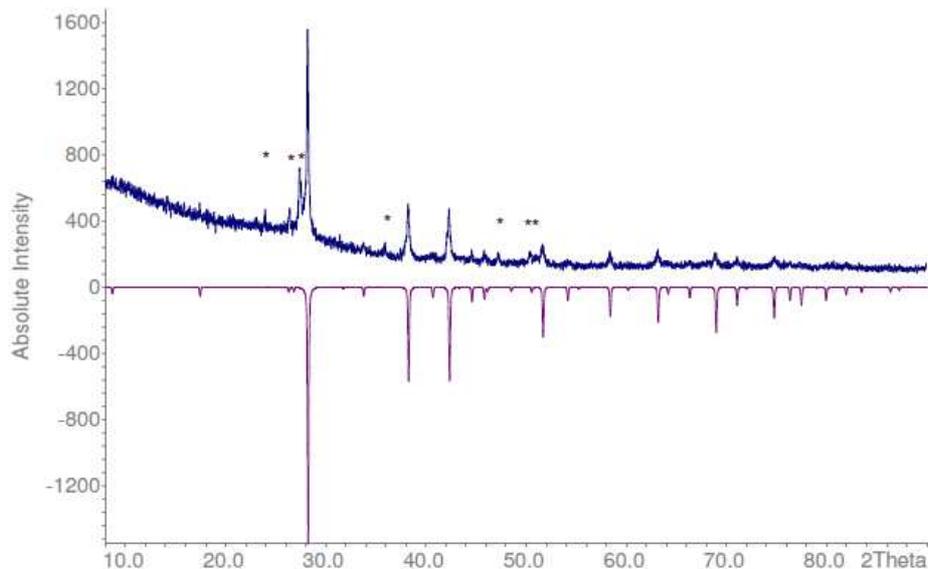


Abbildung 6.1: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) aus zusammengesetzten Elementen Sb:Si:Te bei 800°C im Vergleich zum theoretischen Pulver von Sb_2Te_3 (unten). Die mit (*) gekennzeichnete Peaks sind Si_2Te_3 zuzuordnen.

6.2.2 Synthese mit Hilfe von Cl_2 -Gas

Die bisherigen Untersuchungen an $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ haben gezeigt, dass Si_2Te_3 als Edukt eingeführt werden muss. Hinzu kommt die Aktivierung mit Hilfe des Cl_2 -Gases (*in-situ* Verfahren). Es hat sich gezeigt (siehe unten), dass auch die Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ nur unter Verwendung von Chlor-Gas synthetisiert werden kann.

Synthese: Cl_2 -Druck von 25 kPa

In Analogie zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde auch hier einen Cl_2 -Druck von 25 kPa verwendet. Dabei wurde angenommen, dass die Synthese von beiden Verbindungen unter gleichen Bedingungen ablaufen kann. Auch hier ist ein Nebenprodukt, nämlich Sb_2Te_3 , zu beobachten. Temperiert wurde der Ansatz bei 600°C über 2 Monate. Trotz zahlreicher Versuche konnte das Produkt nicht einphasig synthetisiert werden. Als Nebenprodukt ist Sb_2Te_3 immer dabei (Abb. 6.2).

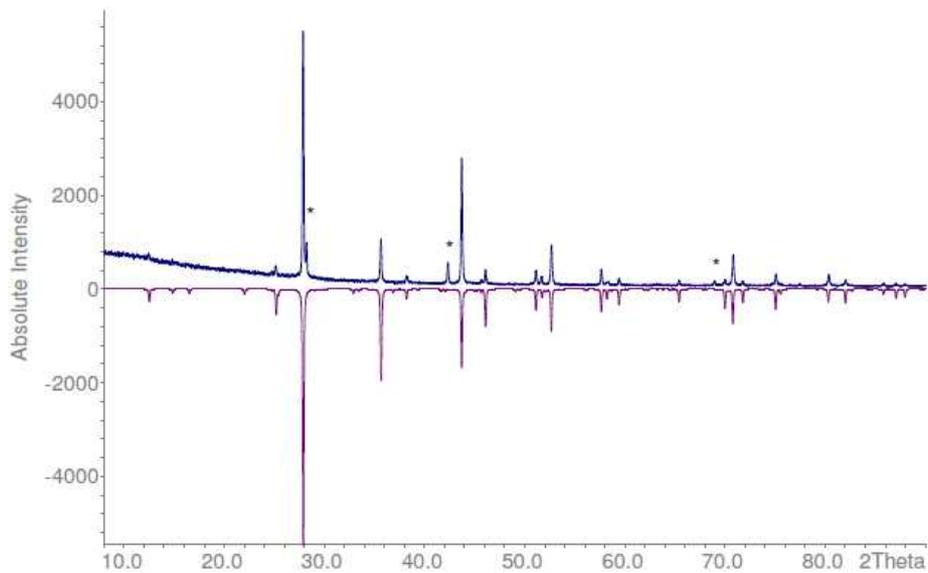


Abbildung 6.2: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) aus zusammengesetzten Gemenge $\text{Sb}:\text{Te}:\text{Si}_2\text{Te}_3$ bei 600°C unter Verwendung von Cl_2 (25 kPa), im Vergleich zum theoretischen Pulver von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (unten). Die mit (*) gekennzeichnete Peaks sind Sb_2Te_3 zuzuordnen.

Synthese: Cl_2 -Druck von 12.5 kPa

Eine Reduzierung des Drucks auf 12.5 kPa verschlechtert die Reinheit des Produktes. Anhand des Pulverdiffraktogramms in Abb. B.1 beobachtet man die Vermehrung von Fremdpeaks, die alle zur Nebenphase Sb_2Te_3 gehören. Dabei sind die drei Peaks bei $2\theta = 28.19, 42.42, 68.98$ deutlich intensiver geworden.

Synthese: Cl_2 -Druck von 8.5 kPa

Weitere Herabsetzung des Cl_2 -Drucks auf ein Drittel des ursprünglichen Drucks führt zu keinerlei Verbesserung. Fremdpeaks werden nun nicht nur intensiver, sondern es entstehen neben denen von Sb_2Te_3 auch welche von der zweiten Nebenphase, Si_2Te_3 (siehe Abb. B.2).

Synthese: Cl_2 -Druck von 50 kPa

Erhöht man den Druck auf 50 kPa, findet man keinen Unterschied zu dem Pulver mit 25 kPa. Die Qualität des Pulvers bzw. Reinheit des Produktes bleibt gleich. Die Intensitäten der zum Nebenprodukt Sb_2Te_3 gehörende Peaks haben sich auch nicht viel verändert (siehe Abb. B.3). Da bei einem Druck von 25 kPa jedoch weniger CrCl_3 verbraucht wird, kann man die Synthese bei 25 kPa als optimal bezeichnen. Die Zelldimensionen sind $7.1632(11), 21.202(3)\text{\AA}$. Das Zellvolumen beträgt $942.1(3)\text{\AA}^3$. Somit hat sich die Zelle gegenüber $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ vergrößert.

Synthese: Cl_2 -Druck von 75 kPa

Erhöht man den Druck weiter auf 75 kPa so verschlechtert sich die Qualität des Pulvers. Das Pulver muss sogar unter Luftausschluss (in Markröhrchen) präpariert werden. Aufgrund der Entstehung der roten Phase, die sich an der heißesten Stelle der Ampulle befindet und Si_2Te_3 (Nebenphase) zuzuordnen ist. Eine weitere, grau-glänzende Phase befindet sich in der Mitte bis zur kältesten Stelle der Ampulle (neben dem eigentlichen Produkt $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$). Das Pulverdiffraktogramm ist in Abb. B.4 zusammen mit den Peaks der erwähnten Nebenprodukte, dargestellt.

6.2.3 Zusammenfassung der Synthese mit Chlorgas

Die genaue Analyse der Pulverergebnisse zeigt, dass Chlorgas einen großen Einfluss auf die Produktqualität hat. Die Abb. 6.3 stellt den ganzen Verlauf

der Synthese der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit Hilfe des Chlorgases zusammen.

Der Druck zwischen 12.5 bis 50 kPa führt zum gleichen Pulver, bei 12.5 kPa kann man jedoch vermehrte Peaks von der Sb_2Te_3 Nebenphase beobachten. Die Qualität des Pulvers und somit die Reinheit des gewünschten Produktes bleibt in diesem Bereich unverändert. Sb_2Te_3 ist immer als Nebenphase zu finden, der optimale Druck liegt bei 25 kPa. Bei einem niedrigen Cl_2 -Druck von 8.5 kPa ist die Pulverqualität schlechter und die Nebenphasen Si_2Te_3 und Sb_2Te_3 zu beobachten. Eine plausible Annahme hierfür ist, dass der Cl_2 -Druck (also die Menge an freigesetzten Cl_2) nicht ausreicht um Si_2Te_3 vollständig zu aktivieren.

Eine ähnliche Verschlechterung der Pulverqualität ist auch bei höherem Druck (75 kPa) zu sehen. Hier kann man davon ausgehen, dass die Aktivierung von Si_2Te_3 zum Teil mit dessen Wegtransport destruktiv kompensiert wird. Beleg dafür sind die wenige Spuren an gewünschtem Produkt, $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, die an der kältesten Stelle des Reaktionsgefäßes übrig bleiben.

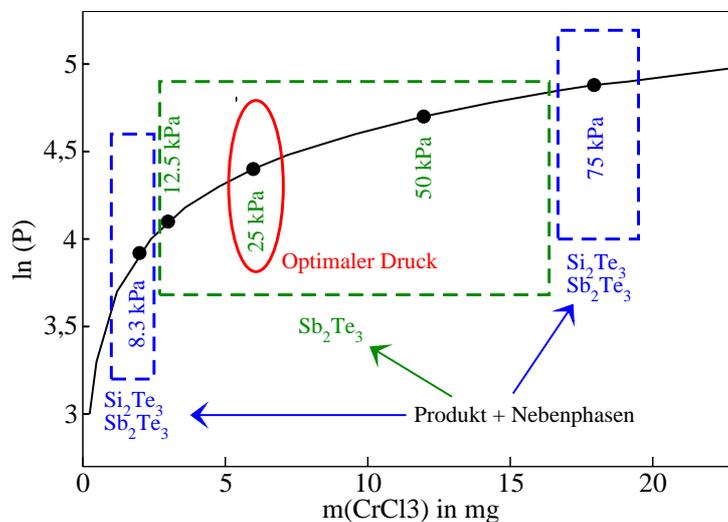


Abbildung 6.3: Zusammenfassung der Synthese von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit verschiedenen Cl_2 -Drücken ($\ln(P)$, P in kPa). Die erhaltenen Nebenphasen sind auch angegeben.

6.3 Einkristallstrukturanalyse

Bei der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde festgestellt, dass auch hier, wie bei der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, während Strukturverfeinerung Probleme auftauchen. Aufgrund einer Revers-Obvers-Verzwilligung sind die Gütefaktoren sehr schlecht und liegen bei $R1 > 15\%$ und $wR2 > 30\%$. Außerdem ist Restelektronendichte auf bereits besetzten Positionen zu beobachten.

Die Auslöschungsbedingungen bestätigen die Anwesenheit der Revers-Obvers-Verzwilligung. Wie aus der Tab. 6.1) zu entnehmen ist, gemittelt über alle Reflexe, sind die $I/\text{sig}(I)$ -Werte für die Obverse (O) sowie Reverse (R) Aufstellungen, 4.8 und 3.8, deutlich niedriger als der Mittelwert über alle Reflexe (7.7).

Tabelle 6.1: Auslöschungsbedingungen für diverse Aufstellungen

Aufstellung	P	A	B	C	I	F	O	R	Alle
Anzahl Reflexe	0	2222	2213	2197	2215	3316	2977	2976	4428
Mittelwert $I/\text{sig}(I)$	0	7.7	7.6	7.6	7.8	7.6	4.0	3.8	7.7

Wie im Kap. 3 bei der Diskussion von verzwilligten Strukturen bereits beschreiben, gehört diese Form von Verzwilligung zur partiell-meroeдрischen Verzwilligung. Diese entsteht in zwei Arten. Je nach Entstehung gelten entsprechende Reflexbedingungen für die Revers bzw. Obverse Aufstellung.

Bei der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist eine Verzwilligung, die durch Drehung um die c -Achse erzeugt wird, festzustellen. Es gilt für die reverse Aufstellung [105] die Reflexbedingungen $-h+k+l = 3n$ sowie $h-k+l = 3n$ für obverse Aufstellung.

Damit wird eine Strukturverfeinerung eine sogenannte *hklf5*-Reflexdatei benötigt. Zur Erstellung des *hklf5*-Files wurde nach einer Lösung mit dem Lösungsprogramm *SIR* – 92 [95] das Programm *Platon* [106] zur Hilfe genommen. Die durch *TWIN-ROTMAT* angezeigte Matrix wurde verwendet und die entsprechende *hklf5*-Datei erstellt. Da die Output-Datei von *Platon* im *hkp*-Format gespeichert wurde, muss man sie in *hklf5.hkl* Format speichern. Nun wurde in der *RES*-Datei *hkl4* durch *hklf5* ersetzt, der *BASF*-Befehl von 0.5 zusätzlich eingefügt und als neues *INS*-File gespeichert. Mit diesem neuen *INS*-File wurde mit Hilfe von *SHELX-97* [79] die anschließende Verfeinerung durchgeführt. Die Gütefaktoren reduzieren sich auf recht niedrige und akzeptable Werte von $R1=3\%$ bzw. $wR2=7\%$. Das Problem mit der Restelektronendichte ist dadurch behoben (siehe kristal-

lografische Daten zu $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ in Tab. 6.4.)

In der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ besitzt jedes Atom nur eine einzige kristallografische Lage. Die Ortskoordinaten sowie anisotrope Auslenkungsparameter von der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ sind in Tabellen 6.2 bzw. 6.3 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Die Ortskoordinaten x , y , und z von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Atom	Wyckoff	x	y	z
Sb	6c	0	0	1/6
Te	18f	1/3	1/3	0.074291
Si	6c	1/3	2/3	0.112609

Tabelle 6.3: Die anisotrope Auslenkungsparameter (U_{ij}) von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb	0.01636	U_{11}	0.02904	0.00818	0	0
Te	0.01716	0.01406	0.01976	0.00870	0	0
Si	0.01181	U_{11}	0.01594	0.00591	0	0

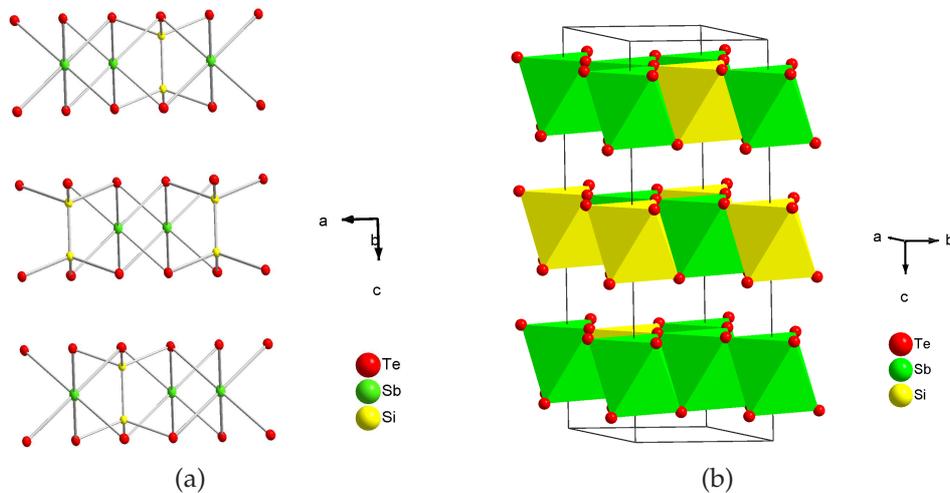


Abbildung 6.4: (a) Darstellung der dichtesten Packung der Anionen (Tellur). Die Oktaederlücken sind in alternierenden Schichten mit Antimon bzw. Si-Si Hanteln besetzt. (b) Darstellung der Elementarzelle der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, in der jede zweite Schicht aus kantenverknüpften Si_2Te_6 und SbTe_6 Oktaedern besteht. Die Si_2Te_6 Oktaeder sind gelb und die SbTe_6 Oktaeder grün dargestellt.

Tabelle 6.4: Kristallstrukturdaten von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Summenformel	$\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$
Molare Masse (g/mol)	1065.28
Kristallfarbe	Schwarz
Kristallform,-größe	Plättchen, 4x3 mm ²
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe (Nr.)	R-3 (Nr. 148)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	3
Gitterparameter (Å)	<i>a</i> 7.1670(3)
	<i>c</i> 21.1862(17)
Volumen (Å ³) <i>V</i>	942.45(9)
Messtemperatur (K) <i>T</i>	293(2)
Messgerät	Gemini R Ultra [r1]
Strahlung (Å) (Mo-K _α) λ	0.71073
Messbereich in ° θ	3.80-28.17
	$-9 \leq h \leq 9$
	$-3 \leq k \leq 9$
	$-27 \leq l \leq 27$
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	18.087
Transmission T_{min}/T_{max}	0.083, 0.577
Absorptionskorrektur	Multi-Scan [r2]
Anzahl Reflexe aller Zwillingsindividuen	4428
Anzahl Reflexe Hauptindividuum	1451
Gütwerte der Messung R_{int} (alle)	0.0187
Vollständigkeit der Messung (θ)	99.5%
Strukturlösung, Verfeinerung	SIR-92 [95], SHELXL-97 [79]
Anzahl Parameter/Einschränkungen	18/0
Restelektronendichte in e Å ³	+0.84/-0.686
Gütefaktoren R1, wR2 (> 3 σ (I))	0.0173, 0.0436
Gütefaktoren R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0179, 0.0441
Goof	1.033
F(000)	1326
Zwillingsmatrix	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Zwillingsanteile (%)	63.08: 36.92

Die Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist isotyp zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und kristallisiert in der Raumgruppe R-3 mit der Wyckoff-Sequenz fc2 und dem Pearson-Code hR30. Dabei lässt sie sich vom CdCl_2 -Typ ableiten. Die Verbindung

$\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ weist, wie $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, eine Schichtstruktur auf. Die Oktaederschichten sind alternierend mit Antimon-Atomen und Si_2 -Hanteln besetzt. Auch hier sind die Tellur Atome zur Ausbildung von einer dichtesten Kugelpackung verantwortlich, wobei die entstehende Oktaederlücken von Antimon-Atomen bzw. Si_2 -Einheiten befüllt werden (siehe Abb. 6.4(a)). Die SbTe_6 -Oktaeder sind leicht verzerrt und weisen zwei Sätze aus 2×3 gleich langen Abständen auf mit $d(\text{Sb-Te}) = 3.08 \text{ \AA}$ und 3.09 \AA . Diese sind im Vergleich zu Bi-Te Abständen in $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ um 0.06 \AA kürzer.

Silizium Atome bilden untereinander Si-Si Hanteln mit einer Bindungslänge von 2.29 \AA aus, die dann je von drei Tellur Atomen umgeben werden. Die so entstandenen $2 \times \text{SiTe}_3$ -Tetraeder sind miteinander spitzenverknüpft. Diese sind innerhalb einer Schicht mit SbTe_6 -Oktaedern kantenverknüpft (siehe Abb. 6.4(b)). Die Schwerpunkte der homoatomaren Si-Si Hanteln liegen jeweils auf einem Inversionszentrum. Somit ergeben sich zwei Sätze aus je 2×3 identischen Abständen, $d(\text{Si-Te}) = 2.518 \text{ \AA}$.

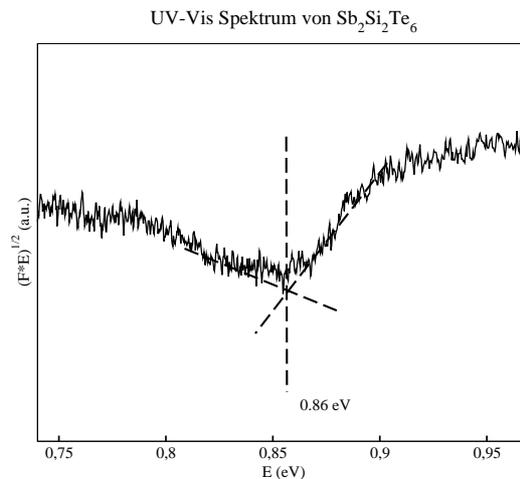


Abbildung 6.5: UV-Vis Spektrum der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, wo die optische Bandlücke mit Hilfe des modifizierten Kubekla-Munk Verfahrens bestimmt wurde.

6.4 UV/Vis Spektrum

Die optische Bandlücke von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde mit Hilfe des Kubelka-Munk Verfahrens ermittelt und liegt bei 0.86 eV. Es kann kein Unterschied zur Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ beobachtet werden (siehe Abb. 6.5).

6.5 DTA Messung

Die DTA-Messung für $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und deren Interpretation sind in Abb. 6.6 präsentiert.

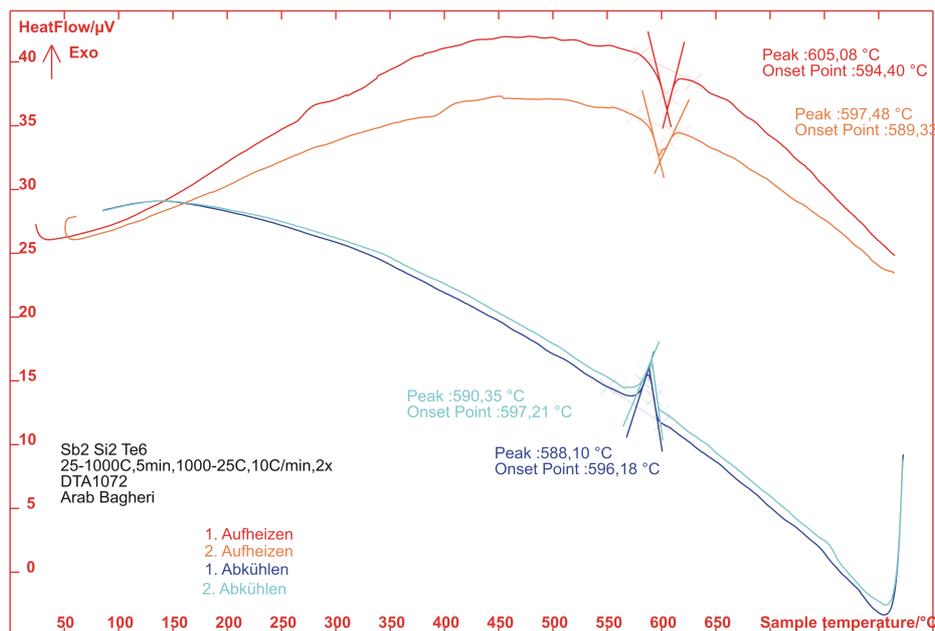


Abbildung 6.6: DTA der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Die stark ausgeprägten Signale beim ersten (594 $^\circ\text{C}$) und zweiten Aufheizzyklus (589 $^\circ\text{C}$) sind dem Schmelzpunkt der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zuzuordnen. Der Kristallisationspunkt dieser Verbindung liegt ebenfalls in diesem Bereich. Die hier entstandene Nebenphase Sb_2Te_3 hat zufällig auch einen Schmelzpunkt von 590 $^\circ\text{C}$ und überlappt deshalb mit dem Signal des Produktes.

6.6 Thermoelektrische Eigenschaften

Es werden nun die thermoelektrischen Eigenschaften der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ präsentiert und im Vergleich zu der isotopen Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und deren TE-Eigenschaften diskutiert.

In Abb. 6.7 sind die Seebeck-Koeffizienten der Verbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ im Temperaturbereich 300-600K aufgetragen. Wie man sieht, besitzt $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ höhere Seebeck-Koeffizienten. Hinzu kommt, dass der Seebeck-Koeffizient von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit der Temperatur stets zunimmt, wohingegen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ bei 500K das Maximum erreicht. Die vollständige Substitution von Bismut mit Antimon, trotz gleicher Gruppenzugehörigkeit, führt zu einer sehr starken Änderung des Seebeck-Koeffizienten. Da der Seebeck-Koeffizient quadratisch in den ZT-Wert eingeht (Gl. (2.10)), kann man sich $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ als geeigneten Kandidaten für ein thermoelektrisches Material vorstellen.

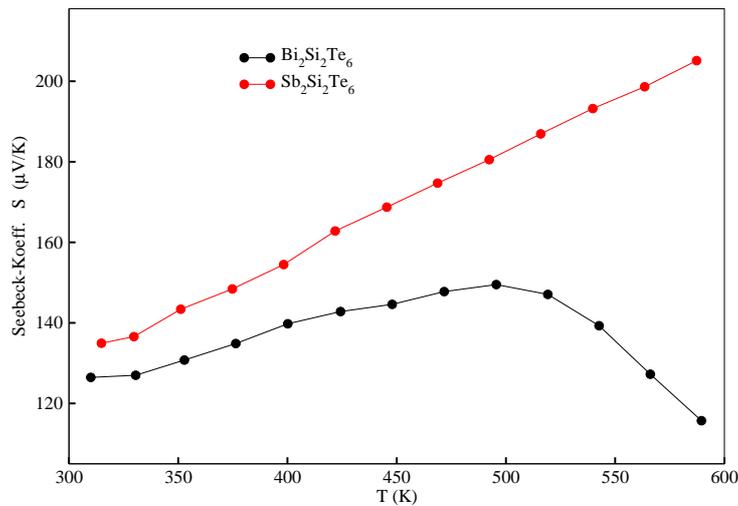


Abbildung 6.7: Gemessene Seebeck-Koeffizienten für die Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, wo die Daten von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zum Vergleich auch aufgetragen sind.

Auch der spezifische Widerstand für $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zeigt, dass dieses viel geeigneter ist als $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Wie in Abb. 6.8 zu sehen ist, liegen die ρ -Werte für die Antimon-haltige Verbindung deutlich tiefer als für die Verbindung mit Bi. Vor allem ist zu beobachten, dass die Werte im gesamten

Temperaturbereich nur leicht zunehmen, was für diese Verbindung als Kandidat für ein thermoelektrisches Material spricht. Zusammen mit dem höheren Seebeck-Koeffizienten kann man davon ausgehen, dass bei einer vollständigen $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ Substitution die elektronische Struktur zu Gunsten der thermoelektrischen Eigenschaften modifiziert wurde.

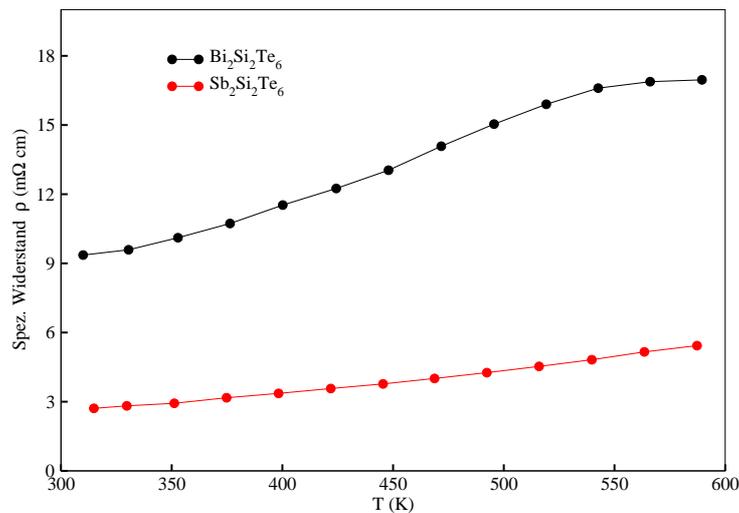


Abbildung 6.8: Spezifischer Widerstand für die Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, wo die Daten von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zum Vergleich auch aufgetragen sind.

Interessant ist zu beobachten, dass die thermischen Leitfähigkeiten der beiden Verbindungen sehr ähnlich sind. Wie in Abb. 6.9(a) zu sehen ist, kann man im gesamten Temperaturbereich von 300 bis 600K keinen großen Unterschied feststellen. Allerdings liegen die elektronischen Anteile der thermischen Leitfähigkeiten für die jeweilige Verbindung weit auseinander (Abb. 6.9(a)). Für $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ liegt der elektronische Anteil unterhalb $1 \cdot 10^{-1} \text{ W/mK}$, bei $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dagegen stets oberhalb $2.5 \cdot 10^{-1} \text{ W/mK}$. Dieser Unterschied lässt sich mit der deutlich höheren elektrischen Leitfähigkeit (Wiedemann-Franz) erklären. In Abb. 6.9(b) ist der prozentuale Anteil der elektronischen Komponente der thermischen Leitfähigkeit (κ_e) an der gesamten Leitfähigkeit (κ) aufgetragen. Wie man sieht, beträgt bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ κ_e lediglich 10% der gesamten thermischen Leitfähigkeit, bei $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dagegen, je nach Temperatur, zwischen 30 und 50%. Dieser Unterschied

bedeutet, dass die thermische Leitfähigkeit von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ gegenüber Substitutionen elektronischer Natur, wie Pb-Einführung, deutlich empfindlicher reagiert als $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

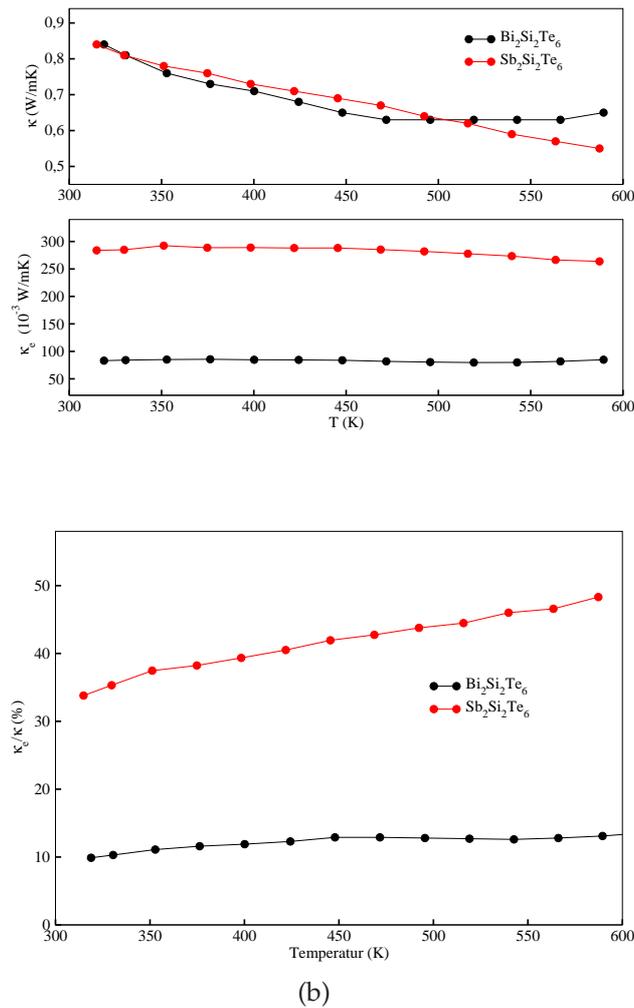


Abbildung 6.9: (a) Gemessene thermische Leitfähigkeit (Gesamt und elektronischer Anteil) für die Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, wo die Daten von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zum Vergleich auch aufgetragen sind. (b) Der prozentuale Anteil der elektronischen Komponente der thermischen Leitfähigkeit für die Verbindungen $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Angesichts der bisher diskutierten physikalischen Eigenschaften der Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist es nicht überraschend, dass diese im Vergleich zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ höhere ZT-Werte besitzt (Abb. 6.10). Wie bereits erwähnt, sind der Hauptgrund die deutlich höheren Werte für den Seebeck-Koeffizienten. Dieser geht quadratisch in die Berechnung des ZT-Wertes ein (Gl. (2.10)).

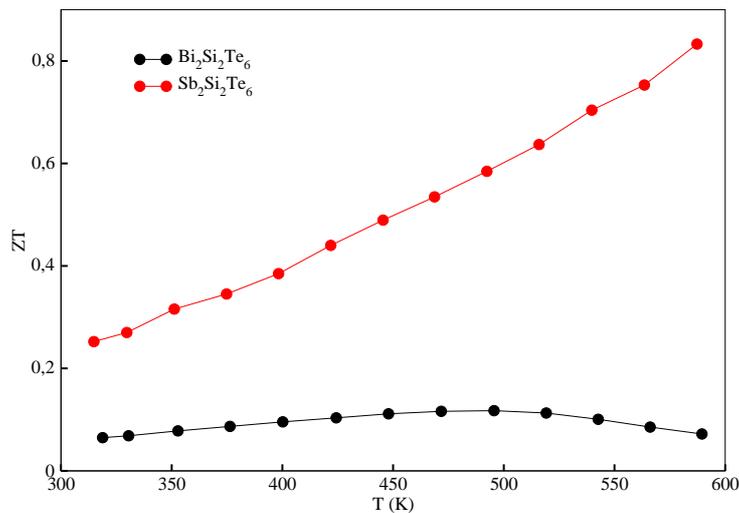


Abbildung 6.10: ZT-Werte für die Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, wo die Daten von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zum Vergleich auch aufgetragen sind.

6.7 Sb \rightarrow Bi Substitution

Dieser Abschnitt befasst sich mit Bi-substituierten $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen. Hier wurde Antimon partiell durch Bismut ersetzt um $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0.03-0.07$ zu bekommen. Im vorherigen Kapitel wurde bereits die Bi \rightarrow Sb Substitution an der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ durchgeführt. Hier allerdings, wird der Einfluss der Sb \rightarrow Bi Substitution auf die Zellkonstanten untersucht.

6.7.1 Synthese

Die substituierte $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Proben ließen sich durch Umsetzung des Gemenges von Si_2Te_3 :Sb:Bi:Te im Verhältnis 1:2-x:x:3 und anschließendes Tempern bei 600°C über 2 Monate herstellen. Verwendung des Chlorgases (*in-situ* Verfahren) mit einem Druck von 25 kPa ist auch hier notwendig. Die entstandene Produkte sehen schwarz aus und sind glänzend kristallin. Auch hier sind große plättchenförmige (3x3 mm) Kristalle dabei.

6.7.2 Röntgenographische Daten

Leider konnte aufgrund langer Messzeiten keine einzige Probe der genannten Reihe für thermoelektrische Eigenschaften gemessen werden. Die substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.03-0.07$ wurden daher lediglich röntgenografisch untersucht. Die Pulverdiffraktogramme (Abb. 6.11) weisen, je nach Substitutionsgrad, größere Zellkonstanten auf als die der Mutterverbindung (Abb. 6.11). Eine Zunahme von Zellkonstanten in *a*- und *c*-Richtung, sowie eine Vergrößerung des Volumens sind zu beobachten.

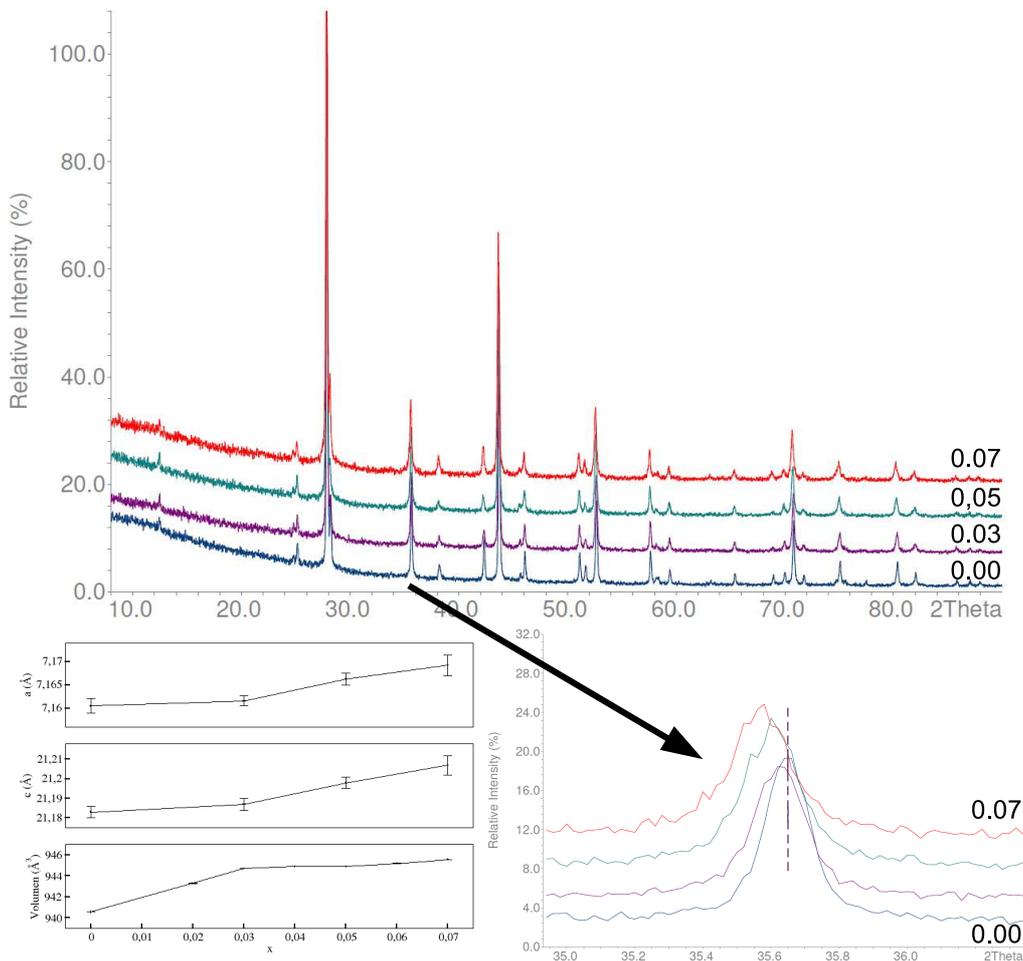


Abbildung 6.11: Oben: Röntgenografische Darstellung von substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.03-0.07$. Im Vergleich ist auch die nicht-substituierte $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dargestellt. Unten, rechts: eine vergrößerte Darstellung der zu $hkl-116$ gehörende Peaks aller substituierten Verbindungen. Mit steigendem Bi-Gehalt wandern die Peaks zu niedrigeren 2θ Werte. Unten, links: der Verlauf der Zellkonstanten in der a - und c -Richtung (in Å) sowie das Volumen (in Å³) für die Bi-substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.03-0.07$ Verbindungen.

6.8 Sb → Pb Substitution

Die Motivation zur Sb → Pb Substitution ist die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften. Durch Einführung von Pb soll die Konzentration der Löcher (also Ladungsträger) erhöht werden, was die elektrische Leitfähigkeit auch verbessert. Es wurden insgesamt sechs Substitutionen durchgeführt um $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.02-0.07$ zu bekommen. Aufgrund langer Messzeiten konnten nur die Proben mit $x = 0.05-0.07$ auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden.

6.8.1 Synthese

Die Synthese der Pb-substituierten Verbindungen wurde genauso wie die Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ in der Glove-Box und unter Luftabschluss durchgeführt. Dabei wurde von Si_2Te_3 , Sb, Pb, und Tellur, in einem Verhältnis von 1:2-x:x:3 mit $x = 0.02-0.07$ ausgegangen. Die Proben wurden ebenfalls bei 600°C für zwei Monaten temperiert. Sie sehen alle gleich kristallin und schwarz aus (wie reines $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$).

6.8.2 Röntgenographische Daten

Anhand der Pulverdiffraktogrammen ist festzustellen, dass die substituierte Zelle sich vergrößert (sowohl in a - als auch in c -Richtung). Damit wächst auch das Volumen. Diese Beobachtung kann man durch unterschiedliche Ionenradien von Pb und Sb erklären. Sb^{3+} und Pb^{2+} , beide mit einer Koordinationszahl von 6, besitzen Ionenradien von jeweils 76 und 119 pm [98, 99].

