

Thomas Stöcker

Delafossite für die thermo-
elektrische Energiewandlung
bei hohen Temperaturen

Delafossite für die thermoelektrische Energiewandlung bei hohen Temperaturen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Thomas Stöcker, M.Sc.

aus

Bayreuth

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Ph.D. P.A. Fuierer

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 2018

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2018

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 9

Thomas Stöcker

**Delafossite für die thermoelektrische
Energiewandlung bei hohen Temperaturen**

Shaker Verlag
Aachen 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2019

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6496-4

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Imagination is more important than knowledge.
For knowledge is limited,
whereas imagination embraces the entire world,
stimulating progress, giving birth to evolution.

Albert Einstein

Vorwort der Herausgeber

Strom aus Wärme mit sogenannten thermoelektrischen Generatoren zu erzeugen, kann dazu beitragen, Energieumwandlungsprozesse effizienter zu gestalten. Der Vorteil thermoelektrischer Generatoren besteht darin, dass keine bewegten Teile notwendig sind und spezifisch weniger Volumen benötigt wird.

Für den Einsatz bei hohen Temperaturen werden in jüngster Zeit vermehrt oxidische Materialien für den Einsatz in thermoelektrischen Generatoren diskutiert. Vorteilhaft kommt hinzu, dass man – zumindest dem ersten Anschein nach – bei Oxiden erwarten kann, dass sie in Luft bei hohen Temperaturen oxidationsstabil betreibbar sind und daher keine Alterungseffekte auftreten sollten.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Es werden auf Kupfer und Eisen basierende Delafossite untersucht, die als Alternative zu den aktuell verwendeten Hochtemperatur-Thermoelektrika in der Literatur einige Beachtung finden. Hintergrund ist, dass sie sowohl gut elektrisch leitfähig sind als auch einen großen Seebeck-Koeffizienten und damit eine hohe ZT-Zahl (Figure of Merit) aufweisen und gemäß Literatur bis zu einer Temperatur von 1000 °C eingesetzt werden können.

Fragen der Stabilität, der thermoelektrischen Eigenschaften und der elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften bei hohen Temperaturen bei von Luft abweichenden Umgebungsatmosphären sind ein Teil dieser Arbeit. Weiterhin beschäftigt sie sich mit den thermodynamischen Bedingungen, um phasenreine Delafossite herstellen zu können. Mit Hilfe von Ellingham-Diagrammen wurde ein Prozessfenster zur einphasigen Herstellung und zum stabilen Betrieb der Kupfer-Eisen-Delafossite entwickelt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird auch das vielversprechende neuartige Verfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung (auch Aerosoldepositions-methode, ADM) eingesetzt, um aus den phasenrein dargestellten keramischen Pulvern dichte Dickschichten herzustellen. Grundlegende defektchemische Betrachtungen, die das Verhalten der Schichten als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks erklären können, runden die Arbeit ab.

Bayreuth im November 2018

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Prozessierung und Charakterisierung von Kupfer-Eisen-Oxiden für deren Einsatz in thermoelektrischen Generatoren bei hohen Temperaturen. Ziel war es, eine ganzheitliche Bewertung dieser thermoelektrischen Materialien vorzunehmen und im Besonderen deren Verhalten bei Temperaturen über 700 °C detailliert zu untersuchen. Ein Hauptaugenmerk lag dabei auf der Optimierung der Herstellungs- und Prozessparameter, um eine wirtschaftliche Auslegung hochtemperaturtauglicher thermoelektrischer Generatoren zu ermöglichen.

Die untersuchten Kupfer-Eisen-Oxide gehören der Klasse der Delafossite an. Zwar konnte bei diesen bereits ein gutes thermoelektrisches Potential nachgewiesen werden, es existierte jedoch keine Herstellungsrouten zur phasenreinen Synthese von CuFeO_2 hoher Ausbeute. Aus diesem Grund sollte in dieser Arbeit eine optimale Herstellungsrouten dafür gefunden und die Möglichkeit der Dotierung von Delafossiten zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften evaluiert werden.

Außerdem zeigte sich in früheren Veröffentlichungen, dass der Sauerstoffpartialdruck eine wichtige Einflussgröße während des Prozessierens darstellt. Deshalb sollte dessen Einfluss auf die Phasenstabilität untersucht und auf die thermoelektrischen Eigenschaften von CuFeO_2 ausgedehnt werden. Darüber hinaus stand ebenfalls die wirtschaftliche Prozessierung der Delafossite im Fokus. Hierfür wurde eine neuartige Beschichtungsmethode (Aerosol-Depositionsmethode) als kostengünstige Alternative zu konventionellen keramischen Technologien angewendet. Abschließend sollten die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Schichten mit konventionell hergestellten Sinterkörpern verglichen und ein erstes, sehr einfaches defektchemisches Modell dotierter Delafossite erstellt werden.

Folgende Ziele standen somit bei dieser Arbeit im Mittelpunkt:

- Die phasenreine Synthese von CuFeO_2 , deren materialwissenschaftliche Charakterisierung und die Ermittlung einer optimalen Herstellungsrouten
- Die Beantwortung der Frage hinsichtlich der Phasenstabilität von CuFeO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks
- Das Prozessieren der Delafossite mit Hilfe der Aerosol-Depositionsmethode und mittels konventioneller keramischer Technologien

- Die simulationsbasierende Entwicklung eines speziellen Transducers um die thermoelektrischen Größen von mittels der Aerosol-Depositions-Methode hergestellten Schichten zu messen
- Die thermoelektrische Charakterisierung der Delafossite bei hohen Temperaturen und unter variierendem Sauerstoffpartialdruck

Zunächst wurden die Delafossite synthetisiert, materialwissenschaftlich charakterisiert und deren Phasenstabilität untersucht. Dabei konnte anhand des Ellingham-Diagrammes in Kombination mit materialwissenschaftlichen Charakterisierungsmethoden gezeigt werden, dass es nur ein enges Prozessfenster gibt, in dem sich der Delafossit während der Synthese ausbildet und bei hohen Temperaturen stabil ist. Hinsichtlich der Phasenstabilität konnte gezeigt werden, dass es bei hohen Einsatztemperaturen und hohen Sauerstoffkonzentrationen zu einer Phasenumwandlung zu CuFe_2O_4 und CuO kommt. Dabei ändert sich ebenfalls der Leitfähigkeitsmechanismus, was ungewollte bipolare thermoelektrische Effekte zur Folge hat. Um dies zu vermeiden, wurde ein Sauerstoffpartialdruck-Stabilitätsfenster für die Anwendung von CuFeO_2 bei hohen Temperaturen ermittelt.

Delafossite wurden zunächst mit konventionellen keramischen Technologien prozessiert. Die hergestellten Sinterkörper waren sowohl mechanisch stabil und ließen sich auch gut prozessieren. Als alternative Herstellungsmethode wurde in dieser Arbeit die Aerosol-Depositions-Methode (ADM) verwendet, die es ermöglicht dünne, dichte keramische Schichten bei Raumtemperatur herzustellen. Durch den Wegfall des Hochtemperaturschrittes und der einfachen Verfahrensweise besitzt diese Technologie beträchtliche ökonomische Vorteile. Es konnten erfolgreich dünne CuFeO_2 -Schichten mit Schichtdicken bis zu 50 μm hergestellt werden, deren materialwissenschaftliche Charakterisierung ein porenfreies und dichtes Gefüge mit Korngrößen unter 100 nm aufzeigte.

Um die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Schichten zu untersuchen, wurde ein neuartiger Transducer konzipiert, simulationsbasiert entwickelt und in Dickschichttechnik hergestellt. Gleichzeitig wurde auch die bisher verwendete thermoelektrische Messmethodik hinsichtlich der Messungen bei hohen Temperaturen und bei variablem Sauerstoffpartialdruck optimiert, um die Messgenauigkeit zu erhöhen.

Die anschließenden thermoelektrischen Untersuchungen fanden sowohl an Delafossit-Sinterkörpern, als auch an mittels der ADM hergestellten CuFeO_2 -Schichten statt. Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten bestimmt und der Einfluss der beiden Prozessierungsverfahren miteinander verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die Aktivierungsenergie aerosolprozessierter Delafossite größer als bei gesinterten CuFeO_2 ist. Als Ursache hierfür konnte das durch die Aufprallverfestigung entstandene feinkörnige, wenige zig-nm große Gefüge der Schichten

ermittelt werden. Bei diesem überwiegt der Einfluss der Korngrenzen auf die thermische Aktivierung der elektrischen Leitfähigkeit, da die Ladungsträger hier weitaus mehr Korngrenzen überwinden müssen als bei den konventionell hergestellten Sinterkörpern.

Im Gegensatz hierzu zeigte der Seebeck-Koeffizient bis 600 °C keinen Unterschied zwischen den Herstellungsverfahren, jedoch wiesen die aerosolprozessierten Delafossite bei höheren Temperaturen eine erhöhte Thermokraft auf. Im Unterschied zu den Ergebnissen der Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit ist dies jedoch nicht auf die Nanostrukturierung zurückführbar, da die Thermokraft eine geometrieunabhängige Größe darstellt. Der Effekt konnte jedoch mit dem Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter erklärt werden. Dieser temperaturabhängige Diffusionsprozess ist bei hohen Temperaturen und dünnen Schichten besonders ausgeprägt, da sich hier das Defektgleichgewicht aufgrund der viel geringeren Schichtdicken deutlich schneller einstellt als bei dickeren Sinterkörpern. Um den Nachweis zu erbringen, dass die Sauerstoffkinetik von CuFeO_2 ein diffusionskontrollierter Vorgang ist, wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die thermoelektrischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen untersucht.

Diese Messungen bestätigten dabei die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit und ergaben ein schlüssiges Gesamtbild. Während an den dickeren Delafossit-Sinterkörpern selbst bei 900 °C auch nach 20 Stunden noch keine Gleichgewichtseinstellung beobachtet werden konnte, reagierten die dünnen, aerosolprozessierten Delafossit-Schichten innerhalb von Minuten auf die Sauerstoffpartialdruckwechsel. Dabei konnte an diesen Proben auch zum ersten Mal *in-operando* der Phasenwechsel von CuFeO_2 zu CuFe_2O_4 und CuO beobachtet werden. Diese Reaktion war sowohl bei den Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit als auch bei den Messungen des Seebeck-Koeffizienten feststellbar und erfolgte bei charakteristischen Sauerstoffpartialdrücken, die mit den berechneten Daten des Ellingham-Diagramms übereinstimmten. Auch die Seebeck-Koeffizienten der bei hohem Sauerstoffpartialdruck auftretenden bipolaren Mischphase stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein. Da diese Phase elektronenleitend ist, ist bei der Verwendung von Delafossiten in thermoelektrischen Generatoren darauf zu achten, dass sich der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Stabilitätsgrenzen von CuFeO_2 befindet, da sonst der Phasenwechsel dessen thermoelektrische Effizienz vermindert.

Die Untersuchungen zur Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Delafossite waren auch ein erster Schritt zur defektchemischen Beschreibung dieser Materialklasse. Hierbei spielte vor allem die Aerosol-Depositions-Methode eine entscheidende Rolle, da aufgrund des geringen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten von CuFeO_2 nur an den dünnen Schichten belastbare Messungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks durchführbar waren. Nur damit konnte ein erstes, einfaches defektchemisches Modell dotierter Delafossite aufgestellt werden.

In dieser Arbeit wurde CuFeO_2 erfolgreich materialwissenschaftlich beschrieben und deren thermoelektrische Eigenschaften detailliert untersucht. Zwar weisen die vorgestellten Delafossite keine besonders hohe thermoelektrische Effizienz auf, dennoch stellen sie einen attraktiven Kandidaten für Hochtemperaturanwendungen thermoelektrischer Werkstoffe dar, da sie einfach herstellbar, kostengünstig und nicht-toxisch sind. Mit der Aerosol-Depositions-Methode wurde zudem ein Verfahren angewendet, mit dem sehr leicht und ökonomisch große Materialmengen prozessiert werden können, so dass Delafossite ein gutes Potenzial als kostengünstiges Hochtemperatur-Thermoelektrikum für die Verwendung in thermoelektrischen Generatoren aufweisen.

Summary

The present work deals with the synthesis, processing and characterization of Copper-Iron-Oxides and their usage in thermoelectric generators at elevated temperatures. The intention of this thesis was to develop a holistic evaluation of this thermoelectric material, with special focus on the application at temperatures above 700 °C, since up to now only few materials exhibit good thermoelectric properties at high temperatures. It was a key aspect to optimize both synthesis parameters and process parameters in order to achieve an economic design of a thermoelectric generator.

Copper and Iron are abundant. Their investigated Oxides belong to the Delafossites. While their good thermoelectric performance has already been proven, no synthesis route to obtain phase-free CuFeO_2 with high yield has been known up to now. Therefore, an optimized synthesis route and the possibilities of doping the Delafossites should have been evaluated, in order to improve their thermoelectric properties.

Previously published work showed a strong dependence of the oxygen partial pressure on the processing of Delafossites. For this reason, its influence on the phase stability was investigated and expanded to the thermoelectric properties of CuFeO_2 . Over and above, the economic processing of the Delafossites was in the focus, whereby the novel Aerosol Deposition Method as cost-efficient alternative to conventionally used ceramic technology was employed. Finally, the thermoelectric properties of the CuFeO_2 films were compared to Delafossites sintered bodies and a first, simple defect-chemical model of doped CuFeO_2 was introduced.

Subsequently, the present work focuses on:

- The free of phase-shift synthesis of CuFeO_2 , its material characterization and the determination of an ideal synthesis route
- The investigation of the phase-stability with subject to the oxygen-partial-pressure
- The processing of Delafossites with the Aerosol Deposition Method and conventional ceramic technologies
- A model-based design of a novel measurement transducer for the aerosol processed films

- The thermoelectric characterization of CuFeO_2 at elevated temperatures with varying oxygen partial pressures

First of all, the Delafossites were synthesized and both the material specific properties and the phase stability were investigated. By combining the Ellingham-Diagram for CuFeO_2 and the material characterization, a narrow process window was found in which the Delafossites form during the synthesis and remain stable at elevated temperatures. A phase-change to CuFe_2O_4 and CuO was observed at high temperatures and high oxygen partial pressures, resulting in undesired bipolar thermoelectric effects. Consequently, operating parameters with respect to the oxygen partial pressure for the usage of CuFeO_2 at high temperatures were specified.