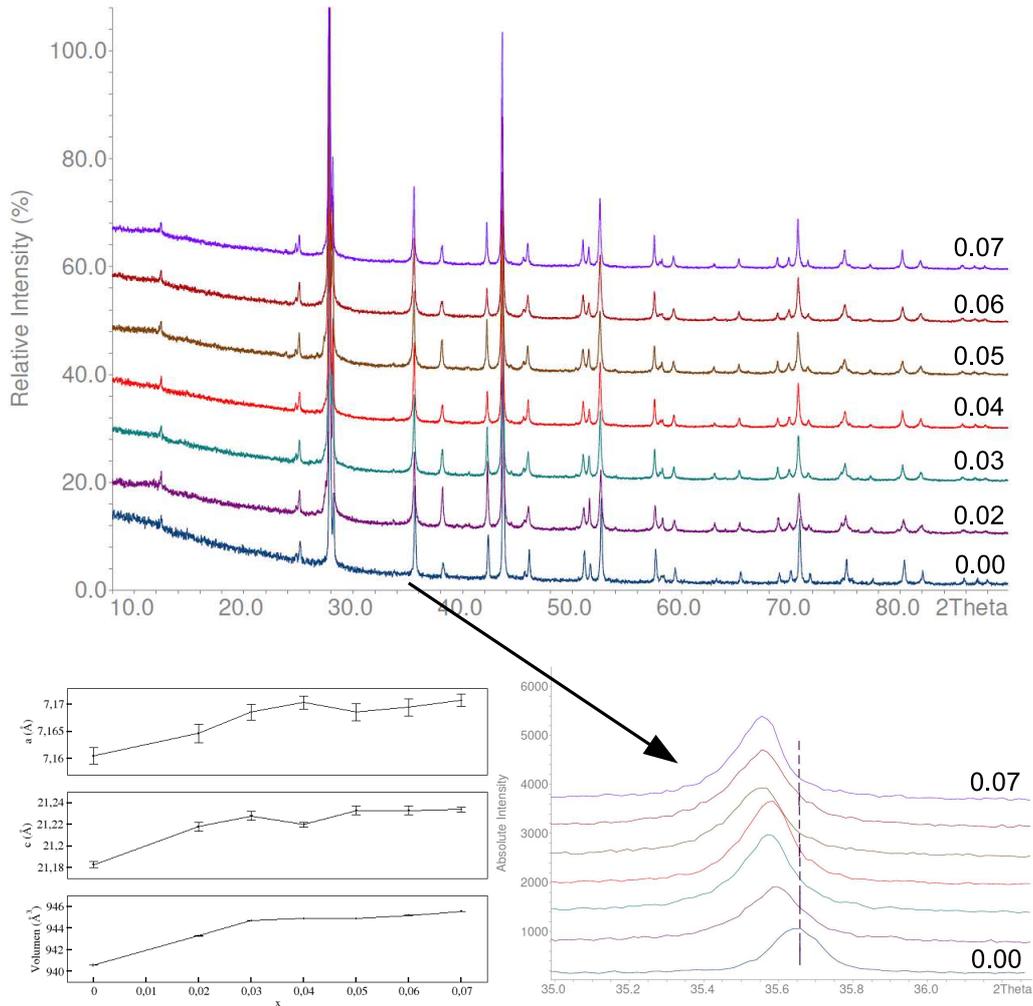


Abbildung 6.12: Oben: Röntgenografische Darstellung von substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.02-0.07$. Im Vergleich ist auch $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dargestellt. Unten, rechts: eine vergrößerte Darstellung der zu $hkl-116$ gehörende Peaks aller substituierten Verbindungen. Mit steigendem Pb-Gehalt wandern die Peaks zu niedrigeren 2θ Werte. Unten links: Zellkonstanten und Volumen $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.02-0.07$. Zum Vergleich sind auch die Werte der Mutterverbindung ($x=0$) aufgetragen.

6.8.3 Thermoelektrische Eigenschaften

Hier werden die Ergebnisse der physikalischen Messungen und die thermoelektrischen Eigenschaften der Verbindungen $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.05-0.07$ präsentiert. Diese gemessenen Daten werden mit denen der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ verglichen.

Durch die Pb-Substitution nehmen die Seebeck-Koeffizienten deutlich ab. In allen Substitutionen ist eine Halbierung der S-Werte zu beobachten was auf Änderung der elektronischen Struktur zurückzuführen ist. Bei Blei-dotierten $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen wurde eine ähnliche Beobachtung gemacht (siehe z.B. Abb. 5.13(a)). Die erwünschte Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten ist also auch bei $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ gescheitert. Da die Bandstruktur der Mutterverbindung, sowie die der Pb-substituierten Verbindungen nicht vorliegen, fällt es sehr schwer über die Ursachen des schlechten Einflusses der Blei-Atome auf die Seebeck-Werte zu spekulieren.

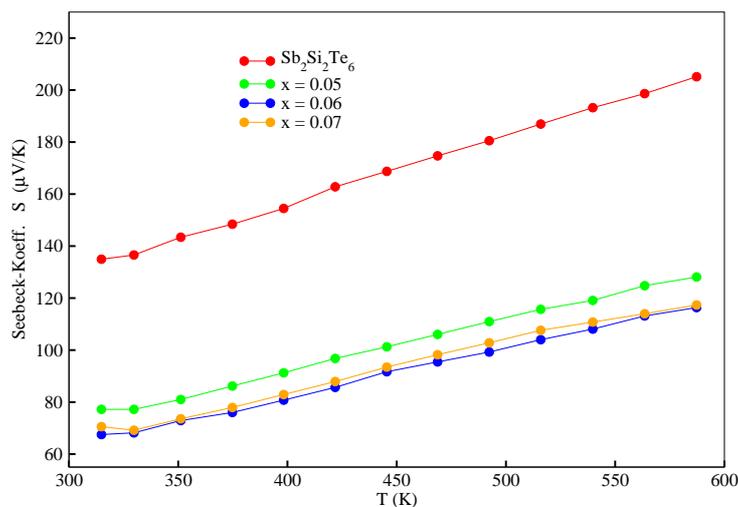


Abbildung 6.13: Seebeck-Koeffizienten für die Verbindungen $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.05-0.07$. Zum Vergleich sind auch die Daten der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

Wie erwartet, sinkt der spezifischer Widerstand für die Pb-substituierten Verbindungen (Abb. 6.14). Durch Einführung von Fremdatomen wird die mittlere freie Weglänge der Phononen verkürzt, wodurch die Elektron-Phonon-Streuung unterdrückt wird. Hier, im Gegensatz zu $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$,

ist der spezifische elektrische Widerstand der Mutterverbindung, $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ bereits sehr niedrig und daher keine weitere erhebliche Reduzierung von ρ zu erwarten. Genau aus diesem Grund führt die Pb-Dotierung zu keiner Verbesserung der ZT-Werte (siehe Abb. 6.16), denn der spezifische Widerstand, auch mit Hilfe der Fremdatome, kann nicht mehr reduziert werden.

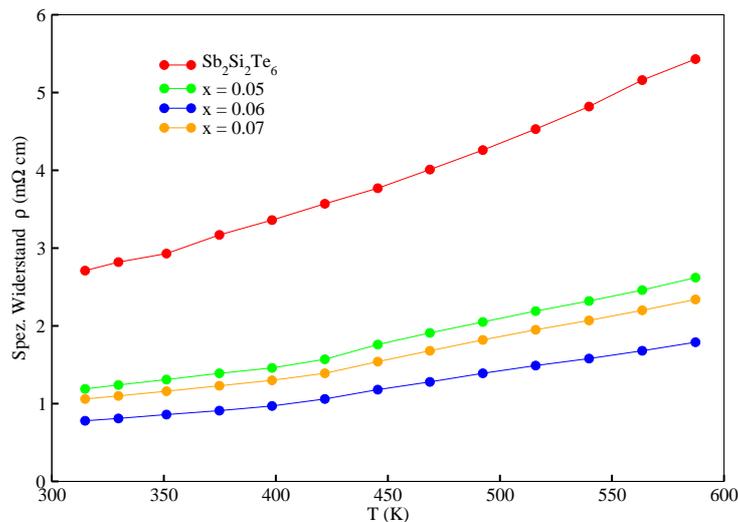


Abbildung 6.14: Spezifischer Widerstand für die Verbindungen $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.05-0.07$. Zum Vergleich sind auch die Daten der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

Es wurde bereits gezeigt, dass die thermischen Leitfähigkeiten von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ sehr ähnlich sind (siehe Abb. 6.9(a)). Anhand der gemessenen Daten stellt man fest, dass die thermische Leitfähigkeit bei einer $\text{Sb} \rightarrow \text{Pb}$ Substitution ($x=0.05$ bis 0.07) zunimmt.

Der elektronische Anteil der thermischen Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Pb-Anteil auch zu. Damit gewinnt κ_e deutlich an Gewicht, was mit dem elektronischen Einfluss der Blei-Atome zusammenhängt. Auch bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde eine Erhöhung des elektronischen Anteils der thermischen Leitfähigkeit beobachtet (siehe Abb. 5.12(b)). Allerdings hier ist der Einfluss von Blei bei $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ deutlich stärker als bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Wie in Abb. 6.15(b) zu sehen ist, kann der elektronische Anteil bei $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ bis zu 90% werden (bei $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$, maximal 50%).

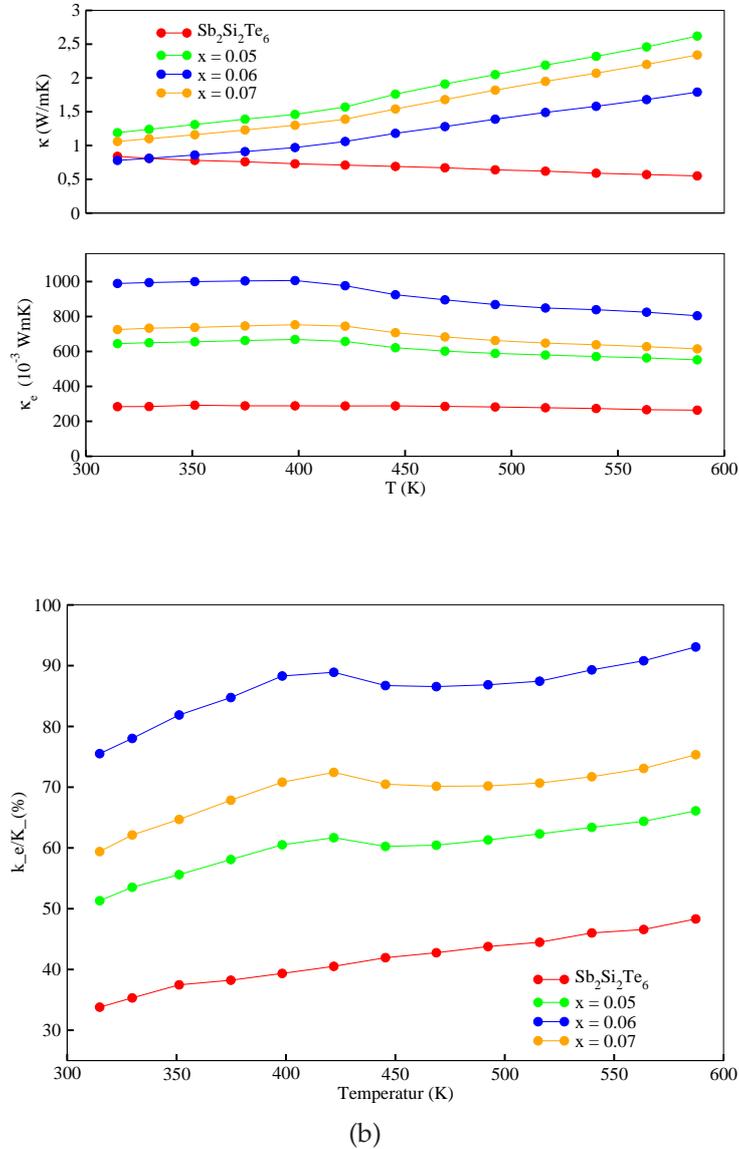


Abbildung 6.15: (a) Thermische Leitfähigkeit (Gesamt und elektronischer Anteil) für $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.05-0.07$. Zum Vergleich sind auch die Daten der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen. (b) Der prozentuale Anteil von κ_{el} für $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.05-0.07$. Zum Vergleich sind auch die Daten der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

Angesichts der deutlich kleineren Seebeck-Koeffizienten für die Pb--substituierten Verbindungen ist es nicht überraschend, dass die zugehörigen ZT-Werte schlechter ausfallen als die der Mutterverbindung (siehe Abb. 6.16). Die ZT-Werte steigen zwar mit zunehmender Temperatur an, was mit steigender Tendenz der Seebeck-Koeffizienten korreliert, liegen aber trotzdem viel tiefer als die von reinem $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

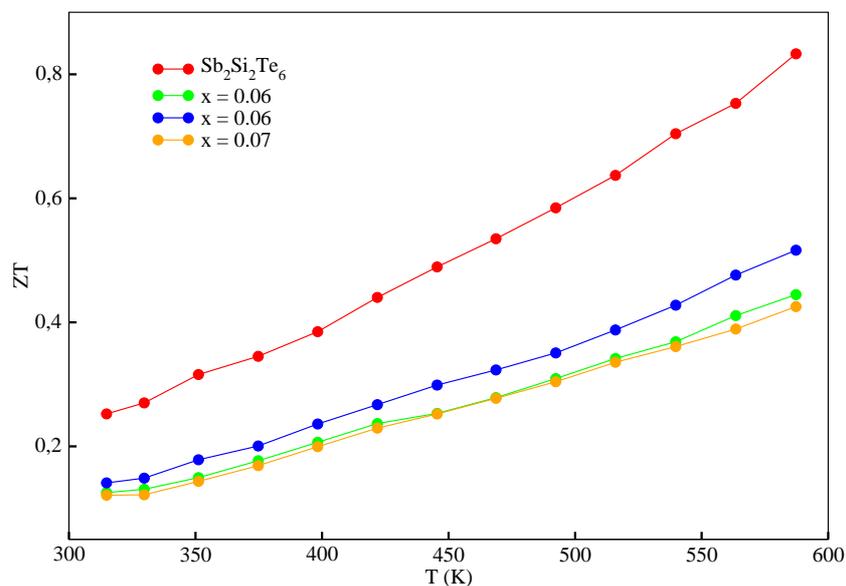


Abbildung 6.16: ZT-Werte für die Verbindungen $\text{Sb}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.05-0.07$. Zum Vergleich sind auch die Daten der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

6.9 Sb → In Substitution

Dieser Abschnitt befasst sich mit Indium-substituiertem $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Dabei wurde eine Reihe von Sb → In Substitutionen durchgeführt um $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.03-0.07$ zu erhalten. Eine weitere Reihe von Antimon-Substitution mit $x = 0.1-1.8$ wurde auch durchgeführt. Die Daten dazu werden separat im Kapitel 8 diskutiert.

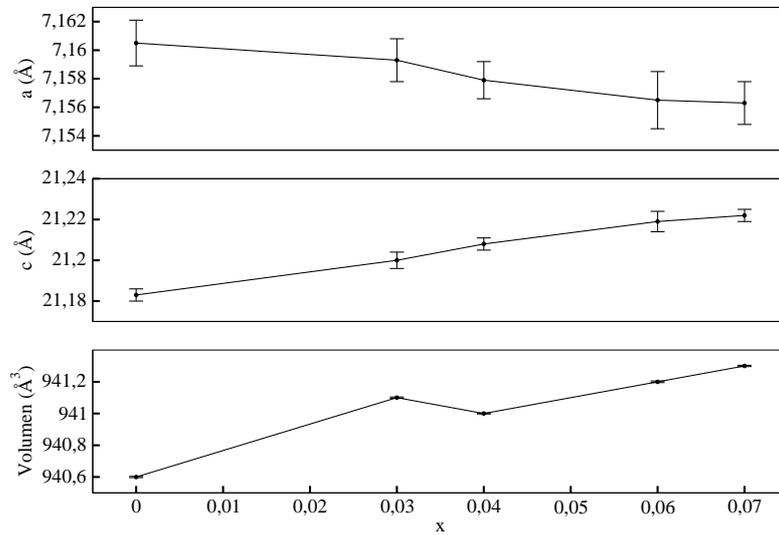
6.9.1 Synthese

Die Synthese gelang durch Umsetzung der Elementen Sb, In, Te bzw. Si_2Te_3 im Verhältnis 2-x:x:3:1 bei 600°C unter Verwendung von Chlorgas (Druck 25 kPa). Es wurde im *in-situ*-Verfahren über zwei Monaten temperiert. Die Produkte sehen alle kristalin aus. Sie sind schwarz und glänzen wie die ursprüngliche unsubstituierte Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

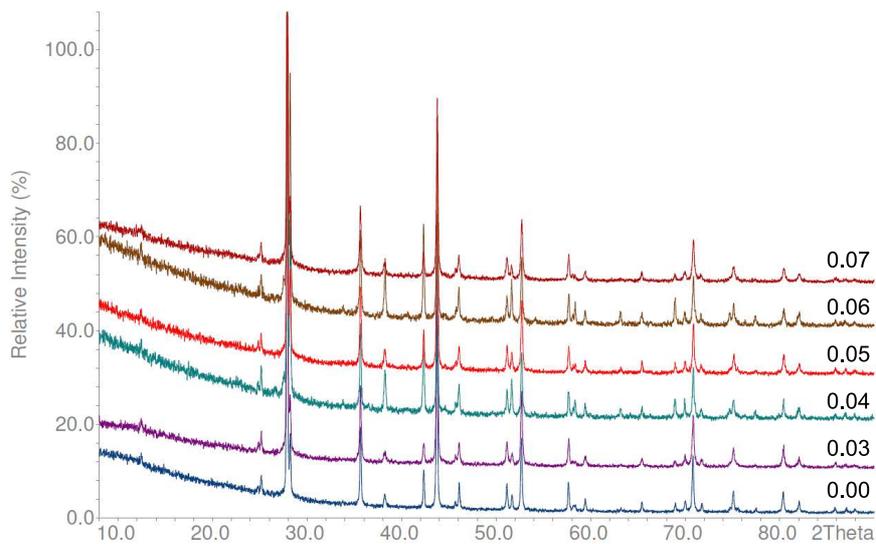
6.9.2 Röntgenographische Daten

Anhand der röntgenografischen Analysen stellt man fest, dass das Volumen der substituierten Zellen ab $x = 0.03$ bis 0.04 abnimmt (Abb. 6.17(a)). Diese Abnahme korreliert mit der Abnahme der *a*-Zellkonstanten. Diese Beobachtung ist mit der In-Te Bindungslänge von 2.994 Å in den InTe_6 -Oktaedern zu erklären, die kürzer ist als die $d(\text{Sb-Te})$ (3.09 Å) in den entsprechenden SbTe_6 -Oktaedern. In der *c*-Richtung jedoch nimmt die Zellkonstante zu. Bei $x = 0.06$ und 0.07 dominiert diese Zunahme, so dass das Zellvolumen mit steigendem In-Gehalt auch zunimmt.

An dieser Stelle kann man die beiden Indium-substituierten Verbindungen, also $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$, miteinander vergleichen. Wie bereits in Abschnitt 5.10.1 besprochen, kann man die kontinuierliche Abnahme des Zellvolumens bei den $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen mit dem kleineren Ionenradius von In^{3+} erklären (0.8 Å vs 1.03 Å für Bi^{3+}). Für die hier diskutierten $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ jedoch kann man keinen klaren Trend erkennen. Das kann zum Teil daran liegen, dass die Ionenradien von Sb^{3+} und In^{3+} , mit jeweils 0.8 Å und 0.76 Å, sehr ähnlich sind.



(a)



(b)

Abbildung 6.17: (a) Verlauf der Zellkonstanten und Volumen $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.03-0.07$. (b) Oben: Pulver von substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ im Vergleich zu Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

6.10 Sb \rightarrow Se Substitution

In Analogie zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde auch hier bei $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ die partielle Te \rightarrow Se Substitution untersucht. Dabei wurden gezielt $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_{6-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0.03 - 0.07$ synthetisiert. Im Gegensatz zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ jedoch ist keine der genannten Substitutionen erfolgreich gewesen. Die Pulverdiffraktogramme (Abb. B.5) deuten alle auf ein mehrphasiges Produkt. Während die Mutterzelle die gleichen Zellkonstanten aufweist, tauchen die Nebenprodukte Sb_2Te_3 , Si_2Te_3 und Se auf.

Trotz erfolgloser Te \rightarrow Se Teilsubstitution wurde einige Versuche durchgeführt, um Tellur vollständig durch Selen zu ersetzen. Es wurden insgesamt drei Ansätze synthetisiert, die alle unter gleichen Bedingungen (Cl_2 , Druck: 25kPa, 600°C , Temperzeit 2 Monate). Diese Ansätze unterscheiden sich lediglich in der Eduktkombination.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch hier das Produkt (nach Tempern) mehrphasig ist. Es ist zu beachten, dass das Produkt luftempfindlich ist, da es größtenteils aus faserigem und orangefarbigem SiSe_2 besteht. Die Pulverpräparation müsste daher in Markröhrchen stattfinden. Der Rest besteht aus elementares Selen sowie elementarem Antimon.

Von diesen drei Ansätzen wurde, aufgrund schlechter Qualität, nur von einem einzigen Ansatz Pulver aufgenommen. Nichtsdestotrotz wird hier eine Zusammenfassung von allen ausprobierten Ansätzen präsentiert:

Ansatz 1: Zusammengesetzt wurden die Edukte Sb_2Se_3 , Si, und Selen im stöchiometrischen Verhältnis 1:2:3. Beobachtet wurde die Ampulle unter dem Mikroskop. Der Ansatz beinhaltet hauptsächlich aus fadenförmigem orangem Endprodukt, mit grau-glänzendes Antimonselenid. Diese fadenförmige Phase, SiSe_2 , ist nicht zu zermahlen.

Ansatz 2: Zusammengesetzt wurden hier die Edukte Sb_2Se_3 und SiSe_2 sowie Si im stöchiometrischen Verhältnis 1:1.5:0.5. Der Ansatz beinhaltet nach 2-Monaten Tempern nicht-abreagierte Silizium, das als Kugeln in fadenförmiger SiSe_2 Phase zu finden ist.

Ansatz 3: Zusammengesetzt wurden hier die elementaren Edukte Si, Sb, und Se im stöchiometrischen Verhältnis 2:2:6. Wie erwartet beinhaltet auch dieser Ansatz eine orangefarbige fadenförmige Phase. Es gibt zusätzlich noch schwarz glänzende Kristalle, weshalb die Ampulle erstmals in der Glove-Box geöffnet wurde ¹.

Es wurde nur aus den Kristallen Pulver präpariert (im Markröhrchen). Ein Paar Kristalle wurden unter Luftausschluss (in Mineralöl) zur Zellbestimmung geschickt. Anhand des Pulverdiffraktogramms (Abb. D.14) sind

¹ SiSe_2 ist extrem luftempfindlich

sehr wenige Reflexe zu sehen. Das kann vermutlich an der Präparation des Pulvers in Glas-Kapillaren liegen. Ein Vergleich zwischen dem gemessenen Pulver und dem theoretischen Pulver von Antimon zeigt eine gute Übereinstimmung. Außerdem liegen die stärksten Peaks von beiden Pulvern übereinander (Abb. D.14). Aus der Zellbestimmung wurde klar, dass die Kristalle eine recht kleine Zellkonstante von 4\AA besitzen und damit dem elementaren Edukt zuzuordnen sind. Ein direkter Vergleich mit $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zeigt, dass die Idee der $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$ Substitution auf $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ überhaupt nicht übertragbar ist. Bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_{6-x}\text{Se}_x$ wurde bei $x = 0.04$ bis 0.2 eine Verkleinerung der Zelle beobachtet. Erst ab $x = 0.2$ kommt es zur Zersetzung der Verbindung, bei $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_{6-x}\text{Se}_x$ jedoch sofort.

6.11 Zusammenfassung

Inspiziert von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde in dieser Arbeit, zum ersten Mal, die Verbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ synthetisiert und auf ihre TE-Eigenschaften untersucht. Die optimale Synthese beinhaltet das *in-situ* Verfahren mit Hilfe des Cl_2 -Gases. Der Druck von 25 kPa hat sich als optimal herausgestellt und liefert große Kristalle, die sich für weitere Untersuchungen als nützlich erwiesen haben.

Für diese Verbindung wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt und eine partiell-merdoedrische Verzwilligung festgestellt. Die Elementarzelle dieser Verbindung besteht aus kantenverknüpften SbTe_6 - und SiTe_6 Oktadern sowie Si-Si Hanteln, die für diese neue Klasse von Verbindungen charakteristisch ist.

Im Vergleich zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ besitzt $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ deutlich höhere ZT-Werte, zwischen 0.3 - 0.8 . Diese erhebliche Verbesserung ist auf die höheren Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeit der $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zurückzuführen.

Um den Einfluss von Substitutionen auf die Struktur und TE-Eigenschaften dieser Verbindung zu untersuchen, wurden $\text{Sb} \rightarrow \text{Pb}$, $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, $\text{Sb} \rightarrow \text{In}$, und $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ Substitutionen durchgeführt (alle $\leq 0.35\%$). Anhand der Röntgenographischen Untersuchung wurde festgestellt, dass alle Substitutionen bis auf $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ gelungen sind.

Aus Zeitgründen konnten nur die $\text{Sb} \rightarrow \text{Pb}$ substituierten Verbindungen auf ihre TE-Eigenschaften untersucht werden. Im Gegensatz zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, bei $\text{Sb} \rightarrow \text{Pb}$ Substitutionen wird eine Verschlechterung der TE-Eigenschaften beobachtet. Obwohl, die elektrische Leitfähigkeit der Pb -substituierten Verbindungen sich verbessert hat, sind die Seebeck-Koeffizienten deutlich niedriger als die der Mutterverbindung.

Kapitel 7

Mischkristalle $(\text{Bi/Sb})_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

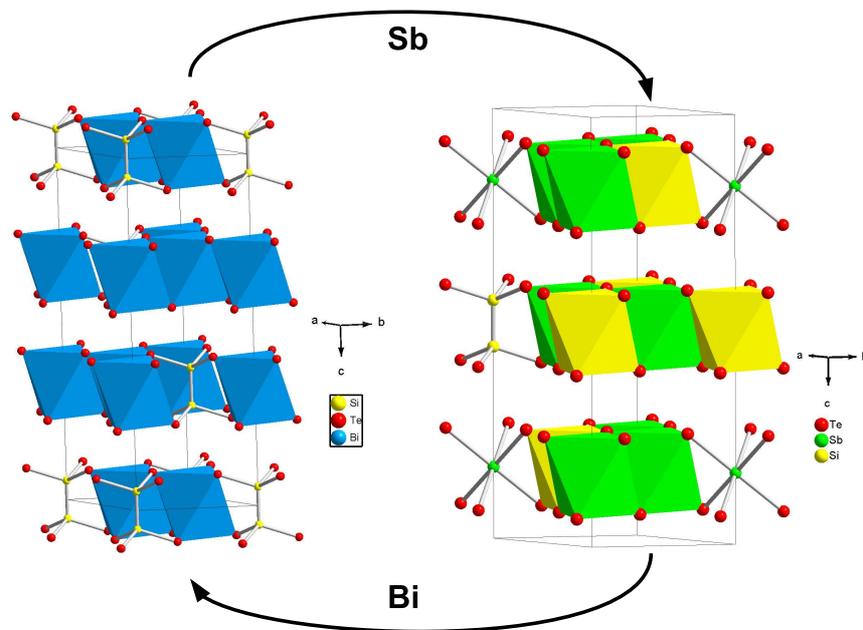


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Mischbarkeit zwischen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen.

Dieses Kapitel befasst sich mit einer Reihe von $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Mischkristallen. Es wurden die Bi-Atome in Schritten von $x = 0.1$ bis zu $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ durch Sb ersetzt. Hier wird zuerst über die Synthese dieser Verbindungen und danach über die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme berichtet. Für das Gemisch mit stöchiometrischem Bi:Sb Verhältnis von 1.5:0.5 wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt, von der ebenfalls berichtet

wird. Anschließend werden die thermoelektrischen Eigenschaften für Proben mit $x = 1$ und 1.6 präsentiert und im Zusammenhang mit den Daten der jeweiligen Randverbindungen diskutiert.

7.1 Mischbarkeit von Sb und Bi in $\text{Bi}_{2-x}\text{Si}_2\text{Te}_6$

Aufgrund enger strukturellen Verwandtschaft zwischen den beiden isotypen Verbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ erwartet man eine lückenlose Mischbarkeit zwischen den beiden Verbindungen. Diese Erwartung wird durch die röntgenografischen Untersuchungen sowie Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Bei diesem Mischvorgang handelt es sich um ungeordnete Substitutionsmischkristalle.

In diesem Kapitel wird zuerst über die Synthese, Struktur und röntgenographischen Daten berichtet. Danach werden die thermoelektrischen Eigenschaften präsentiert.

7.2 Substitutionsmischkristalle

Unter Substitutionsmischkristallen versteht man diejenigen Kristalle, in denen die Atome A des Wirtgitters durch Fremdatome B ersetzt werden. Substitutionsmischkristalle sind also homogene feste *Lösungen*, bei denen die Gast- und Wirtgitter vom Typ her sehr ähnlich sind. Dabei dürfen die Atomradien der ausgetauschten Atome nicht mehr als 15% voneinander abweichen. Weiterhin müssen zu mischenden Elemente möglichst geringe chemische Affinität zueinander haben. Die letzte Bedingung gilt zum Beispiel für benachbarte Elemente im Periodensystem. Die erwähnten Bedingungen, wenn erfüllt, führen zu einer unbegrenzten Mischbarkeit zwischen den beiden Atomsorten A und B (Abb. 7.2(a)) [107, 108].

Bei Substitutionsmischkristallen erwartet man eine lineare Änderung des Zellvolumens der Mischkristallphasen mit dem Substitutionsgrad. Bereits im Jahr 1921 hatte Vegard, anhand von KCl und KBr Mischkristalle, eine Additivitätsgleichung für die Seitenlänge des Elementargitters entdeckt [109]:

$$a_m = \frac{p - 100}{p} \cdot a_w + \frac{p}{100} \cdot a_g \quad (7.1)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung werden die Gitterkonstante des Mischkristalls, a_m , des Gastgitters, a_g , und a_w des Wirtgitters, über die Substitutionsmenge (p in Molprozent) miteinander verknüpft.

Es gibt jedoch Fälle, bei denen die Löslichkeit im festen Zustand begrenzt ist. D.h. es kommt zu keiner regellosen Mischbarkeit zwischen den beiden Atomsorten A und B. Dies wiederum kann daran liegen, dass die Kräfte zwischen A und B viel schwächer/stärker sind als Kräfte A-A bzw. B-B. In diesem Fall wird die Löslichkeit nur bei kleiner Zusammensetzung beobachtet und man spricht von *Randlöslichkeit*. Bei einer Atomradiendifferenz von 15-20% werden bei niedrigen Temperaturen nur bestimmte Anteil der B-Atome im Wirtsgitter löslich sein (\rightarrow Bildung einer Überstruktur). Bei höheren Temperaturen dagegen tendiert das System, aufgrund thermodynamischer Überlegungen, wo ein Zustand maximaler Entropie bevorzugt wird, die Fernordnung durch Fehlordnung zu ersetzen.

7.3 Synthese

Die $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Mischkristalle lassen sich unter gleichen Bedingungen wie die Randverbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ herstellen. Da die beiden Mutterverbindungen unter den vorher erwähnten Bedingungen erfolgreich synthetisiert wurden, wurde dieselben Bedingungen (Cl_2 -Druck 25 kPa, 2 Monaten tempern bei 600°) zur Synthese von Mischkristallen verwendet.

Im System $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurden insgesamt 19 Proben hergestellt ($x = 0.1-1.9$), die sich durch 5% Antimon-Gehalt unterscheiden. Alle entstan-

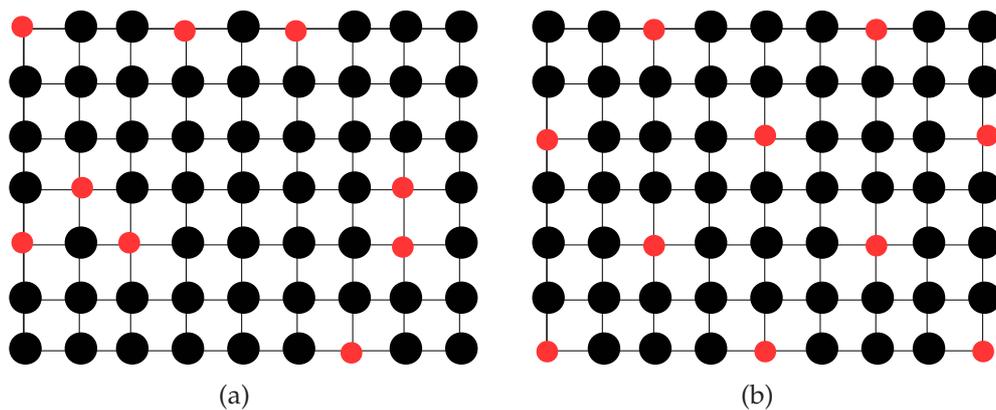


Abbildung 7.2: (a) Schematische Darstellung einer regellosen Substitution, in der die B-Atom in Wirtsgitter aus A-Atomen statistisch verteilt sind. (b) Darstellung einer Substitution mit Fernordnung, die aufgrund Vorhandensein in eine Überstruktur mündet. (adaptiert von Ref. [107, 108])

denen Mischkristall-Proben sehen gleich aus. Sie sind alle schwarz und kristallin. Große Kristalle, teilweise $3 \times 4 \text{ mm}^2$, sind überall dabei. Diese Proben sind wie ihre Randphasen luftstabil.

7.4 Röntgenographische Daten

In den Abbildungen 7.3 und 7.4 sind die Pulveraufnahmen der 5-50% sowie 55-95% substituierten Verbindungen dargestellt. Für einen direkten Vergleich sind die Pulver der beiden Randverbindungen auch dargestellt. Die Verschiebung aller Peaks zu höheren 2θ deutet auf eine Verkleinerung der resultierenden Zelle mit steigender Sb-Substitution hin.

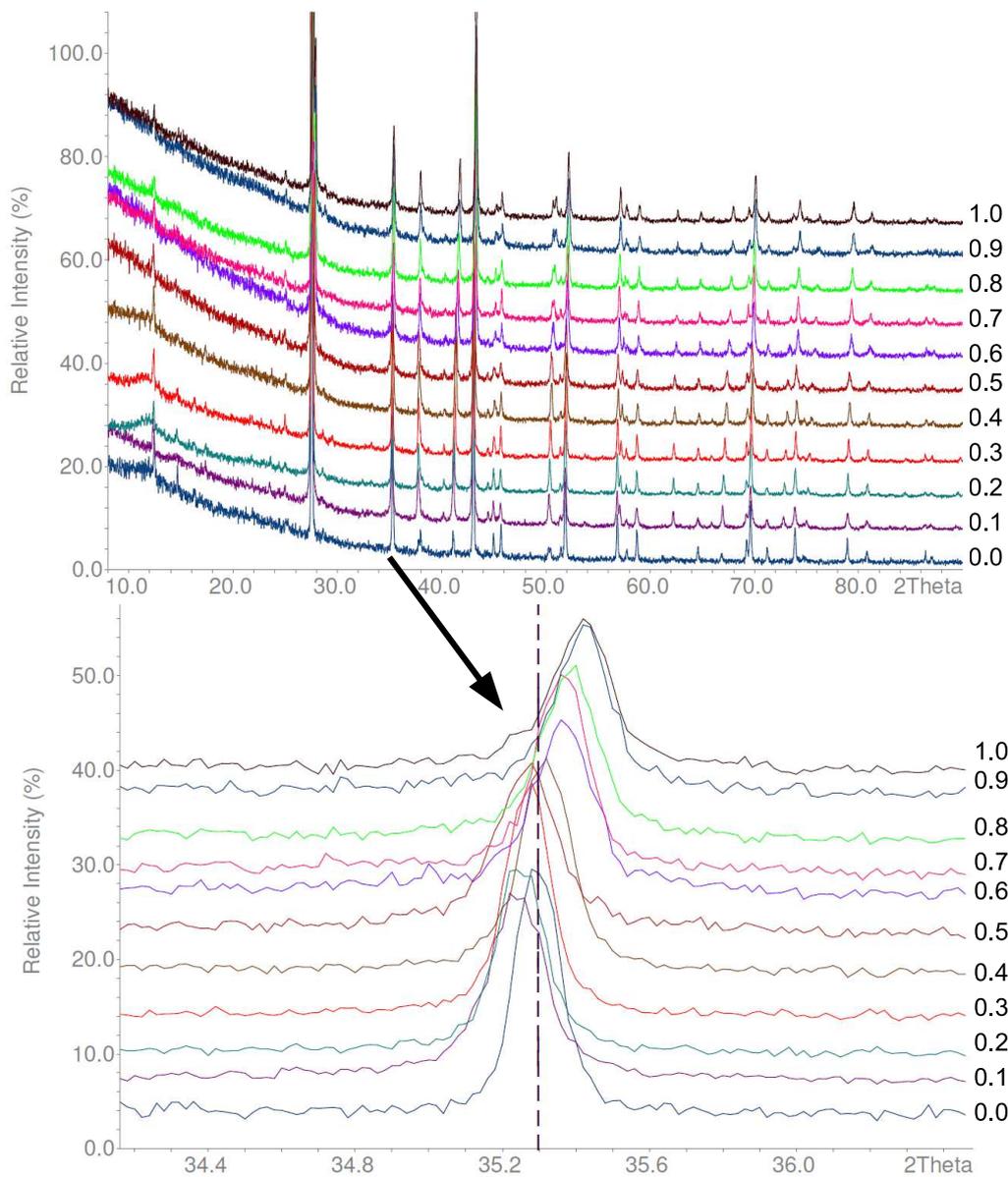


Abbildung 7.3: Oben: gemessene Pulver von $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen mit $x = 0-1.0$. Das unterste Pulver gehört der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Unten: eine vergrößerte Darstellung der Pulverdiffraktogramme um den $hkl-116$ Peak.

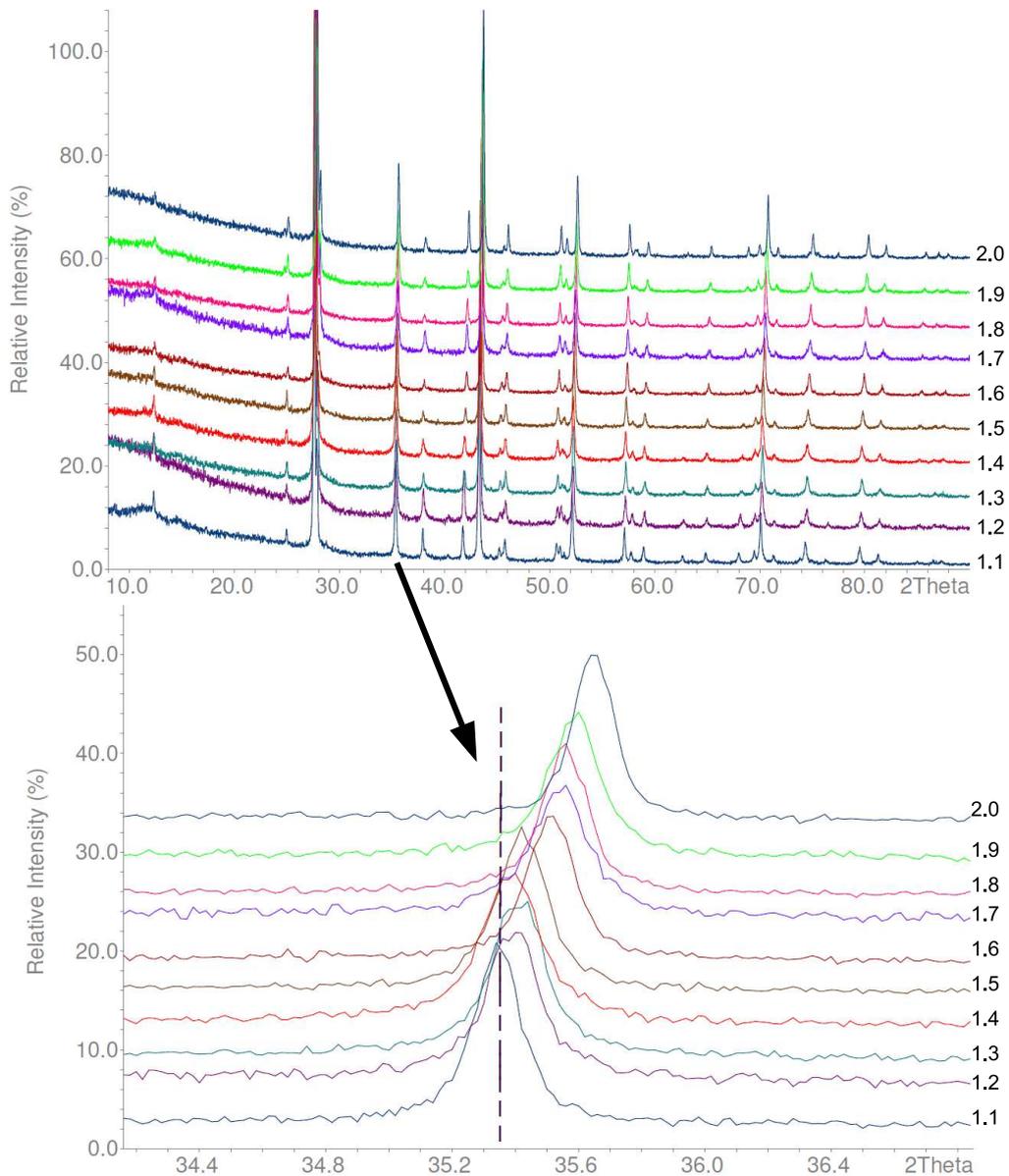


Abbildung 7.4: Oben: gemessene Pulver von $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen mit $x = 1.1-2.0$. Das oberste Pulver gehört $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Unten: eine vergrößerte Darstellung der Pulverdiffraktogramme um den hkl -116 Peak.

Die Änderungen des Zellvolumens mit zunehmendem Sb-Anteil sind in Abb. 7.6 aufgetragen. Das Volumen zeigt ein lineares Verhalten (Korrelationskoeffizient 0.9958). Über die Formel (7.1) wurde das Vergard'sche

Verhalten des Volumens berechnet und ebenfalls aufgetragen. Man beobachtet zwar eine geringe Abweichung, die Tendenz zeigt jedoch ein Vegard'sches Verhalten. Die Zellkonstanten in der a - und c -Richtungen wurden ebenfalls gegen den Sb-Anteil aufgetragen (Abb. 7.5). In beiden Fällen wurde eine lineare Regression durchgeführt. Die Gitterkonstante in der a -Richtung (Korrelationskoeffizient: 0.9974) zeigt eine lineare Abnahme mit wachsendem Sb-Anteil. Auch die c -Zellkonstante nimmt mit Sb-Anteil ab, die Abnahme lässt sich jedoch nicht so gut wie a mit linear fitten (Korrelationskoeffizient: 0.9642). Dieses Verhalten kann man damit erklären, dass bei der Bi-Substitution die Änderung in der Struktur hauptsächlich in den Schichten (a - b Ebene) stattfindet. Daher wird ein lineares Verhalten für die a -Richtung beobachtet. Die Oktaeder werden durch die Sb-Einführung kleiner und somit sinkt die c -Gitterkonstante, die Änderung ist jedoch nicht monoton linear fallend wie a .

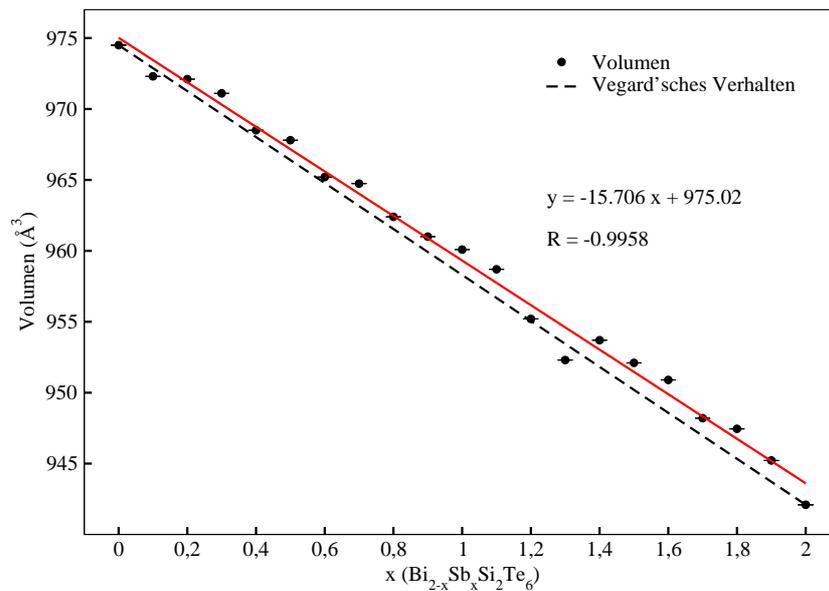
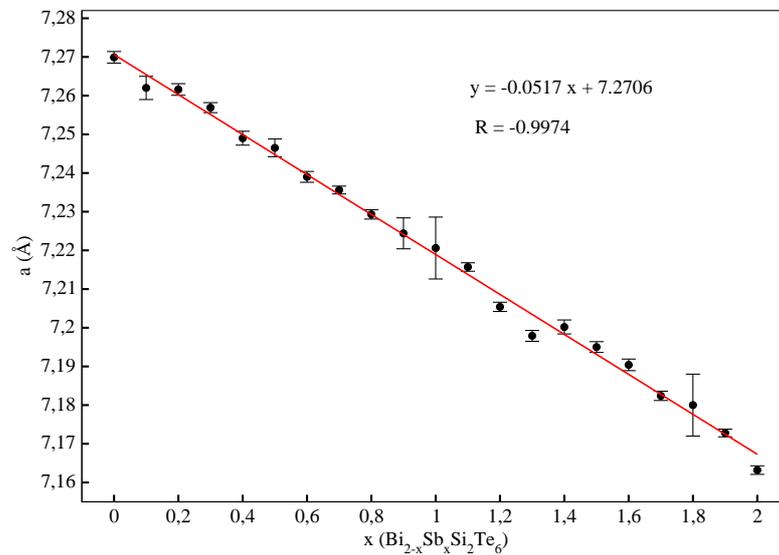
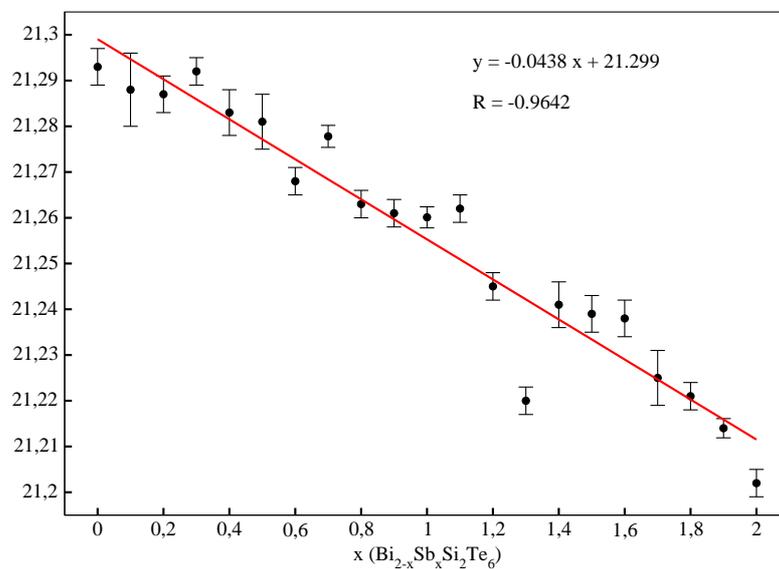


Abbildung 7.5: Vergleich des Zellvolumens mit Vegard'schem Verhalten für die Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.0$ - 2.0 .



(a)



(b)

Abbildung 7.6: Verlauf der Zellkonstante der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.0$ - 2.0 in der (a) a -Richtung und (b) c -Richtung.

7.5 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$

Auch bei dem Ansatz $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurden die geeigneten Kristalle ausgesucht und für Einkristallstrukturanalyse untersucht. Die ausgewählten Kristalle sind plättchenförmig, besitzen zum Teil definierte Ecken und Kanten. Nichtsdestotrotz haben sie keine ausreichende Qualität zur Zellbestimmung. Um die Qualität zu erhöhen, wurde der Ansatz erst gut homogenisiert und dann bei 550°C zwei Wochen lang nachgetempert. Die somit erhaltene Kristalle haben deutlich bessere Qualität als zuvor und auch keinen Rest von Pulver, der die einzelne Kristalle stört.

Bei der Einkristallstrukturanalyse von homogenisiertem $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ sind, analog zu den Verbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, Probleme mit der Strukturverfeinerung aufgetaucht. Aufgrund einer Revers-Obvers-Verzwilligung sind die Gütefaktoren sehr schlecht und liegen bei $R1 > 13\%$, $wR2 > 30\%$. Außerdem ist Restelextronendichte auf bereits besetzten Positionen zu beobachten. Die Auslöschungsbedingungen bestätigen die Anwesenheit der Revers-Obvers-Verzwilligung.

Eine genaue Analyse der Auslöschungsbedingungen deutet darauf hin, dass die $I/\sigma(I)$ -Werte für sowohl Obverse- als auch Reverse-Aufstellung ziemlich stark vom $I/\sigma(I)$ -wert über alle Reflexe divergieren. Für die jeweilige reine Aufstellung, sollte für andere Aufstellung der $I/\sigma(I)$ -Wert mit dem Mittelwert über alle Reflexe identisch sein. Hier sind zwar beide Aufstellungen vorhanden, die Obverse-Aufstellung, jedoch, ist stärker vertreten.

Wie im Kap. 3 bei der Diskussion der verzwilligten Strukturen bereits erwähnt, sind diese Verbindung partiell-meroedrischen verzwilligt. Dies kann auf zwei Arten entstehen, wo je nach Entstehungsart die entsprechende Reflexbedingungen für Revers bzw. Obverse Aufstellung gelten. Bei der Verbindung $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist eine Verzwilligung zu beobachten, die durch Drehung um die a-b Diagonale erzeugt wird. In diesem Fall gelten für die reverse Aufstellung die Reflexkonditionen:

$$h - k + l = 3n \quad (7.2)$$

Für die obverse Aufstellung gelten die Reflexkonditionen

$$-h + k + l = 3n \quad (7.3)$$

Damit ist für eine vernünftige Strukturverfeinerung eine sogenannte unverzwilligte *hklf5*-Reflexdatei nötig. Zur Erstellung der *hklf5*-Datei

wurde nach einer vernünftigen Lösung mit dem Lösungsprogramm SIR-92 [95] mit dem dazu mit-erstellter cif-Datei des Programmpakets Platon [106] zur Hilfe genommen.

Ausgehend von der durch TWIN-ROTMAT angezeigte Matrix wurde die zugehörige hklf5-Datei gespeichert. Die Ausgabedatei wurde in hklf5.hkl umbenannt um späteres Einleseproblem zu vermeiden. In der RES-Datei wurde hkl4 durch hklf5 ersetzt und der BASF-Befehl von 0.5 zusätzlich eingegeben. Die entstandene Datei wurde als eine neue INS-Datei gespeichert. Ausgehend von dieser Datei und mit Hilfe des Programms SHELX-97 [79] die anschließenden Verfeinerung durchgeführt. Die Gütefaktoren reduzieren sich dabei auf akzeptable Werte von $R1=4\%$ bzw. $wR2=14\%$. Das Problem mit der Restelektronendichte ist durch diese Verfeinerung gelöst (siehe Tab. 7.3).

Analog zu den Mutterverbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, hier für die Verbindung $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$, besitzt jedes Atom nur eine einzige kristallografische Lage. Die Ortskoordinaten sowie anisotrope Auslenkungsparameter von der Verbindung $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Die Ortskoordinaten x, y, z von $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z
Bi/Sb (0.75/0.25)	6c	2/3	1/3	1
Te	18f	1	2/3	1
Si	6c	1	1	1

Tabelle 7.2: Die anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi	0.02432	U_{11}	0.05853	0.01216	0	0
Te	0.02556	0.02150	0.04526	0.01282	0	0
Si	0.02135	U_{11}	0.04364	0.01067	0	0

Die Struktur von $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ kristallisiert in der gleichen Raumgruppe R-3 wie die Randverbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Demzufolge lässt sie sich genauso beschreiben wie die beiden erwähnten Mutterverbindungen. Anhand der Abbildung Abb. 7.7(a) sieht man dass die Anordnung der Atomen in der $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Elementarzelle der Anordnung von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ identisch ist. Somit ist $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ als eine Variante der CdI_2 Schichtstruktur zu sehen (siehe Abb. 7.7(b)). Die Struktur weist eine regellose (statistische) Verteilung von Sb-Atomen auf Bismut Gitterplätze

Tabelle 7.3: Kristallographische Daten zu $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Summenformel	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$
Molare Masse (g/mol)	1196.13
Kristallfarbe	Schwarz
Kristallform,-größe	Plättchen, 2x3 mm ²
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe (Nr.)	R-3 (148)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	3
Gitterparameter aus Pulver (Å)	<i>a</i> 7.2465(23)
	<i>c</i> 21.281(6)
Volumen (Å ³) <i>V</i>	967.8(6)
Messtemperatur (K) <i>T</i>	293(2)
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung (Å) (Mo-K _α) λ	0.71073
Messbereich in ° θ	2.87-25.13
	$-8 \leq h \leq 7$
	$-2 \leq k \leq 8$
	$-24 \leq l \leq 25$
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	69.83
Transmission T_{min}/T_{max}	0.083, 0.577
Absorptionskorrektur	numerisch
	X-RED
	X.SHAPE
Anzahl Reflexe aller Zwillingsindividuen	3862
Anzahl Reflexe Hauptindividuum	1268
Gütwerte der Messung R_{int} (alle)	0.0212
Vollständigkeit der Messung (θ)	99.5%
Strukturlösung, Verfeinerung	SIR-92 [95], SHELXL-97 [79]
Anzahl Parameter/Einschränkungen	18/0
Restelektronendichte in e Å ³	+2.394/-2.568
Gütefaktoren R1, wR2 (> 3 σ (I))	0.0450, 0.1411
Gütefaktoren R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0458, 0.1419
Goof	1.266
F(000)	2940
Zwillingsmatrix	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$
Zwillingsanteile (%)	63.2 : 36.8

auf. Mit andern Worten, die Antimon Atome sitzen an der gleichen kristallografischen Lagen wie Bismut und sind daher im Strukturbild nicht von Bismut Atomen zu unterscheiden. Jede zweite Schicht beinhaltet, je nach Besetzung der Wyckoff-Lage 6c mit Antimon bzw. Bismut Atome, SbTe_6 - bzw. BiTe_6 -Oktaeder. Diese sind genauso leicht verzerrt wie in den jeweiligen Randverbindungen. Hier sind 2×3 gleich lange $3,14 \text{ \AA}$ und $3,16 \text{ \AA}$ Bi/Sb-Te Abstände zu beobachten. Diese Oktaeder sind miteinander kantenverknüpft. Dementsprechend verkleinern sich die Zellkonstanten in a - und c -Richtungen. Im Vergleich zu der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ verkleinert sich auch das Zellvolumen.

Die Schwerpunkte der homoatomaren Si_2 -Hanteln liegen auf einem Inversionszentrum. Es ergeben sich somit zwei Sätze an je 2×3 identischen Abständen, $d(\text{Si-Te}) = 2.50 \text{ \AA}$. Der Abstand in Si_2 -Hanteln beträgt 2.30 \AA und ist damit in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden 2.29 und 2.30 \AA in den Sb- und Bi-Mutterverbindungen.

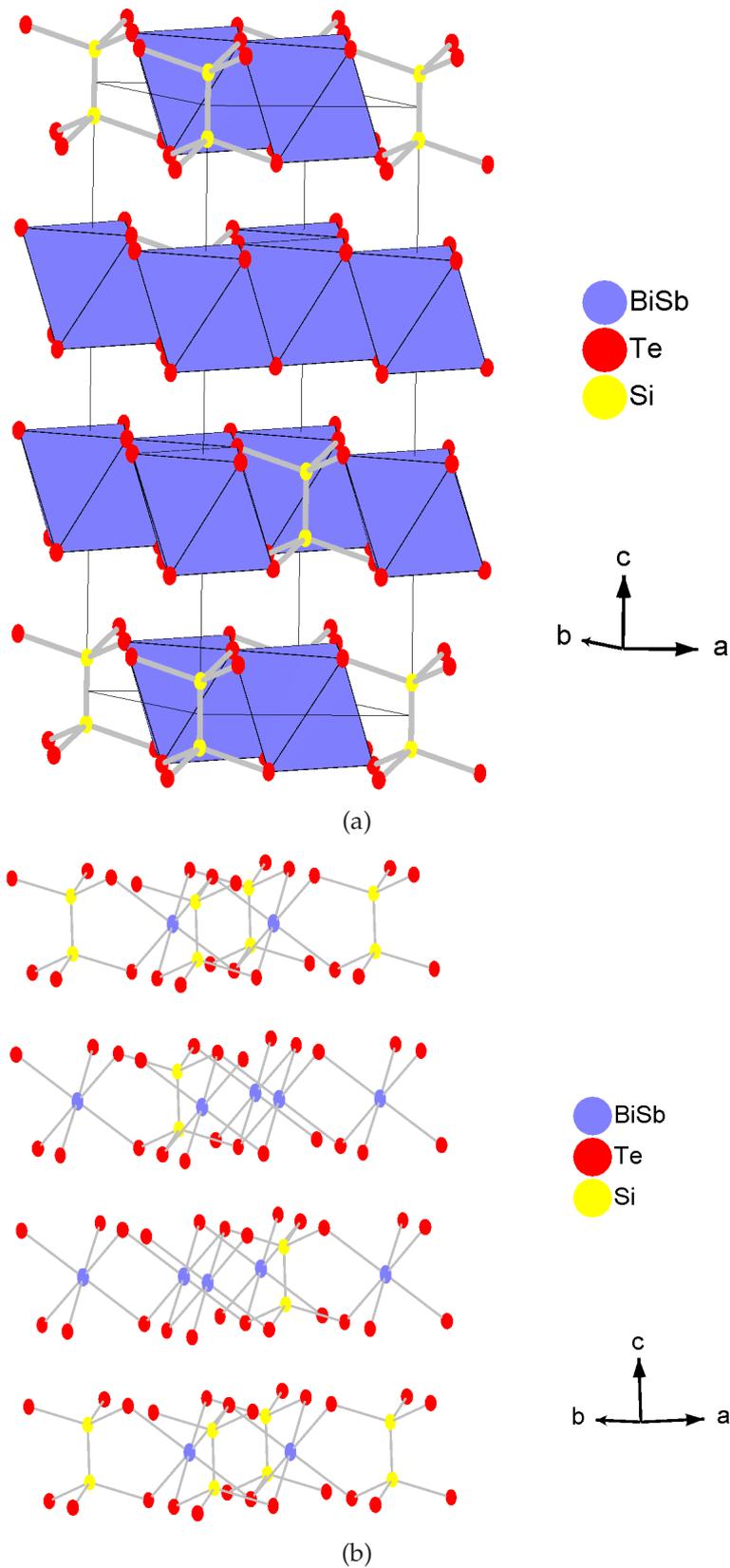


Abbildung 7.7: (a) Die Elementarzelle von $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und die gleichartige Anordnung von Atomen wie in der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. (b) Die Verbindung $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ bildet eine Schichtstruktur wie die in den Mutterverbindungen $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ bzw. $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

7.6 UV-Vis Spektrum

Mit Hilfe des Kubelka-Munk Verfahrens wurden die UV-Vis Spektren der Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x= 1.0$ und 1.6 ausgewertet (siehe Abb. 7.8). Zum Vergleich sind die UV-Vis Spektren der Randverbindungen ($x=0$ und 2) auch aufgetragen. Wie aus diesen Daten zu sehen ist, ist keine nennenswerte Änderung in der optischen Bandlücke in Folge der Substitution zu sehen. Die Minima aller Messwerte liegen um 0.86 eV.

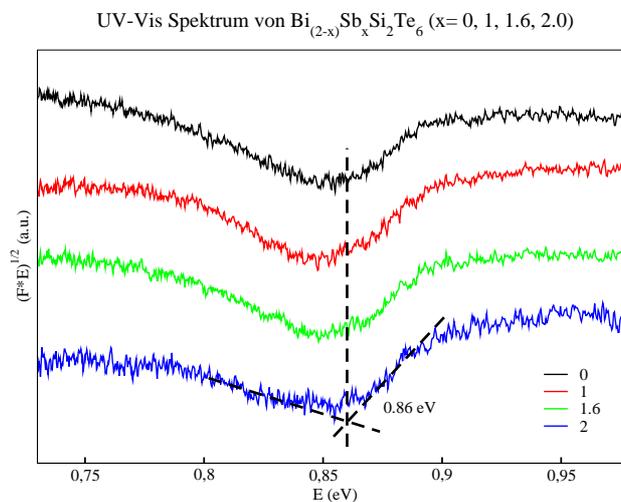


Abbildung 7.8: UV-Vis Spektrum der Sb-substituierten $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ ($x=1, 1.6, 2$) Verbindungen, ausgewertet mit Hilfe des modifizierten Kubelka-Munk Verfahrens. Zum Vergleich ist das auch das Spektrum der nicht-substituierten Randverbindungen aufgetragen.

7.7 DTA-Analyse

Die DTA-Messungen wurden im Temperaturbereich von 25 bis 800°C mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt. Die Messungen zeigen, dass mit erhöhtem Sb-Gehalt der Schmelzpunkt der Verbindung auch steigt. $\text{BiSbSi}_2\text{Te}_6$: Das ausgeprägte Signal bei dem ersten Aufheizzyklus bei 606°C deutet auf einen Schmelzpunkt von $\text{BiSbSi}_2\text{Te}_6$. Die Intensität dieses Signals

jedoch nimmt beim zweiten Aufheizzyklus ab. Bei 580°C wird ein Kristallisationspunkt beobachtet. Dieser liegt um 30° tiefer und 16° höher als die Schmelzpunkte von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (634°C) und $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (590°C). Das Signal bei 584°C ist dem Schmelzpunkt von Bi_2Te_3 zuzuordnen.

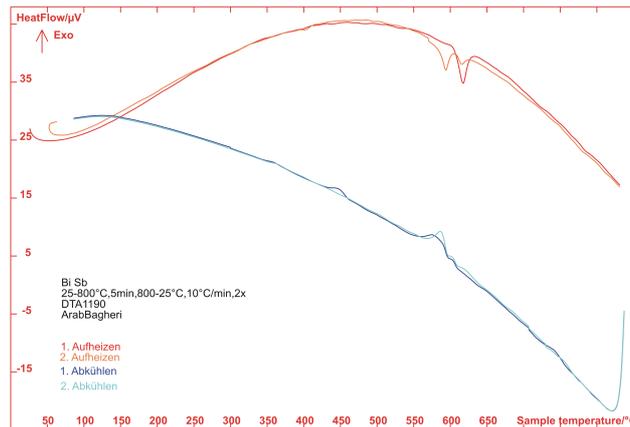


Abbildung 7.9: DTA-Messung der Verbindung $\text{BiSbSi}_2\text{Te}_6$.

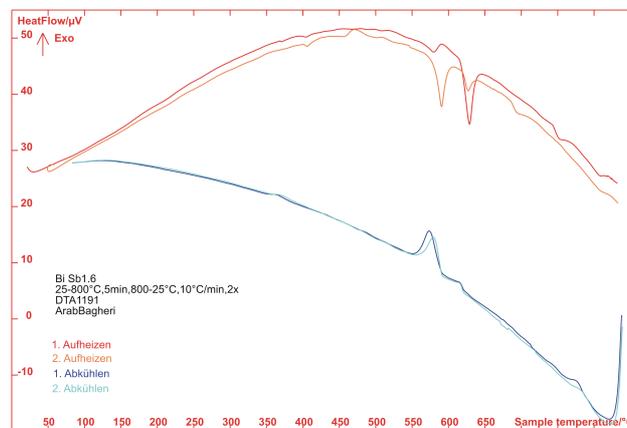


Abbildung 7.10: DTA-Messung der Verbindung $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Si}_2\text{Te}_6$.

$\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Si}_2\text{Te}_6$: Die DTA-Messung zeigt beim ersten Aufheizzyklus ein starkes Signal bei 617°C und ist als Schmelzpunkt des Produktes $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Si}_2\text{Te}_6$ zu interpretieren. Beim zweiten Aufheizen tauchen zwei weitere Signale auf, während das Hauptsignal in der Intensität abnimmt. Bei 580°C ist der Schmelzpunkt des Sb_2Te_3 zu erkennen.

7.8 Thermoelektrische Eigenschaften

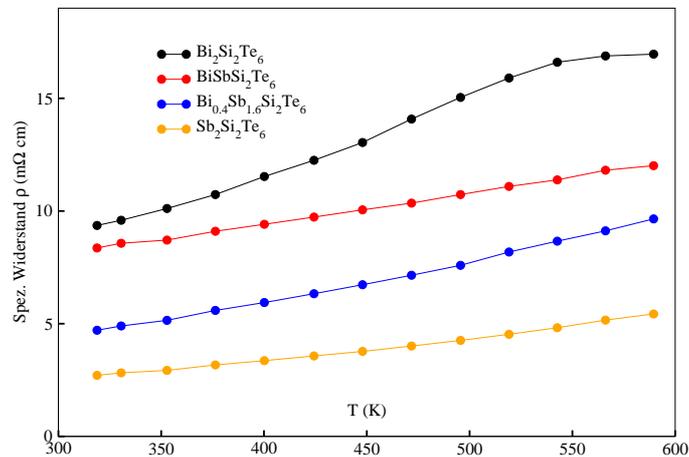
Hier werden die thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=1$ und 1.6 präsentiert und diskutiert. Man muss erwähnen, dass auch für $x=0.5$ die entsprechende Verbindung synthetisiert und für ihre physikalische Eigenschaften gemessen worden ist. Leider hat sich diese während der Messungen zersetzt und es konnte nur thermische Leitfähigkeit gemessen werden.

Anhand der gemessenen Daten für den spezifischen Widerstand für die Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0, 1.0, 1.6$ und 2.0 (Abb. 7.11(a)) werden zwei Tendenzen beobachtet. Mit steigender Temperatur nimmt auch der elektrische Widerstand (fast immer linear) zu, unabhängig von der Bi/Sb-Konzentration. Dieser Effekt kann mit steigender Energie der Phononen erklärt werden, die den Fluss der Ladungsträger (Elektronen und/oder Löcher) unterbrechen.

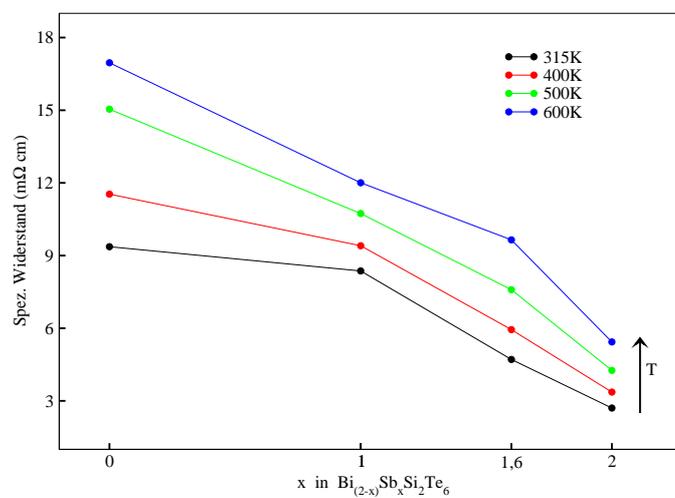
Die zweite Tendenz ist, dass bei einer gegebenen Temperatur die ρ -Werte mit steigendem Sb-Gehalt abnehmen. Um diesen Trend besser darzustellen, wurden die Werte für Temperaturen $315, 400, 500,$ und 600K gegen Sb-Anteil aufgetragen (siehe Abb. 7.11(b)). Wie man hier klar sieht, nimmt der spezifische Widerstand unabhängig von der Temperatur mit steigendem Sb-Anteil deutlich ab. Dieser Effekt lässt sich einerseits erklären durch die statistische Verteilung der Sb/Bi-Atome (siehe thermische Leitfähigkeit, weiter unten) und andererseits durch den elektronischen Einfluss der Sb-Atome auf die Bandstruktur (und somit Ladungsträgerkonzentration). Zur Bestätigung einer solchen Vermutung werden weitere experimentelle sowie theoretischen Berechnungen benötigt.

Die thermische Leitfähigkeit (sowohl gesamt als auch elektronischer Anteil) dieser Proben ist in Abb. 7.12(a) aufgetragen. Es sind interessante Tendenzen zu beobachten, die hier diskutiert werden. Zuerst stellt man fest, dass bei allen Verbindungen die thermische Leitfähigkeit mit der Temperatur abnimmt. Der Hauptgrund dafür ist jedoch der phononische Anteil κ_{ph} , da der elektronische Anteil κ_e im gesamten Temperaturbereich $300\text{-}600\text{K}$ konstant bleibt. Dass κ_{ph} mit steigender T abnimmt, kann man dadurch erklären, dass die Phononenstreuung mit T zunimmt und damit der Wärmetransport durch die Phononen selbst bremst. Dieser Verlauf wird sowohl für die Mischkristalle als auch für die Randverbindungen beobachtet.

Analog zu der Auswertung des spezifischen Widerstandes werden auch hier für κ und κ_e für ausgewählte Temperaturen, die Werte gegen dem Sb-Anteil (x) aufgetragen (siehe Abb. 7.12(b)). Wie man eindeutig sieht, erreicht die thermische Leitfähigkeit einen Tiefpunkt für $x=1.6$. Danach steigt



(a)



(b)

Abbildung 7.11: (a) Spezifischer Widerstand der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0, 1.0, 1.6$, und 2.0 . (b) Spezifischer Widerstand aufgetragen gegen x für ausgewählte Temperaturen.

sie wieder auf den Wert der Randverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Diesen Effekt kann

man durch die Mischbarkeit von Bi und Sb, wie am Anfang dieses Kapitels besprochen, erklären. Es ist zu erwarten, dass es wegen unterschiedlicher Ionenradien von Bi^{+3} (1.03Å) und Sb^{+3} (0.76Å), zur statistischen Substitution kommt. Dadurch kann man die freie Weglänge der Phononen und somit die Wärmetransport reduzieren¹. Bei einer vollständigen Substitution, $x=2$, steigt κ , denn, wie erwartet, herrscht keine 'Unregelmäßigkeit' im Kristallgitter. Die freie Weglänge der Phononen wird nun, durch die einheitlich besetzten Gitterplätze, länger und thermische Leitfähigkeit wieder höher.

Es wird weiterhin beobachtet, dass unabhängig von der Temperatur die elektronische Komponente von κ mit wachsendem Sb-Anteil auch zunimmt. Dieser ist wohl auf einen elektronischen Einfluss zurückzuführen, der erst mit Hilfe der Bandstruktur erklärt/bestätigt werden kann. Nichtsdestotrotz findet man hier einen weiteren Hinweis für den abfallenden Verlauf von ρ . Laut Wiedemann-Franz Gesetz, Gl. (2.12), sind κ_e und ρ (oder elektronische Leitfähigkeit σ) gekoppelt. Je höher κ_e desto höher auch die elektrische Leitfähigkeit (niedriger der Widerstand).

Der Seebeck-Koeffizient wird so wie der spezifische Widerstand und κ_e , von der elektronischen Struktur der Verbindung beeinflusst. Die Seebeck Koeffizienten (siehe Abb. 7.13(a)) zeigen, dass bis 550K alle Werte steigen (bis auf Mutterverbindung $x=0$). Der Verlauf von den Randverbindungen wurde bereits diskutiert. Interessant ist zu beobachten, dass die Werte der Mischkristalle entweder zwischen den Randverbindungen (für $x=1$) oder sogar höher (für $x=1.6$) liegen. Da alle Werte positiv sind, kann man davon ausgehen, dass durch die $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ Substitution die Konzentration der Ladungsträger, also Löcher, steigt und ihren maximalen Wert bei $x=1.6$ erreicht.

Um den Einfluss der Substitution besser darzustellen, wurden analog wie bisher, die Werte für ausgewählte Temperaturen 315, 400, 500, und 600K gegen den Sb-Anteil aufgetragen (siehe Abb. 7.13(b)). Wie hier eindeutig zu erkennen ist, erreicht für eine gegebene Temperatur der Seebeck-Koeffizient für $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ den jeweiligen maximalen Wert bei $x=1.6$.

Die obige Beobachtung ist insofern interessant, da man $x=1.6$ auch den minimalen Wert für die thermische Leitfähigkeit beobachtet (siehe Abb. 7.12(b)). Bei den hier untersuchten Mischkristallen herrscht somit eine Korrelation zwischen den beiden physikalischen Größen.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich hier um Löcher als Ladungsträger. Man kann daher vermuten, dass die optimale Mischung ($x=1.6$) die Streuung mit den Phononen und somit κ stark unterdrückt, ohne deren elektro-

¹Man kann auch darüber spekulieren, dass die Elektron-Phononen-Streuung auch reduziert wird.

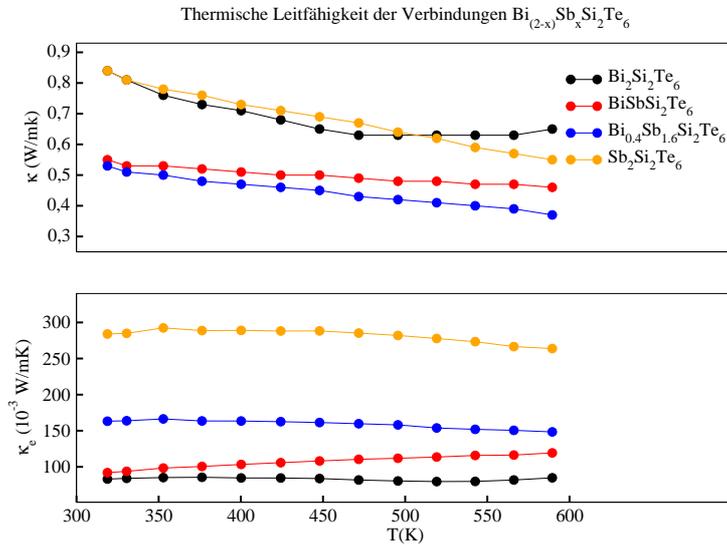
nischen Anteil κ_e zu beeinflussen.

Die experimentell ermittelten ZT-Wert für die Mischkristalle und die beiden Randverbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ sind in Abb. 7.14(a) aufgetragen. Angesichts des deutlich verbesserten Seebeck-Koeffizienten ist es nicht verwunderlich, dass die ZT-Werte für $x=1.6$ auch höher liegen als alle andere Verbindungen, die in diesem Kapitel diskutiert wurden. Die Werte aufgetragen in Abb. 7.14(a) zeigen, dass für $x=1$ die Gütefaktoren im gesamten Temperaturbereich 300-600K innerhalb der Mutterverbindungen ($x=0$ und 2) liegt und somit keine Verbesserung der TE-Eigenschaften darstellen.

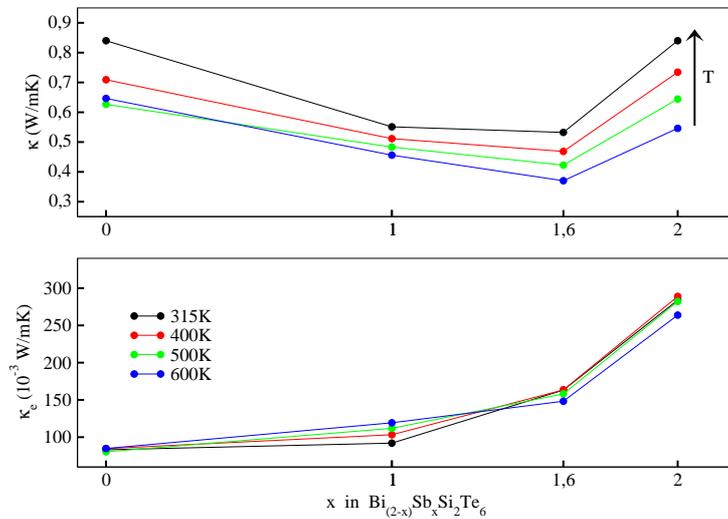
Analog zu den bisher diskutierten Messungen, wurden die ZT-Werte für bestimmte Temperaturen gegen den Sb-Anteil aufgetragen. Für den Mischkristall $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Si}_2\text{Te}_6$ beobachtet man ZT-Werte um und oberhalb von 0.8 (ab 500 K). Dies bedeutet eine deutliche Verbesserung, die auf maximalen Seebeck-Koeffizienten, S , und κ zurückzuführen ist.

Da der Seebeck-Koeffizient quadratisch in den ZT-Wert eingeht (Gl. (2.10)), scheint das Bi:Sb Mischverhältnis von 0.4:1.6 die optimale Kombination zu sein, um die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zu erhöhen.

Aus Zeitgründen war es leider nicht möglich, die TE-Messungen an der kompletten Reihe durchzuführen. Man kann daher nicht ausschließen, dass andere Mischkristalle als mit $x=1.6$ noch höhere ZT-Werte aufweisen. Nichtsdestotrotz wird hier eine recht deutliche und interessante Tendenz beobachtet.

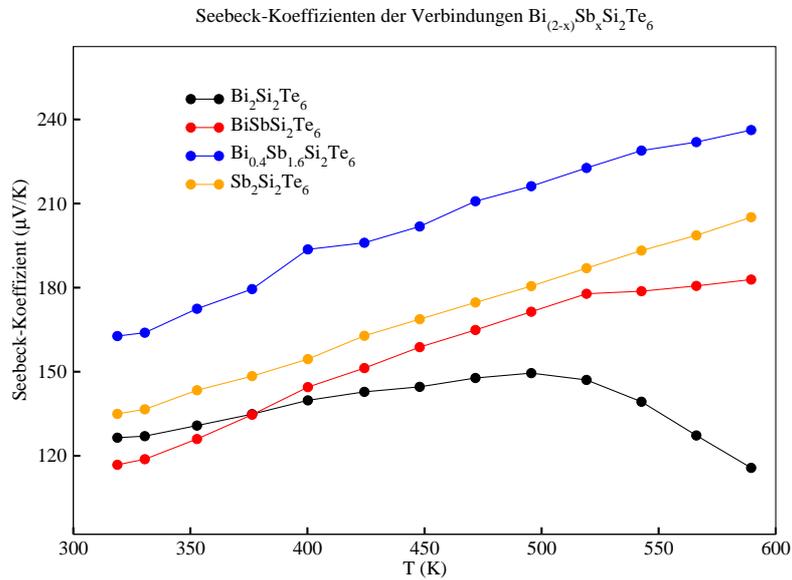


(a)

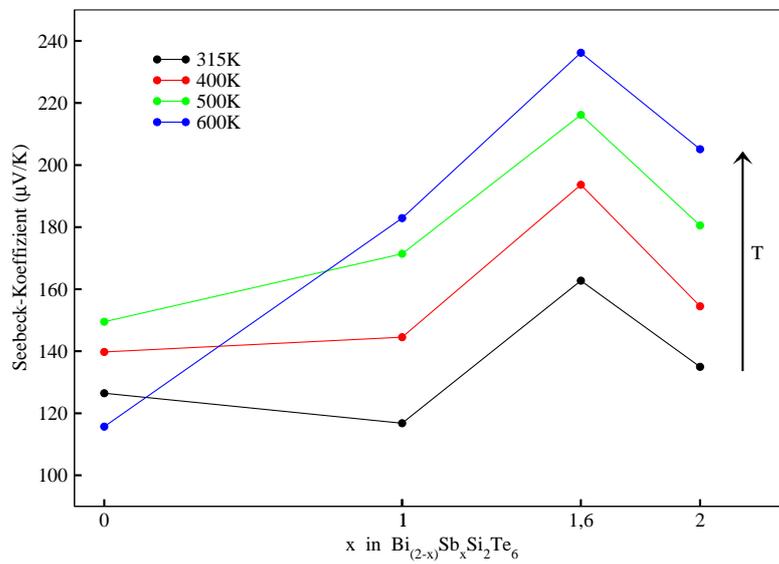


(b)

Abbildung 7.12: (a) Thermische Leitfähigkeit (Gesamt oben, elektronischer Anteil unten) der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x= 0.0, 1.0, 1.6,$ und 2.0 . (b) κ und κ_{el} Werte für die ausgewählten Temperaturen aufgetragen gegen Sb-Konzentration.