Initially, the Delafossites were processed using standard ceramic technologies and the obtained sintered bodies exhibit a very good mechanical stability and facile workability. The Aerosol Deposition Method was used as an alternative process technology, enabling the formation of thin, dense ceramic films at room temperature. CuFeO_2 films with thicknesses up to 50 μm were successfully produced with the Aerosol Deposition Method and their material properties showed a non-porous texture with grains sizes below 100 nm.

In order to measure the thermoelectric properties of the films, a novel transducer was FEM-based designed and successfully produced in thick film technology. Simultaneously, the as yet utilized method for measuring thermoelectric properties at elevated temperatures with varying oxygen partial pressure was optimized in order to enhance the measurement accuracy.

Finally the investigation of the thermoelectric properties of the Delafossite sintered bodies and AD-films was conducted. First of all, the temperature dependence of the electrical conductivity and the Seebeck coefficient was determined and the influence of the process technology itself was examined. The results indicated a higher activation energy of the conductivity for aerosol deposited films compared to sintered bodies. The fine texture at the nanoscale of aerosol-processed films was identified as the source. Here, the charge carriers need to overcome numerous grain-boundaries in comparison to sintered bodies, hence this effect predominates the thermal activation of the electrical conductivity.

Contrarily, the Seebeck coefficient showed no difference with respect to the process technologies up to 600 °C, but at higher temperatures the AD-films exhibited an increased Seebeck coefficient. In contrast to the results of the activation energy, this behavior could not be explained with the texture, since the thermopower is independent of geometry. However, this effect was attributed to the removal of oxygen from the crystal lattice. This temperature-controlled diffusion process is especially pronounced with thin aerosol deposited films, since the equilibrium state is reached much faster compared to thick sintered

bodies. To prove that the oxygen equilibration kinetics is controlled by diffusion, the influence of the oxygen partial pressure on the thermoelectric properties at high temperatures was examined.

These measurements confirmed the results of the temperature dependency and provided a coherent general view. While the thick Delafossite sintered bodies didn't reach an oxygen equilibration at 900 °C even after 20 h, the thin aerosol deposited films responded on the oxygen partial pressure variations within minutes. Moreover, the phase transformation of CuFeO_2 to CuFe_2O_4 and CuO could be observed *in operando* for the first time. This reaction was observed in both electrical and thermopower measurements and occurred at characteristic oxygen partial pressures, in good agreement with the calculated Ellingham-Diagram. The thermoelectric properties of the bipolar mixed phase, occurring at high oxygen partial pressures, were in good compliance with the calculated values. Since this phase exhibits n-type conduction, the formation needs to be prevented when using Delafossites in thermoelectric generators, otherwise the thermoelectric efficiency will decrease.

The studies on the dependency of the conductivity on the oxygen partial pressure were also a first step in the defect-chemical description of these materials. Above all, the novel aerosol deposition method played a decisive role. As a result of the low coefficient of oxygen-diffusion of CuFeO_2 , resilient measurements were solely feasible at the thin aerosol processed CuFeO_2 -films and a first, simple defect-chemical model of doped Delafossites could be set up.

In this work, Delafossites were successfully described in terms of material science and its thermoelectric properties were examined in detail. Although the presented CuFeO_2 do not have a particularly high thermoelectric efficiency, they nevertheless represent an attractive candidate for high-temperature applications of thermoelectric materials, since they are easy to produce, inexpensive and non-toxic. In addition, the Aerosol Deposition Method has been employed, enabling to process very large quantities of material in an economic way, giving Delafossites a good potential as a low cost, high temperature thermoelectric for use in thermoelectric generators.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Theorie des thermoelektrischen Effektes	5
2.2 Energiewandlung auf Basis des thermoelektrischen Effekts	11
2.3 Materialien für die Anwendung in thermoelektrischen Generatoren	16
2.3.1 Thermoelektrische Materialien für Hochtemperaturanwendungen	16
2.3.2 Delafossite als neue Materialklasse für thermoelektrische Anwendungen	23
3 Zielsetzung der Arbeit und neuartige Idee	30
4 Synthese und materialwissenschaftliche Charakterisierung von Delafossiten	32
4.1 Materialsynthese und Variation der Herstellungsbedingungen	32
4.2 Charakterisierung der Delafossite und Diskussion der experimentellen Befunde	34
4.3 Stabilität von Delafossiten	44
4.4 Zusammenfassung der Materialsynthese	54
5 Probenherstellung und Messmethoden	56
5.1 Herstellung der Probekörper	56
5.1.1 Herstellung von Sinterkörpern	56
5.1.2 Herstellung von Schichten mit der Aerosol-Depositions-Methode	59
5.1.3 Transducerentwicklung zur thermoelektrischen Charakterisierung dünner Schichten	65
5.2 Messmethode zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften	68
5.2.1 Messaufbau für Hochtemperaturmessungen	68
5.2.2 Messung der thermoelektrischen Eigenschaften	69
5.3 Messablauf, Auswertung und Fehlerbetrachtung	72
5.3.1 Messung der thermoelektrischen Eigenschaften	72

5.3.2	Auswertemethodik der thermoelektrischen Messungen	73
5.3.3	Allgemeine Fehlerbetrachtung	75
6	Thermoelektrische Charakterisierung von Delafossiten	77
6.1	Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Kennwerte	77
6.1.1	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	78
6.1.2	Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten	84
6.2	Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die thermoelektrischen Kennwerte	88
6.2.1	Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit . .	89
6.2.2	Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten . . .	98
6.2.3	Zusammenfassung der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit	106
6.3	Zusammenhang elektronischer und thermoelektrischer Kennwerte	108
7	Fazit und Ausblick	114
	Anhang	117
A.1	Herleitung des Seebeck-Koeffizienten aus der Boltzmann-Transportgleichung	118
A.2	Kostenabschätzung thermoelektrischer Materialien	121
A.3	Berechnung der Ellingham-Diagramme	123
A.4	Materialsynthese von CuFeO_2	125
A.5	Brennprogramme der verwendeten Edelmetallpasten	126
A.6	Einstellkinetik von CuFeO_2	127
	Abkürzungen und Symbole	129
	Literatur	131
	Verzeichnis der eigenen Publikationen	144
	Danksagung	150

1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen der deutschen und europäischen Wirtschaft in den kommenden Jahrzehnten ist die Energiewende. Bis zum Jahr 2030 sollen auf europäischer Ebene 40 % klimaschädliche Treibhausgase eingespart (ausgehend vom Stand 1990), der Anteil erneuerbarer Energien EU-verbindlich auf 27 % am Gesamtenergieverbrauch erhöht, sowie ein Energieeffizienz-Ziel von 27 % [1] erreicht werden. Die Schritte, die national notwendig sind, um diese Ziele zu erreichen, wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie in der sogenannten „10-Punkte-Energie-Agenda“ [2] erfasst und stellen die zentralen Vorhaben der Bundesregierung zur Erfüllung der Klimaziele dar. Neben dem Ausbau erneuerbarer Energien basierend auf dem Erneuerbare Energien Gesetz [3], sind vor allem auch Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz und Energieeinsparungen die zweite Säule in der aktuellen Phase der Energiewende zum Erreichen der nationalen Klimaschutzziele. Um bis zum Jahr 2020 auf nationaler Ebene den Primärenergieverbrauch um 20 % (ausgehend vom Stand 2008) zu senken, wurde der Nationale Aktionsplan Energieeffizienz (NAPE) von der Bundesregierung verabschiedet, der die europäische Energieeffizienzrichtlinie [4] auf Bundesebene umsetzen soll. Dieser beinhaltet neben Maßnahmen zur Energieeinsparung in privaten Haushalten auch die Reduzierung des Endenergieverbrauchs von Gewerbe, Handel und Dienstleistungen. Rund zwei Drittel des in der verarbeitenden Industrie benötigten Energiebedarfs stellt Prozesswärme dar, wovon jedoch ein Großteil als ungenutzte Abwärme an die Umgebung abgegeben wird.

Nach PEHNT [5] beträgt das industrielle Abwärmepotential für Temperaturen, die größer als 140 °C sind, in Deutschland circa 880 TWh, was 12 % des gesamten industriellen Endenergieeinsatzes entspricht. Dass diese Energiemenge bisher nur zu einem gewissen Teil genutzt wird, liegt zum Einen an ökonomischen Gesichtspunkten (kostenintensive Anschaffungen zur Energierückgewinnung mit langen Amortisationszeiten) und zum anderen an technischen Herausforderungen in Hinblick auf wärmelogistische Probleme (Wärmeangebot und -nachfrage bzw. Wärmespeicherung).

Diese Probleme wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung erkannt und innerhalb des Rahmenprogrammes „Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft“ 2010 die Förderinitiative „ThermoPower: Strom aus Wärme mit thermoelektrischen Generatoren“ ins Leben gerufen mit dem Ziel, die Thermoelektrik als innovative Technologie zur direkten Umwandlung von Abwärme in elektrische Energie verfügbar zu machen.

Die Vorteile dieser Technologie gegenüber bestehenden Systemen, wie beispielsweise dem Organic-Rankine-Cycle (ORC), liegen darin, dass mit Hilfe thermoelektrischer Generatoren (TEGs) Wärme direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Außerdem sind TEGs wartungsarm und können durch ihre kompakte Modulbauweise auch bei geringem Bauraum Anwendung finden.

Zwar wurden in den letzten Jahren bereits Konzepte erarbeitet, bei denen thermoelektrische Generatoren Energie im Bereich einiger Kilowatt umwandeln können, jedoch gibt es immer noch große Hemmnisse, die eine breiten Anwendung von TEGs verhindern. Im Vergleich zum bereits erwähnten ORC, der einen Systemwirkungsgrad von bis zu 20 % erreichen kann [6], ist der Umwandlungswirkungsgrad kommerziell erhältlichen TEGs mit bis zu 3 % deutlich geringer und die zur Zeit am häufigsten verwendeten thermoelektrischen Materialien (hauptsächlich Tellur-Verbindungen) sind weder ökonomisch noch ökologisch für den Massenmarkt geeignet. Die hohen Rohstoff- und Herstellungskosten für thermoelektrische Module sowie die Verfügbarkeit aktueller Materialsysteme verhindern bisher einem ökonomischen Einsatz von thermoelektrischen Generatoren zur Abwärmenutzung. Des Weiteren kommen für Anwendungen bei höheren Temperaturen ($> 300\text{ °C}$) aktuell Blei-, Kobalt-, oder Antimonverbindungen zum Einsatz, die aufgrund ihrer Toxizität und Umweltunverträglichkeit für eine nachhaltige Energiegewinnung ungeeignet erscheinen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt kupferbasierte Delafossite¹, eine Materialklasse die vor allem bei hohen Temperaturen ein gutes thermoelektrisches Potential aufweist. Da die Grundmaterialien (Kupfer- und Eisenoxide) hochverfügbar sind und mit konventionellen keramischen Methoden prozessiert werden können, stellen Delafossite eine ökonomische Alternative zu den aktuell verwendeten Hochtemperatur-Thermoelektrika, wie Si-Ge oder den sogenannten Zintl-Phasen wie $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, dar. Das hier untersuchte Material ist CuFeO_2 , das sich dadurch auszeichnet, dass es sowohl eine hohe elektrische Leitfähigkeit, als auch einen hohen Seebeck-Koeffizienten aufweist und bis zu einer Temperatur von 1000 °C anwendbar ist [7]. Als oxidisches Material ist es darüber hinaus auch in anspruchsvollen Einsatzumgebungen sowohl chemisch als auch thermisch stabil, wobei aktuelle Untersuchungen zeigen, dass die Herstellungsbedingungen der Kupfereisenoxide eine wesentliche Rolle für deren Einsatz darstellen und es bei bestimmten Sauerstoffgehalten zu Stabilitätsproblemen kommen kann[8].

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich deshalb mit der Optimierung der Prozessbedingungen bei der Synthese von CuFeO_2 , wobei auch hier die Wirtschaftlichkeit ein wichtiger Gesichtspunkt bleibt. Des weiteren werden verschiedene Dotierungen untersucht und deren

¹Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff Delafossit explizit für die Verbindung CuFeO_2 und dotiertes CuFeO_2 verwendet.

Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften ermittelt. Diese werden in einem Temperaturbereich bis 900 °C bestimmt, so dass sich ein großes potentielles Einsatzfeld ergibt. Ein weiterer großer Bereich der Arbeit beschäftigt sich darüber hinaus mit der Sauerstoffabhängigkeit von CuFeO_2 , sowohl bei der Synthese als auch bei den thermoelektrischen Untersuchungen. Dies ist vor allem in Hinblick auf die phasenreine Synthese und die Langzeitstabilität von Kupferdelafossiten relevant. Dass die Sauerstoffabhängigkeit ein wichtiger materialwissenschaftlicher Aspekt von CuFeO_2 ist, kann daran festgestellt werden, dass es anscheinend unterhalb eines bestimmten Sauerstoffpartialdrucks zu einem Wechsel des Leitungsmechanismus von n-Leitung zu p-Leitung kommt [8]. Dieses anomale Verhalten wird ebenfalls materialwissenschaftlich beleuchtet und erklärt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird auch auf die Prozessierung von Kupferoxiden eingegangen, denn neben den reinen Materialkosten sind vor allem die Kosten zur Materialverarbeitung und der Modulherstellung von entscheidender Bedeutung bei der wirtschaftlichen Auslegung thermoelektrischer Generatoren. Ein neuartiges Verfahren ist die aerosolbasierte Kaltabscheidung, auch Aerosol-Depositions-Methode (ADM) genannt. Mit diesem vollständig kalten Beschichtungsverfahren ist es möglich dichte, keramische Schichten mit einer Dicke von bis zu 100 μm bei Raumtemperatur herzustellen. Es ist kein Sinterschritt notwendig, so dass sich thermoelektrische Generatoren direkt und kostengünstig aus dem keramischen Ausgangspulver prozessieren lassen.

2 Grundlagen

In dem folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen des thermoelektrischen Effektes detailliert erläutert, wobei im Speziellen auf den Seebeck-Effekt eingegangen wird. Dabei wird dieser nicht nur phänomenologisch erklärt, sondern auch dessen grundlegende physikalische Herkunft und Bedeutung beschrieben. Vor allem soll in Hinblick auf die Möglichkeiten zur Optimierung thermoelektrischer Materialien auf den Zusammenhang zwischen dem Seebeck-Koeffizienten und Materialparametern, wie z.B. der Ladungsträgerdichte, eingegangen werden.