(a)



(b)

Abbildung 7.13: (a) Seebeck Koeffizient der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x=0, 1.0, 1.6$, und 2.0 . (b) Werte für ausgewählte Temperaturen aufgetragen gegen den Sb-Anteil x .

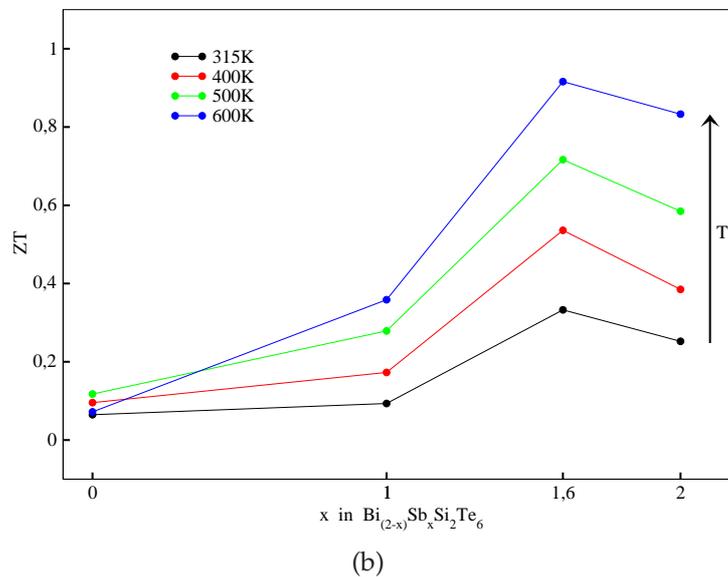
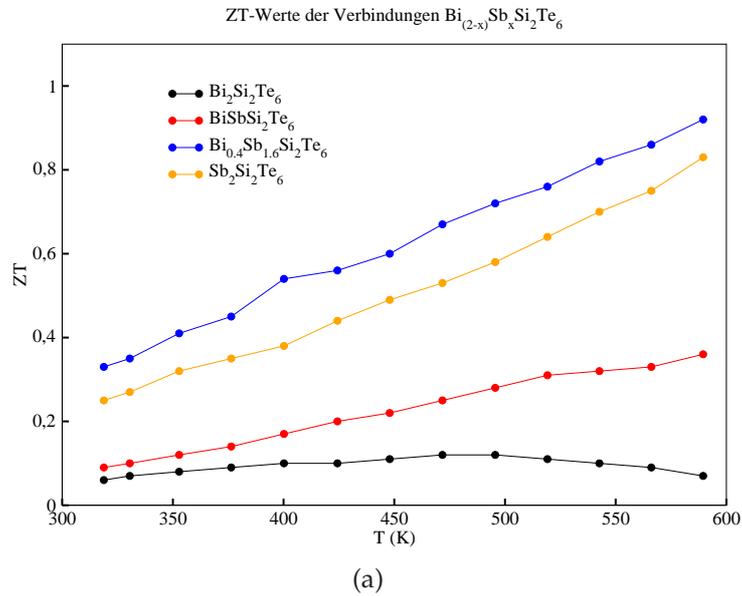


Abbildung 7.14: (a) ZT-Werte der Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0, 1.0, 1.6,$ und 2.0 . (b) ZT-Werte für ausgewählte Temperaturen aufgetragen gegen den Sb-Anteil.

7.9 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Mischkristalle aus $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ synthetisiert und für ihre TE-Eigenschaften untersucht. Die erwartete Mischbarkeit von Bi und Sb wurde röntgenographisch bestätigt. Die Zelldimensionen der Mischkristalle zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Vegard'schen Verhalten. Es wurde beobachtet, dass die Zelle mit wachsendem Sb-Anteil in allen Richtungen (und somit auch im Volumen) verkleinert wird.

Für die Zusammensetzung $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde die Kristallstruktur gelöst. Diese Zusammensetzung weist eine partiell-meroedrische Verzwilligung auf.

Für die Zusammensetzungen mit Bi:Sb Verhältnissen von 1:1 und 0.4:1.6 wurden die TE-Eigenschaften untersucht. Für die Zusammensetzung 0.4:1.6 konnte ein ZT-Wert von knapp 1 (bei 600K) erreicht werden. Bei allen entscheidenden Faktoren wie spezifischer Widerstand, thermische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizienten sind erhebliche Verbesserungen zu beobachten, die auf eine optimale Bi-Sb Mischung zurückzuführen sind. Bei der 1:1 Mischung wird zwar die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient erhöht, die thermische Leitfähigkeit jedoch ist relativ zu hoch, um den ZT-Wert positiv zu beeinflussen.

Kapitel 8

$\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

In diesem Kapitel werden die In-substituierten $\text{M}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ (M = Bi und Sb) mit $x \geq 0.1$ behandelt. Es wird zuerst auf die Struktur und Synthese der Randverbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ eingegangen. Danach werden jeweils die Ergebnisse für Bi \rightarrow In und Sb \rightarrow In Substitutionen, darunter die Synthese, Pulverdiffraktogramme, DTA und UV/Vis Messungen, und thermoelektrische Eigenschaften präsentiert. Als letztes werden die Ergebnisse für das Gemisch $\text{Sb}_{0.4}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$ präsentiert, für die auch, neben TE-Eigenschaften, eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt wurde.

8.1 $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

8.1.1 Struktur

Die Verbindung wurde zuerst von Sandre und Kollegen entdeckt [50] und besitzt ein hexagonales Kristallsystem mit Zellkonstanten von $a = 7.0411(6)\text{\AA}$ und $c = 7.1001(9)\text{\AA}$ ($Z=2$). Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P-3. In Abbildung 8.1(a) ist die Elementarzelle der Verbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dargestellt. Hier sind die Si_2Te_6 sowie InTe_6 -Oktaeder innerhalb der Elementarzelle miteinander kantenverknüpft zu sehen ¹.

¹Für eine typische MTX_3 -Schichtstruktur, in der ein Drittel der oktaedrischen Lagen mit T_2 -Paaren und der Rest mit M besetzt sind, kann man einen oktaedrischen Verzerrungsfaktor berechnen. Jede MX_6 ist umgebend von drei T_2X_6 and MX_6 Oktaeder. Wegen der Verlängerung in der c -Richtung sollte man diese Oktaeder aber eher als trigonale Antiprismen bezeichnen. Wegen der unterschiedlichen Größe der T_2 und M-Kationen jedoch, sind die MX_6 Antiprismen verzerrt. Die erwähnten MTX_3 -Schichten sind allerdings perfekt genug, so dass man sich die Verzerrung als Rotation einer der trigonalen Kanten des Antiprisma vorstellen kann.

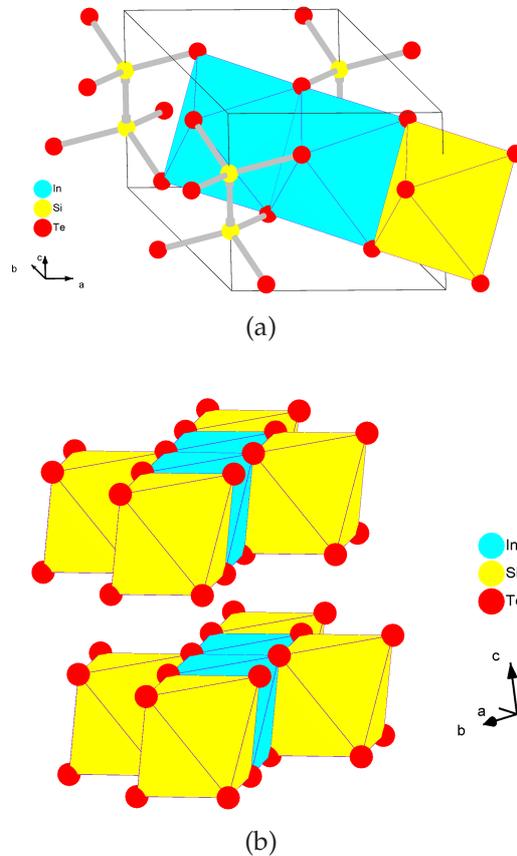


Abbildung 8.1: (a) Elementarzelle von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$: Hexagonal dichteste Packung von Tellur Atome. Die Indium Atome sowie Si-Si Einheiten sitzen in einem Verhältnis von 2:1 innerhalb einer Elementarzelle in diesen Oktaeder Lücken. (b) Schichtstruktur von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$: Kantenverknüpfte InTe_6 (cyan) und Si_2Te_6 (gelb) Oktaeder in jeder zweiten Schicht.

Im Gegensatz zu den Verbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ bzw. $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ weist $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ eine Schichtstruktur mit einer Sequenz ABAB auf (siehe Abb. 8.1(b)). Die einzelnen Schichten entsprechen aber denen in $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Hier sind weiterhin die Indium Atome sowie Si-Si Hanteln mit einer 2:1 Verhältnis zueinander in jeder zweiten Schicht in den Oktaederlücken zwischen den Tellur zu sehen. Dabei sind die Tellur Atome für eine hexagonal dichteste Packung verantwortlich, während die Si-Si Einheiten vertikal übereinander liegen (Abb. 8.1(a)).

Die Si-Si Hanteln haben hier eine Länge von 2.298 \AA und damit sehr nahe an die Werte in den Verbindungen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (2.308 \AA) und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (2.291 \AA). Die Van der Waals Lücke ist im Gegenteil größer und beträgt

3.32 Å (Vergleich mit 3.1-3.2 Å in beiden anderen Verbindungen). Eine Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die In-Te Bindung, im Vergleich zu Bi-Te und Sb-Te, mehr ionisch ist und somit zu größere van der Waals-Lücke führt.

8.1.2 Synthese

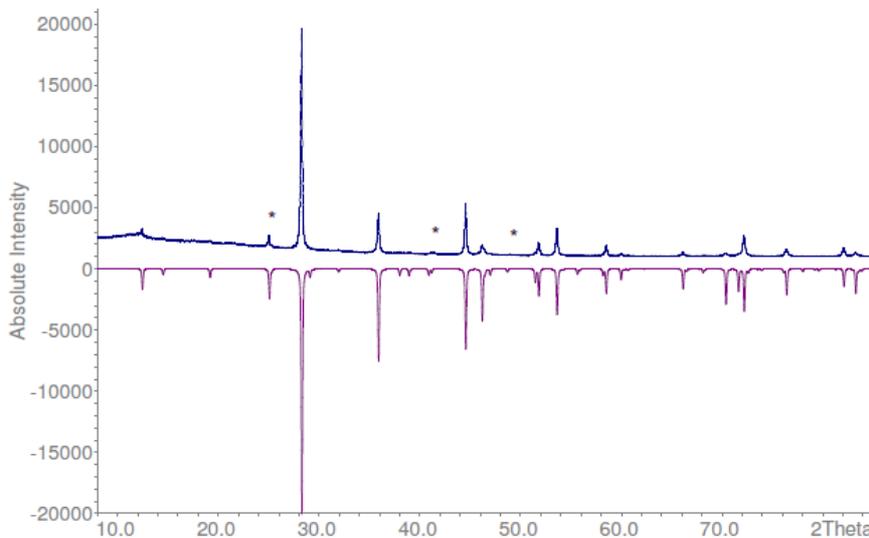


Abbildung 8.2: Das Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ [50], die aus elementarem Si, In, und Tellur bei 650°C synthetisiert wurde. Die mit dem Sternchen gekennzeichneten Peaks konnten nicht dem Hauptprodukt zugeordnet werden.

Die Verbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde zum ersten Mal von Sandre und Kollegen [50] synthetisiert und charakterisiert. Die Präparation dieser Verbindung erfolgte aus Elementen In:Si:Te im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:3 bei 650°C . In dieser Arbeit wurde die Verbindung zuerst auf dem gleichen Weg synthetisiert. In Abb. 8.2 ist das resultierende Pulverdiffraktogramm zu sehen.

8.1.3 Synthese mit Cl_2

Die Synthese wurde auch mit Hilfe des Cl_2 -Gases durchgeführt. Im Gegensatz zu Sandre und Kollegen wurde hier kein elementares Si, sondern Si_2Te_3 als Edukt verwendet. Es wurde eine Gemenge aus Si_2Te_3 , In und

Te im Verhältnis 1:2:3 eingewogen und bei 600°C über einen Monat temperiert. Zwei verschiedene Cl_2 -Drücke, nämlich 25 und 12.5 kPa, wurden getestet. Anhand der Pulverdiffraktogramme (Abb. 8.3, und C.1) stellt man fest, dass auch der Weg mit Hilfe von Cl_2 zum gewünschten Produkt führt. Anhand der Reinheit des Produkts stellt man weiterhin fest, dass die Synthese bei 12.5 kPa sogar besser funktioniert.

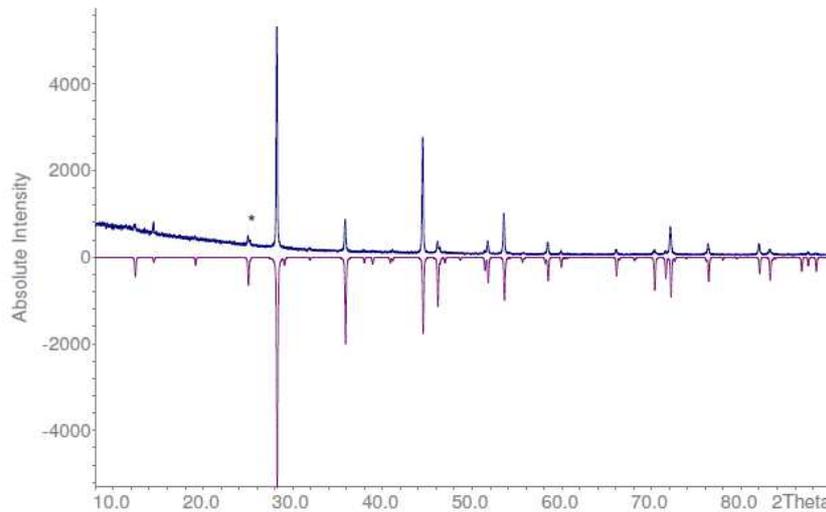


Abbildung 8.3: Das Pulver von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ synthetisiert aus Si_2Te_3 , In und Te (Cl_2 -Druck 12.5 kPa bei 600°C). *-Peak konnte nicht zum Hauptprodukt zugeordnet werden.

8.2 UV/Vis Spektrum

Die UV/Vis-Messung, ausgewertet nach Kubekla-Munk Verfahren, deutet auf eine optische Bandlücke von 0.86 eV (Abb. 8.4).

8.3 DTA-Messung

Die aufgenommene DTA der Probe $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist in Abb. 8.5 zu finden. Es werden zwei schwache Signale beim 1. und 2. Aufheizzyklus beobachtet, die Schmelzpunkt (442°C) von elementarem Te zuzuordnen sind (gute Übereinstimmung mit Lit. 449°C). Die beiden ausgeprägten Signale im 1. und 2. Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt (753°C) des Produktes $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zuzuordnen, der ca. 150°C oberhalb der Synthesetemperatur liegt.

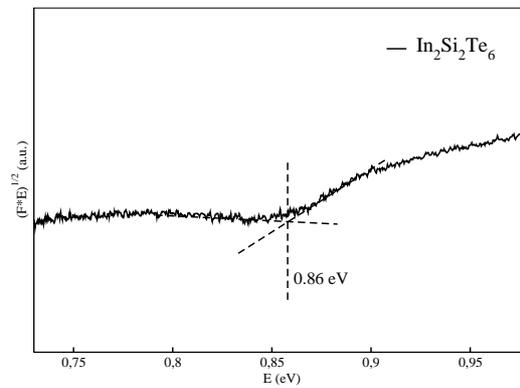


Abbildung 8.4: UV/Vis-Spektrum von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ synthetisiert nach Ref. [50].

Das Signal, das nur bei der ersten Aufheizkurve bei 324°C auftaucht, gehört zu einem exothermen Prozess in der Probe, der nicht erklärt werden kann.

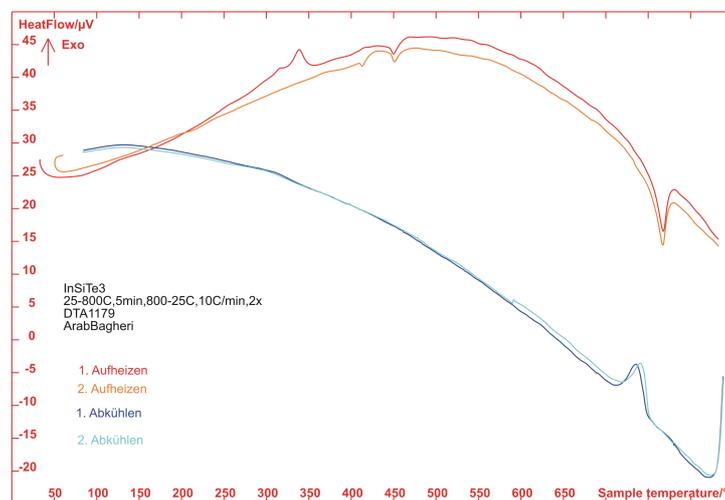


Abbildung 8.5: DTA von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ synthetisiert nach Ref. [50] ($10^\circ\text{C}/\text{min}$).

8.4 $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen mit $x=0.1-1.8$

Bisher wurde die Synthese und Daten von In-substituierten $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen bis zu $x=0.07$ präsentiert und diskutiert. In dieser Arbeit wurden auch größeren Mengen an Indium substituiert, um die Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.1$ bis 1.8 zu synthetisieren. Damit sollte unter anderem die Phasenbreite bestimmt werden. Die aufgenommene Pulver und TE-Eigenschaften werden hier präsentiert.

Die entstandenen Produkte wurden alle durch röntgenographische Analyse, Thermoanalyse, UV/Vis und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Während die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme alle einen eindeutigen Trend für die Änderung der Zellkonstanten und -volumen zeigen, kann man bei den UV/Vis- und Raman-Spektren keine klare Aussage treffen. Die UV/Vis Spektren sind so ähnlich, dass kein Trend zu erkennen ist. Die Raman-Spektren dieser Verbindung sind von der Qualität so schlecht, dass man sie nicht auswerten kann. Aus Zeitmangel war es nicht möglich, die Substitutionen in kleineren Intervallen durchzuführen. Nichtsdestotrotz sind die Daten genug, um eine aussagekräftige Analyse zu präsentieren.

8.4.1 Synthese

Für die Synthese von $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurden Si_2Te_3 , Bi, In sowie Tellur in entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen eingewogen und je nach In-Gehalt zwei unterschiedliche Cl_2 -Drücke verwendet. Für $x = 0,1$ bis 1,0 (Bismut-reicher Bereich) wurde mit einem Cl_2 -Druck von 25 kPa gearbeitet. Bei einem Indium-Gehalt von 1.3 bis 1.8 (Bismut-armer Bereich) wurde mit dem kleineren Druck von 12.5 kPa gearbeitet.

8.4.2 $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen mit $x = 0.1-0.7$

Anhand röntgenografischer Daten (Abb. 8.6) stellt man fest, dass die gewünschten Bi \rightarrow In-Substitutionen bei $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 0.1$ bis 0.7 erfolgreich stattgefunden hat. Wie in Abb. 8.7 zu sehen ist, werden die substituierten Zellen bei einem Indium-Gehalt zwischen 0.1 und 0.7 in der a -Richtung kleiner, in der c -Richtung jedoch größer. Das Zellvolumen nimmt ab. Wie bereits erwähnt, wird bei allen Substitutionen zwischen 0.1 und 0.7 die rhomboedrische Symmetrie der Mutterzelle ($\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$) beibehalten. Diese Verbindungen kristallisieren im trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe (R-3).

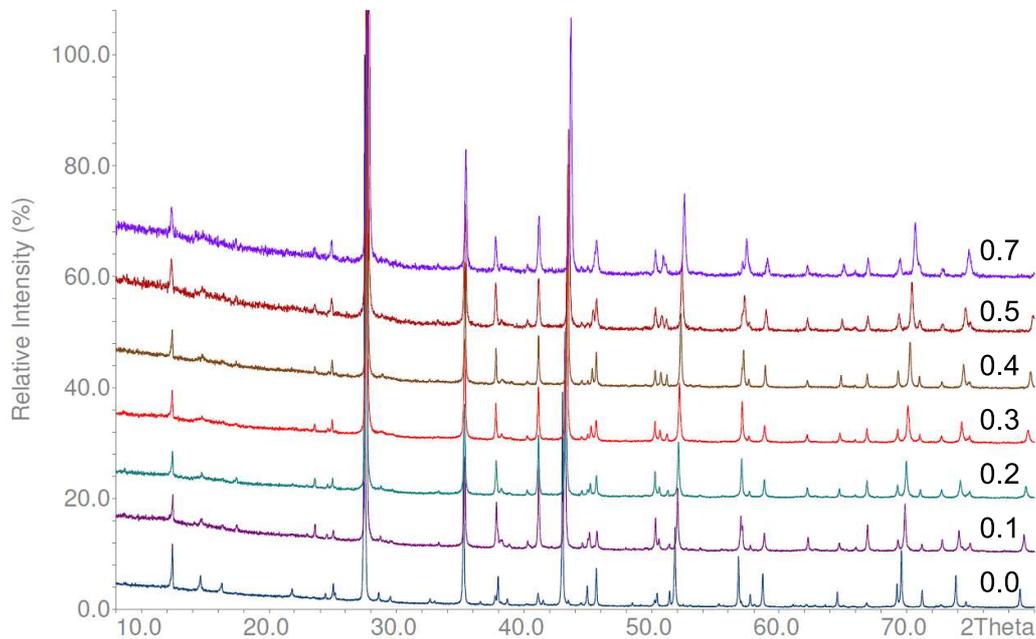


Abbildung 8.6: Pulverdiffraktogramme der In-substituierten $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen mit $x = 0$ bis 0.7. Diese Verbindungen kristallisieren in R-3.

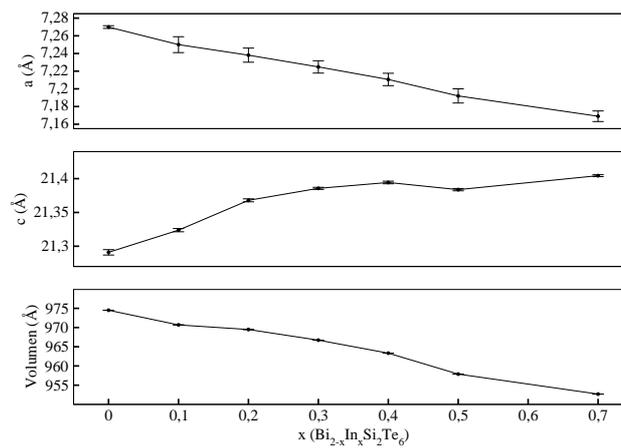


Abbildung 8.7: Änderung der Zell-Konstanten sowie Zellvolumen (Å^3) mit steigender In-Menge in $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen mit $x = 0$ -0.7.

8.4.3 $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen mit $x = 1.0-1.8$

Sobald die In-Menge den Wert von $x = 1.0$ erreicht, ändern sich die bisherigen Trends. Ab $x = 1.0$ kristallisieren die Verbindungen nicht mehr in der Raumgruppe R-3 wie $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Statt dessen kristallisieren sie in P-3 und damit in der selben Raumgruppe wie die Mutterverbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

In Abb. 8.8 sind die Pulveraufnahmen der Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit x zwischen 1,0 und 1,8 dargestellt. Zum Vergleich ist auch das Pulver der Mutterverbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zu sehen. Was man hier beobachtet ist der Übergang von rhomboedrischer zu trigonal-primitiver Symmetrie. Dieser tritt bei einer 1:1 stöchiometrischen In/Bi-Substitution auf. Sowohl die Zusammensetzung $\text{BiInSi}_2\text{Te}_6$ als auch In-reichere Verbindungen ($x = 1.3-1.8$) können nur in der Raumgruppe P-3 indiziert werden. Im Vergleich zu $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, zeigen diese substituierte Zellen sowohl in der a - als auch in der c -Richtung eine Zunahme in Abhängigkeit von Bi-Gehalt.

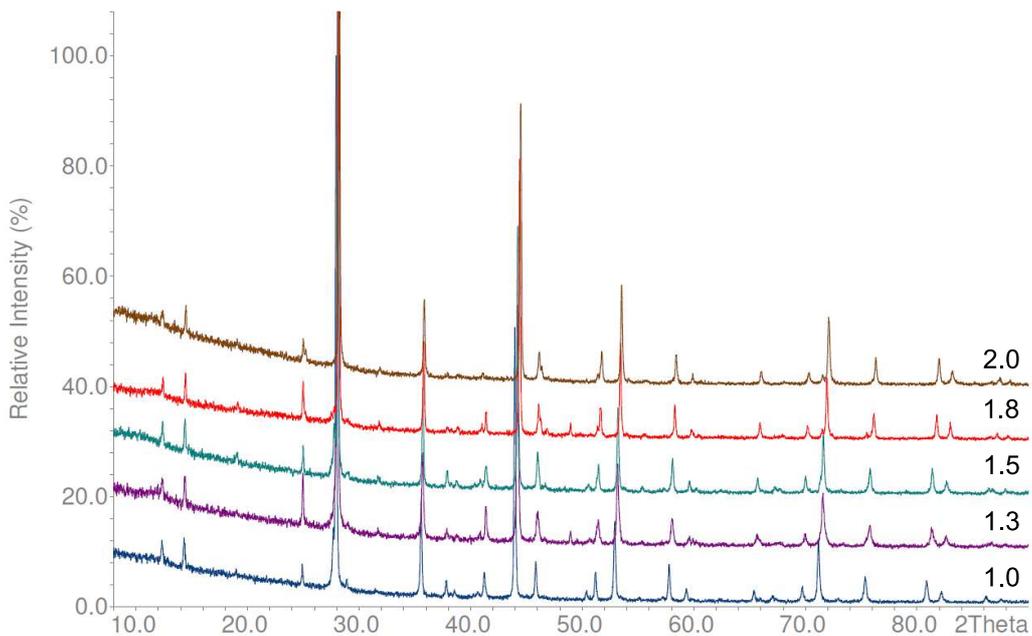


Abbildung 8.8: Pulverdiffraktogramme der In-substituierten $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen mit $x = 1.0-1.8$. Zum Vergleich ist auch das Pulver der Mutterverbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dargestellt. Diese Verbindungen kristallisieren alle in der Raumgruppe P-3.

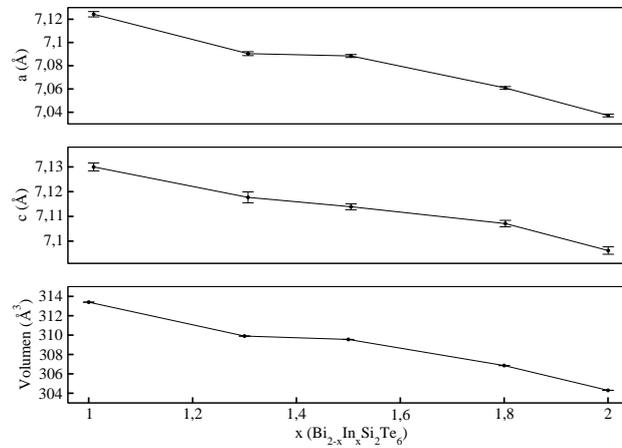


Abbildung 8.9: Änderung der Zellkonstanten sowie das Zellvolumen der Verbindung $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 1.0-1.8$. Zum Vergleich sind auch die Werte der Randverbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

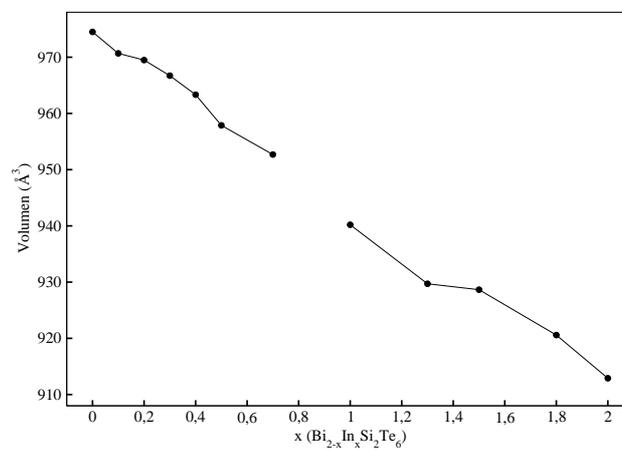


Abbildung 8.10: Der Verlauf des Zellvolumens von $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen gegen In-Anteil (x). Für $x > 0.7$, wechselt die Verbindung die Raumgruppe. Für diesen Bereich wurde daher das dreifache Volumen aufgetragen.

8.4.4 DTA-Analysen

Für alle $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen mit $x=0.1-1.8$ wurde jeweils eine DTA Messung durchgeführt (siehe Abschnitt C.2). Für die Verbindungen, die in der Raumgruppe R-3 kristallisieren, wurden $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ -ähnliche Aufheiz- und Abkühlzyklen beobachtet. Für die Verbindungen, die in P-3 kristallisieren jedoch, sind die DTA-Daten denen von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ähnlich.

8.4.5 UV-Vis Spektren

Die optischen Bandlücken von $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$, die mit Hilfe des Kubelka-Munk Verfahrens bestimmt wurde (Abb. 8.11), sind alle sehr ähnlich und liegen um 0.86 eV. Auch für die Mutterverbindung ist die optische Bandlücke bei 0.86 eV zu finden. Basiert auf diesen Messungen kann man keinen Unterschied zwischen den substituierten und der Mutterverbindung finden.

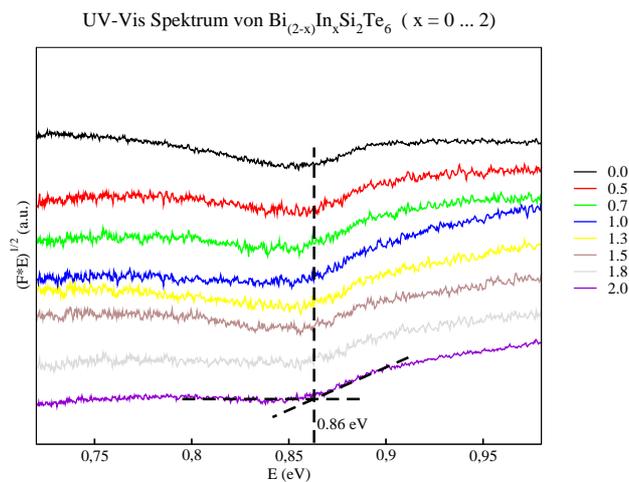


Abbildung 8.11: UV-Vis Spektrum der In-substituierten $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ ($x=0.5-2$) Verbindungen, ausgewertet mit Hilfe des Kubelka-Munk Verfahrens. Zum Vergleich ist das auch das Spektrum der nicht-substituierten Verbindung aufgetragen.

8.4.6 Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Bi}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$

Aus Zeitgründen wurden nicht alle In-substituierten $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Es wurde lediglich die Verbindung $\text{Bi}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$, repräsentativ gemessen und wird hier zusammengefasst diskutiert.

Wie in Abb. 8.12 zu erkennen ist, führt die In-Substitution zu einer erheblichen Änderung des Seebeck-Koeffizienten. Bei einem stöchiometrischen Bi:In Verhältnis von 1.9:0.1 besitzt die Verbindung einen negativen Seebeck-Koeffizienten und kann als n-Typ Halbleiter bezeichnet werden (siehe Abschnitt 2.6). Die Bi \rightarrow In Substitution bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ führt zu höherem spezifischen Widerstand, wie in Abb. 8.13 zu sehen ist. Je nach Temperatur hat sich der spezifischer Widerstand der Probe im Vergleich zur Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ verdoppelt.

Interessant ist zu beobachten, dass die thermische Leitfähigkeit der In-substituierten Verbindung relativ zur Mutterverbindung reduziert wurde (siehe Abb. 8.14). Dies gilt sowohl für den elektronischen als auch den phononischen Anteil. Da der elektronische Anteil der thermischen Leitfähigkeit über das Wiedemann-Franz Gesetz (Gl. (2.12)) mit der elektrischen Leitfähigkeit (und somit Widerstand, ρ) zusammenhängt, ist die Abnahme von κ_{el} keine Überraschung.

Angesichts der bereits diskutierten physikalischen Größen sind sehr niedrige ZT-Werte für die In-substituierte Verbindung zu erwarten. Diese Erwartung wurden, wie in Abb. 8.15 dargestellt, bestätigt. Die In-Substitution führt zu einem n \rightarrow p Typwechsel. Somit wirkt der Einfluss einer In-Einführung in der $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Zelle entgegen der bereits vorhandenen elektronischen Eigenschaften. Diese macht sich sowohl in den gemessenen Seebeck-Koeffizienten als auch in den spezifischen Widerstände bemerkbar. Die Störung der Zelle durch In kann zwar den phononischen Anteil der thermischen Leitfähigkeit reduzieren, reicht aber nicht, um den Gütefaktor der substituierten Verbindung zu verbessern.

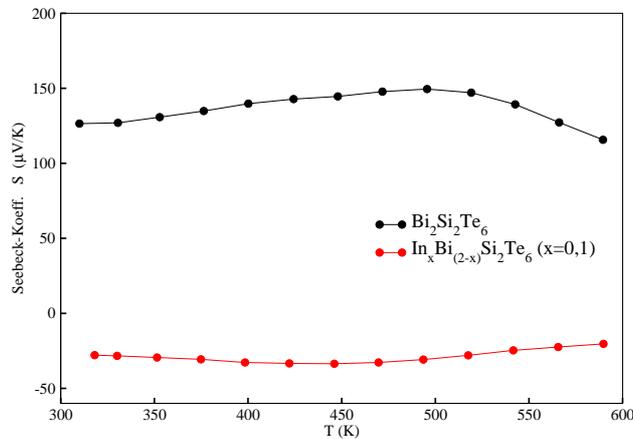


Abbildung 8.12: Seebeck-Koeffizient der Verbindung $\text{Bi}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

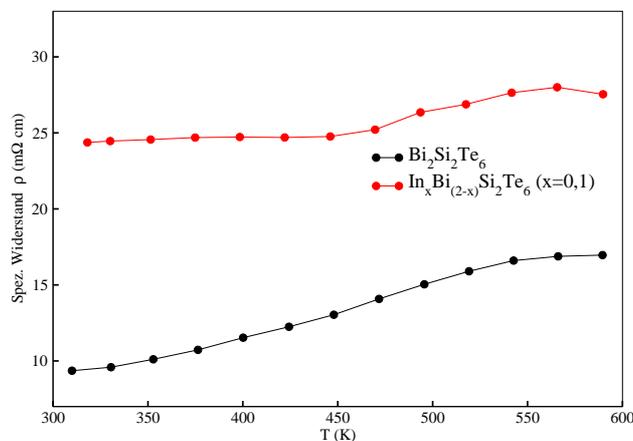


Abbildung 8.13: Spezifischer Widerstand der Verbindung $\text{Bi}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

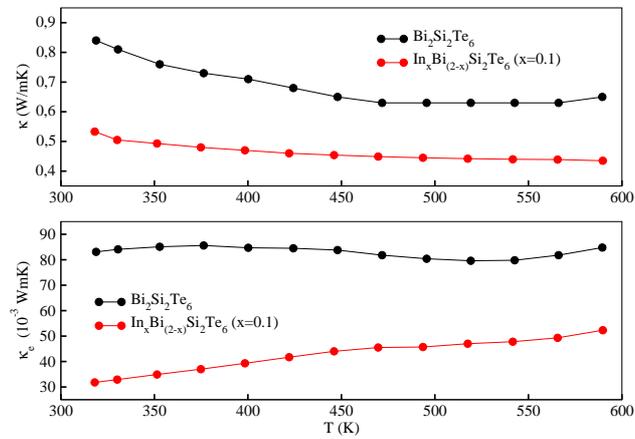


Abbildung 8.14: Thermische Leitfähigkeit der Verbindung $\text{Bi}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

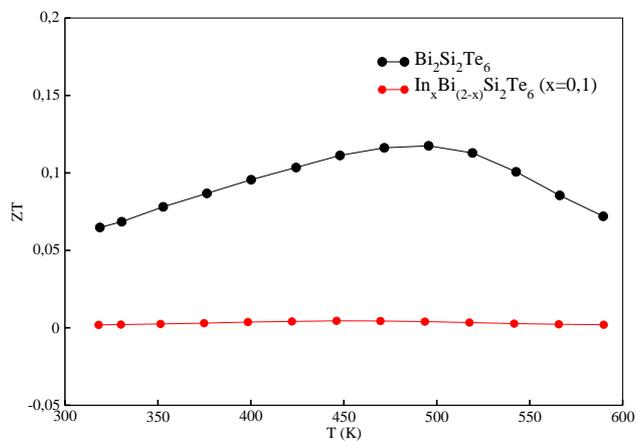


Abbildung 8.15: ZT -Werte der Verbindung $\text{Bi}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

8.5 $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen mit $x=0.1-1.8$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die Verbindungen $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$, mit $x \geq 0.1$, synthetisiert und untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Substitutionen mit $x \leq 1$ in der Raumgruppe R-3 und die mit $x > 1$ in P-3 kristallisieren. Dementsprechend werden diese Verbindungen hier getrennt diskutiert.

Alle erhaltene Produkte wurden durch röntgenografische Analyse, Thermoanalyse (DTA, Abschnitt 8.5.4), sowie UV/Vis- (Abschnitt 8.5.5) und Raman-Spektroskopie untersucht. Es war möglich mit Hilfe von röntgenografischen Analysen, die Änderungen in den Zellkonstanten sowie Zellvolumen bei den jeweiligen Substitutionen zu verfolgen. Die UV-Vis-Spektren dagegen sehen alle gleich aus. Wegen der schlechten Qualität der gemessenen Raman-Spektren war es nicht möglich die Proben mit Hilfe dieser Methode zu charakterisieren. Die Verbindungen absorbieren im selben Bereich, ohne einen klaren und auswertbaren Trend aufzuweisen.

8.5.1 Synthese

Zur Synthese wurden Si_2Te_3 , Sb, In sowie Te in passendem stöchiometrischen Verhältnis zueinander zusammengewogen. Je nach In-Gehalt wurden zwei unterschiedliche Cl_2 -Drücke verwendet. Bei einem Indium-Gehalt zwischen 0,1-1,0 (Antimonreicher Bereich) wurde mit einem Druck von 25 kPa gearbeitet. Ab einem Indium-Gehalt von 1,3 bis 1.8 (Antimonarmer Bereich) wurde mit einem kleineren Druck von 12.5 kPa gearbeitet.

8.5.2 $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen, $x = 0.1-1.0$

Anhand Röntgenografischer Daten (Abb. 8.17) stellt man fest, dass das Ziel Sb-Gitterplätze in hohem Maße mit Indium zu besetzen, gelungen ist.

Dabei wurde eine systematische Abnahme der Zellkonstanten in der *a*- und *b*-Richtung mit wachsendem In-Gehalt $x = 0.1-1.0$ beobachtet. Die Zellkonstante in der *c*-Richtung dagegen nimmt zu (Abb. 8.16). Analog zu den entsprechenden Bi \rightarrow In substituierten Verbindungen, nimmt das Volumen der Zelle ab (Abb. 8.16). Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme zeigen eine Verschiebung der Peaks zu höhere 2θ -Werte gegenüber die Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

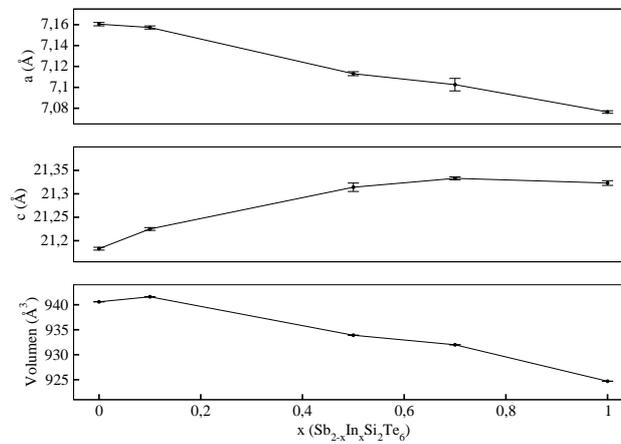


Abbildung 8.16: Die Änderung der Zellkonstanten in der a - und c -Richtung sowie das Zellvolumen bei In-substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen, mit $x = 0.1$ bis 1.0. Zum Vergleich sind die Werte der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ auch dargestellt.

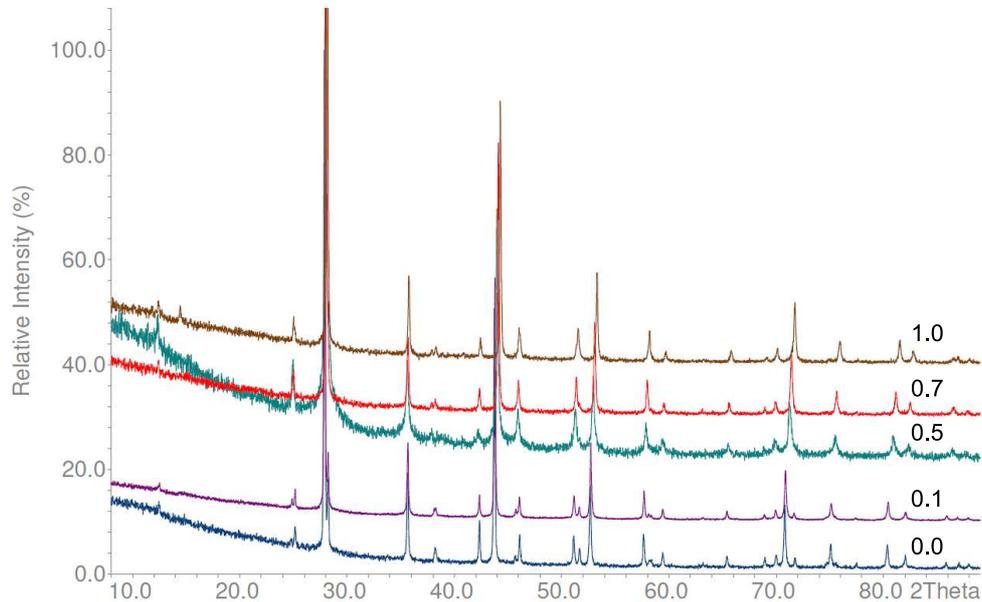


Abbildung 8.17: Pulverdiffraktogramme der substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen, mit $x = 0.1$ bis 1.0. Zum Vergleich ist auch das Pulver der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dargestellt.

8.5.3 $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen, $x = 1.3-1.8$

Die Verbindungen $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x > 1$ kristallisieren im Raumgruppe P-3 (für Pulverdiffraktogramme siehe Abb. 8.18). Hier nimmt die Zelle mit sinkender Antimon-Menge entlang a - und c -Richtung ab. Das Volumen nimmt, wie erwartet, auch ab.

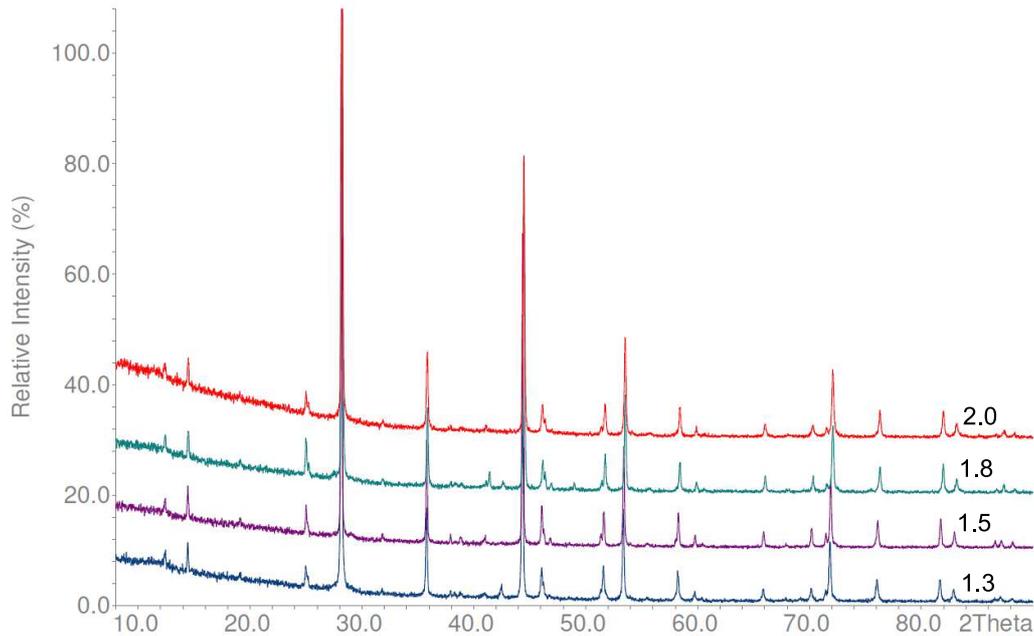


Abbildung 8.18: Pulverdiffraktogramme der In-substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen, mit $x = 1.3-1.8$. Zum Vergleich ist auch das Pulverdiffraktogramm der Mutterverbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ dargestellt.

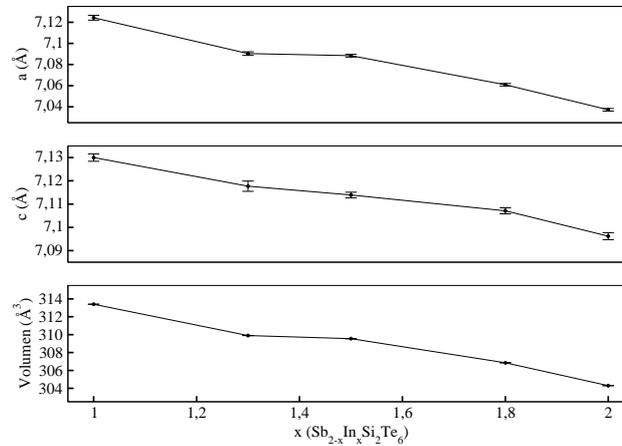


Abbildung 8.19: Die Änderung der Zellkonstanten in der a - und c -Richtungen sowie Zellvolumen mit abnehmender Sb-Gehalt in $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen. Zum Vergleich sind auch die Werte der Randverbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

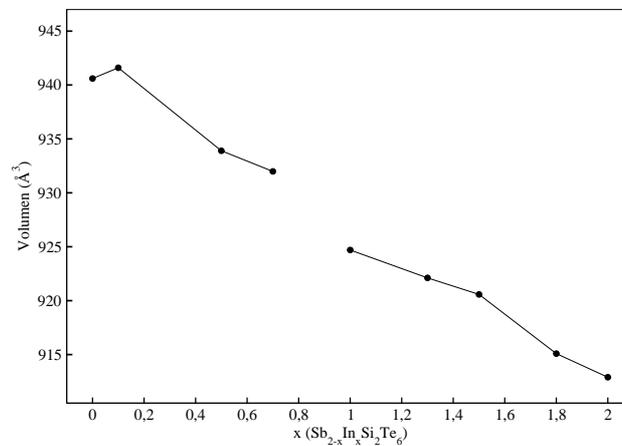


Abbildung 8.20: Der Verlauf des Zellvolumens von $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen gegen In-Anteil (x). Für $x > 1,0$, wechselt die Verbindung die Raumgruppe. Für diesen Bereich wurde daher das dreifache Volumen aufgetragen.

8.5.4 DTA-Analyse

Die DTA-Messungen von $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ sind im Anhang unter C.2 zu finden. Analog zu den In-substituierten Verbindungen $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ findet man auch hier, dass diejenigen Verbindungen, die in der Raumgruppe R-3 kristallisieren Aufheiz- und Abkühlzyklen haben, die denen der Randverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ähnlich sind. Bei den Verbindungen, die in P-3 kristallisieren, sind die DTA-Daten denen von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ähnlich.

8.5.5 UV-Vis Spektren

Die optischen Bandlücken der Verbindungen $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ sind in Abb. 8.21 zu finden. Hier sind keine Unterschiede zwischen der Bandlücke der Randverbindungen und der substituierten Verbindungen zu sehen. In allen Fällen kann man mit Hilfe des Kubelka-Munk Verfahrens eine optische Bandlücke von 0.86 eV bestimmen.

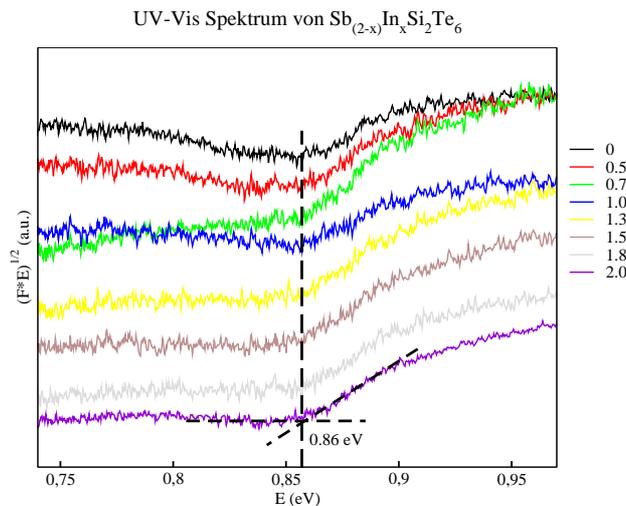


Abbildung 8.21: UV-Vis Spektrum der In-substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ ($x=0.5-2$) Verbindungen, ausgewertet mit Hilfe des Kubelka-Munk Verfahrens. Zum Vergleich ist das auch das Spektrum der nicht-substituierten Verbindungen aufgetragen.

8.5.6 Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$

Aus Zeitgründen wurden nur die Zusammensetzungen $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{SbInSi}_2\text{Te}_6$ auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Die erste Zusammensetzung wird hier und die 1:1 Mischung weiter unten präsentiert und diskutiert.

Im Gegensatz zu $\text{Bi}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist bei der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$ eine leichte Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten zu beobachten (siehe Abb. 8.22). Man muss an dieser Stelle noch ein Mal darauf hinweisen, dass die Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ höhere Seebeck-Werte als $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zeigt (im Schnitt 200 vs 150 $\mu\text{V}/\Omega$). Der elektronische Einfluss von In führt hier zu keinem $p \rightarrow n$ -Typwechsel.

Der spezifische Widerstand nimmt bei einer $\text{Sb} \rightarrow \text{In}$ Substitution zu. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei der $\text{Bi} \rightarrow \text{In}$ Substitution beobachtet (siehe Abb. 8.13). Da die Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ selbst relativ niedrigere ρ -Werte aufweist², ist es zu erwarten, dass die In-Substitution in diesem Fall keine allzu großer Einfluss auf die ZT-Werte hat (siehe weiter unten).

In Analogie zu In-substituierten $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Verbindungen, wird auch bei $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ eine Reduktion der thermischen Leitfähigkeit beobachtet (Abb. 8.24). Diese gilt sowohl für den elektronischen als auch für den phononischen Teil. Die Reduktion des elektronischen Anteils geht hand in hand mit der Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands. Leider führt also auch hier die In-Substitution nicht zu besseren ZT-Werten. Durch Einführung von In-Atomen in der Elementarzelle hat sich der phononischer Anteil der thermischen Leitfähigkeit, wie gewünscht, reduziert. Diese Reduktion ist jedoch nicht dominant genug, um zu einer deutlichen Erhöhung der ZT-Werte im untersuchten Temperaturbereich zu führen.

Die ZT-Werte (Abb. 8.25) bei einem $\text{Sb}:\text{In}$ Verhältnis von 1.9:0.1 zeigen eine recht geringe Änderung gegenüber der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Diese lässt sich auf die Kompensation der bisher diskutierten physikalischen Größen zurückführen. Insgesamt wirkt die In-Einführung zu keiner erheblichen und unerwarteten Änderung der Eigenschaften, die eine für den ZT-Wert bestimmende Rolle spielen.

²unterhalb 5 $\text{m}\Omega\text{cm}$ im Vergleich zu oberhalb 10 $\text{m}\Omega\text{cm}$ für $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, siehe Abb. 8.13

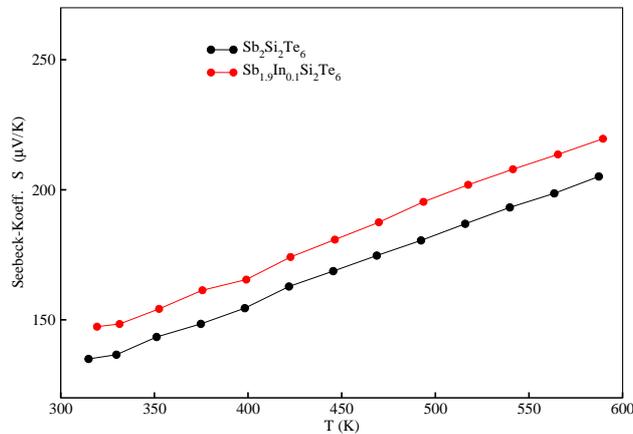


Abbildung 8.22: Seebeck-Koeffizient der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

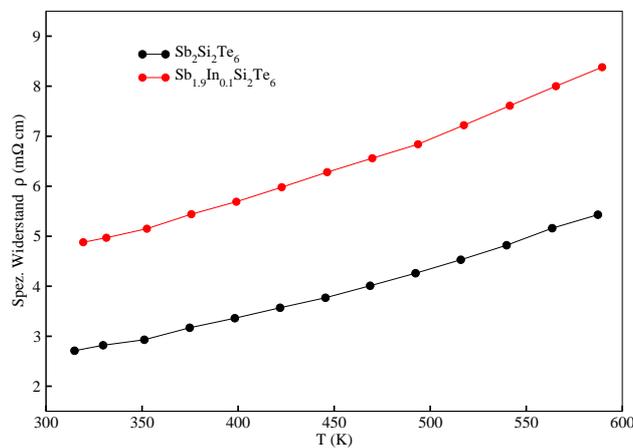


Abbildung 8.23: Spezifischer Widerstand der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

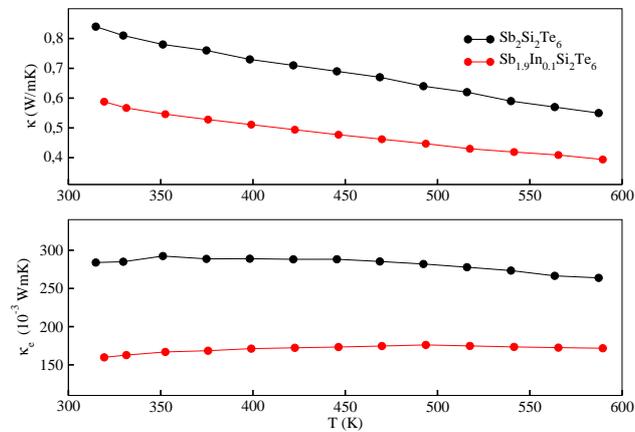


Abbildung 8.24: Thermische Leitfähigkeit der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

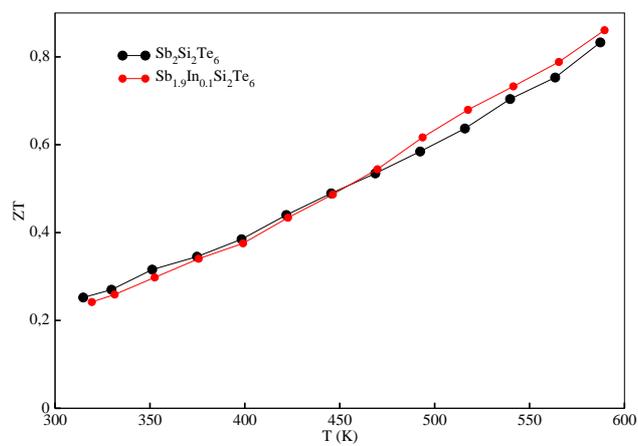


Abbildung 8.25: ZT -Werte der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

8.5.7 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$

Die Verbindung $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist isotyp zu $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und damit auch zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Sie kristallisiert in der Raumgruppe R-3 mit der Wyckoff-Sequenz fc2 und dem Pearson-Code hR30. Dabei lässt sie sich so wie $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ vom CdCl_2 -Typ ableiten. Die Verbindung $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$ weist wie $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ eine Schichtstruktur auf. Die Oktaederschichten sind alternierend mit Antimon/Indium Atomen und Si_2 -Hanteln besetzt (Abb. 8.26(b)). Auch hier kommen die Tellur Atome zur Ausbildung von der dichtesten Kugelpackung, wobei die entstandenen Oktaederlücken von Antimon/Indium Atomen und Si_2 -Einheiten befüllt werden. Die In/Sb Te_6 -Oktaeder sind leicht verzerrt und weisen zwei Sätze aus 2x3 gleich langen Abständen auf, mit $d(\text{Sb-Te})$ bzw. $d(\text{In-Te}) = 3.064 \text{ \AA}$ und 3.065 \AA . Vergleicht man diese Abstände mit den Abständen von Sb-Te ($3.08\text{-}3.09 \text{ \AA}$) Oktaedern in reinen $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ stellt man fest, dass genau diesen Unterschied für eine Reduzierung der Zellkonstante verantwortlich ist. Silizium Atome bilden untereinander Si-Si Hanteln mit einer Bindungslänge von 2.34 \AA aus, die sich im Vergleich zu Si-Si in reinen $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (2.29 \AA) eindeutig verlängert haben. Da diese Si-Si Einheiten Richtung c Achse orientiert sind, ist die beobachtete Verlängerung entlang der c -Axe zu erwarten. Jedes Silizium Atom ist von drei Tellur Atomen umgebend, sodass die zwei entstandene SiTe_3 -Tetraeder miteinander spitzenverknüpft sind. Schwerpunkte der homoatomaren Si-Si Hanteln liegen jeweils auf einem Inversionszentrum. Es ergeben sich somit zwei Sätze aus je 2x3 identischen Abständen, $d(\text{Si-Te}) = 2.512 \text{ \AA}$. Bei $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ beträgt dieser Abstand 2.518 \AA . Innerhalb einer Schicht sind die Sb/In Te_6 -Oktaeder mit Si_2Te_6 Oktaedern kantenverknüpft (Abb. 8.26(a)).

Wie bereits erwähnt, wurde für die stöchiometrische 1:1 In:Sb Zusammensetzung eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung von $\text{SbInSi}_2\text{Te}_6$ ließ sich nicht so einfach wie bei den homologen ($\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, und $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$) Strukturen in dieser Arbeit durchführen. In diesem Fall stellt sich bei der Verfeinerung heraus, dass keine einfache revers/obvers Verzwillingung vorliegt, sondern eine mehrfache Verzwillingung. Anhand der Auslöschungsbedingungen der Zelle (siehe Tab. 8.1) ist zu erkennen, dass sowohl für die obverse als auch die reverse Aufstellung die Auslöschungen nicht vollständig erfüllt sind.

Aufgrund dieser typischen Revers/Obvers Verzwillingung (partiell-meroeдрische Verzwillingung), die bei rhomboedrischen Kristallen häufig vorkommt, sind die Gütefaktoren bei der Strukturverfeinerung ohne Berücksichtigung dieser sehr schlecht. Wie in den vorherigen Kapiteln beschrie-

Tabelle 8.1: Auslöschbedingung für $\text{SbInSi}_2\text{Te}_6$.

Auslöschung	P	A	B	C	I	F	O	R	Alle
Anzahl Reflexe	0	13804	13805	13837	13824	20723	18458	18477	27641
Mittelwert $I/\text{sig}(I)$	0	3.1	3.1	3.2	3.2	3.1	1.1	1.2	3.1

ben ist in solchen Fällen eine Behandlung der Strukturdaten unter Zuhilfenahme des im PLATON-Programmpaket[106] implementierten Programms TWIN-ROTMAT nötig, um eine hklf5-Reflexdatei zu erstellen.

Die Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$ führte jedoch die Verfeinerung, auch unter Berücksichtigung der hklf5-Reflexdatei, zu keinem befriedigendem Ergebnis. Die R-Werte zeigten zwar eine gute Lösung ($R1 = 5\%$ sowie $wR2 = 10\%$), jedoch waren der relativ hohe Goof von 2 und ein Restelektronendichtemaximum von $5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ auffällige Anhaltspunkte sich die Struktur genauer anzusehen. Das Vorhandensein einer weiteren Verzwilligung wurde durch die Programme ADDSYM und TWIN-ROTMAT sehr deutlich. ADDSYM zeigte sowohl für die In als auch für die Si Lage eine zusätzliche Spiegelebene als Symmetrieoperation an und R-3m anstelle von R-3 als richtige Raumgruppe. TWIN-ROTMAT zeigte 2 zusätzlich mögliche Zwillingsmatrizen an, obwohl die revers/obvers Ver-

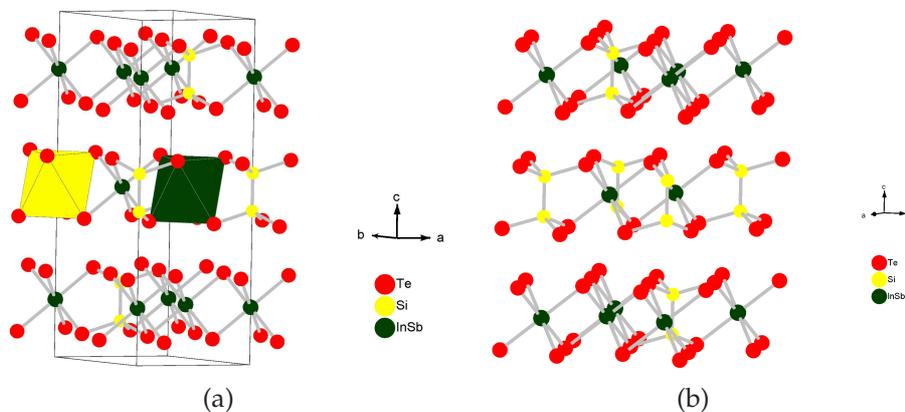


Abbildung 8.26: (a) Darstellung der Elementarzelle der $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindung, in der jede zweite Schicht aus kantenverknüpften Si_2Te_6 und SbTe_6 bzw. InTe_6 Oktaedern besteht. Die Si_2Te_6 Oktaeder sind mit gelben Farbe und die Sb/InTe_6 Oktaeder mit dunkelgrünen Farbe versehen. (b) Darstellung der Schichtstruktur der hexagonal dichtesten Packung der Anionen (Te). Die Oktaederlücken sind in alternierenden Schichten statistisch mit In/Sb, bzw. Si-Si Hanteln besetzt.

zwillingung bereits berücksichtigt wurde. Betrachtet man dieses Ergebnis vor dem Hintergrund, dass in der Raumgruppe R-3 eine typische meroeidrische Verzwilligung auftreten kann, die einem die Raumgruppe R-3m simuliert, benötigt man insgesamt drei Matrizen um die Struktur richtig zu beschreiben. Da eine Berücksichtigung von drei Zwillingsmatrizen mit SHELX-97 leider nicht möglich ist, wurde die abschließende Verfeinerung von $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit dem Programm JANA-2006 durchgeführt. Die Gütefaktoren unter Berücksichtigung aller drei Zwillingsmatrizen liegen bei $R1 = 5\%$ und $wR2 = 12\%$. Weiterhin kann kein signifikantes Restelektronendichtemaximum mehr lokalisiert werden und die Zwillingsanteile können zu 22%, 10%, und 41% verfeinert werden. Die verwendeten Matrizen können durch eine Drehung um die c -Achse, sowie eine Drehung um die a - b Diagonale, als auch eine 180° - Drehung um a -Achse erklärt werden.

Tabelle 8.2: Die Ortskoordinaten x, y, z (in Å) von $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z
Te1	18f	1/3	1/3	0.07529
Si1	6c	1/3	2/3	0.11175
Sb	6c	0	0	1/6
In	6c	0	0	1/6

Tabelle 8.3: Die anisotropie der Auslenkungsparameter (U_{ij}) von $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0.03837	0.03439	0.03970	0.01923	0	0
Si1	0.03162	U_{11}	0.03552	0.01518	0	0
Sb	0.03585	U_{11}	0.04918	0.01793	0	0
In	0.03585	U_{11}	0.04918	0.01793	0	0

Tabelle 8.4: Kristallstrukturdaten von $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Summenformel	$\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$
Molare Masse (g/mol)	1056.94
Kristallfarbe	Schwarz
Kristallform,-größe	Plättchen, 3x2 mm ²
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe (Nr.)	R-3 (148)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	3
Gitterparameter (Å)	a
	c
Volumen (Å ³) V	974.7(4)
Messtemperatur (K) T	293(2)
Messgerät	Supernova (Mo) X-ray Source
Strahlung (Å) (Mo-K-alfa) λ	0.71073
Messbereich in ° θ	3.43-32
	$-10 \leq h \leq 10$
	$-10 \leq k \leq 10$
	$-32 \leq l \leq 30$
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	17.832
Transmission T_{min}/T_{max}	0.438/1
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (r2)
Anzahl Reflexe aller Zwillingsindividuen	27641
Anzahl Reflexe Hauptindividuum	9164
Gütwerte der Messung R_{int} (alle)	0.0177
Vollständigkeit der Messung (θ)	99.7%
Strukturlösung, Verfeinerung	JANA-2006
Anzahl Parameter/Einschränkungen	18/0
Restelektronendichte in e Å ³	+0.84/-0.686
Gütefaktoren R1, wR2 (> 3 σ (I))	0.0506, 0.1234
Gütefaktoren R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0663, 0.1356
Goof	1.59
F(000)	1319
Zwillingsmatrix (um <i>a</i> -Achse)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$
Zwillingsmatrix (um <i>c</i> -Achse)	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Zwillingsmatrix (um a-b Ebene)	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$

8.5.8 Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$

Auch das Gemisch aus 1:1 Sb:In wurde auf seine thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Obwohl die TE-Eigenschaften der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen bereits diskutiert wurden, werden sie hier noch ein Mal zusammen mit $\text{SbInSi}_2\text{Te}_6$ erwähnt und in Betracht gezogen.

Wie in Abb. 8.27 zu sehen ist, führt die 1:1 Sb:In Mischung zu einer erheblichen Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten (S). Es kann eine Tendenz der Erhöhung von S als Funktion des In-Gehaltes beobachtet werden. Wie bereits erwähnt, wurden nicht alle In-substituierten Verbindungen für ihre TE-Eigenschaften gemessen. Es wäre also durchaus interessant die Korrelation zwischen der In-Menge und dem Seebeck-Koeffizienten anhand experimenteller Daten zu bestätigen. Diese Daten sprechen jedoch für eine Beibehaltung des p-Typ Charakters der In-substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindungen. Man muss an dieser Stelle darauf hinweisen, dass die In-Substitution bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ zu einem Typ-Wechsel ($p \rightarrow n$) führt (siehe Abb. 8.12).

Die Messungen für den spezifischen Widerstand zeigen einen interessanten Trend. Hier steigen die ρ -Werte um das 500 Fache! (Abb. 8.28). Entgegen der bereits erwähnten Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten hat sich die elektrische Leitfähigkeit deutlich verschlechtert. Diese Beobachtung kann man am besten im Zusammenhang mit dem relativ verschwindend kleinen elektronischen Anteil an thermischer Leitfähigkeit (Abb. 8.29) erklären. Der Trend, den man bei der Einführung von Sb:In Verhältnis von 1.9:0.1 (roten Datenpunkte) gesehen hat, hat sich hier fortgesetzt. Der phononische Anteil an der thermischen Leitfähigkeit (κ_{ph}) nimmt wie erwartet ab.

Die errechneten ZT-Werte für die Verbindung liegen fast bei Null!. Diese kann man durch die sehr hohen Werte für den elektrischen Widerstand erklären. Obwohl man eine Erhöhung von S und Reduktion von κ beobachtet, reichen diese nicht aus, um den Einfluss der sehr starken Zunahme von ρ -Werte zu kompensieren.

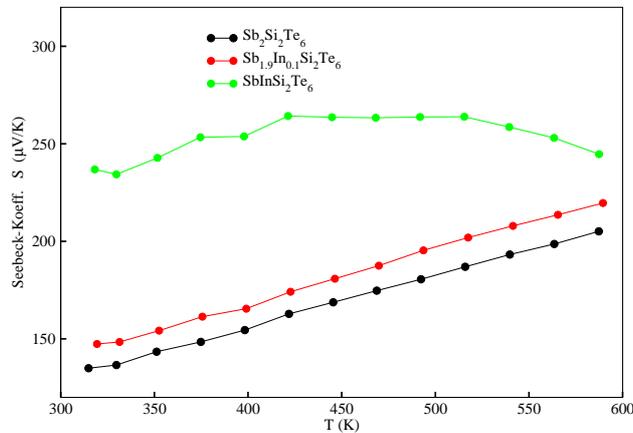


Abbildung 8.27: Seebeck-Koeffizient der Verbindung $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

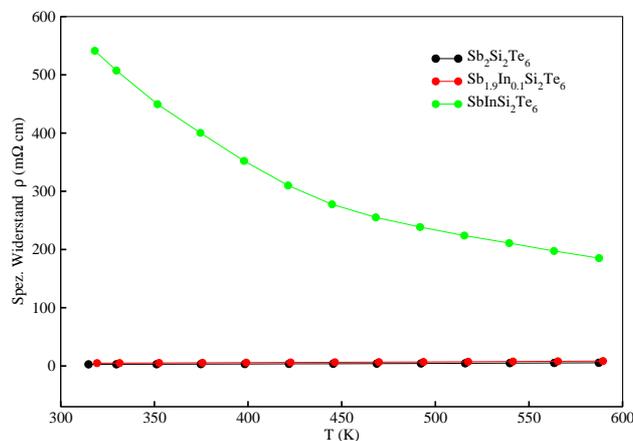


Abbildung 8.28: Spezifischer Widerstand der Verbindung $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

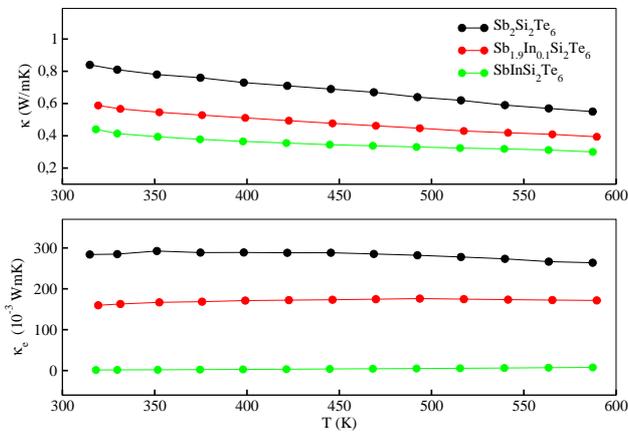


Abbildung 8.29: Thermische Leitfähigkeit der Verbindung $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

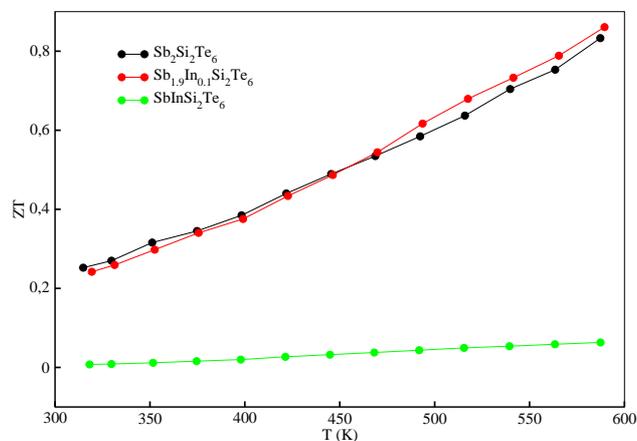


Abbildung 8.30: ZT-Werte der Verbindung $\text{Sb}_{0.8}\text{In}_{1.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Zum Vergleich sind auch die gemessene Werte der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ aufgetragen.

8.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das bereits bekannte $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit Hilfe des neuen *in-situ* Verfahrens synthetisiert. Der Cl_2 -Druck von 12.5 kPa hat sich als optimal erwiesen und die Synthese hat große Kristalle geliefert.

Basierend auf der erfolgreichen Synthese von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde versucht, Indium im großen Maße in die Zelle von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ einzuführen. Es hat sich herausgestellt, dass ab einer bestimmten Menge an Indium die Raumgruppe wechselt. Die röntgenographischen Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, dass bei einer In-Substitution von 50% kristallisiert die Zelle nicht mehr in R-3, wie bei $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ oder $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ Randverbindungen der Fall ist, sondern in P-3 wie bei $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Für die Zusammensetzung $\text{Sb}:\text{In} = 0.4:0.6$ wurde die Einkristallstrukturanalyse durchgeführt und die Einführung von Indium in die Zelle als gelungen bestätigt.

Leider war aus Zeitgründen nicht möglich, *alle* hergestellte Zusammensetzungen auf ihre TE-Eigenschaften zu untersuchen. Es wurden repräsentativ für die Zusammensetzungen $\text{Sb}:\text{In} = 1:1$ und $1.9:0.1$ sowie $\text{Bi}:\text{In} = 1.9:0.1$ die physikalischen Messungen durchgeführt und die TE-Eigenschaften ermittelt.

Im Falle einer $\text{Bi} \rightarrow \text{In}$ Substitution werden die TE-Eigenschaften schlechter, was hauptsächlich auf die entgegengesetzte Wirkung von In auf den Seebeck-Koeffizienten zurückzuführen ist. Der Seebeck-Koeffizient geht quadratisch in die Formel zur ZT-Bestimmung ein und ist somit von großer Bedeutung. Hinzu kommt, dass der spezifische Widerstand in Folge einer In-Substitution zunimmt.

Bei der Zusammensetzung $\text{Sb}:\text{In} = 1.9:0.1$ wird zwar keine Reduktion des Seebeck-Koeffizienten beobachtet, die Verbesserung der ZT-Werte bleibt jedoch sehr gering, denn der spezifische Widerstand steigt wiederum in Folge der In-Einführung.

Für die $\text{Sb}:\text{In}$ Zusammensetzung 1:1 sind TE-Eigenschaften leider nicht vielversprechend. Trotz deutlicher Verbesserung bei den gemessenen Seebeck-Koeffizienten, liegen die ZT-Werte fast bei Null!. Dieser ist auf eine erhebliche Erhöhung des spezifischen Widerstandes zurückzuführen.

Kapitel 9

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Synthese und die thermoelektrischen (TE) Eigenschaften einer neuen Klasse von ternären Verbindungen der Form $M_2Si_2Te_6$, mit $M = Bi, Sb,$ und In vorgestellt. Eine Zusammenfassung der ZT-Werte, die für die verschiedenen Verbindung dieser Arbeit ermittelt wurde, ist in Abb. 9.1 zu finden. Es wurde von zwei Randverbindungen, nämlich $Bi_2Si_2Te_6$ und $Sb_2Si_2Te_6$ ausgegangen, wo die letztere zum ersten Mal in dieser Arbeit präsentiert wird. Diese beiden Verbindungen haben ZT-Werte zwischen 0.1 und 0.2. Bei $Sb_2Si_2Te_6$ ist der höhere ZT-Wert durch höhere Seebeck-Koeffizienten und einer geringeren spezifischen elektrischen Widerstand relativ zu $Bi_2Si_2Te_6$ zu erklären.

Es wurden $M \rightarrow Pb$ Substitutionen an diesen Verbindungen durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass die Einführung von Pb in die Zelle, völlig entgegengesetzte Auswirkung auf die TE-Eigenschaften der jeweiligen Verbindungen hat. Bei $Sb_2Si_2Te_6$ sorgt Pb für eine erhebliche Reduktion des Seebeck-Koeffizienten, was einen schlechten Einfluss auf den ZT-Wert hat. Im Falle $Bi_2Si_2Te_6$ wird eine deutliche Reduktion des spezifischen Widerstandes beobachtet, was zu einer Erhöhung des ZT-Wertes führt.

Es wurden zusätzlich $M \rightarrow In$ Substitutionen durchgeführt, was insgesamt die TE-Eigenschaften der Verbindungen eher verschlechtert hat. Eine recht interessante Beobachtung hier ist das Umkippen der Zelle sobald der Indium-Anteil einen gewissen Wert überschreitet. Für höhere In-Menge wird eine Kristallisation in der P-3 Raumgruppe beobachtet, was mit der Raumgruppe der bereits bekannten Randverbindung $In_2Si_2Te_6$ übereinstimmt.

Die besten Ergebnisse dieser Arbeit, hinsichtlich Verbesserung von TE-Eigenschaften, wurden durch Mischung von Sb und Bi in $(Bi/Sb)_2Si_2Te_6$ erzielt. Für die Zusammensetzung mit einem $Bi:Sb$ Verhältnis von 0.4:1.6 wurde ein ZT-Wert von ca 0.8 bei 450K (sogar knapp 1.0 bei 600K) er-

mittelt was einer Vervielfachung in Folge der Substitution entspricht. Obwohl nicht alle synthetisierten Mischkristalle sind auf TE-Eigenschaften untersucht wurden, man kann jedoch aus den bestehenden Daten eine interessante und viel-versprechende Tendenz erkennen.

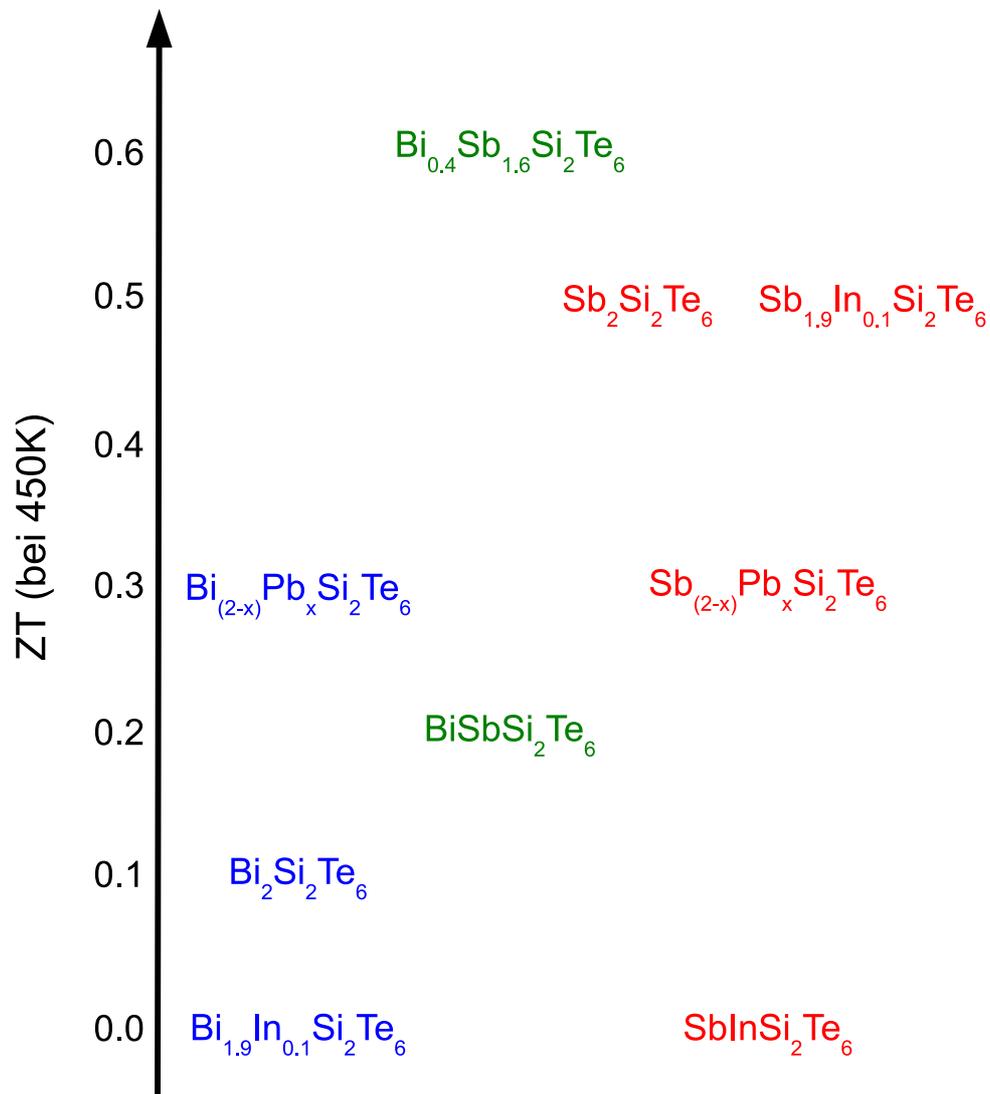


Abbildung 9.1: Zusammengefasste schematische Darstellung der ZT-Werte der neuen Verbindungen, die in dieser Arbeit zum ersten Mal auf TE-Eigenschaften untersucht wurden.