Wie mit Hilfe des Seebeck-Effektes thermische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann, wird in Kapitel 2.2 beschrieben. Hier wird der Aufbau und die Herstellung von thermoelektrischen Generatoren erläutert und auf die Effizienz der thermoelektrischen Energiewandlung eingegangen.

In Kapitel 2.3 werden dann Materialklassen vorgestellt, die zur Zeit in thermoelektrischen Generatoren im mittleren und hohen Temperaturbereich verwendet werden. Explizit wird in Kapitel 2.3.2 auf die Materialklasse der Delafossite eingegangen, die in der vorliegenden Arbeit im Detail untersucht werden.

2.1 Theorie des thermoelektrischen Effektes

Thomas Johann Seebeck veröffentlichte 1821 in den Abhandlungen der Königlich Akademie der Wissenschaften in Berlin die Entdeckung eines Effektes, wonach ein Temperaturgradient in einer Materialpaarung unterschiedlicher Metalle ein elektrisches Feld zur Folge hat [9]. Er konnte damals bereits den makroskopischen Zusammenhang zeigen, wonach die zwischen beiden Materialien auftretende Thermospannung, U_{Th} , in erster Näherung linear vom eingepprägten Temperaturgradienten und der eingesetzten Materialpaarung abhängt. 15 Jahre nach der Entdeckung des Seebeck-Effektes veröffentlichte Jean Peltier seine Untersuchungen an Paarungen unterschiedlicher Materialien durch die elektrischer Strom getrieben wird. Er entdeckte, dass an den Enden der Materialübergänge in Abhängigkeit der Stromstärke Wärme aufgenommen bzw. abgegeben wird und sich damit ein Temperaturgradient ausbildet. Diese Umkehrung des Seebeck-Effektes wird als Peltier-Effekt bezeichnet [10]. Zusammen mit dem Thomson-Effekt, der detailliert bei MacDONALD [11] beschrieben wird und in der vorliegenden Arbeit keine wesentliche Rolle spielt, werden diese drei Phänomene als die thermoelektrischen Effekte bezeichnet. Sie sind das Fundament der Thermoelektrik, die die direkte und gegenseitige Umwandlung von Wärme in elektrische Energie beschreibt [12].

Der Seebeck-Effekt spielt hierbei bei thermoelektrischen Generatoren zur Energiewandlung die entscheidende Rolle, wohingegen der Peltier-Effekt vornehmlich bei Kühlanwendungen (z.B. in Peltier-Elementen) zum Tragen kommt. Aus diesem Grund liegt der Fokus bei der physikalischen Beschreibung der thermoelektrischen Effekte im Folgenden auf dem Seebeck-Effekt. Für ein tieferes Verständnis des Peltier- und Thomson-Effekts sei dem Leser das Buch „Introduction to Thermoelectricity“ von GOLDSMID [13] oder „Halbleiter-Thermoelemente“ von A.F. IOFFE [14] nahegelegt.

Grundsätzlich beschreibt der Seebeck-Effekt das Auftreten einer elektrischen Spannung U_{Th} wenn an einem Material die Temperaturdifferenz ΔT anliegt. Er kann in erster Näherung, bei kleinen Temperaturdifferenzen, nach Gleichung (2.1) beschrieben werden. Das Verhältnis aus Thermospannung und Temperaturdifferenz wird als *Seebeck-Koeffizient* S bezeichnet, dessen Maßeinheit üblicherweise in $\mu\text{V K}^{-1}$ angegeben wird.

$$S = \frac{U_{\text{Th}}}{\Delta T} \quad (2.1)$$

Während der Seebeck-Koeffizient für Metalle im Bereich von wenigen $10 \mu\text{V K}^{-1}$ liegt, kann er bei Halbleitern bis zu $400 \mu\text{V K}^{-1}$ betragen. Der Effekt an einem einzelnen Material

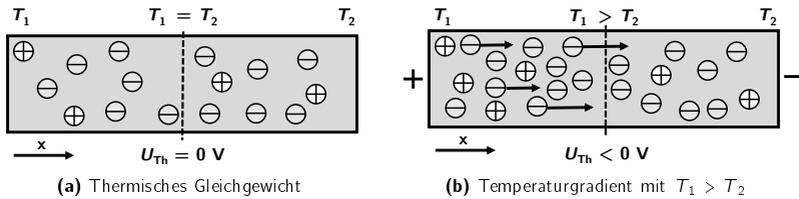


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Ladungsträgerverhaltens eines n-Leiters im thermischen Gleichgewicht und bei Anlegen eines Temperaturgradienten.

ist somit gering, wobei es jedoch durch eine geschickte Anordnung mehrerer thermoelektrischer Materialien möglich ist, Bauteile zu entwerfen, die eine effiziente Energieumwandlung ermöglichen. Dies ist in Kapitel 2.2 beschrieben.

Die physikalische Ursache des Seebeck-Effektes wird sehr häufig durch Kontakteffekte zwischen zwei Leitern bzw. Halbleitern erklärt. Auch findet sich immer noch in einigen Lehrbüchern die inzwischen überholte Vorstellung, dass die Temperaturabhängigkeit der Kontaktspannungen die Ursache von Thermospannungen sei [15]. Dass diese Vorstellung nicht den Seebeck-Effekt erklären kann, wurde schon in diversen Veröffentlichungen belegt [16, 17]. Für das Auftreten von Thermospannungen werden keine Materialpaarungen benötigt, wobei diese fälschliche Vorstellung auf der Tatsache beruht, dass die Thermospannung messtechnisch nur differentiell, das heißt gegen ein Referenzmaterial, bestimmt werden kann [12].

Vielmehr ist der Seebeck-Koeffizient, und damit verbunden die Thermospannung, eine materialspezifische Kenngröße, deren physikalischer Hintergrund mit Hilfe der Festkörperphysik beschrieben werden kann. In Abbildung 2.1a ist ein n-Halbleiter dargestellt, der sich im thermischen Gleichgewicht befindet. Es kommt zu keiner Ladungstrennung der Elektronen bzw. Löcher, und es baut sich dementsprechend keine Thermospannung auf. Wird nun an das Material ein Temperaturgradient, dT/dx , in x -Richtung angelegt (2.1b), treten innerhalb des Materials zwei Effekte auf:

Am heißen Ende des Materials mit der Temperatur $T = T_1$ steigt die Konzentration der freien Ladungsträger, da mit steigender Temperatur auch mehr Elektronen für den Ladungstransport zur Verfügung stehen. Die Ursache hierfür kann mit Hilfe der Fermi-Verteilung erklärt werden. Diese gibt an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Energiezustand bei einer gegebenen Temperatur besetzt ist, wobei das Fermi-Niveau E_F genau einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 50 Prozent entspricht. Für den Ladungstransport sind vornehmlich Ladungsträger im Bereich $\pm k_B \cdot T$ um das Fermi-Niveau verantwortlich, da nur diese die Möglichkeit haben in freie Zustände überzugehen [17]. Bei

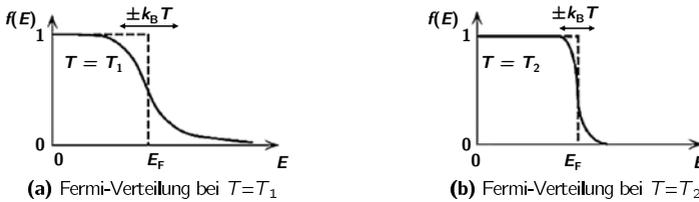


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Fermi-Verteilung eines klassischen Halbleiters für zwei verschiedene Temperaturen, korrespondierend zu Abbildung 2.1 mit $T_1 > T_2$.

höheren Temperaturen verbreitert sich die Fermi-Verteilung um das Fermi-Niveau, das heißt, die Wahrscheinlichkeit, dass freie Energiezustände besetzt werden können, steigt an. Damit können nun mehr Ladungsträger am Ladungstransport teilnehmen, so dass sich die Ladungsträgerkonzentration n mit steigender Temperatur vergrößert. In Abbildung 2.2 ist die Fermi-Verteilung $f(E)$ zur Verdeutlichung noch einmal für die beiden Temperaturen T_1 und T_2 dargestellt. Für das in Abbildung 2.1 dargestellte Beispiel entspricht dies also einem Gradienten der Ladungsträger dn/dx entlang des Temperaturgradienten dT/dx .

Der zweite, für das Auftreten der Thermospannung verantwortliche Effekt, ist die unterschiedliche Geschwindigkeitsverteilung bzw. kinetische Energie der Ladungsträger. Diese gehorcht der Boltzmann-Statistik und lässt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie herleiten zu $E_{\text{kin}} = 3/2 k_B \cdot T$. Die Ladungsträger am heißen Ende des Halbleiters besitzen demnach eine höhere mittlere kinetische Energie als an der kalten Seite.

Diese beiden Effekte, der Konzentrationsgradient der Ladungsträger dn/dx und der Gradient der mittleren kinetischen Energie dE_{kin}/dx , haben einen Diffusionsprozess zur Folge, der als **Thermodiffusionsstrom** bezeichnet wird [16]. Aufgrund des Gradienten der Ladungsträger und der kinetischen Energie der Ladungsträger auf der heißen Seite diffundieren pro Zeiteinheit mehr Elektronen in Richtung des Temperaturgradienten durch den Querschnitt des Halbleiters als entgegengesetzt. Dieser Thermodiffusionsstrom hat wiederum zur Folge, dass sich aufgrund des Ladungsträgerungleichgewichtes eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Enden ausbildet. Dadurch entsteht entlang des Temperaturgradienten ein elektrisches Feld, das dem Diffusionsstrom entgegenwirkt, so dass die Ladungsträger immer weiter abgebremst werden. Dies geschieht so lange, bis der Thermodiffusionsstrom der Ladungsträger in positive x -Richtung genauso groß ist wie der Rückstrom von Ladungsträgern, die sich in Folge der Potentialdifferenz in negative x -Richtung bewegen. Nun treten durch jeden Querschnitt des Leiters pro Zeiteinheit die gleiche Anzahl an Ladungsträgern in beide Richtungen und es stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei der Temperaturgradient dT/dx entlang des Leiters das elektrische Feld dE/dx aufrechterhält. Das Integral über dieses elektrische Feld entspricht dann der Thermospannung U_{Th} .

Hier wurde am Beispiel von n-Halbleitern (Elektronenleiter) die Ursache der Thermokraft erläutert. Bei diesen ist das elektrische Feld vom heißen zum kalten Ende des Halbleiters gerichtet. Das elektrische Potential zeigt per Definition in die entgegengesetzte Richtung des Temperaturgradienten, so dass die Thermospannung U_{Th} und damit auch der Seebeck-Koeffizient von n-Halbleitern negativ ist [18]. Für p-Halbleiter, bei denen positiv geladene Defektelektronen die Ladungsträger darstellen, verhält sich dies genau entgegengesetzt, so dass hier die Thermospannung und der Seebeck-Koeffizient positiv sind. Durch Kenntnis des Seebeck-Koeffizienten ist es damit möglich, das Vorzeichen der Majoritätsladungsträger eines Materials zu ermitteln. Außerdem kann durch eine serielle Anordnung alternierender Elektronen- und Lochleiter bei gleicher Temperaturdifferenz eine hohe Thermospannung erzielt werden, da sich dann die einzelnen Anteile der Thermospannungen addieren. Dies wird in Kapitel 2.2 detailliert beschrieben.

Die unterschiedlichen Vorzeichen der Thermospannung bei n- bzw. p-Halbleitern spielen auch bei Leitern mit einer gemischten Leitfähigkeit eine große Rolle. Hier tragen sowohl negative Elektronen, als auch positiv geladene Löcher zum Ladungstransport bei, wobei die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Thermokraft als **bipolare Effekte** bezeichnet werden [13, 19]. Die elektrische Leitfähigkeit des Materials σ stellt sich als Summe aus den einzelnen Anteilen σ_n und σ_p der jeweiligen Ladungsträger dar:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \quad (2.2)$$

Dagegen ist der Seebeck-Koeffizient bipolarer Materialien, S_{Bi} , ein gewichteter Mittelwert der Seebeck-Koeffizienten S_n und S_p der Anteile beider Ladungsträger:

$$S_{Bi} = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (2.3)$$

Anhand Gleichung 2.3 ist erkennbar, dass der Seebeck-Koeffizient eines bipolaren Materials deutlich kleiner sein kann als die Summe der Seebeck-Koeffizienten seiner einzelnen Komponenten, da diese entgegengesetzte Vorzeichen haben.