Kapitel 10

Ausblick

Es gibt eine Reihe von weiteren Untersuchungen, die aus Zeitgründen in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Als erstes sollte man für alle Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit zwar erfolgreich synthetisiert, aus Zeitgründen und/oder Mangel an Ressourcen nicht auf ihre TE-Eigenschaften untersucht wurden, die notwendigen physikalischen Messungen systematisch durchführen. Das optimierte *in-situ* Syntheseverfahren liefert Kristalle, die von der Größe her für Einkristallstrukturanalyse sehr geeignet sind. Aus Zeitgründen war eine systematische kristallographische Untersuchung *aller* Kristalle nicht möglich.

Es ist allgemein bekannt, dass die elektronischen Einflüsse der Substitutionen auf die TE-Eigenschaften der Verbindungen im engen Zusammenhang mit der Bandstruktur der jeweiligen Zusammensetzung stehen. Die Schlussfolgerungen in dieser Arbeit sind auf röntgenographischer Daten und gelöste Kristallstrukturen basiert und können somit begrenzt bestätigt werden. Theoretische Untersuchungen liefern auf jeden Fall einen weiteren und komplementären Einblick in die Wärmetransport- und Leitungseigenschaften der untersuchten Verbindungen.

Im Prinzip wäre die Indium-Einführung in die $(\text{Bi/Sb})_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Mischkristalle und deren Einfluss auf die Struktur der Zelle und TE-Eigenschaften zu untersuchen. Auch die Substitution von dreiwertigen Metallen (Bi oder Sb) durch Cu^{+1} , Cu^{+2} , Tl^{+1} , und Ga^{+3} wäre interessant. Bei einer gelungenen Substitutionen sind die TE-Eigenschaften und einen Vergleich mit der jeweiligen Mutterverbindungen zu untersuchen.

$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wird als topologischer Isolator vermutet. Es wäre sicherlich interessant, die Bandstruktur von den substituierten Derivaten dieser Verbindung, z.B. $\text{Bi}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$, im Hinblick auf topologische Isolatoren zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- [1] Vining, C. B. *Nature materials* **2009**, *8*, 83–5.
- [2] Pei, Y.; Wang, H.; Snyder, G. J. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, *24*, 6125–35.
- [3] Tritt, T. M. *Annual Review of Materials Research* **2011**, *41*, 433–448.
- [4] Snyder, G. J.; Toberer, E. S. *Nature materials* **2008**, *7*, 105–14.
- [5] Nolas, G. S.; Morelli, D. T.; Tritt, T. M. *Annual Review of Materials Science* **1999**, *29*, 89–116.
- [6] Wood, C. *Reports on Progress in Physics* **1988**, *51*, 459–539.
- [7] Biswas, K.; He, J.; Blum, I. D.; Wu, C.-I.; Hogan, T. P.; Seidman, D. N.; Draid, V. P.; Kanatzidis, M. G. *Nature* **2012**, *489*, 414–8.
- [8] Chen, G.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Fleurial, J.-P.; Cailat, T. *International Materials Reviews* **2003**, *48*, 45–66.
- [9] Uher, C. *Thermoelectric Materials Research I*; Elsevier: Semiconduc ed.; 2001.
- [10] Nolas, G. S.; Spoon, E.; Kanatzidis, M. G. *Materials Research Bulletin* **2006**, *31*, 199–205.
- [11] Nolas, G.; Slack, A.; Schujman S, *Semi-conductors and Semimetals*; Academic Press: San Diego, 2001.
- [12] Wright, D. A. *Nature* **1958**, *181*, 834–834.
- [13] Dresselhaus, M.; Chen, G.; Tang, M.; Yang, R.; Lee, H.; Wang, D.; Ren, Z.; Fleurial, J.-P.; Gogna, P. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1043–1053.

- [14] Arabbagheri, S. *Thermoelektrische Materialien*, Diplomarbeit thesis, Universität Regensburg, 2009.
- [15] Seebeck, T. *Proc. Prussian Acad. Sci.* **1822**, 265–373.
- [16] Kwak, J.; Beni, G.; Chaikin, P. *Physical Review B* **1976**, *13*, 641–646.
- [17] Heikes, R.; Ure, R. *Thermoelectricity: Science and engineering*; Interscience: New York, 1961.
- [18] Peltier, J. *Ann. Chem. LVI* **1834**, 371–387.
- [19] Sootsman, J. R.; Chung, D. Y.; Kanatzidis, M. G. *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 8768–8792.
- [20] Mott, N. F.; Jones, H. *The theory of the properties of metals and alloys*; Dover Publications: New York, 1958.
- [21] Hicks, L.; Dresselhaus, M. *Physical Review B* **1993**, *47*, 12727–12731.
- [22] Larson, P.; Mahanti, S.; Kanatzidis, M. *Physical Review B* **2000**, *61*, 8162–8171.
- [23] Hahn, H.; Klingen, W. *Die Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 494–494.
- [24] Klingen, W.; Eulenberger, G.; Hahn, H. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1973**, *401*, 97–112.
- [25] Ouvrard, G.; Brec, R.; Rouxel, J. *Materials Research Bulletin* **1985**, *20*, 1181–1189.
- [26] Brec, R. *Solid State Ionics* **1986**, *22*, 3–30.
- [27] Ouvrard, G.; Sandre, E.; Brec, R. *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, *73*, 27–32.
- [28] Dittmar, G. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1977**, *16*, 554–554.
- [29] Dittmar, G. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1978**, *34*, 2390–2393.
- [30] Dittmar, G. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1979**, *453*, 68–78.
- [31] Eisenmann, B.; Schwerer, H.; Schaefer, H. *Z. Naturforschung B.* **1981**, *36*, 1538.

- [32] Sheldrick, W. S.; Wachhold, M. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *176*, 211–322.
- [33] Marsh, R. E. *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, *77*, 190–191.
- [34] Carreaux, V.; Ouvrard, G.; Grenier, J.; Lalignant, Y. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1991**, *94*, 127–133.
- [35] Siberchicot, B.; Jobic, S.; Carreaux, V.; Gressier, P.; Ouvrard, G. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 5863–5867.
- [36] Rimet, R.; Schlenker, C.; Vincent, H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1981**, *25*, 7–10.
- [37] Vincent, H.; Leroux, D.; Bijaoui, D.; Rimet, R.; Schlenker, C. *Journal of Solid State Chemistry* **1986**, *63*, 349–352.
- [38] Feltz, A.; Pfaff, G. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1978**, *442*, 41–48.
- [39] Feltz, A.; Pfaff, G. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1983**, *504*, 173–178.
- [40] Feltz, A.; Pfaff, G. *Zeitschrift für Chemie* **1983**, *23*, 68–68.
- [41] Eisenmann, B.; Hansa, J.; u.H. Schäfer, *Materials Research Bulletin* **1985**, *20*, 1339–1346.
- [42] Eisenmann, B.; Kieselbach, E.; Schäfer, H.; Schrod, H. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1984**, *516*, 49–54.
- [43] Friede, B.; Jansen, M. *Z. Naturforschung B.* **1999**, *54*, 1095.
- [44] Assoud, A.; Soheilnia, N.; Kleinke, H. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 2707–2713.
- [45] Eulenberger, G. *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, *55*, 306–313.
- [46] Kalieva, N. A.; B., B. M. *Zh. Neorg. Khim.* **1982**, *27*, 1531.
- [47] Friede, B.; Jansen, M. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1999**, *55*, 282–284.
- [48] Zimmermann, C.; Dehnen, S. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1999**, *625*, 1963–1965.

- [49] Carteaux, V.; Brunet, D.; Ouvrard, G.; Andre, G. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1995**, *7*, 69–87.
- [50] Sandre, E.; Carteaux, V.; Ouvrard, G. *Acad. Sci. Paris*. **1992**, *314*, 1151.
- [51] Sandre, E.; Carteaux, V.; Marie, A.; Ouvrard, G. *Journal of Alloys and Compounds* **1994**, *204*, 145–149.
- [52] Pancíř, J.; Horák, J.; Starý, Z. *Physica Status Solidi (a)* **1987**, *103*, 517–526.
- [53] Rosenberg, A.; Strauss, A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, *19*, 105–116.
- [54] Horák, J.; Čermák, K.; Koudelka, L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1986**, *47*, 805–809.
- [55] Rosenberg, A.; Strauss, A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, *19*, 105–116.
- [56] Dughaish, Z. *Physika* **2002**, *322*, 205.
- [57] Heikes, R. R.; Ure, R. W. “Thermoelectricity: Science and Engineering”, 1961.
- [58] Sutton, G. W. *Direct Energy Conversion*, McGraw-Hill Publ., New-York; 1966.
- [59] Fritts, R. W. *Proceedings of Thermoelectric Symposium Whirlpool Corporation, Michigan, USA*; 1959.
- [60] Rustamov, P.; Alidzhanov, M.; Abilov, C. *Phys. stat. Sol.* **1972**, *12*, K 103.
- [61] Gelbstein, Y.; Dashevsky, Z.; Dariel, M. *Physica B: Condensed Matter* **2005**, *363*, 196–205.
- [62] Kuropatwa, B. A.; Assoud, A.; Kleinke, H. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 2411–2420.
- [63] Pei, Y.; LaLonde, A. D.; Heinz, N. A.; Shi, X.; Iwanaga, S.; Wang, H.; Chen, L.; Snyder, G. J. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2011**, *23*, 5674–8.
- [64] Pei, Y.; Shi, X.; LaLonde, A.; Wang, H.; Chen, L.; Snyder, G. J. *Nature* **2011**, *473*, 66–9.

- [65] Biswas, K.; He, J.; Zhang, Q.; Wang, G.; Uher, C.; Dravid, V. P.; Kanatzidis, M. G. *Nature chemistry* **2011**, *3*, 160–6.
- [66] Pei, Y.; Lensch-Falk, J.; Toberer, E. S.; Medlin, D. L.; Snyder, G. J. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 241–249.
- [67] LaLonde, A. D.; Pei, Y.; Snyder, G. J. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 2090.
- [68] Zhang, Q.; Cao, F.; Lukas, K.; Liu, W.; Esfarjani, K.; Opeil, C.; Broido, D.; Parker, D.; Singh, D. J.; Chen, G.; Ren, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 17731–8.
- [69] Zhang, Q.; Wang, H.; Zhang, Q.; Liu, W.; Yu, B.; Wang, H.; Wang, D.; Ni, G.; Chen, G.; Ren, Z. *Nano letters* **2012**, *12*, 2324–30.
- [70] Heremans, J. P.; Jovovic, V.; Toberer, E. S.; Saramat, A.; Kurosaki, K.; Charoenphakdee, A.; Yamanaka, S.; Snyder, G. J. *Science (New York, N.Y.)* **2008**, *321*, 554–7.
- [71] Volkov, B. A.; Ryabova, L. I.; Khokhlov, D. R. *Physics-Uspexhi* **2002**, *45*, 819–846.
- [72] Jovovic, V.; Thiagarajan, S. J.; Heremans, J. P.; Komissarova, T.; Khokhlov, D.; Nicorici, A. *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 053710.
- [73] Xiong, K.; Lee, G.; Gupta, R. P.; Wang, W.; Gnade, B. E.; Cho, K. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, *43*, 405403.
- [74] Yu, B.; Zhang, Q.; Wang, H.; Wang, X.; Wang, H.; Wang, D.; Wang, H.; Snyder, G. J.; Chen, G.; Ren, Z. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108*, 016104.
- [75] Jaworski, C. M.; Heremans, J. P. *Physical Review B* **2012**, *85*, 033204.
- [76] Friedel, G. *Lecons de Cristallographie*; Berger-Levrault: Paris, 1928.
- [77] Herbst-Irmer, R. *Vorlesungsskript Anorganische Chemie*; Universität Göttingen,.
- [78] Seidlmayer, S. *Dissertation, Thesis*, Universität Regensburg, 2010.
- [79] Sheldrick, G. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112.
- [80] Petricke, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. "The crystallographic computing system", 2006.

- [81] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; B. G. Teubner: Stuttgart, 3 ed.; 2001.
- [82] Weiss, A.; Weiss, A. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1953**, *273*, 124–128.
- [83] Vennik, J.; Callaerts, R. *Compt. Rend.* **1965**, *260*, 496.
- [84] Bailey, L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1966**, *27*, 1593–1598.
- [85] Haneveld, A. J. K.; van der Veer, W.; Jellinek, F. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **2010**, *87*, 255–256.
- [86] Ploog, K.; Stetter, W.; Nowitzki, A.; Schönherr, E. *Materials Research Bulletin* **1976**, *11*, 1147–1153.
- [87] Gregoriades, P. E.; Bleris, G. L.; Stoemenos, J. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1983**, *39*, 421–426.
- [88] Rau, J.; Kannewurf, C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1966**, *27*, 1097–1101.
- [89] Ziegler, K.; Junker, H.-D.; Birkholz, U. *Physica Status Solidi (a)* **1976**, *37*, K97–K99.
- [90] Petersen, K.; Birkholz, U.; Adler, D. *Physical Review B* **1973**, *8*, 1453–1461.
- [91] Rick, M.; Rosenzweig, J.; Birkholz, U. *Physica Status Solidi (a)* **1984**, *83*, K183–K186.
- [92] Erlandsson, R.; Birkholz, U.; Karlsson, S.-E. *Physica Status Solidi (a)* **1978**, *47*, 85–90.
- [93] Eckl, S. *Zulassungsarbeit*, Thesis, Universität Regensburg, 2007.
- [94] Bauer, H. P.; Birkholz, U. *Physica Status Solidi (a)* **1978**, *49*, 127–131.
- [95] Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 343–350.
- [96] Kubelka, P.; Munk, O. *Zeitschrift für Technische Physik* **1931**, *12*, 593.
- [97] Schulz, D. *Handbuch Elektrotechnik: Grundlagen und Anwendungen für Elektrotechniker*; Wilfried Plafmann:.

- [98] Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751–767.
- [99] Ulrich, M. *Anorganische Strukturchemie*; Teubner-Verlag: Wiesbaden, 2006.
- [100] Sakai, K.; Karppinen, M.; Chen, J. M.; Liu, R. S.; Sugihara, S.; Yamauchi, H. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 232102.
- [101] Hsu, H. C.; Lee, W. L.; Wu, K. K.; Kuo, Y. K.; Chen, B. H.; Chou, F. C. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 103709.
- [102] Jaworski, C. M.; Heremans, J. P. *Physical Review B* **2012**, *85*, 033204.
- [103] Volkov, B. A.; Ryabova, L. I.; Khokhlov, D. R. *Physics-Uspokhi* **2002**, *45*, 819–846.
- [104] Chetty, R.; Falmbigl, M.; Rogl, P.; Heinrich, P.; Royanian, E.; Bauer, E.; Suwas, S.; Mallik, R. C. *Physica Status Solidi (a)* **2013**, *210*, 2471–2478.
- [105] Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **2002**, *58*, 477–481.
- [106] Spek, A. L. *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7–13.
- [107] Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik*; Oldenburg, 1996.
- [108] Bargel, H. J.; Schulze, G. *Werkstoffkunde*; Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2008.
- [109] Vegard, L. *Zeitschrift für Physik* **1921**, *5*, 17–26.
- [110] Paesler, M.; Baker, D.; Lucovsky, G.; Edwards, A.; Taylor, P. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, *68*, 873–877.
- [111] Baker, D.; Paesler, M.; Lucovsky, G.; Agarwal, S.; Taylor, P. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 255501.

Anhang

Anhang A

$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

A.1 Röntgenographische Daten

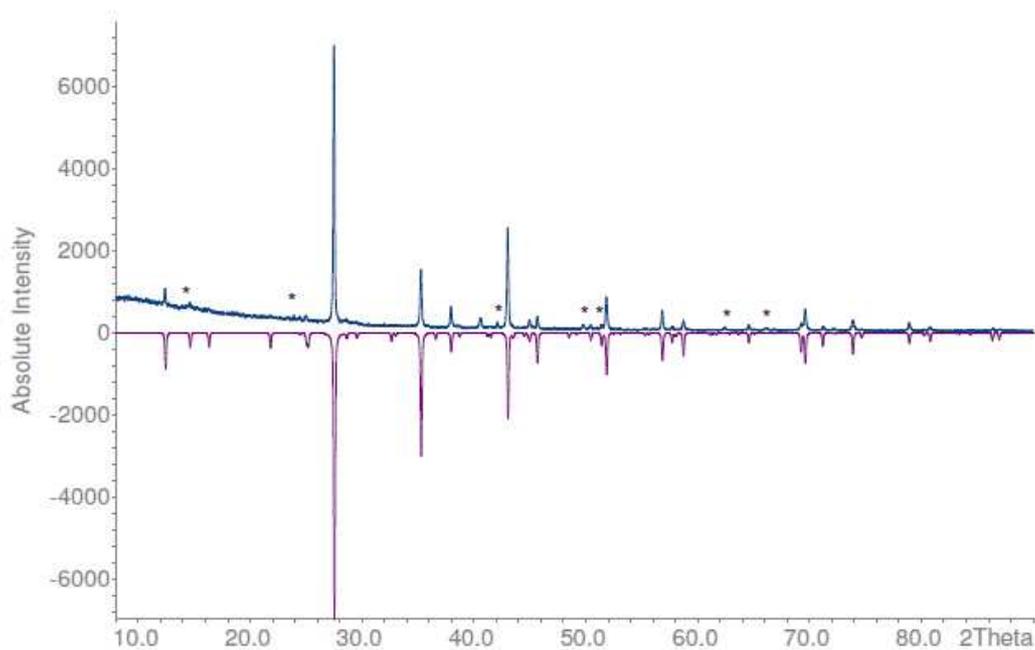


Abbildung A.1: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) aus zusammengesetzten Elementen Bi:Te sowie binären Verbindung Si_2Te_3 bei 600°C im Vergleich zum theoretischen Pulver von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (unten). Die mit (*) gekennzeichnete Peaks gehören zur Nebenphase Si_2Te_3 .

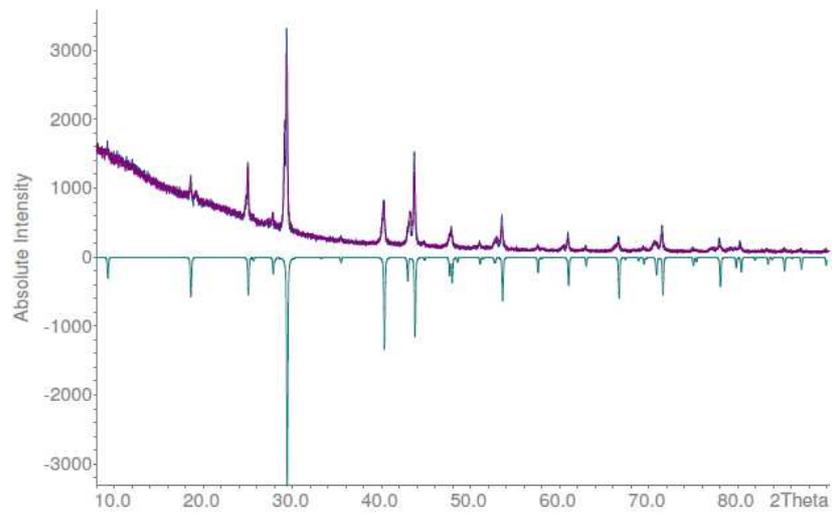


Abbildung A.2: Oben: gemessene Pulver aus zusammengesetzten Elementen Bi, Si, und Se (bei 600°C) + Cl_2 mit Druck von 12.5 und 25 kPa (beide Pulver sind deckungsgleich!). Unten: theoretischer Pulver von Bi_2Se_3

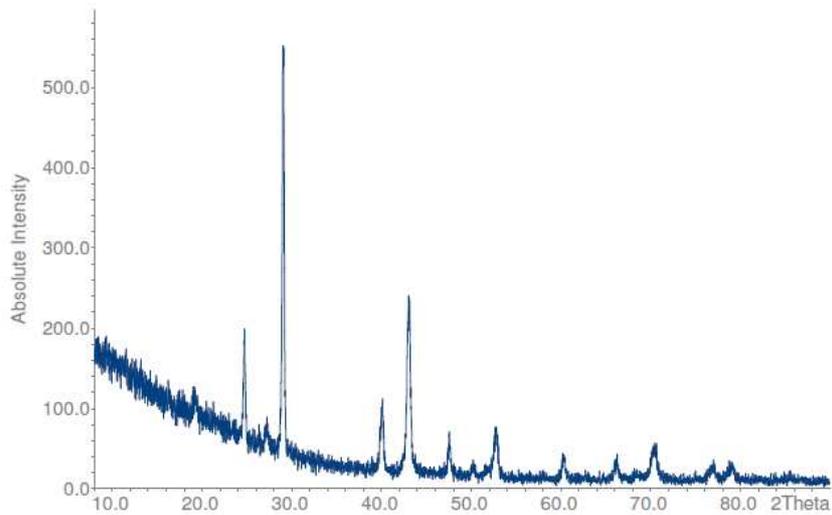


Abbildung A.3: Gemessenes Pulverdiffraktogramm aus zusammengesetzten Elementen Bi, Si, und Se bei 600°C .

A.2 DTA-Messungen

In allen DTA-Messung wurde der Temperaturbereich 25 bis 800 ° untersucht. Die Heizrate ist 10°C/min.

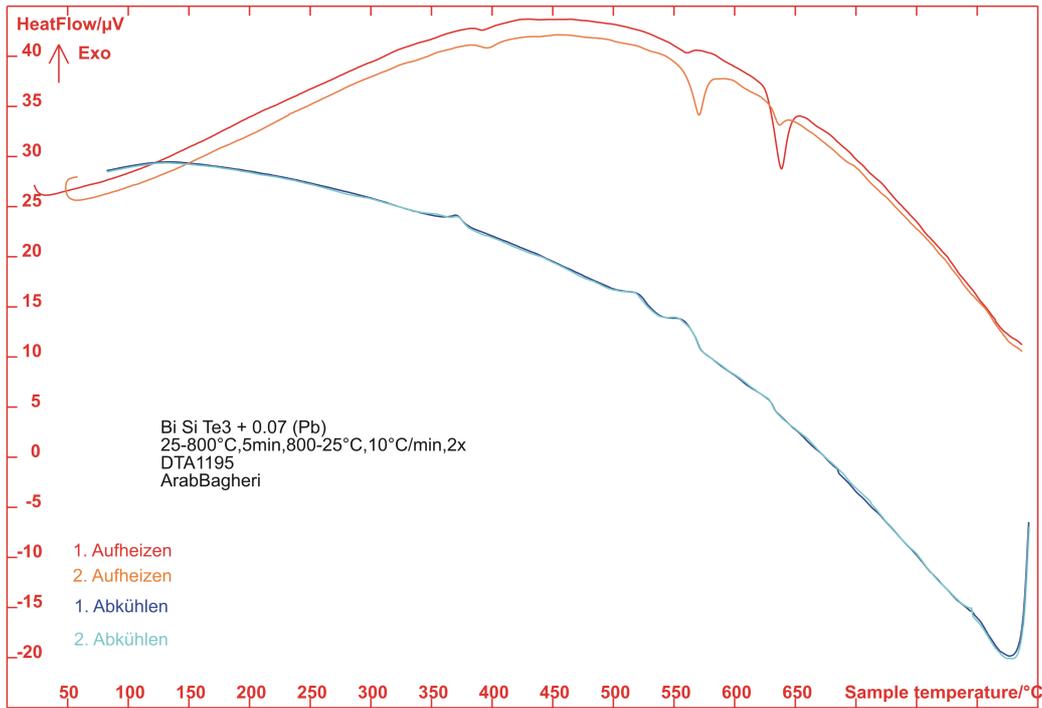


Abbildung A.4: DTA der Verbindung $\text{Bi}_{1.93}\text{Pb}_{0.07}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Das starke Signal im ersten und das schwache Signal im zweiten Aufheizzyklus bei 627°C deutet auf das Schmelzen der $\text{Bi}_{1.93}\text{Pb}_{0.07}\text{Si}_2\text{Te}_6$ Verbindung unter peritektischer Zersetzung. Dabei liegt der Zersetzung, im Vergleich zur Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, um 7°C tiefer. Ein weiteres Signal bei 573°C ist dem Schmelzpunkt von der Nebenphase Bi_2Te_3 zuzuordnen.

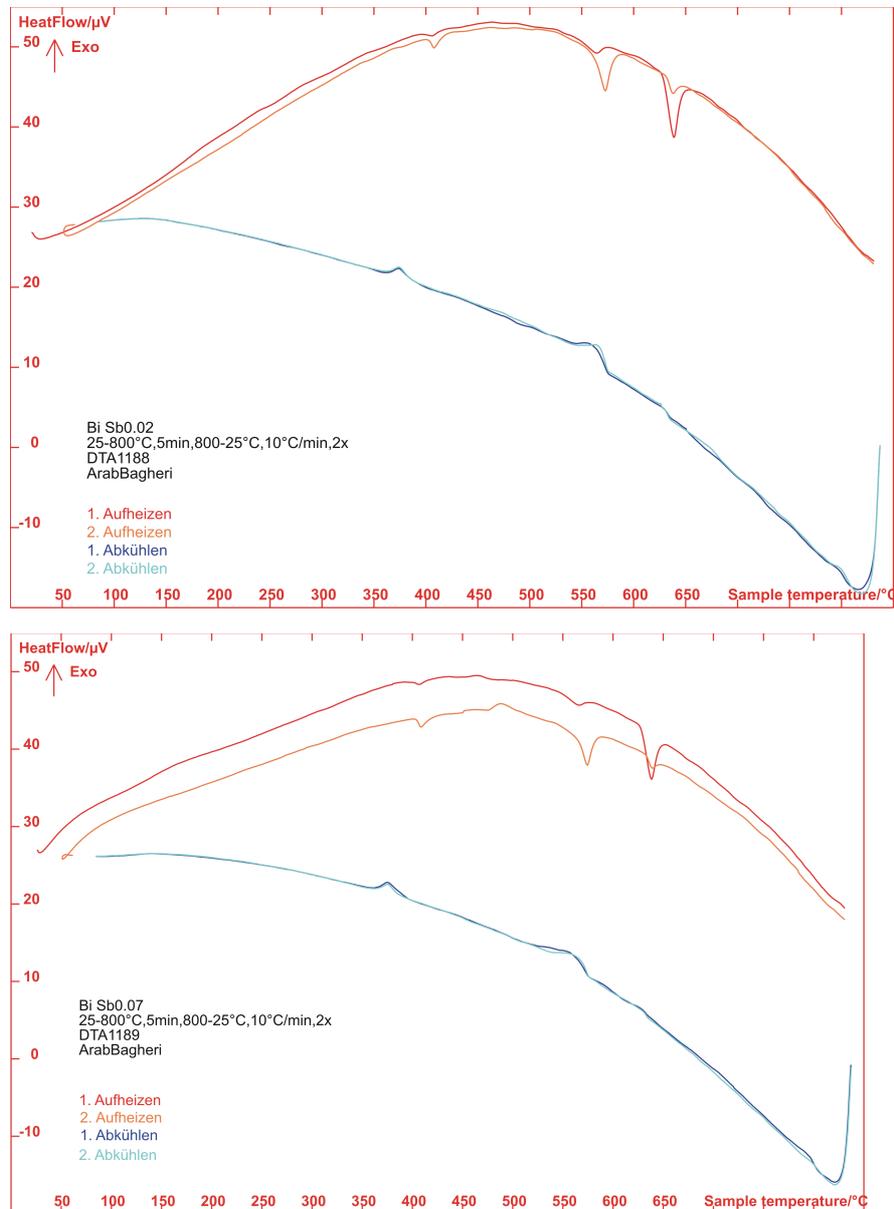


Abbildung A.5: DTA der Verbindungen $\text{Bi}_{1.98}\text{Se}_{0.02}\text{Si}_2\text{Te}_6$ (oben) und $\text{Bi}_{1.93}\text{Se}_{0.07}\text{Si}_2\text{Te}_6$ (unten). Beide DTA-Daten sind fast identisch und zeigen, dass beide Verbindungen bei 628.39°C unter peritektische Zersetzung schmelzen. Weitere Signale sind jeweils den Nebenphasen Bi_2Te_3 (bei 572°C) und dem Eutektikum der Si_2Te_3 -Te-Schmelze zuzuordnen.

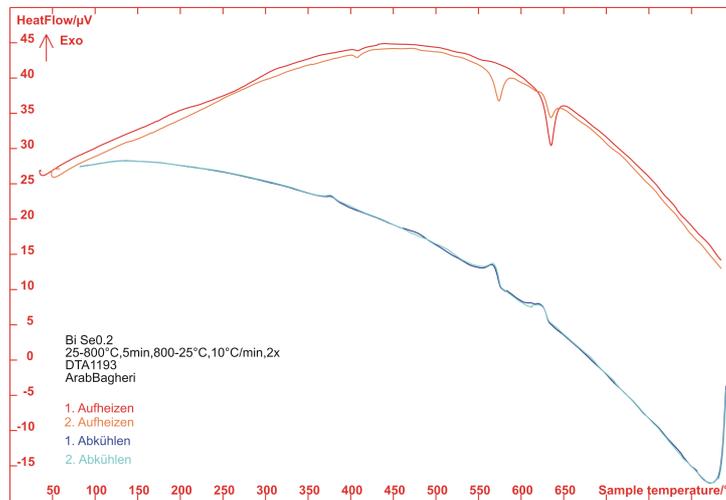


Abbildung A.6: DTA der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_{5.8}\text{Te}_{0.2}$. Das starke Signal im ersten und das schwache Signal im zweiten Aufheizzyklus bei 624.34°C deuten auf das Schmelzen dieser Verbindung unter peritektischer Zersetzung. Dabei liegt der Zersetzungspunkt im Vergleich zur Mutterverbindung $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ um 10°C tiefer. Ein weiteres Signal, das erst beim zweiten Aufheizen auftaucht, ist der Nebenphase Bi_2Te_3 (573°C) zuzuordnen. Die beiden schwache Signale bei der ersten und zweiten Aufheizkurven (408°C) dem Eutektikum der Si_2Te_3 -Te-Schmelze zuzuordnen.

A.3 UV/Vis Spektren

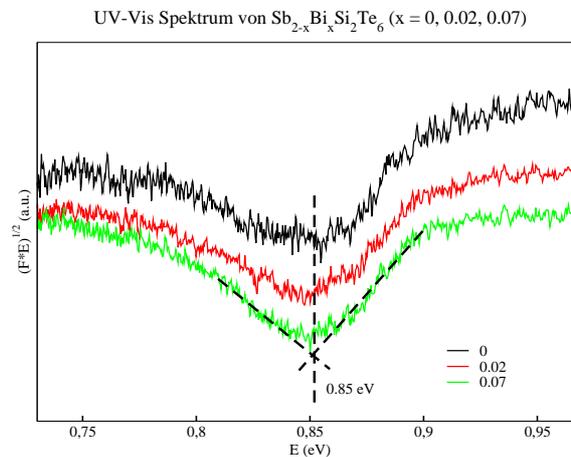


Abbildung A.7: UV-Vis Spektrum der Bi-substituierten $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ ($x=0.02, 0.07$) Verbindungen, ausgewertet mit Hilfe des Kubelka-Munk Verfahrens. Zum Vergleich ist das auch das Spektrum der nicht-substituierten Verbindung aufgetragen.

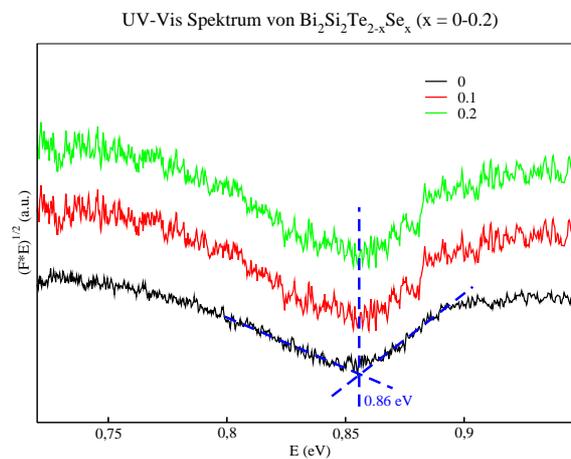


Abbildung A.8: UV-Vis Spektrum der Se-substituierten $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1, 0.2$) Verbindungen, ausgewertet mit Hilfe des Kubelka-Munk Verfahrens. Zum Vergleich ist das auch das Spektrum der nicht-substituierten Verbindung aufgetragen.

Anhang B

$\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

B.1 Röntgenographische Daten

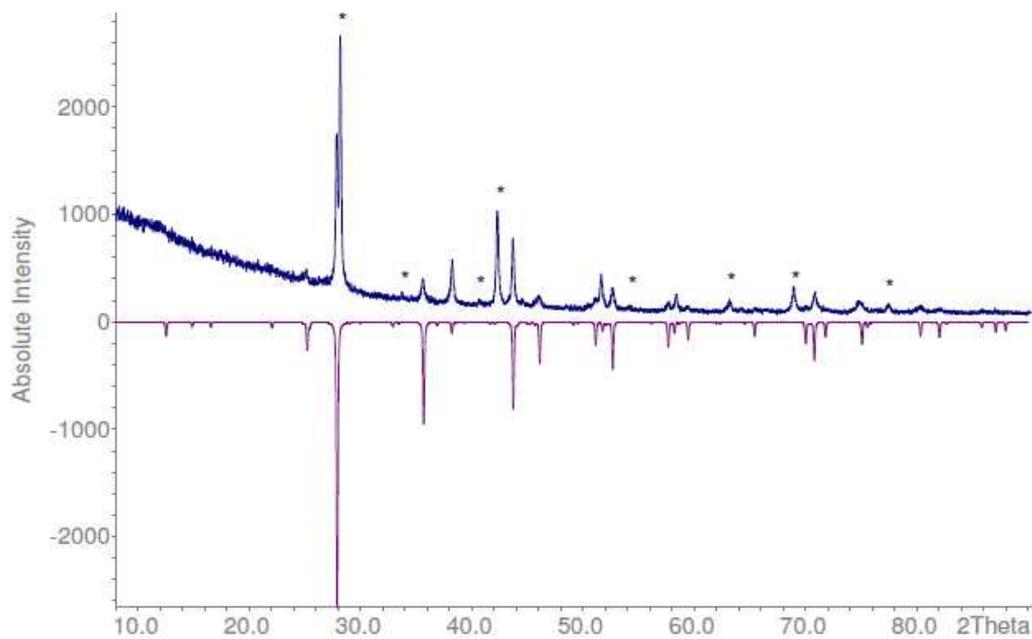


Abbildung B.1: Gemessenes Pulver (oben) aus der zusammengesetzten Gemenge $\text{Sb}:\text{Te}:\text{Si}_2\text{Te}_3$ bei $600^\circ\text{C} + \text{Cl}_2(12.5 \text{ kPa})$. Theoretisches Pulver von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (unten). * Peaks: Sb_2Te_3 .

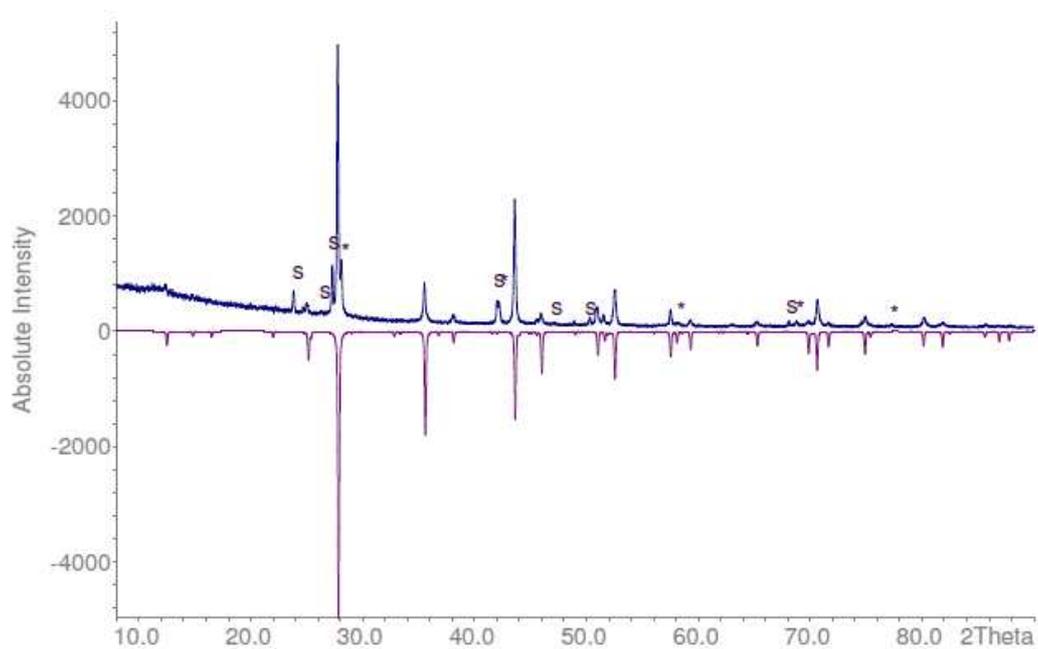


Abbildung B.2: Gemessenes Pulver (oben) aus der zusammengesetzten Gemenge $\text{Sb}:\text{Te}:\text{Si}_2\text{Te}_3$ bei $600^\circ\text{C} + \text{Cl}_2(8.5 \text{ kPa})$. Theoretischen Pulver von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (unten). * Peaks: Sb_2Te_3 . S Peaks: Si_2Te_3 (zweite Nebenphase).

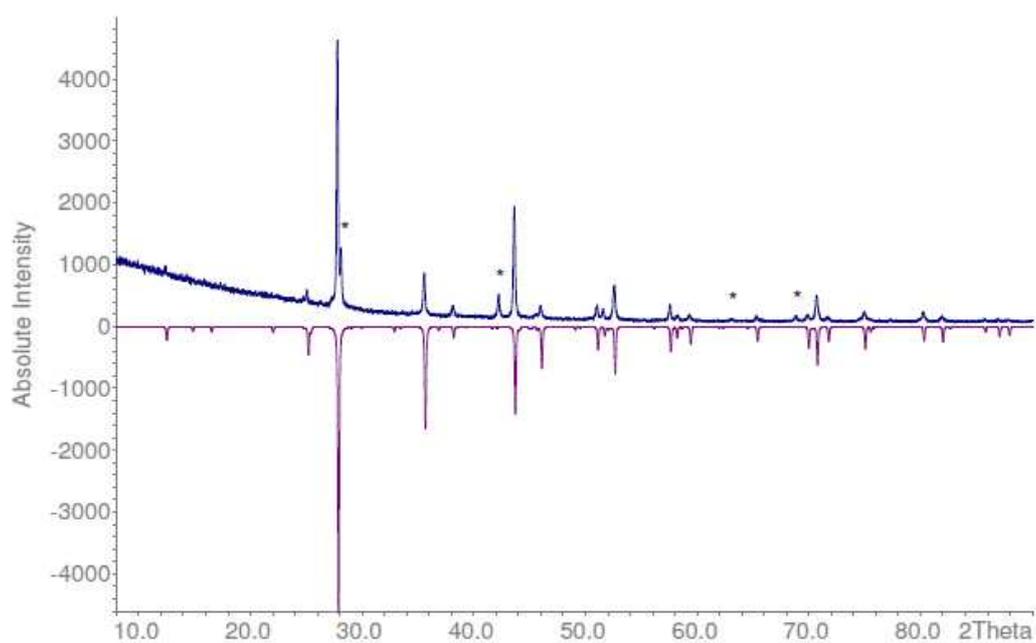


Abbildung B.3: Gemessenes Pulver (oben) aus der zusammengesetzten Gemenge $\text{Sb}:\text{Te}:\text{Si}_2\text{Te}_3$ bei $600^\circ\text{C} + \text{Cl}_2(50 \text{ kPa})$. Theoretisches Pulver von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (unten). * Peaks: Sb_2Te_3 .

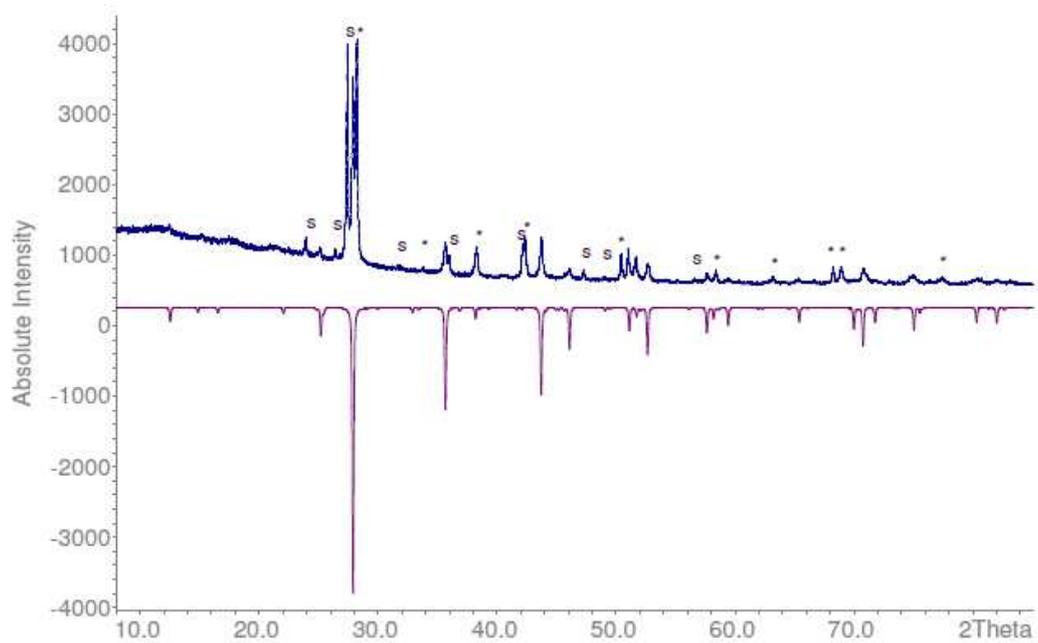


Abbildung B.4: Gemessenes Pulver (oben) aus der zusammengesetzten Gemenge Sb:Te: Si_2Te_3 bei 600°C + Cl_2 (75 kPa). Theoretisches Pulver von $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ (unten). * Peaks: Sb_2Te_3 zuzuordnen. S Peaks: Si_2Te_3 (zweite Nebenphase).

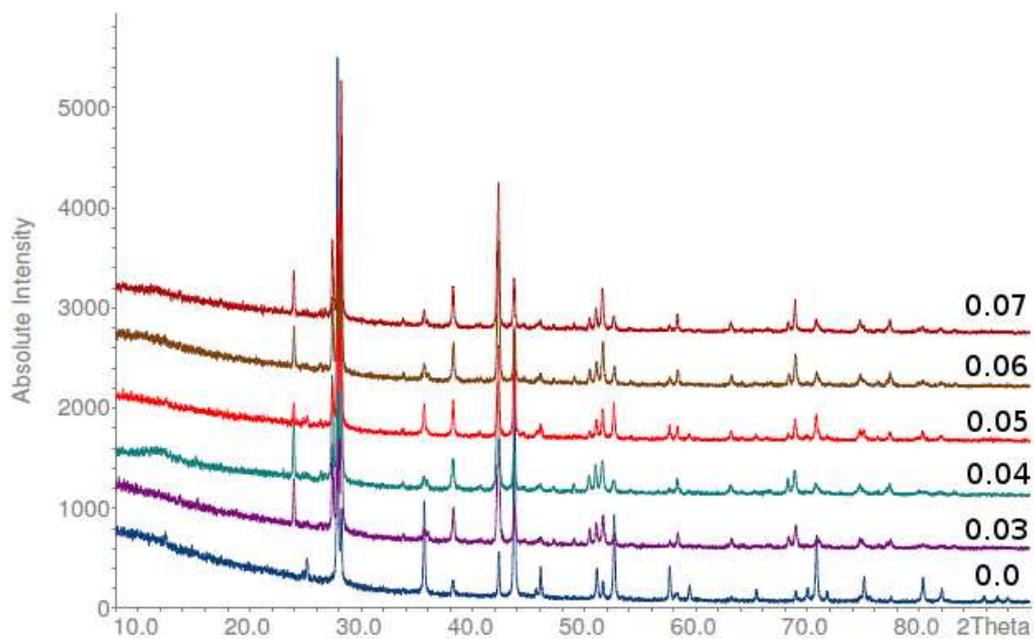


Abbildung B.5: Zusammengestellte Pulverdiffraktogramme von Selen-substituierten $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_{6-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.03-0.07$) Verbindungen. Zum Vergleich ist auch das Pulverdiffraktogramm der reinen $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ($x=0$) dargestellt. Während die Mutterzelle gleiche Zellkonstanten aufweist, tauchen die Nebenprodukte Sb_2Te_3 , Si_2Te_3 und Se auf.

B.2 DTA-Daten

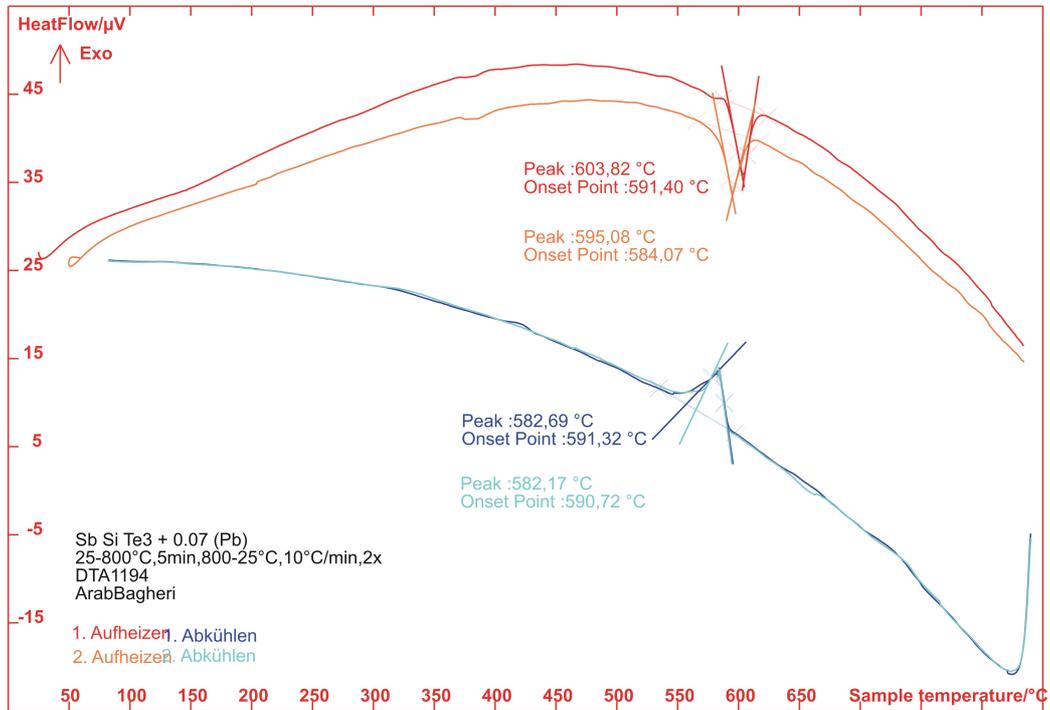


Abbildung B.6: DTA der Verbindung $\text{Sb}_{1.93}\text{Pb}_{0.03}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Die starken Signale beim ersten und zweiten Aufheizzyklus deuten auf den Schmelzpunkt (584-591 °C) für $\text{Sb}_{1.93}\text{Pb}_{0.07}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Somit liegt der Schmelzpunkt um 6 °C unter dem der Mutterverbindung $\text{Sb}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$.

Anhang C

$\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

C.1 Röntgenographische Daten

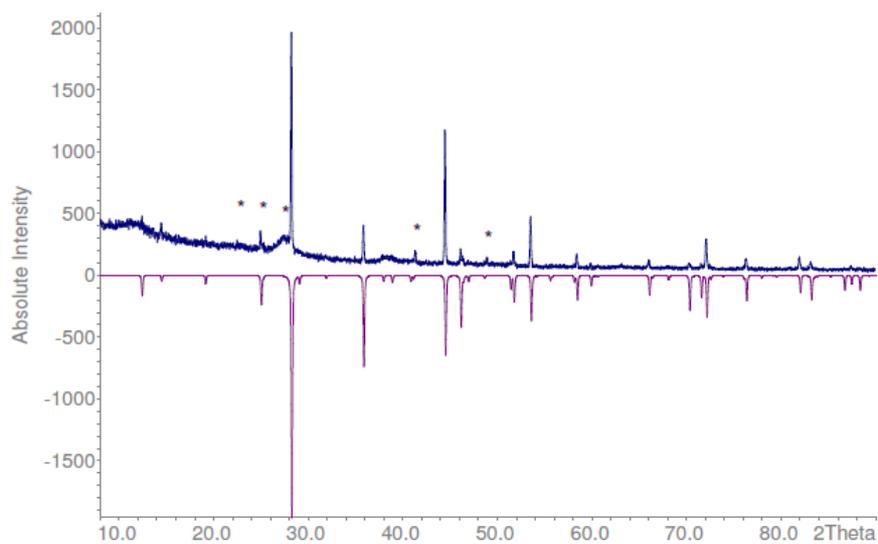


Abbildung C.1: Pulver von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, die aus Si_2Te_3 , In, und Te synthetisiert wurde (Cl_2 -Druck 25 kPa). *-Peaks gehören zu stärksten Peaks der kubischen (f4-3m) In_2Te_3 Verbindung.

C.2 DTA-Messungen

In allen DTA-Messung wurde der Temperaturbereich 25 bis 800 ° untersucht. Die Heizrate ist 10°C/min.

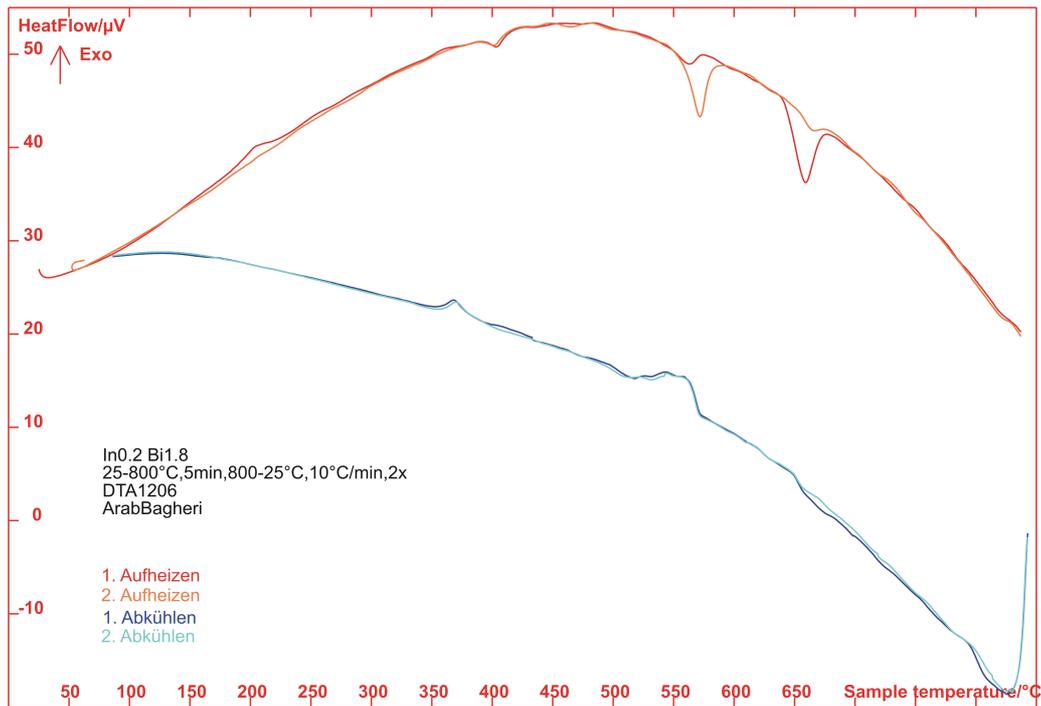


Abbildung C.2: DTA der Verbindung $\text{Bi}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Das ausgeprägte Signal beim 1. Aufheizzyklus (642°C) deutet auf den Schmelzpunkt des Produktes $\text{Bi}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{Si}_2\text{Te}_6$ unter Zersetzung. Dasselbe Signal verliert an Intensität beim 2. Aufheizzyklus (653°C). Die schwachen Signale bei 392°C beim ersten und zweiten Aufheizzyklus wird als Eutektikum zwischen In_2Te_3 -Te interpretiert. Das zweit-stärkste Signal beim 1. Aufheizzyklus (550°C) ist dem Schmelzpunkt der Bi_2Te_3 Verbindung zuzuordnen.

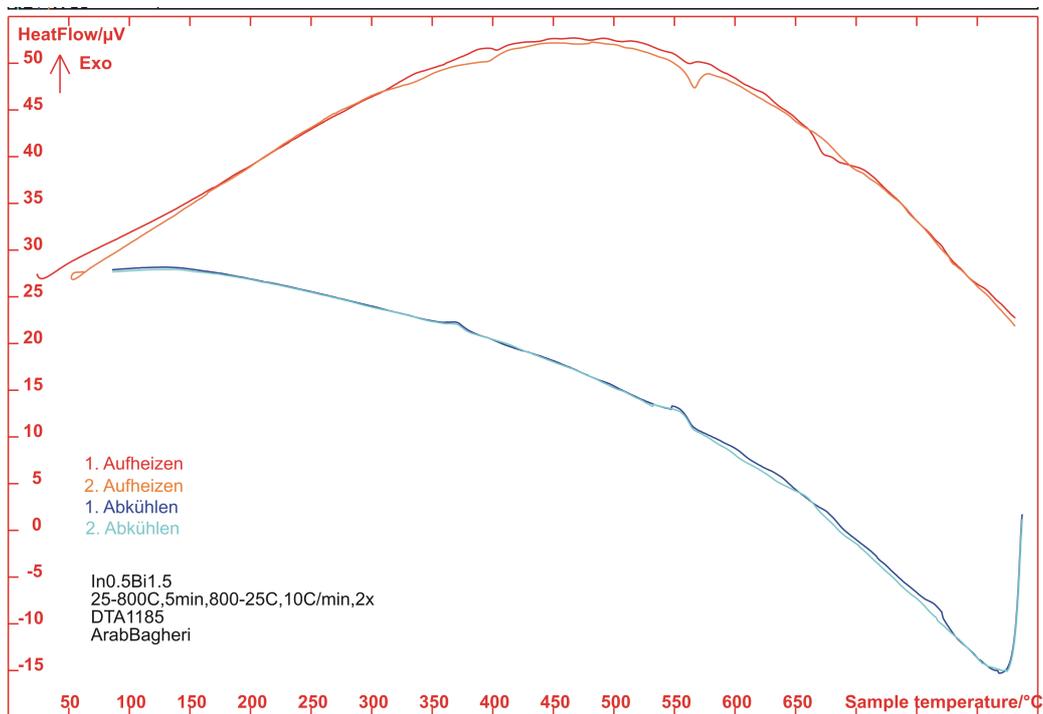


Abbildung C.3: DTA der Verbindung $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Das schwache Signal bei der ersten Aufheizkurve deutet auf das Schmelzen des Produktes $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ unter Zersetzung bei 660°C hin. Die beiden schwachen signale bei 550°C sind als Schmelzpunkt von Bi_2Te_3 zu interpretieren.

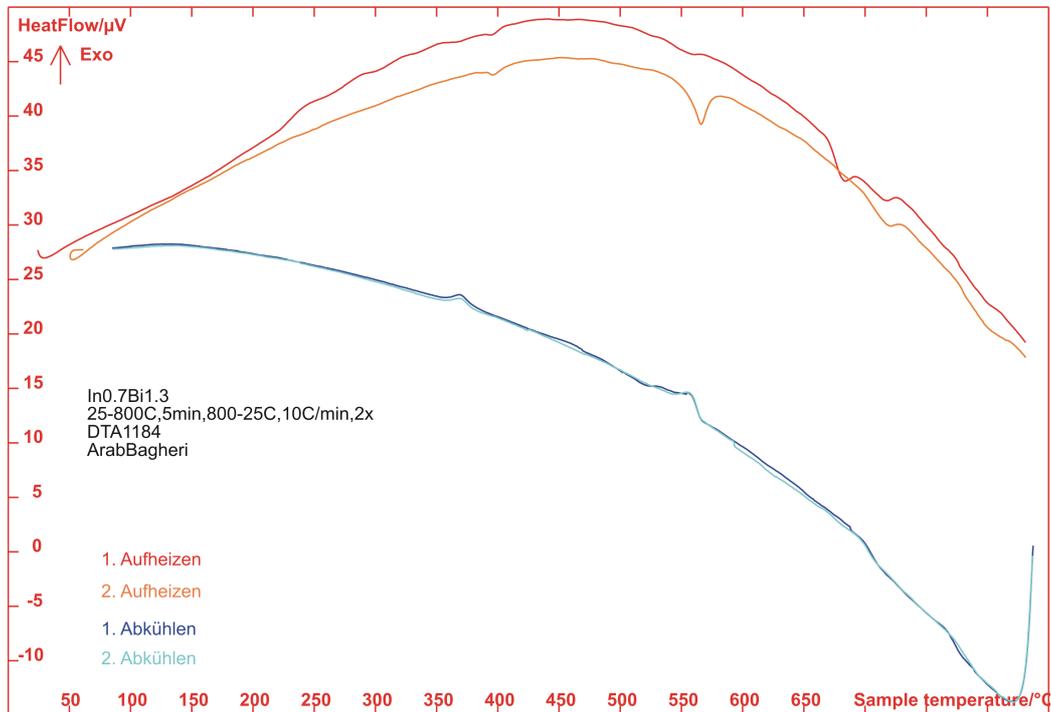


Abbildung C.4: DTA der Verbindung $\text{Bi}_{1.3}\text{In}_{0.7}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Hier beobachtet man, dass das exotherme Signal bei der ersten Aufheizkurve (321°C) verschwunden ist (Vergleich mit $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 1-1.8$). Allerdings scheint hier die Substanz mit der Zusammensetzung $\text{Bi}_{1.3}\text{In}_{0.7}\text{Si}_2\text{Te}_6$ unter peritektische Zersetzung zu schmelzen (bei 697°C). Zur Bestätigung ist ein relativ starkes Signal beim ersten Aufheizzyklus und dessen Abwesenheit beim zweiten Aufheizzyklus zu sehen. Das schwache Signal (538°C) beim ersten Aufheizzyklus, das beim zweiten Aufheizzyklus an Intensität gewinnt (553°C) ist dem Schmelzpunkt von Bi_2Te_3 zuzuordnen.

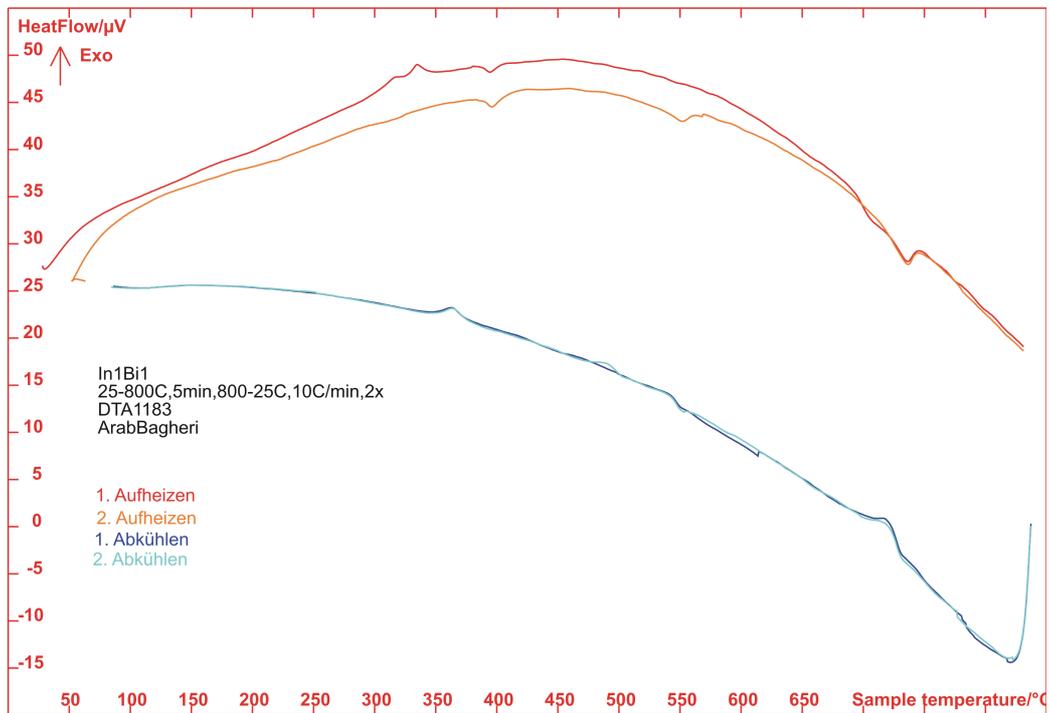


Abbildung C.5: DTA der Verbindung $\text{BiInSi}_2\text{Te}_6$. Die beiden mäßig starken Signale bei der ersten und zweiten Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt des Produktes $\text{BiInSi}_2\text{Te}_6$ zuzuordnen (712°C). Das exotherme Signal bei der ersten Aufheizkurve (321°C) ist ganz schwach geworden (Vergleich dazu $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 1.3, 1.5, \text{ und } 1.8$). Das Signal bei 429°C bei der ersten und zweiten Aufheizzyklus ist verschwunden ist (Vergleich dazu $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Si}_2\text{Te}_6$ mit $x = 1.3, 1.5, \text{ und } 1.8$). Das schwaches Signal beim zweiten Aufheizzyklus (560°C) ist dem Schmelzpunkt von Bi_2Te_3 zuzuordnen (Literaturwert 573°C).

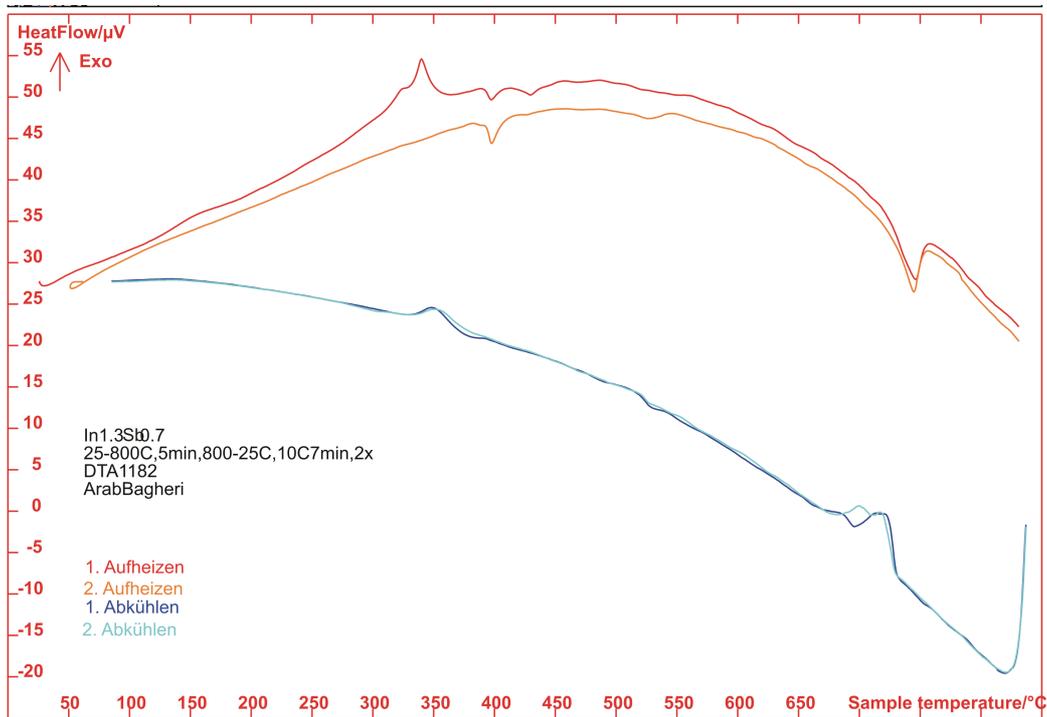


Abbildung C.6: DTA der Verbindung $\text{BiInSi}_2\text{Te}_6$. Die beiden mäßig starken Signale bei der ersten und zweiten Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt des Produktes $\text{Bi}_{0.7}\text{In}_{1.3}\text{Si}_2\text{Te}_6$ zuzuordnen (723°C und damit gleich wie bei $\text{Bi}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$). Hier verschwindet das Signal bei 429°C beim zweiten Aufheizzyklus (Vergleich dazu $\text{Bi}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Bi}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$). Das schwache Signal bei 392°C beim ersten Aufheizzyklus, das allerdings beim zweiten Aufheizzyklus an Intensität gewinnt, wird als Eutektikum zwischen In_2Te_3 -Te interpretiert. (Vergleichbar mit $\text{Bi}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{Bi}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$).

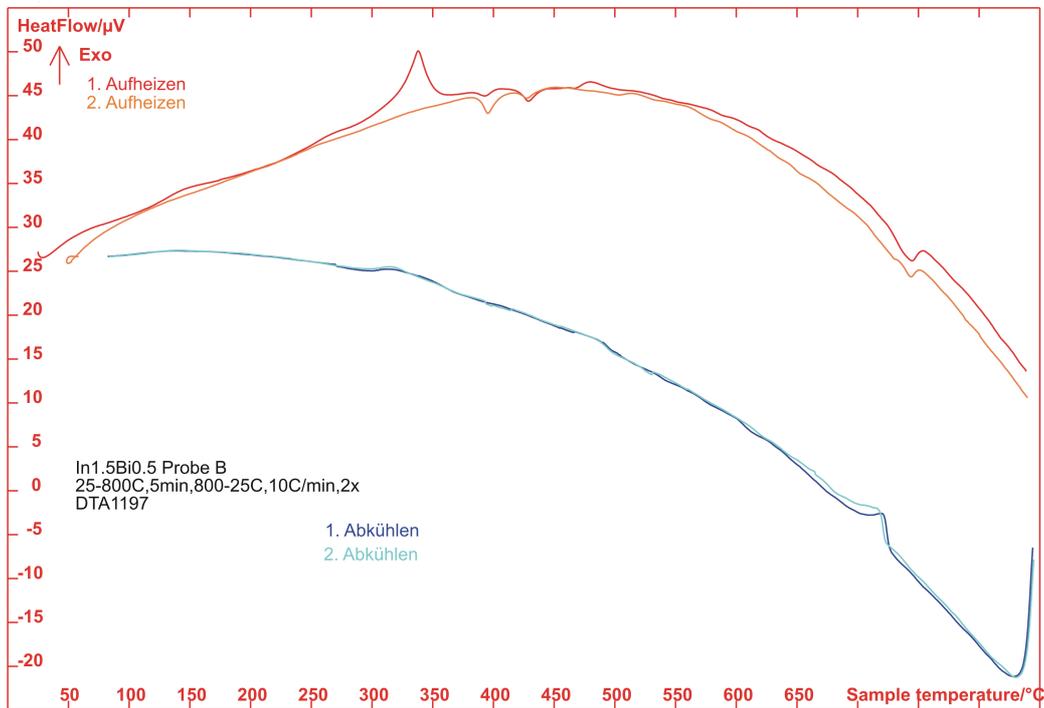


Abbildung C.7: DTA der Verbindung $\text{Bi}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Das exotherme Signal bei der ersten Aufheizkurve taucht wieder bei 321°C auf (Vgl. mit $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, $\text{Sb}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$, und $\text{Bi}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$). Die beiden mäßig starken Signale bei der ersten sowie zweiten Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt des Produktes $\text{Bi}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ zuzuordnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 724°C und damit ungefähr 30°C unterhalb dem Schmelzpunkt des reinen $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Das schwache Signal bei 384°C beim ersten Aufheizzyklus, das allerdings beim zweiten Aufheizzyklus an Intensität gewinnt, wird als Eutektikum zwischen In_2Te_3 -Te interpretiert. (Vergleichbar mit $\text{Bi}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$). Die beiden relativ mäßig starken Signal bei 419°C beim ersten und zweiten Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt des elementares Tellurs zuzuordnen (Vergleichbar mit $\text{Bi}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$).

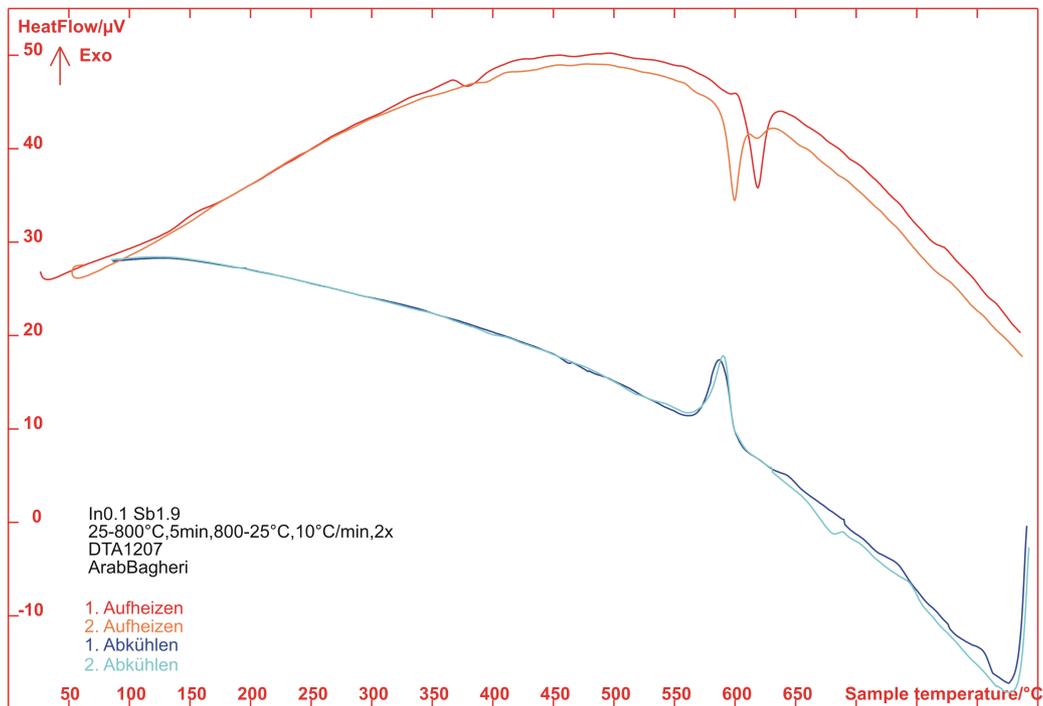


Abbildung C.8: DTA der Verbindung $\text{Sb}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 606°C . Allerdings kann man eine peritektische Zersetzung für dieser Zusammensetzung bei dieser Temperatur feststellen. Das Signal ist zwar bei der ersten Aufheizkurve stark, verliert jedoch bei der zweiten Aufheizkurve an Intensität. Das starke Signal, das erst beim zweiten Aufheizzyklus bei 590°C zu sehen ist, kann als Schmelzpunkt von Sb_2Te_3 zu interpretiert werden (Literaturwert 580°C).

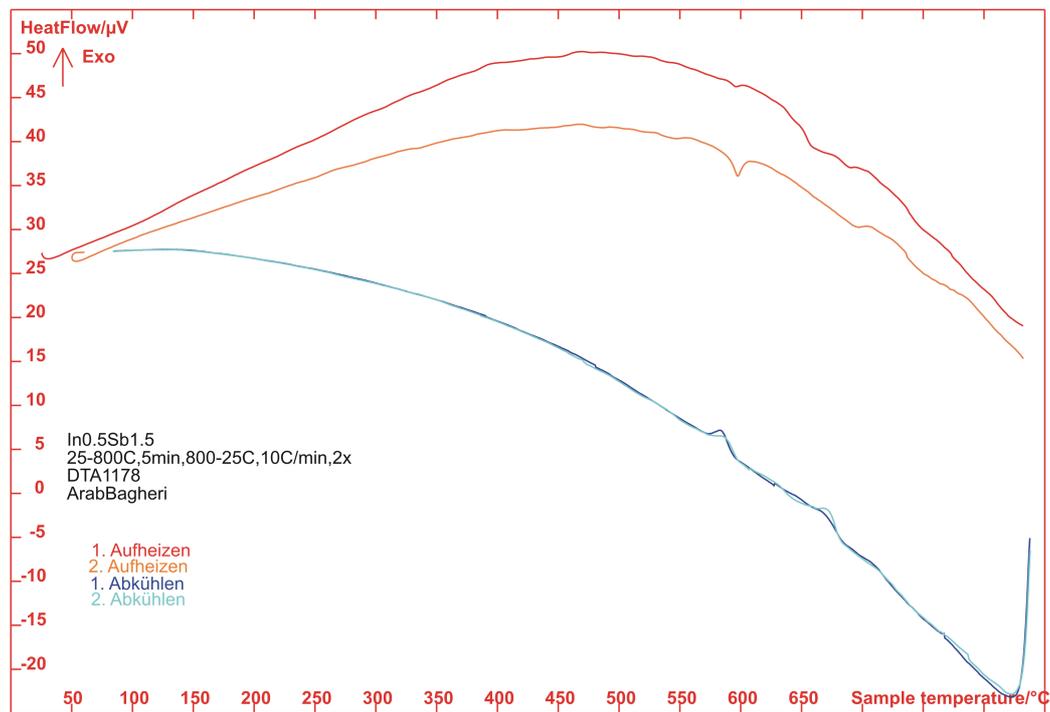


Abbildung C.9: DTA der Verbindung $\text{Sb}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Hier kann man leider nicht ganz eindeutig den Schmelzpunkt des Produktes erkennen, da man kein scharfes Signal bei den beiden Aufheizkurven beobachten kann. Man kann aber anhand des Kristallisationspunktes vermuten, dass der Schmelzpunkt bei 681°C liegt. Die schwachen Signale beim ersten sowie zweiten Aufheizzyklus (590°C) können dem Schmelzpunkt der Sb_2Te_3 zugeordnet werden (Literaturwert 580°C).

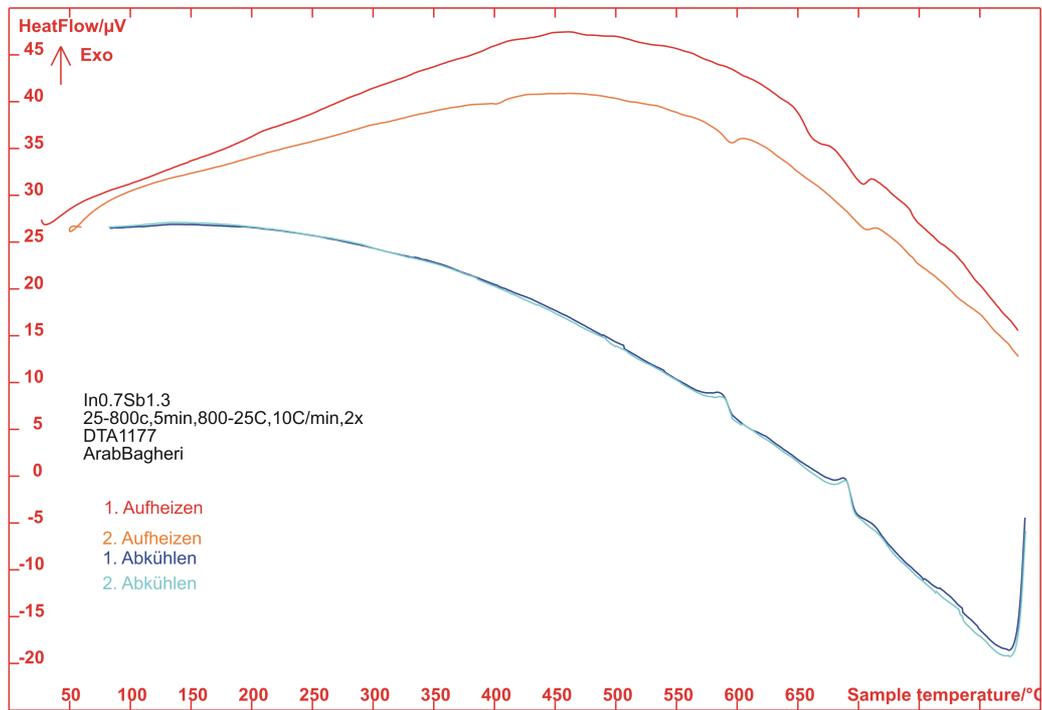


Abbildung C.10: DTA der Verbindung $\text{Sb}_{1.3}\text{In}_{0.7}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Das schwache Signal beim zweiten Aufheizzyklus (582°C) ist dem Schmelzpunkt von Sb_2Te_3 zuzuordnen (Literaturwert 580°C).

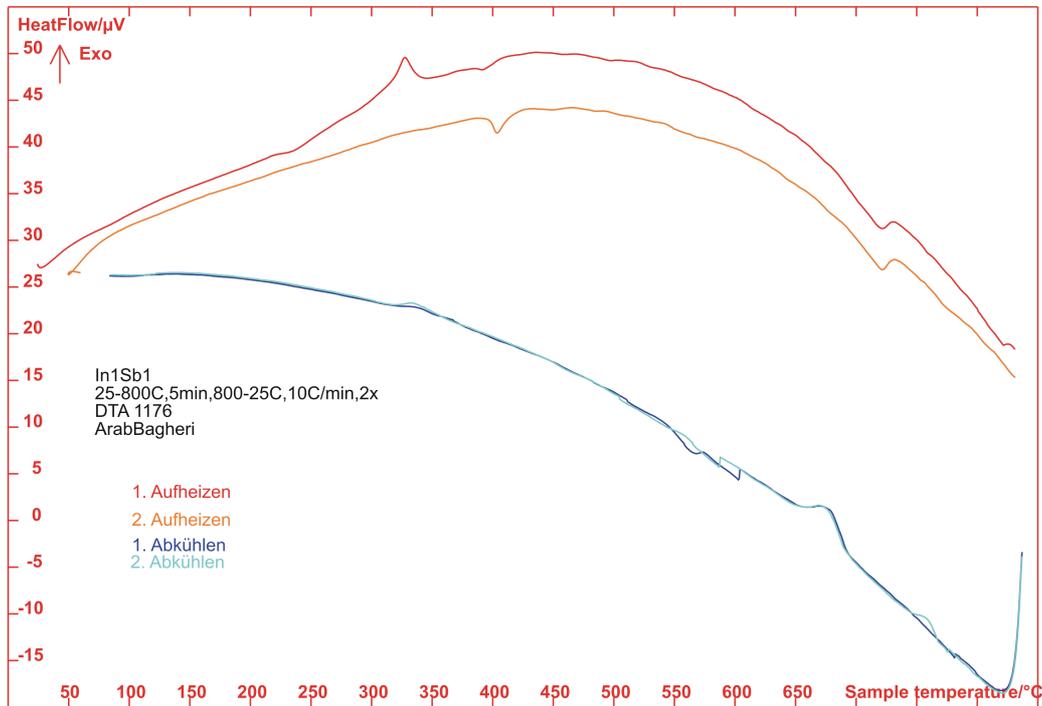


Abbildung C.11: DTA der Verbindung $\text{SbInSi}_2\text{Te}_6$. Die beiden ausgeprägten Signale beim ersten und zweiten Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt des Produktes $\text{SbInSi}_2\text{Te}_6$ zuzuordnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 685°C . Auch hier taucht wieder dasselbe Signal (312°C) beim ersten Aufheizzyklus wie bei $\text{Sb}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und der Randverbindung $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Diese ist einem exothermen Prozess in der Probe sowie eine metastabile Modifikation von Indiumtellurid zuzuordnen. Das schwache Signal bei 396°C beim ersten Aufheizzyklus, das allerdings beim zweiten Aufheizzyklus an Intensität gewonnen hat, wird als Eutektikum zwischen In_2Te_3 -Te interpretiert.