Es ist offensichtlich, dass die Ladungsträgerkonzentration n einen entscheidenden Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten hat. Ausgangspunkt zur Herleitung der physikalischen Grundlage der Thermokraft¹ stellt die Boltzmannsche-Transportgleichung dar. Diese beschreibt in der statistischen Physik grundsätzlich die Verteilung $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ von Teilchen in

¹Die Begriffe Thermokraft und Seebeck-Koeffizient werden in dieser Arbeit gleichbedeutend verwendet. Formal stellt die Thermokraft den physikalischen Effekt dar, während der Seebeck-Koeffizient die daraus resultierende Materialkenngröße ist. In der Fachliteratur gibt es jedoch einen fließenden Übergang bei der Verwendung beider Begriffe.

einem Medium (hier Ladungsträger), das sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = \frac{\partial f}{\partial t} \quad (2.4)$$

Dabei verknüpft sie die Streuung von Ladungsträgern in einem Medium mit äußeren Feldeffekten. Wie aus der in Gleichung 2.4 beschriebenen Boltzmann-Transportgleichung der Seebeck-Koeffizient von n- bzw. p-Halbleitern hergeleitet werden kann, ist in Anhang A.1 beschrieben. Für nicht entartete n- bzw. p-Halbleiter (z.B. sogenannte klassische Bandhalbleiter) erhält man für den Seebeck-Koeffizienten S_n und S_p :

$$S_n = -\frac{k_B}{e} \left(\ln \frac{N_c}{n} + s + 5/2 \right) \quad (2.5)$$

$$S_p = +\frac{k_B}{e} \left(\ln \frac{N_v}{p} + s + 5/2 \right) \quad (2.6)$$

Der Faktor s wird als Streufaktor bezeichnet. Je nach Streumechanismus kann er Werte von $-1/2$ bis $+3/2$ annehmen, wobei für die meisten Oxide Werte im Bereich von -1 und $+1$ angenommen werden können [16]. N_c und N_v in den Gleichungen 2.5 und 2.6 sind die effektiven Zustandsdichten des Leitungsbandes bzw. des Valenzbandes. Bei klassischen Bandhalbleitern gilt:

$$N_{c,v} = \frac{2(2\pi m_{n,p}^* kT)^{3/2}}{h^3} \quad (2.7)$$

Ein weiterer wichtiger Zusammenhang ist die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der elektrischen Leitfähigkeit. Beide Materialparameter sind über die Ladungsträgerdichte miteinander verbunden. Dadurch kann die kombinierte Untersuchung der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit Erkenntnisse über die elektrischen Transporteigenschaften und unter Umständen auch die defektchemischen Eigenschaften thermoelektrischer Materialien liefern. Ausgehend von Gleichung 2.5 kann die Ladungsträgerdichte n durch die elektrische Leitfähigkeit $\sigma_n = en\mu_n$ substituiert werden:

$$S_n = -\frac{k_B}{e} \left(\ln \frac{2(2\pi m_n^* k)^{3/2} e\mu_n}{h^3} + s + \frac{5}{2} \right) + \frac{k_B}{e} \ln \sigma_n \quad (2.8)$$

oder

$$S_n \approx -\text{const.} + 86 \mu\text{V K}^{-1} \cdot \ln \sigma_n \quad (2.9)$$

Stellt man nun den Seebeck-Koeffizient als Funktion des natürlichen Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit dar, erhält man das sogenannte Jonker-Diagramm [20]. Anhand

dieser Darstellung ist es möglich, Abweichungen durch Messfehler oder Materialinhomogenitäten von den theoretischen, thermoelektrischen Eigenschaften zu bewerten, denn nach Gleichung 2.9 sollten alle Messwerte auf einer Geraden mit der Steigung von $+86 \mu\text{V K}^{-1}$ liegen. Diesen Zusammenhang macht man sich ebenfalls bei der Bewertung defektchemischer Untersuchungen zunutze, da hier zum Beispiel durch Dotieren oder Variation des Sauerstoffpartialdruckes die elektrischen Transporteigenschaften gezielt verändert werden. Bei p-Halbleitern erfolgt die Berechnung analog, hier ist die Steigung der Gerade jedoch negativ und beträgt $-86 \mu\text{V K}^{-1}$. Das bedeutet, dass der Betrag des Seebeck-Koeffizienten mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit abnimmt.

Da der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit sehr eng miteinander verknüpft sind, wurde mit dem **Power-Factor** (PF) eine Größe definiert, die diese beiden Materialeigenschaften verbindet:

$$PF = S^2 \sigma \quad (2.10)$$

Der Power-Factor spielt vor allem bei der Entwicklung und Optimierung thermoelektrischer Materialien eine wichtige Rolle, da dieser die elektronischen Eigenschaften der Materials beschreibt.

Neben dem Power-Factor gibt es noch eine weitere thermoelektrische Kenngröße, die **Figure-of-Merit** (ZT):

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = PF \cdot \frac{T}{\kappa} \quad (2.11)$$

Diese beschreibt die Effizienz eines thermoelektrischen Materials. Neben dem Seebeck-Koeffizient S und der elektrischen Leitfähigkeit σ geht in ihr zusätzlich noch die Wärmeleitfähigkeit κ und die Temperatur mit ein. Sie spielt vor allem bei der Bewertung thermoelektrischer Generatoren und der Auswahl thermoelektrischer Materialien für deren Verwendung zur Energiewandlung eine wichtige Rolle. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit grundsätzliche, materialwissenschaftliche Untersuchungen neuartiger Thermoelektrika beschrieben werden, findet deshalb im Wesentlichen eine Bewertung mit Hilfe des Power-Factors statt.

2.2 Energiewandlung auf Basis des thermoelektrischen Effekts

Eine technologische Anwendung des Seebeck-Effekts sind **thermoelektrische Generatoren**, die aus mehreren Thermopaaren aufgebaut sind. Diese Thermopaare bestehen aus n- und p-leitenden thermoelektrischen Elementen, die elektrisch leitfähig z.B. über eine Metallbrücke, miteinander verschaltet werden (Abbildung 2.3) [21–23].

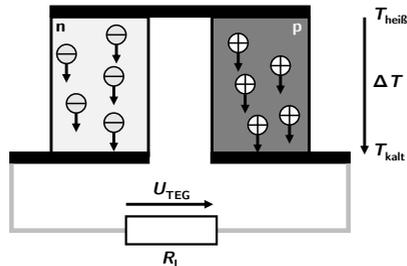


Abbildung 2.3: Darstellung eines Thermopaars und dessen Ladungsträgerverhaltens von einem thermoelektrischen Generator.

Wird nun eine Seite dieses Aufbaus erwärmt, werden sich Elektronen im n-Halbleiter von der heißen zur kalten Seite bewegen, während im p-Halbleiter Defektelektronen dem Wärmestrom folgen. An dem Lastwiderstand R_L liegt dann die Spannung U_{TEG} , die zwischen einem Thermopaar aufgrund des Seebeck-Effekts auftritt, an:

$$U_{TEG} = (S_p - S_n) \cdot \Delta T \quad (2.12)$$

Der Betrag typischer Seebeck-Koeffizienten von Halbleitern liegt im Bereich von $150 \mu\text{V K}^{-1}$, so dass bei einem Temperaturgradienten von $\Delta T = 10\text{ K}$ ein einzelner TEG lediglich eine Spannung von 3 mV erzeugen würde [22]. Durch eine serielle Verschaltung mehrerer Thermopaare, wie sie in Abbildung 2.4 zu sehen ist, addieren sich die einzelnen Thermospannungen, so dass bei diesen TEG Spannungen von einigen Volt realisierbar sind. Mit steigender Anzahl an Thermopaaren nimmt jedoch aufgrund Innenwiderstände der Strom, der durch den TEG fließen kann, ab. Dies ist vor allem bei der Auslegung thermoelektrischer Generatoren von großer Bedeutung.

Während die Thermopaare elektrisch seriell verschaltet werden, muss für eine optimale Ausnutzung des thermoelektrischen Effekts eine thermische Parallelschaltung vorliegen, damit durch jedes thermoelektrische Element der gleiche Wärmestrom \dot{Q} fließt. Aus diesem Grund werden thermoelektrische Generatoren üblicherweise in einem planaren Aufbau

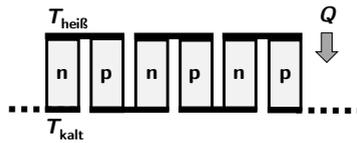


Abbildung 2.4: Typischer Aufbau eines Thermoelektrischen Generators, bei dem die Thermoschenkel in Reihe geschaltet sind und der Wärmestrom Q senkrecht dazu durch den TEG fließt.

nach Abbildung 2.4 konzipiert, wobei hier die Wärme über eine elektrisch isolierende, aber gut wärmeleitende Abdeckung möglichst ohne Verlust zu den Thermopaaren geleitet und wieder abgeführt wird. Damit wird gewährleistet, dass zum Einen ein Großteil der zur Verfügung stehenden Wärme überhaupt dem TEG zur Energieumwandlung zur Verfügung steht und zum anderen der für eine hohe Thermospannung notwendige Temperaturgradient aufrechterhalten bleibt. Typischerweise wird hierfür Aluminiumoxid verwendet, da es einen guten Kompromiss aus hoher Wärmeleitfähigkeit ($21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}$ bei Raumtemperatur und dichter Al_2O_3 Keramik, Reinheit 96 % [24]), sehr guter elektrischer Isolierung und hoher Verfügbarkeit darstellt.

Die Effizienz eines thermoelektrischen Generators wird durch den Wirkungsgrad η beschrieben, der die Umwandlung der zur Verfügung gestellten Wärme Q in die elektrische Energie W_{el} beschreibt. Mit Hilfe der am TEG aufgestellten Wärmebilanz lässt sich dessen maximale Effizienz η_{max} berechnen [25].

Dabei ist zu beachten, dass ein TEG seine höchste Effizienz nicht im Falle der Leistungsanpassung (Innenwiderstand = Lastwiderstand) aufweist, sondern von der Figure-of-Merit abhängt [25]. Der Lastwiderstand R_L muss in diesem Fall zum Innenwiderstand R_i im Verhältnis

$$m = \frac{R_L}{R_i} = \sqrt{1 + ZT_m} \quad (2.13)$$

stehen, und es ergibt sich damit eine maximale Effizienz von:

$$\eta_{max} = \eta_c \frac{m - 1}{m + \frac{T_h}{T_k}} = \eta_c \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_h}{T_k}} \quad (2.14)$$

mit dem Carnotwirkungsgrad η_c , der Figure-of-Merit der mittleren Temperatur ZT_m ¹ und der Temperatur T_h der heißen, bzw. T_k der kalten Seite des Thermoelektrischen Generators [26].

¹Als mittlere Temperatur wird $T_m = (T_h + T_k)/2$ angenommen.

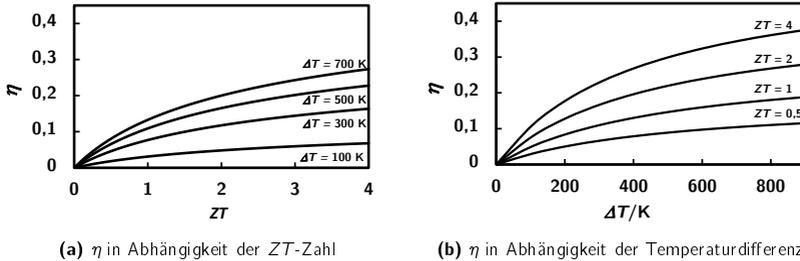


Abbildung 2.5: Theoretischer Wirkungsgrad η eines thermoelektrischen Generators.

Nach Gleichung 2.14 wird die maximale thermoelektrische Effizienz vom Carnotwirkungsgrad begrenzt und erhöht sich mit steigender ZT -Zahl sowie mit steigender Temperatur. Deshalb ist das Auslegungsziel thermoelektrischer Generatoren Materialien mit einer möglichst hohen Figure-of-Merit bei hohen Temperaturen, bzw. hohen Temperaturgradienten zu verwenden. Abbildungen 2.5a und 2.5b zeigen beispielhaft den theoretischen Wirkungsgrad eines TEG in Abhängigkeit der Figure-of-Merit und der Temperaturdifferenz.

Nach dem Stand der Technik sind zur Zeit thermoelektrische Materialien mit einer $ZT = 1$ kommerziell verfügbar, die jedoch hauptsächlich im niedrigen bis mittleren Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt werden können [27]. Für Hochtemperaturanwendungen über $700\text{ }^\circ\text{C}$ wurden in der Vergangenheit hauptsächlich Silizium-Germanium Legierungen verwendet, die jedoch aufgrund komplizierter und kostspieliger Herstellungsverfahren aktuell keine Anwendung mehr finden. In diesem Temperaturbereich gibt es aktuell nur wenige, hochkomplexe Nischenmaterialien wie $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ oder die Zintl-Phase $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, die hauptsächlich in Raumfahrtprogrammen Anwendung finden [28, 29]. Ein interessanter Forschungstrend ist daher die Verwendung von oxidischen Thermoelektrika. Aufgrund ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit besitzen diese zwar im Allgemeinen etwas schlechtere ZT -Werte als aktuelle thermoelektrische Hochtemperaturmaterialien, jedoch wird dieser Nachteil durch ihre chemische Stabilität, durch die Verfügbarkeit der Materialien und durch die kosteneffiziente Herstellung wieder ausgeglichen [30]. In Kapitel 2.3.1 wird auf diese Materialklasse im Detail eingegangen.

Thermoelektrische Generatoren weisen im Allgemeinen einen niedrigen Systemwirkungsgrad von etwa 3 % auf, was dazu führt, dass ihre Hauptanwendungsgebiete zur Zeit auf zwei große Bereiche beschränkt sind. Für Hochtechnologie-Anwendungen im Bereich der Raumfahrt werden sogenannte Radioisotop-Thermoelektrik-Generatoren (RTG) bereits seit mehreren Jahrzehnten erfolgreich zur Energieversorgung von Raumsonden benutzt. Hierbei ist vor allem die hohe Zuverlässigkeit das entscheidende Kriterium, da ein

thermoelektrischer Generator keine beweglichen Bauteile besitzt und die durch eine Radionuklidbatterie kontinuierlich zur Verfügung gestellte Wärme direkt in elektrische Energie umwandelt. Bei diesem Nischenfeld werden thermoelektrische Materialien verwendet, die eine sehr hohe ZT -Zahl besitzen, jedoch aufgrund hochkomplexer Fertigungsverfahren nur eine Insellösung darstellen. Während aktuell verwendete RTG noch einen Systemwirkungsgrad von 6 % aufweisen [31], existieren bereits Prototypen die durch verbesserte thermoelektrische Materialien mit einer $ZT = 2$ und sehr hohen Temperaturen (1000 °C) einen Systemwirkungsgrad von bis zu 20 % erzielen können [32].

Das zweite Anwendungsgebiet für die thermoelektrische Energiewandlung ist das Micro-Energy-Harvesting zum energieautarken Betrieb von Sensoren in Industrieanlagen. Hierbei werden keine großen Energiemengen benötigt, sondern kompakte, wartungsarme Bauelemente, die zuverlässig die Energieversorgung der Sensorelemente gewährleisten. Thermoelektrische Generatoren werden verwendet, um parasitäre Wärme von Prozessanlagen in elektrische Energie zu wandeln, die direkt als Energiepuffer für die Sensorik in Akkumulatoren gespeichert wird. Da in diesem Anwendungsfeld die nutzbare Wärme eine quasi unerschöpfliche Quelle darstellt, können TEGs mit einer geringen Effizienz und kompakter Bauform verwendet werden, die die Wärme jedoch dauerhaft und ohne Unterbrechung in elektrische Energie umwandeln. Kommerziell erhältliche thermoelektrische Generatoren auf dieser Basis können bei einem Temperaturgradient von 10 °C eine maximale elektrische Leistung von 0,4 mW zur Verfügung stellen [33].

Thermoelektrische Generatoren zur Energiegewinnung aus industrieller Abwärme und zur Abwärmennutzung in der Fahrzeugindustrie (thermische Rekuperation) befinden sich noch im Bereich der Grundlagenforschung oder der Vorentwicklung. Zwar existieren bereits Demonstratoren, die eine elektrische Leistung von 1 kW aus der Fahrzeugabwärme generieren können, jedoch stehen noch Kosten, Qualität und Verfügbarkeit der verwendeten thermoelektrischen Materialien einem Serieneinsatz im Wege [34].