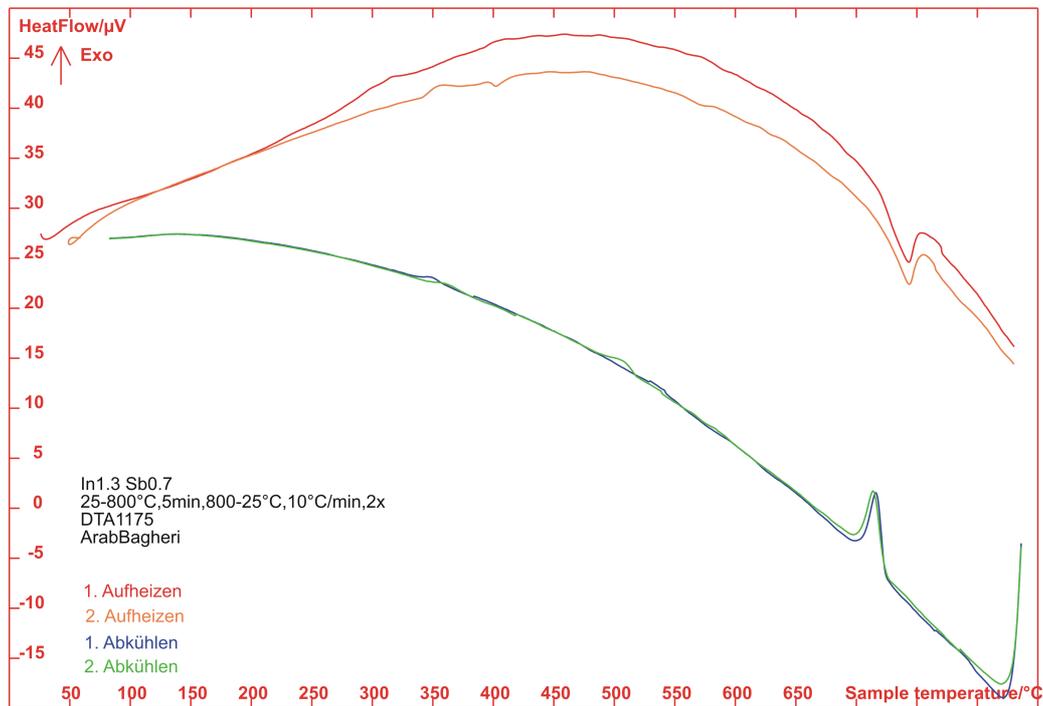


Abbildung C.12: DTA der Verbindung $\text{Bi}_{0.7}\text{In}_{1.3}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Die einzigen Signale beim ersten sowie zweiten Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt von $\text{Sb}_{0.7}\text{In}_{1.3}\text{Si}_2\text{Te}_6$ (718°C) zuzuordnen. Hier taucht im Gegenteil zu $\text{Sb}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ kein exothermes Signal beim ersten Aufheizzyklus auf. Es scheint, anhand der DTA-Daten, kein weiteres Nebenprodukt entstanden zu sein.

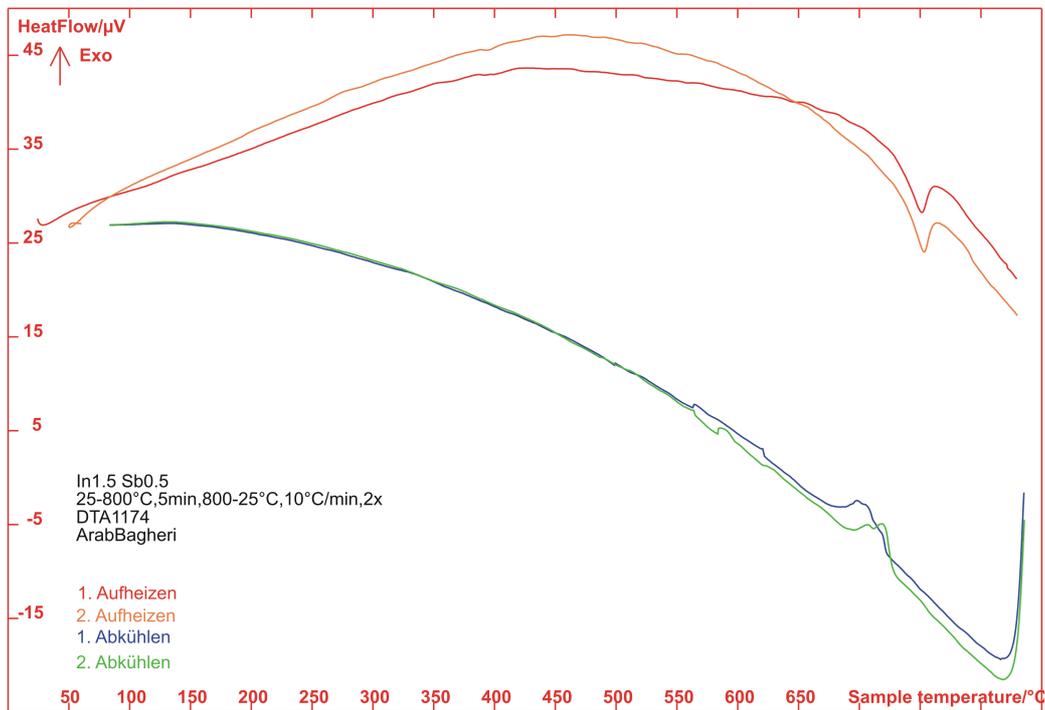


Abbildung C.13: DTA der Verbindung $\text{Sb}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Die beiden ausgeprägten Signale beim ersten und zweiten Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt des Produktes $\text{Sb}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Si}_2\text{Te}_6$ zuzuordnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 732°C . Hier taucht im Gegenteil zu $\text{Sb}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ kein exothermes Signal beim ersten Aufheizzyklus auf. Es scheint, anhand der DTA-Daten, kein weiteres Nebenprodukt entstanden zu sein.

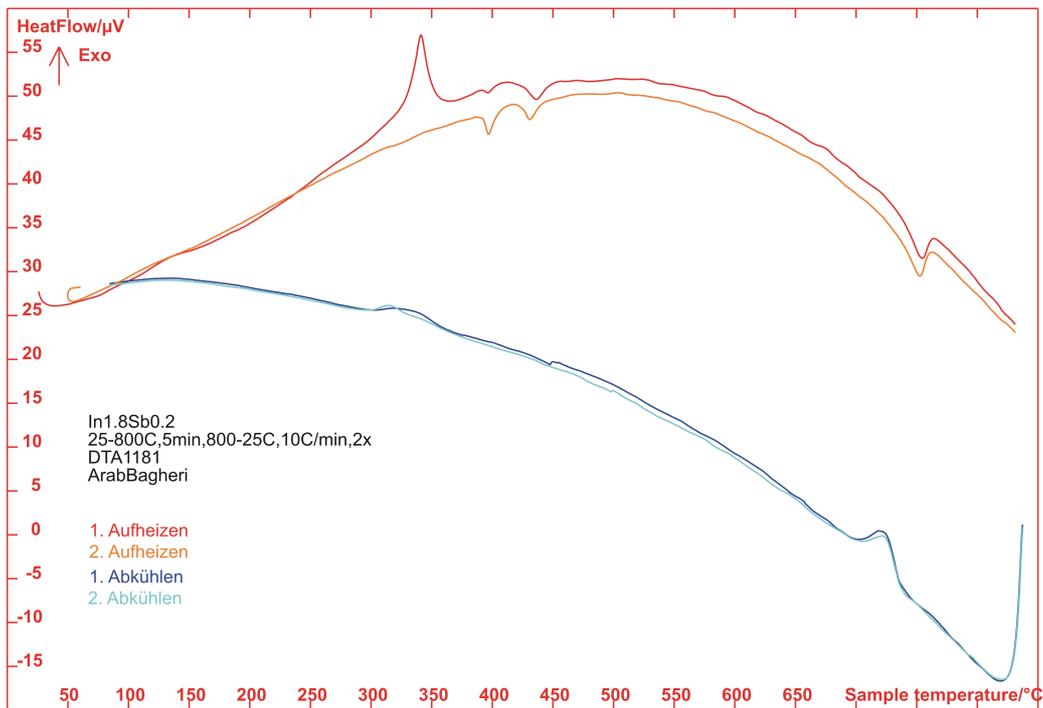


Abbildung C.14: DTA der Verbindung $\text{Sb}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$. Die beiden mäßig starken Signale beim ersten und zweiten Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt des Produktes $\text{Sb}_{0.2}\text{In}_{1.8}\text{Si}_2\text{Te}_6$ zuzuordnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 736°C und damit ungefähr 17°C unterhalb dem von $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Das exotherme Signal bei der ersten Aufheizkurve taucht wieder bei der gleichen Temperatur auf, ist aber im Vergleich zu $\text{In}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ziemlich stärker geworden. Das schwache Signal bei 391°C beim ersten Aufheizzyklus, das allerdings beim zweiten Aufheizzyklus an Intensität gewinnt, wird als Eutektikum zwischen In_2Te_3 –Te interpretiert. Die beiden relativ mäßig starken Signale bei 423°C beim ersten und zweiten Aufheizzyklus sind dem Schmelzpunkt des elementares Tellurs zuzuordnen. Die Diskrepanz zum Literaturwert (449°C) ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Mischungsphänomene der quaternären Schmelze zurückzuführen.

Anhang D

Sonstige Verbindungen

Zusätzlich zu den Verbindungen, die im Haupttext dieser Arbeit präsentiert und diskutiert wurden, wurden weiterhin versucht andere dreiwertige Kationen, nämlich Sc^{+3} , Y^{+3} , Mo^{+3} , As^{+3} , V^{+3} , Tl^{+3} , und Ga^{+3} als Gegenionen in das System $[\text{Si}_2\text{Te}_6]^{-6}$ einzuführen. Diese Synthesen haben zwar nicht zu den jeweiligen erwünschten Ergebnis geführt, werden jedoch hier zur Vollständigkeit präsentiert.

Auch hier wurde das Chlor-Gas mit zwei ausgewählten Drücke 25 und 12.5 kPa zwecks Aktivierung von Si_2Te_3 eingesetzt. Die Synthesetemperatur ist, wie bisher, bei 600°C . Die verwendete Edukte sind $\text{Si}_2\text{Te}_3:\text{M}:\text{Te}$ (M = dreiwertiges Metal) in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2:3. Bei den Elementen Y^{+3} , Sc^{+3} , As^{+3} , und Mo^{+3} sind die Ansätze nicht-kristallin (unabhängig von Cl_2 -Druck). Die Produkte sind sowohl von der Farbe als auch von der Konsistenz her wie Asche (grau). Die Pulverdiffraktogramme bestätigen die Entstehung der amorphen Phasen (siehe Abb. D.1, D.2, D.3, D.4).

Bei Vanadium, ist das Produkt zwar kristallin, es handelt sich jedoch hauptsächlich um V_2Te_3 (schwarze Kristalle). Außerdem ist zu erkennen, dass das Edukt, Si_2Te_3 , im Reaktionsgefäß übrig und daher un-reagiert geblieben ist.

Wie bereits erwähnt, seit 2008 ist die Verbindung $\text{Tl}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ für ihre thermoelektrische Eigenschaften bekannt. In dieser Verbindung ist Thallium in der Oxidationsstufe +I zu finden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine andere Oxidationsstufe, nämlich +III angestrebt. Somit soll die Verbindung $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ entstehen, die möglicherweise bessere thermoelektrische als ihre Vorgänger besitzt. Eine erfolgreiche Synthese ist mir hier nicht gelungen. Das Produkt sieht nicht kristallin aus und das entsprechende Pulverdiffraktogramm deutet auf ein amorphes Produkt (siehe Abb. D.5).

Zur Synthese von $\text{Ga}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurden die binären Verbindungen Ga_2Te_3

Si_2Te_3 im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 zusammengesetzt. Der Grund hierfür ist die schwierige Handhabung von elementarem Ga. Diese schmilzt bereits bei 29°C. Deshalb wurde zuerst aus Ga und Te 2:3 die binäre Verbindung Ga_2Te_3 (grau glänzende Feststoff) für weitere Umsetzung hergestellt.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Verbindungen, der Ansatz mit Gallium sieht kristallin aus. Es besteht aus schwarze plättchenförmige, größtenteils hexagonale, Kristalle. Diese Kristalle weisen jedoch keine Qualität auf, wie es sich bei der Zellbestimmung herausgestellt hat. Bei der Suche nach der Elementarzelle konnte lediglich zwei Richtungen gefunden und identifiziert werden. Die Suche wurde bei insgesamt 10 optische vielversprechenden Kristalle durchgeführt, alle Versuche sind jedoch gescheitert.

Trotz mangelhafter Information aus der Zellbestimmung, wurden 2 Kristalle gemessen. Leider ist mir nicht gelungen mit Hilfe der erhaltenen Kristalldaten die Kristallstruktur zufriedenstellend zu lösen. Das Pulverdiffraktogramm ist mit Hilfe der Daten aus der Einkristallanalyse nicht indizierbar. Die Zelle aus der Einkristallanalyse zeigt ein Monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $c2/m$. Die Zellkonstanten betragen $a = 7.104\text{Å}$, $b = 12.306\text{Å}$ und $c = 28.527\text{Å}$ ($\beta = 94.73^\circ$). Das Pulver konnte zu mehreren Phasen, vermutlich Nebenprodukten, indiziert werden (siehe Abb. D.6).

Vor einigen Jahren wurde von Stefan Seidlmeyer die Verbindung $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ synthetisiert. Die $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ besitzt genauso wie $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ eine Schichtstruktur. Diese Verbindung kristallisiert in der gleichen Raumgruppe $R-3$ und weist dabei die homologen $[\text{Ge}_2\text{Te}_6]^{6-}$ Einheiten auf. Die Bildung von homoatomaren Ge-Ge-Hanteln $[110, 111]$ spielen eine wichtige Rolle. Deshalb wurde in Rahmen dieser Arbeit um die Synthese der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ bemüht. Die Ergebnisse zeigen leider kein Erfolg, werden hier trotzdem berichtet:

Zur Synthese wurden unterschiedliche Wege untersucht. Hier wird ein Überblick über die eingesetzte Synthesewege zusammengefasst:

Synthese aus Elementen:

- Zusammensetzung aus Bi:Ge:Te in stöchiometrischen Verhältnis 2:2:6 bei 600°C. Anhand des Pulverdiffraktogramms (Abb. D.7) stellt man ein dreiphasiges Produkt, bestehend aus Bi_2GeTe_4 , $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5$, und Bi_2Te_3 fest.
- Zusammensetzung aus Bi:Ge:Te in stöchiometrischen Verhältnis 2:2:6 bei 800°C. Anhand des Pulverdiffraktogramm (Abb. D.8) stellt man wieder ein dreiphasiges Produkt (Bi_2GeTe_4 , $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5$, und Bi_2Te_3).

Synthese aus binären Verbindung und Elementen:

- Zusammensetzung aus Bi_2Te_3 :Ge:Te in einem Verhältnis 1:2:3 bei 600°C . Anhand des Pulverdiffraktogramms (Abb. D.9) stellt man ein zweiphasiges Produkt, bestehend aus Bi_2GeTe_4 und Bi_2Te_3 .
- Zusammensetzung aus Bi_2Te_3 :Ge:Te in einem Verhältnis 1:2:3 bei 800°C . Anhand des Pulverdiffraktogramms (Abb. D.10) stellt man ein zweiphasiges Produkt fest. Diese sind jeweils Bi_2GeTe_4 und Bi_2Te_3 zuzuordnen.

Synthese aus Elementen mit Hilfe von Cl_2 : Bis auf Verwendung des Cl_2 -Gases wurde die Synthese analog zu bisherigen Synthese aus Elementen durchgeführt. Die Elemente als Edukt wurden im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis (2:2:6) zu einander eingewogen und angesetzt. Der Cl_2 -Druck beträgt 25kPa. Auch hier konnte das gewünschte Produkt nicht synthetisiert werden. Stattdessen sind die Nebenphasen Bi_2GeTe_4 und $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5$ entstanden (siehe Abb. D.11).

Synthese aus binärer Verbindung und Elementen mit Hilfe von Cl_2 : Angesetzt wurde hier eine Gemenge aus Bi_2Te_3 :Ge:Te im Verhältnis 1:2:3. Die Reaktion ist mit Hilfe des Chlor-gases (Druck 25 kPa) bei 600°C angetrieben worden. Anhand des Pulverdiffraktogramms (Abb. D.12) zu erkennen, dass das gewünschte Produkt nicht entstanden ist. Stattdessen erhält man Nebenprodukte, die Bi_2GeTe , $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5$, und Bi_2Te_3 zuzuordnen sind.

Hochdruck-Synthese aus Elementen:

Angesetzt wurden die Elemente Bi:Ge:Te in stöchiometrischen Verhältnis 2:2:6. Es wurde eine Hochdruck-Synthese bei einer Reaktionstemperatur von 950° durchgeführt. Es wurde, leider, wieder die Nebenprodukte Bi_2GeTe_4 , $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5$, und Bi_2Te_3 erhalten (siehe Abb. D.13). Hier ist die Bi_2GeTe_4 -Phase eindeutig als Hauptprodukt zu sehen.

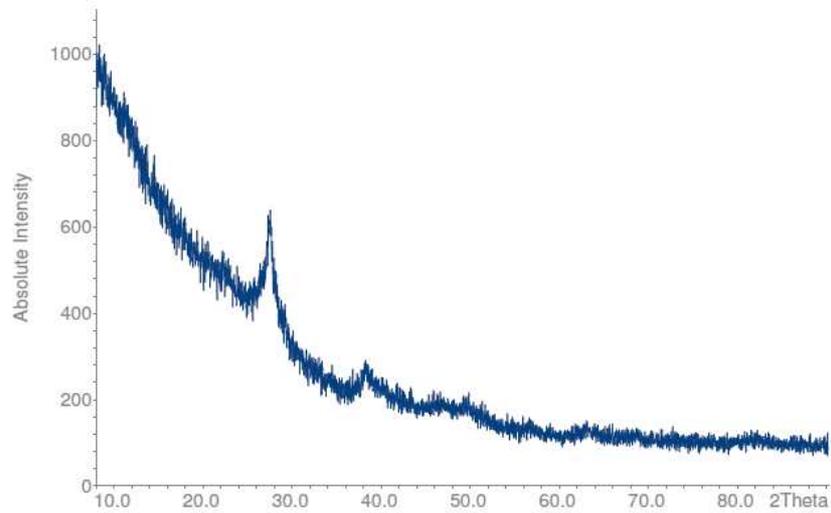


Abbildung D.1: Gemessenes Pulver aus der Gemenge $\text{Y}:\text{Si}_2\text{Te}_3:\text{Te}$ im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1:3 unter Verwendung des Chlor-Gases (Druck 25kPa) bei 600°C über 2 Monaten.

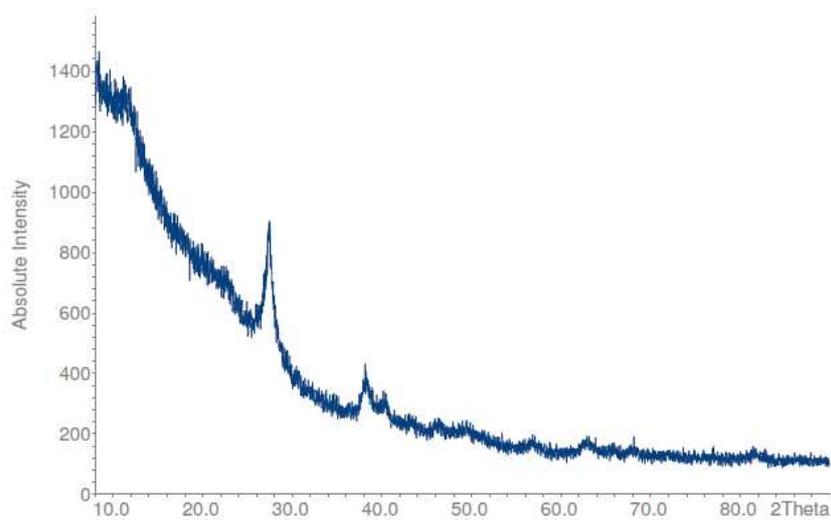


Abbildung D.2: Gemessenes Pulver aus der Gemenge $\text{Sc}:\text{Si}_2\text{Te}_3:\text{Te}$ im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1:3 unter Verwendung des Chlor-Gases (Druck 25 kPa) bei 600°C über 2 Monaten.

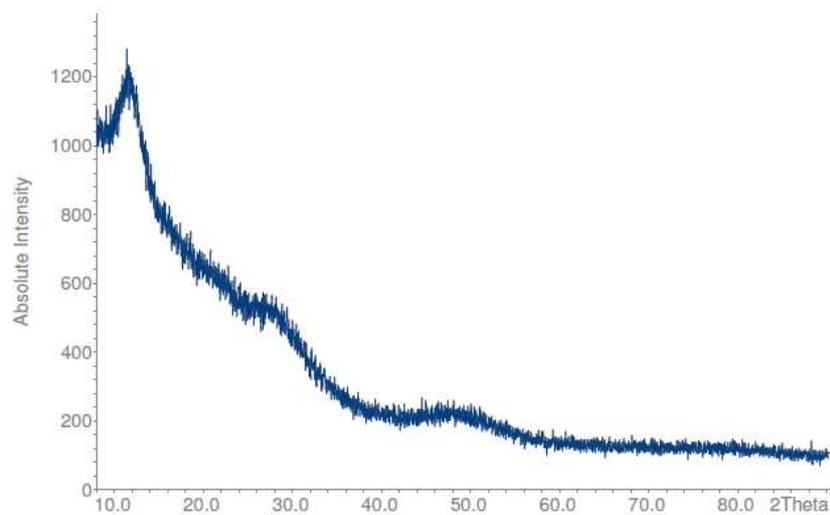


Abbildung D.3: Gemessenes Pulver aus der Gemenge As:Si₂Te₃:Te im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1:3 unter Verwendung des Cl₂-Gases (Druck 25kPa) bei 600°C über 2 Monaten.

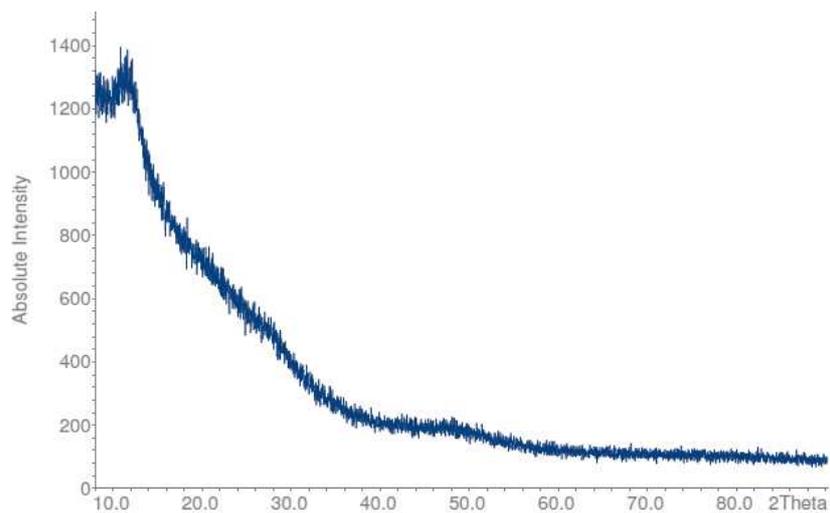


Abbildung D.4: Gemessenes Pulver aus der Gemenge Mo:Si₂Te₃:Te im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1:3 unter Verwendung des Cl₂ (Druck 25kPa) bei 600°C über 2 Monaten.

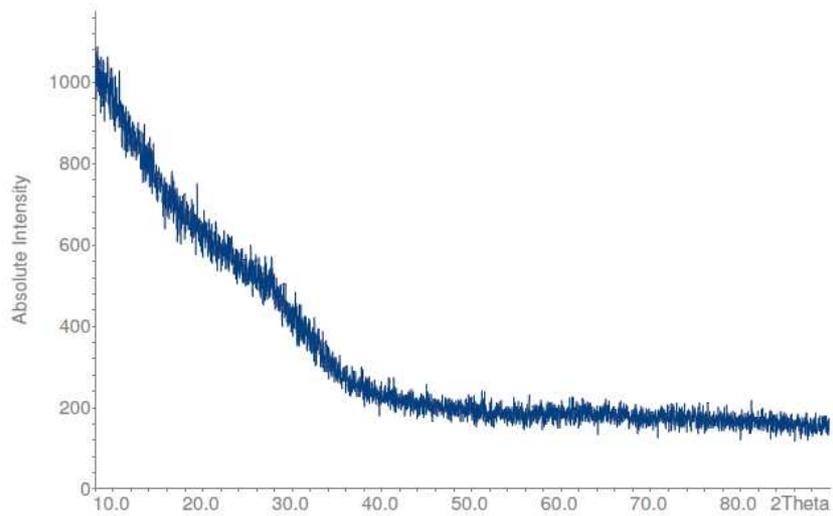


Abbildung D.5: Gemessenes Pulver aus der Gemenge Tl:Si₂Te₃:Te im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1:3 unter Verwendung des Cl₂-Gases (Druck 25 kPa) bei 600°C über 2 Monaten.

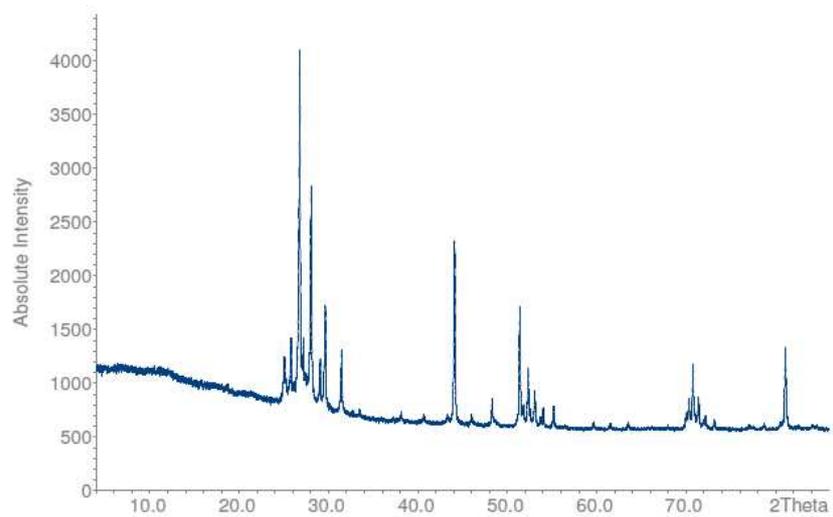


Abbildung D.6: Gemessenes Pulver aus der Gemenge Ga₂Te₃:Si₂Te₃ in Stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 unter Verwendung des Chlor-Gases (Druck 25 kPa) bei 600°C über 2 Monaten.

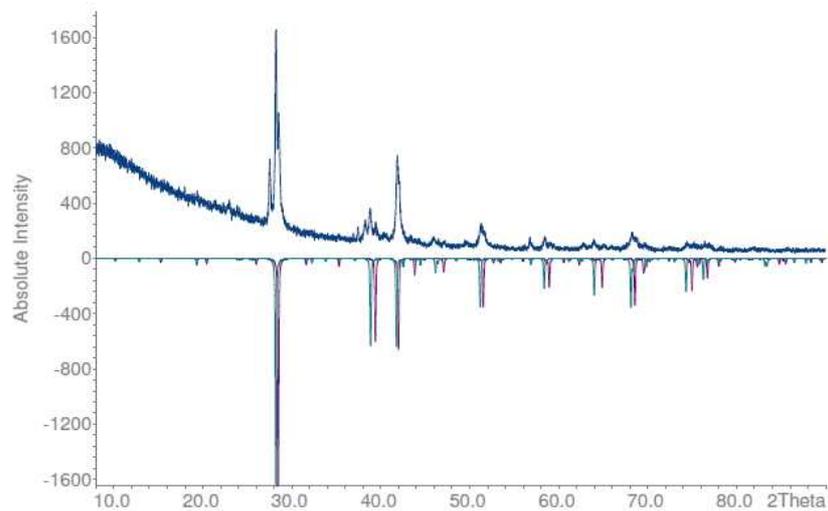


Abbildung D.7: Gemessenes Pulver der Zusammensetzung Bi:Ge:Te im stöchiometrischen Verhältnis 2:2:6 bei 600°C. Gemessenes Pulver (oben) im Vergleich mit theoretischen Pulvern (unten) von Bi_2GeTe_4 (grün) sowie $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5$ (rot).

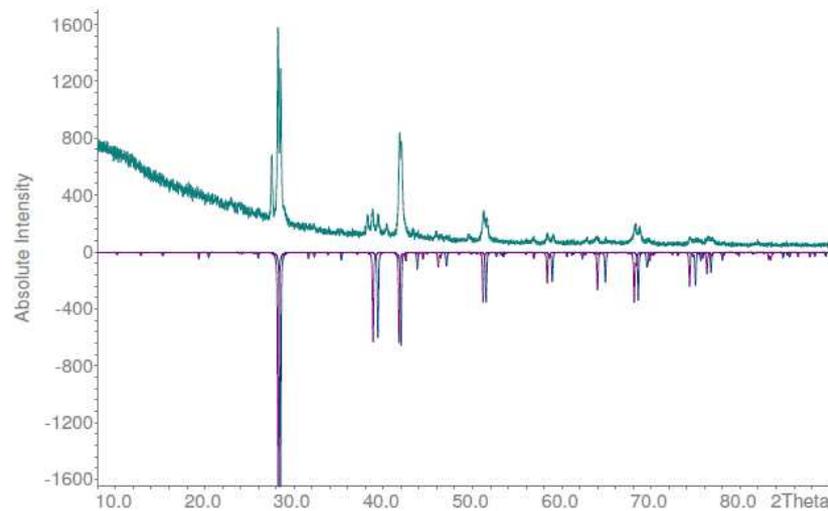


Abbildung D.8: Gemessenes Pulver der Zusammensetzung Bi:Ge:Te im stöchiometrischen Verhältnis 2:2:6 bei 800°C. Gemessenes Pulver (oben) im Vergleich mit theoretischen Pulvern (unten) von Bi_2GeTe_4 (rot) sowie $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5$ (blau).

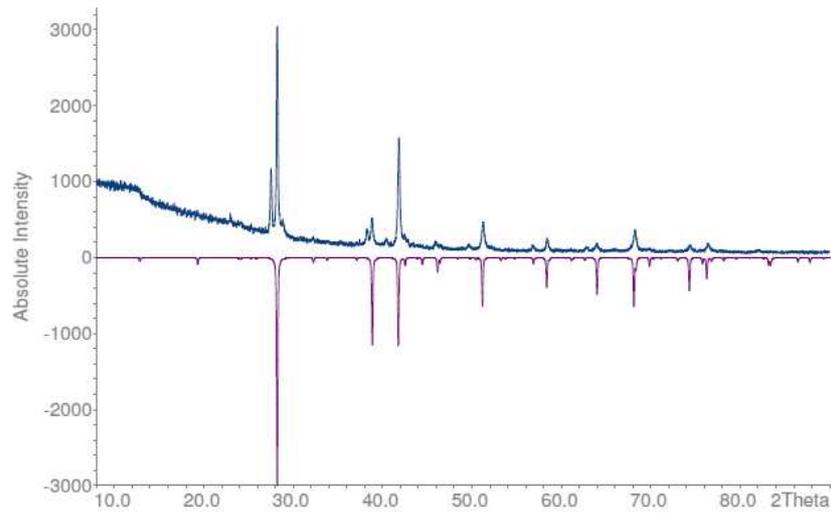


Abbildung D.9: Gemessenes Pulver (oben) aus zusammengesetzten Bi₂Te₃:Ge:Te in einem Verhältnis 1:2:3 bei 600° im Vergleich zum theoretischen Pulver von Bi₂GeTe₄ (unten).

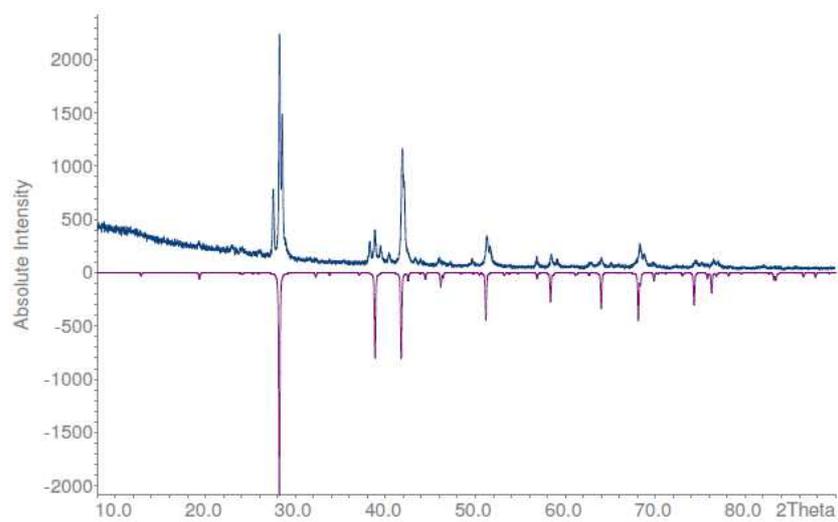


Abbildung D.10: Gemessenes Pulver (oben) aus zusammengesetzten Bi₂Te₃:Ge:Te in einem Verhältnis 1:2:3 bei 800°C im Vergleich zum theoretischen Pulver von Bi₂GeTe₄ (unten).

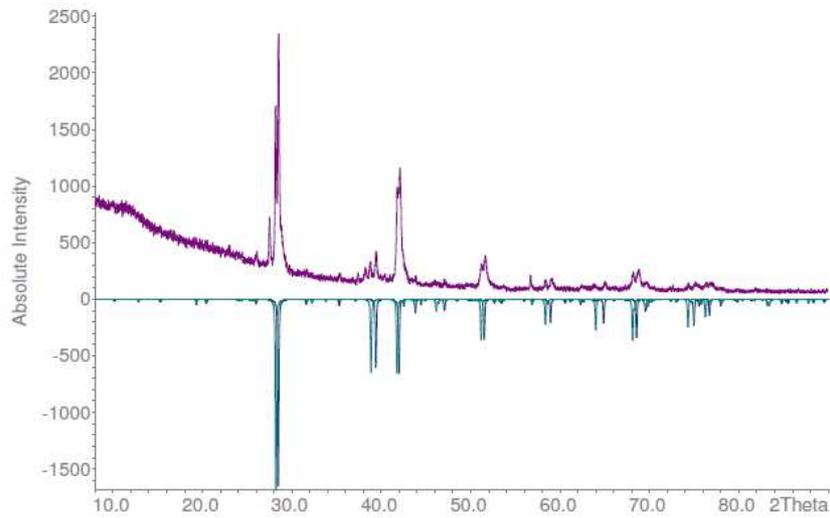


Abbildung D.11: Pulverdiffraktogramm aus zusammengesetzten Bi:Ge:Te im stöchiometrischen Verhältnis 2:2:6 bei 600°C unter Verwendung des Cl₂-Gases (Druck: 25 kPa). Gemessenes Pulver (oben) im Vergleich mit theoretischen Pulvern (unten) von Bi₂GeTe₄ (grün) sowie Bi₂Ge₂Te₅ (blau).

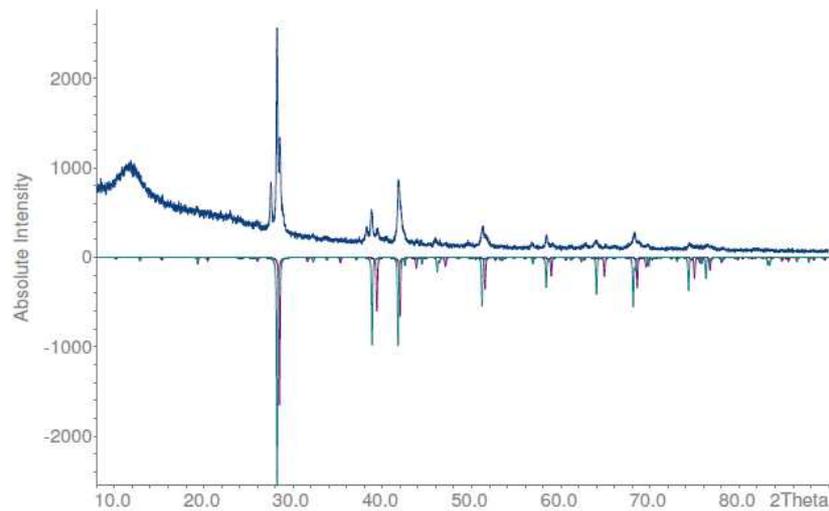


Abbildung D.12: Pulverdiffraktogramm des Ansatzes aus Bi₂Te₃:Ge:Te im Verhältnis 1:2:3 bei 600°C unter Verwendung des Cl₂-Gases (Druck: 25 kPa). Gemessenes Pulver (oben) im Vergleich mit theoretischen Pulver (unten) von Bi₂GeTe₄ (grün) sowie Bi₂Ge₂Te₅ (rot).

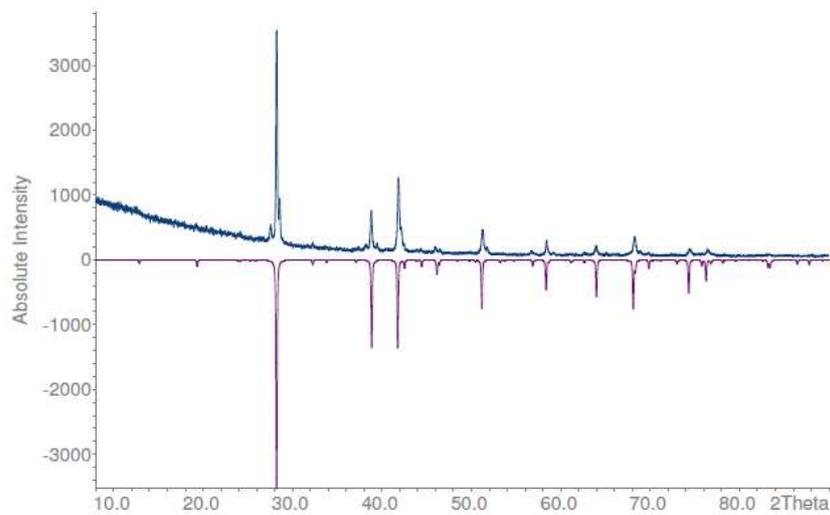


Abbildung D.13: Pulverdiffraktogramm der Zusammensetzung Bi:Ge:Te im stöchiometrischen Verhältnis 2:2:6 bei 950°C mit Hilfe der Hochdruck-Synthese. Gemessenes Pulver (oben) im Vergleich mit theoretischem Pulver (unten) von Bi_2GeTe_4 .

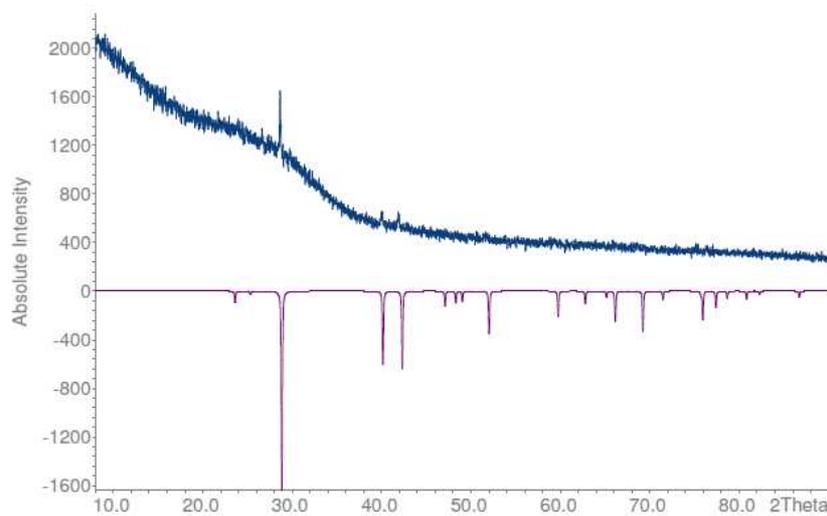


Abbildung D.14: Pulverdiffraktogramm der Zusammensetzung Si:Sb:Se unter Verwendung des Chlor-Gases (Druck 25 kPa) im Vergleich zum theoretischen Pulver von elementarem Antimon. Der Rest dieses Ansatzes besteht aus SiSe_2 (nicht zu Zermörsern).