Aus diesem Grund zielen aktuelle Forschungstrends der Thermoelektrik auf die Entwicklung leistungsfähiger Thermoelektrika, die keine neuen Höchstwerte hinsichtlich der Figure-of-Merit erzielen, sondern einen guten Kompromiss aus **Materialverfügbarkeit**, **kostengünstiger Material- und Modulherstellung** und für die jeweilige Anwendung ausreichender thermoelektrischer Effizienz darstellen. Speziell die Materialklassen der Silicide, der Halb-Heusler-Verbindungen und der Oxide stehen aufgrund kostengünstiger Verarbeitungsmöglichkeiten und hoher Verfügbarkeit im Fokus der aktuellen Materialentwicklung [35], wobei in Kapitel 2.3 im Detail auf die oxidischen Thermoelektrika eingegangen wird.

Neben den reinen Materialkosten spielen auch die Verarbeitungs- und Modulaufbaukosten eine entscheidende Rolle. Diese können, vor allem bei der Verwendung nanostrukturierter Hochleistungsthermoelektrika, bis zu 90 % der Modulkosten verursachen. Doch auch bei dem Standard-Material thermoelektrischer Generatoren, Bi_2Te_3 , beträgt der Anteil der Modulaufbaukosten circa 60 % [36]. Deshalb gibt es auch auf diesem Gebiet Bestrebungen, neuartige Herstellungsmethoden für thermoelektrische Generatoren zu entwickeln, die einen kosteneffizienteren Modulaufbau ermöglichen. Für Raumtemperaturanwendungen werden dabei leitfähige Polymere erforscht, die zum einen akzeptable thermoelektrische Kennwerte aufweisen und zum anderen mit kostengünstiger Kunststofftechnologie prozessiert werden können [37–42]. Damit ist es zum Beispiel möglich, thermoelektrische Generatoren flexibel zu konstruieren und ganz speziell auf den jeweiligen Anwendungsfall optimal auszulagern [43].

Bei der Verarbeitung keramischer Materialien existiert seit einigen Jahren mit der Aerosol-Depositions-Methode (ADM) ein Verfahren, bei dem keramische Pulver bei Raumtemperatur abgeschieden werden. Weder das Substrat noch das Ausgangsmaterial müssen während der Abscheidung beheizt werden, was z.B. eine Beschichtung temperaturempfindlicher Substrate ermöglicht. Außerdem sind bedingt durch den physikalischen Prozess der Raumtemperatur-Aufprallverfestigung keine Sinterschritte notwendig, damit sich eine keramische Schicht ausbildet. Abhängig vom Ausgangspulver können mit diesem Prozess Schichtdicken von 1 μm bis 100 μm hergestellt werden [44–47]. Eine sehr gute Beschreibung und einen Überblick über die Aerosol-Depositions-Methode findet man bei HANFT *et al.* [48] und bei AKEDO [49]. Mit Hilfe der ADM wurden bereits erste thermoelektrische Generatoren auf Basis von Bi_2Te_3 hergestellt und charakterisiert [50], so dass diese eine vielversprechende Technologie zur Herstellung kostengünstiger thermoelektrischer Generatoren sein kann.

Die Kombination von kostengünstigen thermoelektrischen Materialien und der ADM soll im Rahmen dieser Arbeit neue Ansätze aufzeigen, wie thermoelektrische Generatoren, die auch bei hohen Temperaturen (über 700 °C) verwendet werden können, kosteneffizient herstellbar sind. Welche Materialien hierfür zum Einsatz kommen können, wird im nachfolgenden Kapitel behandelt.

2.3 Materialien für die Anwendung in thermoelektrischen Generatoren

Für den Einsatz in thermoelektrischen Generatoren bei Raumtemperatur und im mittleren Temperaturbereich bis 700 °C wurde in der Vergangenheit sehr viel Entwicklungsaufwand in die Optimierung der Figure-of-Merit von Materialklassen wie Chalkongeniden, zu denen Bismuttellurid oder Bleitellurid gehören, betrieben. Dadurch konnten zum Beispiel durch Nanostrukturierung ZT -Zahlen von bis zu 2,4 im Labormaßstab erreicht werden [10, 51–55]. Auch bei Skutteruditen, zu denen beispielsweise CoSb_3 zählt, konnte durch gezieltes Dotieren mit Fremdatomen die Figure-of-Merit dadurch deutlich verbessert werden, dass die thermische Leitfähigkeit durch eine Erhöhung der Phononenstreuung reduziert wird [56–60]. Einen sehr guten Überblick über diese Werkstoffe sowie Möglichkeiten zur Optimierung ihrer thermoelektrischen Eigenschaften geben SNYDER *et al.* [61]. Zwar sind diese Materialklassen den oxidischen Thermoelektrika hinsichtlich ihrer Figure-of-Merit überlegen, doch die hohen Prozessierungskosten, vor allem bei dem Einsatz nanostrukturierter Materialien, sowie Probleme hinsichtlich der Verfügbarkeit, Nachhaltigkeit und Toxizität sprechen gegen eine breite kommerzielle Nutzung. Des Weiteren gibt es nur wenige thermoelektrische Materialien, die bei hohen Temperaturen und in oxidierenden Atmosphären stabil sind, was vor allem für den Einsatz bei der Abwärmenutzung im Hochtemperaturbereich, wie zum Beispiel bei Müllverbrennungs- und Industrieanlagen oder Solartürmen, von großer Bedeutung ist [62].

Deshalb werden in Kapitel 2.3.1 Materialklassen vorgestellt, die bei hohen Temperaturen (über 700 °C) eine gute thermoelektrische Effizienz aufweisen, wobei im Speziellen auf hochverfügbare und kosteneffizient prozessierbare Oxide eingegangen wird. Kapitel 2.3.2 beschreibt dann im Detail die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Materialklasse der Delafossite.

2.3.1 Thermoelektrische Materialien für Hochtemperaturanwendungen

Bei Einsatztemperaturen von über 700 °C sind bislang deutlich weniger Materialklassen untersucht und hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Effizienz optimiert worden im Vergleich zu den sehr weit entwickelten Thermoelektrika im mittleren Temperaturbereich bis 500 °C. Vor allem Probleme hinsichtlich der Langzeitstabilität und die hohen Prozessierungs- und Materialkosten sind bislang die größten Herausforderungen für den Einsatz von Hochtemperaturthermoelektrika. Dennoch gibt es Anwendungsgebiete bei diesen hohen Temperaturen, wie die Abwärmenutzung in Hochtemperaturprozessen, die die

Materialentwicklung vorangetrieben haben. Abbildung 2.6 gibt einen Überblick über die aktuellen Hochtemperaturthermoelektrika, wobei zu beachten ist, dass die Werte der Figure-of-Merit den höchsten, aus der wissenschaftlichen Fachliteratur entnommenen Werten entsprechen und unter Umständen nur für Labormaßstäbe gelten.

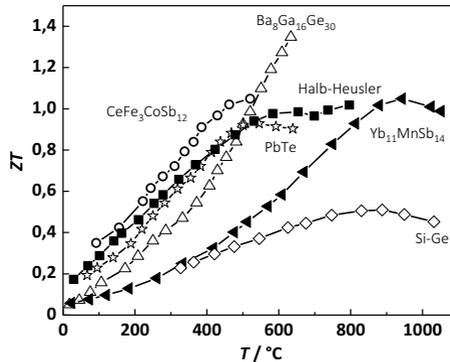


Abbildung 2.6: Figure-of-Merit ausgewählter Hochtemperaturthermoelektrika. Literaturquellen: Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ [63], CeFe₃CoSb₁₂ [61], PbTe [27], Halb-Heusler [64], Yb₁₄MnSb₁₁ [29], Si-Ge [65]

Legierungen aus Silizium und Germanium (**Si-Ge**) waren lange Zeit der Standard für Hochtemperaturanwendungen bei über 800 °C. Zwar haben sowohl Silizium als auch Germanium sehr hohe Wärmeleitfähigkeiten ($\kappa_{\text{Si}} = 31 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bzw. $\kappa_{\text{Ge}} = 17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) bei 700 °C [66], diese sinken jedoch, wenn Silizium mit Germanium legiert wird. So besitzt die Legierung Si_{0,7}Ge_{0,3} nur eine Wärmeleitfähigkeit von $4,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 700 °C und weist z.B. bei einer Dotierung mit Phosphor gleichzeitig noch eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit von 10000 S cm^{-1} und einen hohen Seebeck-Koeffizient von $237 \mu\text{V K}^{-1}$ auf, so dass sich eine Figure-of-Merit von 0,4 ergibt. Zwar liegt die maximale Einsatztemperatur von Si_{0,7}Ge_{0,3}-Verbindungen bei 1000 °C, doch beginnt bei diesen Temperaturen Si-Ge zu sublimieren. Dies hat zur Folge, dass sich das thermoelektrische Material zersetzt und es unter Umständen durch eine Wiederabscheidung von Si-Ge an elektrischen Kontaktierungen zu Kurzschlüssen innerhalb eines thermoelektrischen Generators kommen kann [10]. Neben dieser Problematik bezüglich der Langzeitstabilität von Si-Ge-Thermoelektrika sind vor allem auch die hohen Herstellungskosten der Legierung ein Nachteil, denn Si_{0,7}Ge_{0,3} kann nur über das aufwendige Zonenschmelzverfahren oder Heißpressen prozessiert werden.

Bei der Gruppe der Chalcogenide hat sich **Lanthantellurid** La_{3-x}Te₄ (x sind in diesem Fall Lanthanfehlstellen) als potentielles Hochtemperaturthermoelektrikum etabliert. Dieses Material zeigt aufgrund der Lanthanfehlstellen eine erhöhte Phononenstreuung und somit

eine geringe Wärmeleitfähigkeit von $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und eine $ZT = 1,1$ bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [67]. Diese ist damit höher als die Figure-of-Merit von n-leitendem Si-Ge, dennoch findet Lanthanantellurid zur Zeit nur in Raumfahrtapplikationen Anwendung, da durch die Verwendung von Seltenen Erden (Lanthan) die Materialkosten und die Prozessierung (Heißpressen) einer wirtschaftlichen Nutzung widersprechen.

Bei p-halbleitenden thermoelektrischen Materialien wurden in den vergangenen Jahren Zintl-Phasen, wie zum Beispiel das kubische **$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$** , als vielversprechendes Hochtemperaturthermoelektrikum untersucht. Diese Phasen zählen wegen ihrer großen Einheitszelle zu der Gruppe der komplexen Kristallstrukturen, die aufgrund ihrer großen Gitterkonstante sehr niedrige Wärmeleitfähigkeiten aufweisen [27, 29]. Zwar beträgt der Power-Factor von $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ lediglich $600 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$, jedoch ist die Wärmeleitfähigkeit mit $0,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ so gering, dass der ZT -Wert mit $1,0$ deutlich höher ist als bei dem in diesem Temperaturbereich alternativ einsetzbaren p-leitenden Si-Ge. Die Herstellung der Zintl-Phasen erfolgt üblicherweise mit Hilfe der Flux-Methode, bei der Einkristalle mit Hilfe einer Zinn-Schmelze gezogen werden [68, 69]. Bei diesem Verfahren muss das Endprodukt einerseits nach der Prozessierung aufbereitet und vom Flussmittel gereinigt werden, und zum anderen können pro Synthese nur kleine Mengen von $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ hergestellt werden. Zwar konnte bereits eine alternative Herstellungsrout, die auf einer Festkörperreaktion mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern beruht [70], erfolgreich angewendet werden, dennoch sind die Materialkosten so hoch, dass $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ aktuell nur in den Entwicklungsplänen der NASA für zukünftige Raumfahrtmissionen eine Rolle spielt [71].

Halb-Heusler-Verbindungen mit der Strukturformel MNiSn ($M = \text{Ti, Hf, Zr}$) sind intermetallische Phasen, die aus drei sich durchdringenden, kubischen Untergittern bestehen, sehr gute thermoelektrische Hochtemperatureigenschaften aufweisen und bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sowohl mechanisch, als auch thermisch stabil sind. Die drei einzelnen Untergitter können jeweils unabhängig voneinander dotiert werden, so dass die elektronischen Transporteigenschaften gezielt optimierbar sind. So erhöht sich zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit des n-Leiters ZrNiSb beim Dotieren des Sn-Platzes mit Antimon, während das Dotieren des Zr-Platzes mit Hafnium die Wärmeleitfähigkeit durch eine starke Fehlordnung des Gitters verringert [72]. Die höchste Figure-of-Merit von $ZT = 0,78$ konnte dadurch für die Verbindung $\text{Hf}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{NiSn}_{0,975}\text{Sb}_{0,025}$ bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden [73]. Ein Problem dieses Materials ist jedoch der hohe Hafnium-Gehalt, der eine kosteneffiziente Nutzung erschwert. Außerdem ist die Herstellung aufgrund der hohen Schmelztemperatur von Hafnium ebenfalls problematisch, so dass sich die aktuelle Materialentwicklung auf eine Verringerung dieses Anteils konzentriert. CHEN *et al.* [74, 75] konnten dabei zeigen, dass sich die Figure-of-Merit der Verbindung $\text{Hf}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{NiSn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$ bei einem deutlich geringeren

Hafnium-Anteil nicht verringert. Die Materialsynthese erfolgt aktuell über Plasmastrahl-schmelzen der Ausgangsstoffe mit anschließendem Spark-Plasma-Sintern, so dass auch hier die Prozessierungskosten nicht unerheblich sind. Es gibt jedoch bereits Veröffentlichungen zu Halb-Heusler-Verbindungen, bei denen die Synthese über eine konventionelle Festkörperreaktion erfolgreich nachgewiesen werden konnte, wobei hier aufgrund der niedrigeren Kalzinationstemperatur von 900 °C die Reaktion sieben Tage dauert [76].

Aufgrund ihrer hohen Einsatztemperatur, chemischen Stabilität und hohen Verfügbarkeit eignen sich auch **Oxide** als thermoelektrische Werkstoffe. Viele oxidische Thermoelektrika sind darüber hinaus nicht toxisch und umweltfreundlich. Aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit oxidischer Materialien ist der Power-Factor jedoch deutlich geringer als bei vielen anderen Thermoelektrika, so dass auch die Figure-of-Merit nicht die Größenordnung der bereits erwähnten Hochtemperaturelektrika erreicht [62]. Da aber, wie eingangs erwähnt, oftmals nicht die thermoelektrische Effizienz alleine ein Auswahlkriterium darstellt, sondern vielmehr die Kombination aus Figure-of-Merit, Material- und Verarbeitungskosten, sowie Nachhaltigkeit, werden oxidischen Thermoelektrika trotz ihrer geringen ZT -Zahl ein großes thermoelektrisches Potential für Hochtemperaturenanwendungen zugerechnet.

Ausgehend von vielversprechenden Beobachtungen an nanostrukturierten Chalkogeniden, bei denen durch das Einbringen von Quantum-Dots Überstrukturen entstehen, die die Wärmeleitfähigkeit durch Phononenstreuung an diesen nanoskaligen Grenzflächen deutlich herabsenken [55, 77, 78], wurde diese Optimierungsmethode auch für oxidische Werkstoffe untersucht. Da diese jedoch eine sehr hohe Anwendungstemperatur aufweisen, kommt es zu Kornvergrößerung, Kornwachstum und Ostwald-Reifung, so dass die eingebrachten Nanostrukturen verschwinden und ihre Wirksamkeit verlieren. Einen neuen Ansatz verfolgen daher CLARKE et al., die natürlich vorkommende Überstrukturen oxidischer Werkstoffe untersuchen. Bei diesen sind die nanoskaligen Grenzflächen nicht durch die Prozessierung, sondern allein aufgrund der Kristallstruktur vorhanden und es kommt zu keiner ungewollten Kornvergrößerung bei höheren Temperaturen. Besonders die verschiedenen Strukturen der homologen Reihe von $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_k$ wurden thermoelektrisch untersucht. Diese haben einen schichtförmigen Aufbau alternierender In_2O_3 und ZnO Ebenen. Durch Phononenstreuung jeweils an den Grenzflächen dieser Schichten, konnte eine optimale Figure-of-Merit von 0,09 bei 800°C für $k = 4$ erzielt werden, wohingegen die Verbindung $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})$ ohne Überstruktur hier nur eine $ZT = 0,01$ aufweist [79]. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_k$, die eine alternierende Schichtstruktur von Strontiumoxid und Strontiumtitanat aufwiesen. Auch hier stellen die Übergänge der Ebenen Streuzentren für Phononen dar, so dass die Wärmeleitfähigkeit um bis zu

30 % bei 700 °C reduziert wird [80, 81]. Da die SrO-Ebenen jedoch elektrisch isolierende Barrieren für die Ladungsträger darstellen, sinkt die elektrische Leitfähigkeit, so dass die ZT -Zahl der Ruddlesden-Popper-Phasen von polykristallinen, Nb-dotiertem Strontiumtitanat mit 0,08 deutlich geringer als die Figure-of-Merit von $\text{SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_3$ mit 0,27 ist [82]. Aktuelle Forschungstrends gehen in diesem Bereich in die Richtung texturierter Ruddlesden-Popper-Phasen, bei denen dann in bestimmten Kristallrichtungen die Vorteile des natürlichen Übergitters, das heißt die Phononstreuung an den Übergängen der Ebenen, nicht durch die elektrisch isolierenden SrO-Schichten behindert werden.

Auch Kobaltate wie $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ und $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ besitzen einen natürlichen, schichtförmigen Aufbau und werden intensiv untersucht. Bei dieser Materialklasse wechseln sich CoO_2 -Ebenen mit Ebenen aus Natrium-Ionen bzw. Ca_2CoO_3 -Ebenen ab. Es konnte gezeigt werden, dass der Ladungstransport in den CoO_2 -Ebenen stattfindet, während am Übergang der Schichten Phononen gestreut werden, so dass die Wärmeleitfähigkeit sinkt. Bei $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ können die thermoelektrischen Eigenschaften sehr gut über Dotieren des Natriumplatzes bzw. Variation der Natriumfehlstellen x eingestellt werden, wobei FERGUS [30] hierfür einen sehr guten Überblick gibt. Die höchste Figure-of-Merit von 0,38 wird dabei von der Verbindung $\text{Na}_{1,46}\text{Co}_2\text{O}_4$ bei 700 °C erreicht [83]. Bemerkenswert ist dabei, dass das Material hier nicht als Einkristall, wie bei der Herstellung von $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ über die Flux-Methode üblich, sondern polykristallin vorliegt und über eine einfache Festkörperreaktion hergestellt wurde. Dabei ist zwar der Power-Factor mit $PF = 290 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ deutlich kleiner als bei einkristallinen $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ [84], jedoch sinkt die Wärmeleitfähigkeit durch das ungeordnete polykristalline Gefüge um nahezu eine Dekade, was die verhältnismäßig große Figure-of-Merit erklärt.

Auch $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ zeigt ähnlich viele Dotiermöglichkeiten wie $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, wobei die thermoelektrischen Eigenschaften von Calciumkobaltoxid aufgrund der geringeren elektrischen Leitfähigkeit etwas schlechter sind. Dabei zeigt undotiertes $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ einen Power-Factor von $330 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ und eine Figure-of-Merit von 0,2 bei 800 °C [85, 86]. Wegen des geringen Power-Factors werden Calciumkobaltoxide häufig dotiert, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, wobei Übergangsmetalle wie Kupfer, Eisen, Nickel oder Mangan [87, 88] und seltene Erden verwendet werden [89–91]. Die höchste Figure-of-Merit erreicht hier $\text{Ca}_3\text{Co}_3,9\text{Lu}_{0,1}\text{O}_9$ mit $ZT = 0,36$ bei 800 °C mit einem $PF = 390 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ [86]. Hinsichtlich der Kosteneffizienz ist die Verwendung von seltenen Erden negativ anzusehen und auch die Verwendung kobalthaltiger Verbindungen ist ein Nachteil bezüglich Nachhaltigkeit und dem gewünschten Verzicht toxischer Werkstoffe. Wegen der einfachen Prozessierung

(Festkörperreaktion) [92], der guten thermoelektrischen Eigenschaften undotierter Kobaltate und der damit verbundenen geringen Materialkosten, zeigt diese Materialklasse dennoch ein gutes Potential für die Verwendung in thermoelektrischen Generatoren bei hohen Temperaturen.

Sowohl $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ als auch $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sind p-Halbleiter. Hinsichtlich n-leitender Hochtemperaturthermoelektrika zeigen SrTiO_3 und ZnO die höchsten thermoelektrischen Kennwerte. **Strontiumtitanat** hat zwar eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit, $6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur und nur noch $0,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [93], jedoch ist seine effektive Masse sehr hoch, so dass auch der Seebeck-Koeffizient groß ist und zum Beispiel der Power-Factor von Nb-dotierten SrTiO_3 bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu $1100 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ beträgt [94–96]. Die Defektchemie von Strontiumtitanat ist sehr gut verstanden und es existieren ebenfalls defektchemische Modelle von diesem Material, so dass durch gezieltes Optimieren der Ladungsträgerdichte, zum Beispiel mit Lanthan oder Niob, der Power-Factor erhöht werden kann [96–99]. So wurde eine Figure-of-Merit von 0,27 bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bei hochdotierten $\text{SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_3$ ermittelt [82]. Die Synthese von Strontiumtitanat erfolgt über eine Festkörperreaktion und die oben beschriebenen thermoelektrischen Kennwerte beziehen sich ebenfalls auf polykristalline Proben, so dass eine kosteneffiziente Herstellung auch großer Mengen SrTiO_3 möglich ist, wobei der Prozessführung eine entscheidende Bedeutung zukommt, um eine hohe elektrische Leitfähigkeit einzustellen [100].

Ein weiteres n-halbleitendes thermoelektrisches Material ist dotiertes **Zinkoxid**. Zwar konnten PARK et al. zeigen, dass eine Dotierung mit Titan, Nickel oder Antimon den Power-Factor von ZnO deutlich erhöht [101–104], die besten thermoelektrischen Kennwerte liefert jedoch Aluminium-dotiertes Zinkoxid. Hier nimmt vor allem der Power-Factor zu, während die Wärmeleitfähigkeit unverändert bleibt. ZnO , dotiert mit einem Stoffmengenanteil von 2 % Aluminium, hat bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Power-Factor von $1250 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ und eine Figure-of-Merit von 0,21 [105], während reines ZnO lediglich einen $PF = 30 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ und $ZT = 0,003$ aufweist [106, 107]. Die beste Figure-of-Merit n-leitender Oxide konnte von PARK et al. durch doppeltes Dotieren von ZnO mit Aluminium und Gallium erzielt werden, wobei die Verbindung $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,02}\text{O}$ die höchste ZT -Zahl von 0,51 bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzt [108]. Zinkoxid ist nicht toxisch, in großen Mengen verfügbar und die Herstellung erfolgt über etablierte Verfahren, zum Beispiel nasschemisch durch die Fällung der jeweiligen Hydroxide oder Carbonate [107], so dass es sehr gut für die Anwendung als Hochtemperaturthermoelektrikum geeignet. Es sei jedoch angemerkt, dass es außer den hier zitierten Autoren keine weiteren Veröffentlichungen hinsichtlich der Eignung von ZnO als Thermoelektrikum gefunden wurden und dass eigene Untersuchungen im Rahmen einer Diplomarbeit [109] ergeben haben, dass die publizierten Kennwerte um mehrere Dekaden nicht erreicht werden konnten.

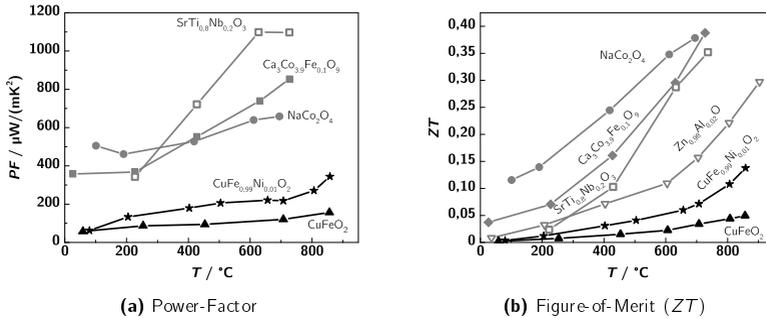


Abbildung 2.7: Power-Factor und ZT -Zahl von Hochtemperaturthermoelektrika auf oxidischer Basis. Etablierte Materialien sind grau, die in dieser Arbeit untersuchten Delafossite schwarz dargestellt. Literaturquellen: $\text{SrTi}_{10,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_3$: [99], $\text{Ca}_3\text{Co}_3,9\text{Fe}_{0,1}\text{O}_9$: [87], NaCo_2O_4 : [30], $\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}$: [105], CuFeO_2 und $\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$: [110].

In Abbildung 2.7 sind der Power-Factor und die Figure-of-Merit der beschriebenen thermoelektrischen Oxide und der im folgenden Kapitel beschriebenen Kupfer-Eisen-Oxide bis 900 $^{\circ}\text{C}$ dargestellt, um das thermoelektrische Potential der verschiedenen oxidischen Materialklassen vergleichen zu können.

Es ist zu erkennen, dass Delafossite eine schlechtere thermoelektrische Effizienz aufweisen als vergleichbare oxidische Thermoelektrika. Für die thermoelektrische Anwendung sind sie dennoch von Interesse, da sie aus hochverfügbaren und kostengünstigen Materialien hergestellt werden können. Dies ist ein wichtiger Faktor, der bei vielen aktuellen Veröffentlichungen unerwähnt bleibt, aber für die Anwendung von großem Interesse ist. Bezieht man den Power-Factor oder die ZT -Zahl auf die Kosten, die für die Herstellung von einem Kilogramm des thermoelektrisch Materials notwendig sind ($\$/\text{kg}$), erhält man die in Abbildung 2.8 dargestellten Materialkenngrößen $PF/(\$/\text{kg})$ und $ZT/(\$/\text{kg})$ oxidischer Thermoelektrika. Sie stellen dar, wie hoch das thermoelektrische Potential pro eingesetzten Dollar an Material ist. Damit sind sie eine Kenngröße bei der Verwendung thermoelektrischer Materialien in größerem Umfang. So können zum Beispiel hocheffiziente Thermoelektrika hohe PF -Werte aufweisen, werden jedoch unwirtschaftlich wenn man diese Materialien im tonnenmaßstab anwendet. Dies entspricht dann einem sehr kleinen $PF/(\$/\text{kg})$. Genau anders verhält es sich beispielsweise bei oxidischen Materialien. Diese haben zwar keinen sehr hohen Power-Factor, erreichen jedoch hohe $PF/(\$/\text{kg})$ Werte, da sie besonders kostengünstig sind und eignen sich deshalb für großflächige Anwendungen. Das detaillierte Vorgehen für deren Bestimmung ist in Anhang A.4 erläutert. Diese Kenngrößen gewichten demnach den Power-Factor und die Figure-of-Merit mit den Materialkosten der jeweiligen thermoelektrischen Materialien und stellen deshalb ein gutes Auswahlkriterium für den

kommerziellen Einsatz von Thermoelektrika dar. Die in dieser Arbeit vorgestellten Delafossite weisen zwar nicht die höchsten thermoelektrischen Kennwerte auf, aufgrund ihrer kostengünstigen Materialkosten sind sie, auf die Masse bezogen, jedoch allen anderen oxidischen Thermoelektrika überlegen.

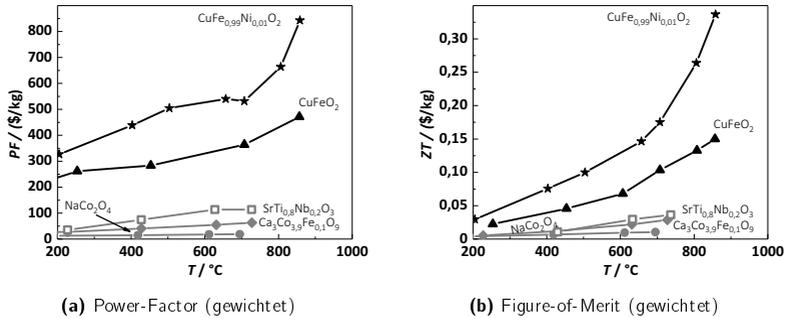


Abbildung 2.8: Power-Factor und ZT-Zahl von Hochtemperaturthermoelektrika bezogen auf Materialkosten (\$/kg).

Aufgrund der niedrigen Materialkosten aber gleichzeitig akzeptablen thermoelektrischen Eigenschaften, können Delafossite demnach eine sehr gute kostengünstige Alternative für etablierte Hochtemperaturthermoelektrika darstellen. Deshalb soll diese Materialklasse im nachfolgenden Kapitel ausführlich vorgestellt werden.

2.3.2 Delafossite als neue Materialklasse für thermoelektrische Anwendungen

Die Metalloxid-Verbindung CuFeO_2 (Delafossit) wurde bereits 1873 von M.C. FRIEDEL beschrieben und ist ein natürlich vorkommendes Mineral [111, 112]. Allgemein gehören Delafossite der Gruppe ternärer Oxide an und besitzen die Zusammensetzung ABO_2 . In dieser Struktur ist A grundsätzlich ein monovalentes Edelmetall-Kation, wie z.B. Palladium, Platin, Kupfer oder Silber und B ein trivalentes Kation aus der Gruppe der Metalle (z.B. Gallium, Indium und Aluminium), der Übergangsmetalle wie Eisen, Kobalt und Yttrium oder Metalle der Seltenen Erden wie Lanthan, Neodym oder Europium [113–116]. Am verbreitetsten sind dabei jedoch Delafossite auf Kupferbasis mit Eisen als Übergangsmetall, wie das Kupfer-Eisen-Oxid $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{O}_2$. Abbildung 2.9 zeigt dessen Kristallstruktur mit rhomboedrischer Symmetrie.

Dieser Aufbau kann mit alternierenden Kupfer- und Eisenoxid-Ebenen beschrieben werden. Jedes Cu^+ -Kation ist linear mit zwei O^- -Anionen verknüpft, die zu den darüber

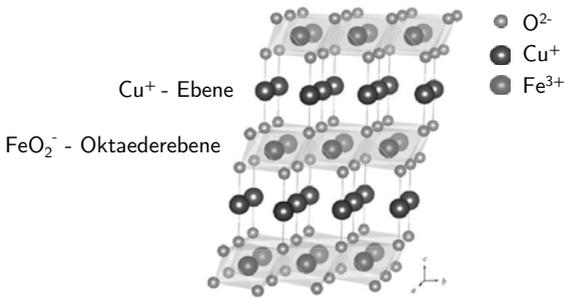


Abbildung 2.9: Kristallstruktur von CuFeO_2 mit rhombedrischer Symmetrie (nach [117]). Zu beachten ist, dass die Ionenradien nicht maßstabsgerecht eingezeichnet sind. $r(\text{O}^{2-})$ hat einen Ionenradius von $1,35 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}^+)$ von $0,46 \text{ \AA}$ und $r(\text{Fe}^{3+})$ von $0,65 \text{ \AA}$ [118]

bzw. darunter liegenden FeO_2^- -Ebenen gehören. Während sich diese O-Cu-O-Ebenen parallel zur kristallinen c -Achse orientieren, sind die Fe^{3+} -Kationen von jeweils sechs O^{2-} -Anionen in einem Oktaeder umgeben und bilden die FeO_2^- -Oktaederebene. Dabei sind die Cu^+ -Ebenen mit den FeO_2^- -Ebenen über die Ecken der Oktaeder verbunden.

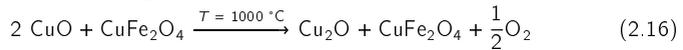
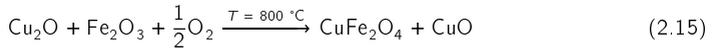
Durch unterschiedliche Stapelfolgen entlang der c -Achse können bei Delafossiten zwei verschiedene Polytypen auftreten. Erfolgt die Stapelung der FeO_2^- -Ebenen abwechselnd zu den Cu^+ -Ebenen, aber jeweils um 180° relativ zueinander verdreht, liegt der Polytyp $2H$ vor, und die Symmetrie ist hexagonal mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ [119].

Werden die beiden Ebenen mit der gleichen Orientierung gestapelt, aber zeigen einen Versatz zueinander in drei aufeinanderfolgenden Schichten, so bildet sich der $3R$ -Polytyp. Bei diesem hat die Struktur eine rhomboedrische Symmetrie und die Raumgruppe ist vom Typ $R\bar{3}m$ [120]. Diese Konfiguration ist die bevorzugte Kristallstruktur von CuFeO_2 und in der Literatur wird auch bis auf wenige Ausnahmen [121] nur die $3R$ -Form des Delafossits beschrieben. Dabei betragen die Gitterparameter $a = 3,035 \text{ \AA}$ und $c = 17,166 \text{ \AA}$, was ein Zellvolumen von $136,94 \text{ \AA}^3$ [114] ergibt. Neben diesen kristallographischen Daten, die die Struktur des Delafossits beschreiben, sind die Ionenradien für Fremddotierungen von Bedeutung, da nur Elemente mit ähnlichen Ionenradien substituiert werden können. Für CuFeO_2 betragen diese $r(\text{Cu}^+) = 0,46 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,65 \text{ \AA}$ und $r(\text{O}^{2-}) = 1,35 \text{ \AA}$. Typische Akzeptor- bzw. Donatordotierungen auf dem Eisenplatz sind Mg^{2+} ($r = 0,57 \text{ \AA}$), Ni^{2+} ($r = 0,55 \text{ \AA}$) und Sn^{4+} ($r = 0,55 \text{ \AA}$) [110, 118, 122, 123].

Aufgrund der vielfältigen Dotiermöglichkeiten, des schichtförmigen Aufbaus und der kostengünstigen Ausgangsstoffe sind in den letzten Jahren Delafossite vermehrt Gegenstand thermoelektrischer Forschungsstudien. So konnten unter anderem NOZAKI *et al.* zeigen, dass nickeldotierte Delafossite auch bei sehr hohen Temperaturen ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) eine

Figure-of-Merit von 0,13 erreichen, wobei bei dieser Studie nicht die Wärmeleitfähigkeit des Materials, sondern die elektronischen Eigenschaften optimiert wurden [7, 110, 117]. Eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit konnte zwar durch Dotieren von Elementen mit großem Ionenradius erreicht werden [124, 125], jedoch hatte dies keinen signifikanten Einfluss auf die Figure-of-Merit, da sich gleichzeitig die elektronischen Eigenschaften deutlich verschlechterten. Deshalb befassen sich aktuelle Untersuchungen vor allem mit der Optimierung des Power-Factors durch gezieltes Fremddotieren und der Verbesserung der Synthese von phasenreinen Delafossiten [8, 123, 126, 127].

Die Herstellung von CuFeO_2 erfolgt dabei zwar über eine einfache Festkörper-Reaktion der Ausgangsoxide (Cu_2O und Fe_2O_3), jedoch ist die Ausbeute stark vom vorherrschenden Reaktionsmechanismus abhängig. Einen sehr guten Überblick über die verschiedenen Herstellungsrouten liefert die kürzlich erschienene Arbeit von AMRUTE *et al.* [128], die grundsätzlich zwei verschiedene Mechanismen beschreibt. Bei der Synthese an Luft erfolgt die Herstellung von CuFeO_2 in zwei Prozessschritten, wobei zuerst das Cuprospinel CuFe_2O_4 und Kupfer(II)-oxid bei 800°C gebildet werden. Bei 1000°C wird CuO wieder zu Kupfer(I)-oxid reduziert, das bei 1100°C mit CuFe_2O_4 zu CuFeO_2 reagiert:



Dieser Reaktionsmechanismus findet unter Luft statt, wobei jedoch die Delafossit-Ausbeute lediglich 50 % beträgt [128]. Eine alternative Syntheseroute findet unter Sauerstoffausschluss statt, so dass sich kein Cuprospinel bilden kann und die Reaktion direkt zum phasenreinen Delafossit erfolgt:



Zwar erscheint diese Herstellungsrouten deutlich einfacher als die Reaktion an Luft, jedoch haben Untersuchungen gezeigt, dass die Synthese in reinem Stickstoff bzw. Argon ebenfalls zu geringeren Ausbeuten und Fremdphasen, wie z.B. elementarem Kupfer, führt [8, 129]. Abbildung 2.10 zeigt das Phasendiagramm des Fe-Cu-O-Systems bei 1000°C [130, 131] für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke. Man kann erkennen, dass bei sehr kleinen $p\text{O}_2$ Kupfer(I)-oxid nicht mehr stabil ist und zu Kupfer zerfällt, welches dann nicht mehr für die Reaktion zu Delafossit zur Verfügung steht. Dementsprechend gibt es ein sehr enges Prozessfenster für die phasenreine Synthese von CuFeO_2 , das vor allem durch

den Sauerstoffpartialdruck bestimmt wird. Darüber hinaus besitzt dieser ebenfalls einen großen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften bei Temperaturen über 700 °C, da CuFeO_2 bei hohem $p\text{O}_2$ nicht oxidationsstabil ist und sich das Cuprospinel CuFe_2O_4 und CuO bilden können [8, 120, 128].

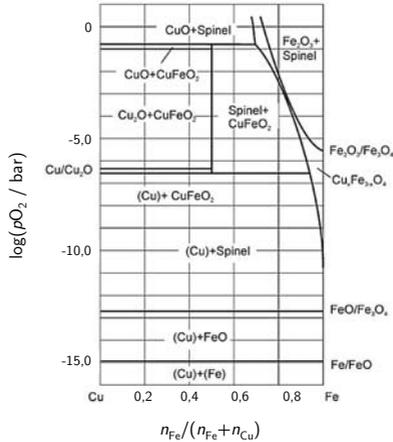


Abbildung 2.10: Phasendiagramm des Fe-Cu-O-Systems für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke bei 1000 °C (nach [131]).

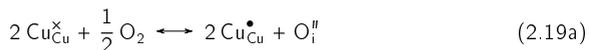
Neben der Misch-Oxid-Route zur Herstellung von Delafossiten wurden vor allem in den letzten Jahren Arbeiten zu unterschiedlichen Sol-Gel-Verfahren veröffentlicht, die das Ziel verfolgen, die hohen Kalzinationstemperaturen zu verringern [132–137]. Zwar konnte dabei in erster Linie mit der sogenannten Hydrothermalsynthese [121] die Herstellungstemperatur auf unter 200 °C reduziert werden, jedoch weisen alle bisher bekannten Sol-Gel-Routen einen hohen Anteil von Fremdphasen auf, der erst nach einem Kalzinationsschritt bei über 900 °C verschwindet.

Die elektronischen Eigenschaften von Delafossiten bei Raumtemperatur untersuchten zuerst SHANNON *et al.* [116] und beschrieben dort halbleitendes Verhalten für CuFeO_2 mit einer Aktivierungsenergie von 0,14 eV. Erste thermoelektrische Messungen wurden von BENKO *et al.* und DORDOR *et al.* durchgeführt, die sowohl den Leitfähigkeitsmechanismus, als auch die Dotierbarkeit von CuFeO_2 untersuchten [122, 138]. Es konnte gezeigt werden, dass Kupfer-Delafossite intrinsische p-Halbleiter sind, die jedoch durch Dotieren mit vierwertigen Metallkationen auf dem Fe^{3+} Platz, wie zum Beispiel Sn^{4+} , elektronenleitend werden [122], wobei jedoch die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um

mehrere Dekaden von $1,53 \text{ S cm}^{-1}$ auf $3,19 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ sinkt. Zwar wird in beiden Veröffentlichungen ein Hopping-Mechanismus als vorherrschender Leitfähigkeitsmechanismus angegeben, bei dem Polaronenleitung in den Kupferebenen stattfindet, jedoch zeigen aktuelle Untersuchungen, vor allem von RUTTANAPUN *et al.* [127], dass die Ladungsträgerbeweglichkeit undotierter Delafossite bei Raumtemperatur $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beträgt und somit Bandleitung vorliegt [139, 140]. Dieser Widerspruch zeigt, dass zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht eindeutig geklärt ist, wie sich die Leitfähigkeit von CuFeO_2 beschreiben lässt. Dies hat ebenfalls Einfluss auf die Fremddotierung von CuFeO_2 und deren Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften, so dass die optimalen Materialeigenschaften noch nicht vorhersagbar bzw. modellierbar sind.

Bezüglich des Leitungsmechanismus wird angenommen, dass die Lochleitung von CuFeO_2 in den Cu-Ebenen stattfindet und durch Mischvalenzen der Kupferkationen, dem Verhältnis von $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, beeinflusst wird. Somit kann die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden, wenn Ladungsträger dahingehend in den Delafossit eingebracht werden, dass sich dieses Verhältnis verändert [119, 127, 141, 142]. Diese Kupfervalenzen können über verschiedene Wege manipuliert werden.

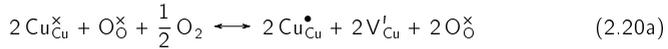
Eine Möglichkeit besteht darin, Sauerstoff auf Zwischengitterplätze in den Cu-Ebenen einzubringen, was direkten Einfluss auf Kupfer-Valenzen hat. Dieser vornehmlich in oxidierender Atmosphäre auftretende Mechanismus kann nach der Kröger-Vink-Schreibweise [143] folgendermaßen beschrieben werden [119, 144]:



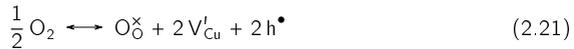
Das Sauerstoffanion belegt bei diesem Vorgang einen Zwischengitterplatz und hinterlässt dabei zwei Löcher. Dabei beschreibt Gleichung 2.19b den Zusammenhang, dass Cu^{2+} , defektchemisch ausgedrückt als $\text{Cu}_{\text{Cu}}^{\bullet}$, formal dem einwertigen Kupferion und einem Loch entspricht [145]. Bei der Reaktion wird ein Teil der Cu^+ -Kationen zu Cu^{2+} oxidiert, verbunden mit der Bildung von Löchern, so dass der Delafossit dann die chemische Formel $[\text{Cu}_{1-2\delta}^+ \text{Cu}_{2\delta}^{2+}] \text{Fe}^{3+} \text{O}_{2+\delta}$ hat. Da CuFeO_2 ein p-Halbleiter ist, bedeutet dies, dass sich die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Dieser Mechanismus wird vor allem von LALANNE *et al.* [120] beschrieben. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Ionenradius von Fe^{3+} maßgebend dafür ist, ob ein Sauerstoffanion in das Kristallgitter auf die Zwischengitterplätze eingebracht werden kann. Für CuFeO_2 ist dieser kritische Ionenradius von O^{2-} ($r_{\text{krit}}(\text{O}^{2-}) = 0,70 \text{ \AA}$) größer als der Ionenradius der Fe^{3+} -Kationen ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0,65 \text{ \AA}$),

weshalb es aus kristallographischer Betrachtung nicht möglich erscheint, Sauerstoffanionen auf Zwischengitterplätze einzufügen [142, 146].

Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher auf diese Einbaureaktion eingegangen, sondern auf den bei Oxiden weitverbreiteten Einbau der Sauerstoffanionen in das Kristallgitter mit Hilfe der Bildung von Kationenleerstellen. Defektchemisch wird diese Reaktion wie folgt beschrieben:

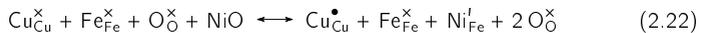


Dabei werden Cu^+ -Kationen zu Cu^{2+} oxidiert und Kationenleerstellen erzeugt. Formal entsprechen die divalenten Kupferkationen nach 2.19b wiederum einwertigen Kupfer und einem Defektelektron. Durch Kombination der Gleichungen 2.20a und 2.20b ergibt sich somit der defektchemische Zusammenhang:



Bei diesem Mechanismus spielen dementsprechend die Ionenradien keine Rolle. Es entstehen zwei unbesetzte Kationenplätze und zwei Löcher. Da CuFeO_2 ein p-Halbleiter ist, erhöht sich dabei dessen elektrische Leitfähigkeit.

Durch Fremddotieren zweiwertiger Kationen auf die Fe^{3+} -Plätze kann das $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Verhältnis ebenfalls variiert werden. Dabei fungieren divalente Kationen, wie zum Beispiel Mg^{2+} oder Ni^{2+} , als Akzeptoren und haben direkten Einfluss auf die Wertigkeit der Kupferkationen [123, 127]. Nach HAYASHI *et al.* ist die Änderung des Valenzzustandes der Eisenplätze ausgeprägter als die der Kupfer-Plätze, so dass Defektelektronen in den Delafossit eingebracht werden [110]:



Dabei wurde wiederum der in Gleichung 2.19b beschriebene Zusammenhang verwendet, wonach das divalente Kupferkation auf dem Kupferplatz des Delafossits eingebaut wird und ein Defektelektron hinterlässt. Mit Erhöhung der Lochkonzentration kann somit die elektrische Leitfähigkeit von Delafossiten gesteigert werden, die bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen maximalen Wert von 185 cm^{-1} für $\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$ erreicht. Dies ist im Vergleich zu undotiertem CuFeO_2 mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 5 S cm^{-1} eine deutliche Verbesserung, vor

allein vor dem Hintergrund, dass sich der Seebeck-Koeffizient von Delafossiten, die mit einem Stoffmengenanteil von 1 % dotiert wurden, nur geringfügig von $550 \mu\text{V K}^{-1}$ (undotierter Delafossit) auf $525 \mu\text{V K}^{-1}$ verringert. Folglich können die elektronischen Eigenschaften von Delafossiten über eine gezielte Dotierung eingestellt werden. Hierbei darf jedoch nicht die Abhängigkeit der Defekte und damit auch der elektronischen Eigenschaften vom Sauerstoffpartialdruck, vor allem bei hohen Temperaturen, vernachlässigt werden. So verringert sich zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit von CuFeO_2 bei 750°C wieder, da Sauerstoff unter Aufbrauchen von Defektelektronen das Gitter verlässt:



Kupfer-Eisen-Oxide haben vor allem bei hohen Temperaturen sehr gute thermoelektrische Eigenschaften und ihre elektronischen Eigenschaften können durch Fremddotieren gezielt eingestellt werden. Es zeigt sich jedoch, dass sowohl bei der Synthese als auch während der Anwendung der Sauerstoffpartialdruck einen sehr großen Einfluss auf die Materialeigenschaften hat. Dieser ist jedoch zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht eindeutig untersucht worden und daher ein großer Bestandteil dieser Arbeit.

3 Zielsetzung der Arbeit und neuartige Idee

Die Verwendung thermoelektrischer Materialien zur Energiewandlung ist mit vielen Herausforderungen verbunden. Der Wirkungsgrad thermoelektrischer Generatoren ist verglichen mit etablierten Methoden gering und die Kosten für die verwendeten Materialien, sowie für deren Prozessierung sehr hoch. In der Vergangenheit gab es zahlreiche Veröffentlichungen über die Optimierung von Thermoelektrika, jedoch wurden dabei Herstellungs- und Prozessierungskosten nicht beachtet. Genau hier setzt die vorliegende Arbeit an und versucht die ganzheitliche Bewertung einer neuartigen thermoelektrischen Materialklasse vorzunehmen. Da es gerade bei hohen Temperaturen, das heißt im Bereich über 700 °C, bisher nur wenige Thermoelektrika mit guten thermoelektrischen Eigenschaften gibt, sollen in dieser Arbeit Delafossite detailliert untersucht werden.

Hierzu ist eine optimale Herstellungsrouten zur phasenreinen Synthese von CuFeO_2 zu finden, wobei auch der Reaktionsmechanismus bei der Kalzination genauer untersucht werden soll. Frühere Veröffentlichungen [8] haben gezeigt, dass der Sauerstoffpartialdruck einen großen Einfluss bei der Synthese und auf die Stabilität von Delafossiten hat. Aus diesem Grund muss dieser Aspekt detailliert betrachtet werden. Hierfür bieten sich materialwissenschaftliche Charakterisierungsmethoden, wie Röntgendiffraktometrie, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenanalysen, an. Außerdem ist es möglich, dass dotierte Delafossite höhere thermoelektrische Kennwerte aufweisen, weshalb auch der Einfluss der Dopanden zu evaluieren ist.

In gleichem Maße wie die Materialsynthese soll auch die Prozessierung der Delafossite im Vordergrund stehen. Neben konventionellen keramischen Technologien sollen kostengünstige Herstellungsverfahren gefunden werden. Gerade der neuartigen Aerosol-Depositions-Methode (ADM), mit der es möglich ist, dünne keramische Schichten bei Raumtemperatur preiswert herzustellen, wird ein großes Potential zugeschrieben. Die Leistungsfähigkeit dieser neuen Methode steht dabei in Konkurrenz mit den etablierten Verfahren. Deshalb ist es notwendig die thermoelektrische Effizienz aerosolprozessierter Materialien mit konventionellen Sinterkörpern zu vergleichen. Da es für dieses neue Verfahren bisher keine Messaufnehmer gibt, wird es notwendig sein, ein neuartiges Messsystem hierfür zu entwerfen.

Um die thermoelektrische Effizienz bewerten zu können, müssen die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient bestimmt werden. In diesem Zusammenhang soll

ebenfalls der Einfluss der Prozessierungsverfahren auf die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht und miteinander verglichen werden.

Da Delafossite vor allem als Hochtemperaturthermoelektrika eingesetzt werden sollen, müssen diese Messungen bei Temperaturen bis zu 900 °C stattfinden. Bei diesen hohen Temperaturen ist es jedoch möglich, dass sich der Delafossit ab einer bestimmten Sauerstoffkonzentration umwandelt. Deshalb ist es notwendig, die thermoelektrische Charakterisierung bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchzuführen. Dabei kann zum einen die Stabilitätsgrenze von CuFeO_2 bestimmt und zum anderen auch auf dessen Leitfähigkeitsmechanismus zurückgeschlossen werden, was vor allem für das Materialverständnis von großem Interesse ist. Die kombinierten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft bei variierendem Sauerstoffpartialdruck sollen ebenfalls zur defektchemischen Untersuchungen der Delafossite herangezogen werden.

Dabei stehen die thermoelektrischen Messungen im Wechselspiel mit den Ergebnissen der Untersuchungen zur Synthese von CuFeO_2 und bestätigen sich im besten Fall gegenseitig. Vor allem das Verhalten der Delafossite bei hohen Temperaturen und unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck soll dabei im Fokus stehen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse dienen dann der Erstellung von Stabilitätsgrenzen und Prozessparameter für die Anwendung von Delafossiten in thermoelektrischen Generatoren.

Abschließend soll die thermoelektrische Effizienz in Abhängigkeit der Dotierung und der Prozessierungsverfahren ermittelt und eine optimale Lösung für die Anwendung von Delafossiten in thermoelektrischen Generatoren vorgestellt werden.

Am Ende der Arbeit soll sich somit für die Materialklasse der Delafossite ein Gesamtbild aus Materialprozessierung und thermoelektrischen Eigenschaften abzeichnen. Dies soll vor dem Hintergrund stehen, CuFeO_2 als hochverfügbares und kostengünstig zu prozessierendes Material für die thermoelektrische Energiewandlung bei hohen Temperaturen einzusetzen.

4 Synthese und materialwissenschaftliche Charakterisierung von Delafossiten

Dieses Kapitel beschreibt die Synthese von dotierten Kupfer-Eisen-Oxiden. Dabei wird detailliert mit Hilfe materialwissenschaftlicher Charakterisierungsmethoden die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes auf die phasenreine Herstellung von Delafossiten betrachtet. Abschließend wird eine optimale Herstellungsrouten für Delafossite festgelegt, deren Prozessierung in Kapitel 5 und thermoelektrische Untersuchung in Kapitel 6 beschrieben werden.

4.1 Materialsynthese und Variation der Herstellungsbedingungen

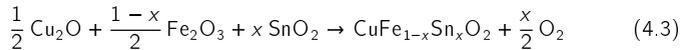
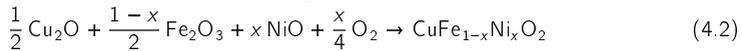
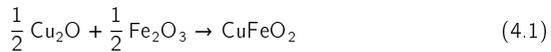
Die Synthese der Kupfer-Eisen-Oxide erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe der Misch-Oxid-Technik. Dabei werden die Ausgangsoxide stöchiometrisch eingewogen und vermischt. Durch einen Hochtemperaturschritt, der Kalzination, findet die Festkörperreaktion der Edukte zum gewünschten Produkt statt. Neben dem undotierten Kupfer-Eisen-Oxid CuFeO_2 wurden sowohl nickel- als auch zinndotierte Delafossite hergestellt. Hierbei sollten die Akzeptoren (Ni^{2+}) bzw. Donatoren (Sn^{4+}) auf die Eisen-Plätze dotiert werden. In der Literatur ist bekannt, dass die Löslichkeit dieser beiden Dopanden in das Delafossitgitter limitiert ist [110, 122] und sich ab einem Stoffmengenanteil $x_i > 2\%$ Fremdphasen und Ausscheidungen ausbilden können. Deshalb wurden Dotierungen mit einem Stoffmengenanteil von $x_{\text{Ni}} = 1\%$ und $x_{\text{Ni}} = 2\%$, sowie $x_{\text{Sn}} = 1\%$ und $x_{\text{Sn}} = 2\%$ vorgenommen.

Als Rohstoffe dienen Kupfer(I)-oxid (Cu_2O), Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3), Nickel(II)-oxid (NiO) und Zinn(IV)-oxid (SnO_2). Die Eigenschaften der verwendeten Edukte sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Einwaagen erfolgten jeweils stöchiometrisch und elektronenkompensiert nach folgenden Reaktionsgleichungen, wobei jeweils ein Ansatz von 0,33 mol, dies entspricht etwa 50 g, hergestellt wurde. Dabei ist zu beachten, dass die Reaktion 4.2 bei

Tabelle 4.1: Verwendete Materialien bei der Delafossit-Synthese.

Rohstoff	Hersteller	Reinheit	Molmasse in g/mol	EG- Nummer
Kupfer(I)-oxid	Alfa-Aesar	99 %	143,09	215-270-7
Eisen(III)-oxid	Alfa-Aesar	98 %	159,89	215-168-2
Nickel(II)-oxid	Alfa-Aesar	99,998 %	74,69	215-215-7
Zinn(IV)-oxid	Alfa-Aesar	99,9 %	150,71	242-159-0

Sauerstoffüberschuss und Reaktion 4.3 bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck abläuft.



Die einzelnen Rohstoffe wurden ohne weitere Vorbehandlung zusammen mit 50 ZrO₂-Mahlkugeln (Ø = 10 mm) in ZrO₂-Mahlbecher gegeben, wobei Cyclohexan als Suspensionsmittel diente. Die Vermischung der Edukte fand in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fa. Fritsch) bei 180 Umdrehungen pro Minute 4 Stunden lang statt. Nach dem Mischvorgang wurde das Lösungsmittel dekantiert und die Pulvermischung in einem Umlufttrockenschrank bei 120 °C getrocknet. Um eine Wechselwirkung der Kupfer-Eisen-Oxide mit üblicherweise verwendeten Sintertiegeln [147, 148], zum Beispiel aus Aluminiumoxid, zu vermeiden, wurden die getrockneten Pulver in Quarzglasschiffchen gefüllt. Die Kalzination fand in einem gasspülbaren Rohrofen (Hochtemperaturofen STF 15/450, Fa. Carbolite) statt, bei dem der Sauerstoffpartialdruck stufenlos von reiner Stickstoff- bis reiner Sauerstoffatmosphäre eingestellt werden kann. Um den Einfluss der Prozessbedingungen auf die Synthese von CuFeO₂ zu untersuchen, fand die Kalzination von undotiertem CuFeO₂ bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken statt. Es wurden Proben in reinem Stickstoff, bei c_{O₂} = 1 % und c_{O₂} = 10 % hergestellt, wobei der Gasstrom im Ofen jeweils 1 l/min betrug. Um den Einfluss der Kalzinationsdauer und -temperatur auf die Synthese von CuFeO₂ zu untersuchen, wurden Proben bei unterschiedlichen Temperaturen (T = 665 °C, T = 900 °C, T = 955 °C und T = 1050 °C) und unterschiedlich lange (6, 9 und 12 Stunden) kalziniert.

Nach der Kalzination wurden die Pulver zunächst mit einem Achat-Mörser grob zerkleinert und dann erneut zusammen mit 50 ZrO₂-Mahlkugeln (Ø = 10 mm) und dem Suspensionsmittel Cyclohexan in den ZrO₂-Mahlbecher gegeben. Der Mahlvorgang fand erneut in der Planetenkugelmühle mit unveränderten Mahlparametern statt. Nach Beendigung des Mahlvorganges wurde das Lösungsmittel dekantiert und der synthetisierte Delafossit in einem Umlufttrockenschrank bei 120 °C getrocknet.

An Delafossiten, die bei 1050 °C 12 Stunden lang und bei $c_{\text{O}_2} = 1\%$ hergestellt wurden, fanden zusätzlich Untersuchungen hinsichtlich der Phasenstabilität statt. Hierfür wurden die kalzinierten Pulver noch einmal im Rohröfen bei 900 °C 12 Stunden lang unter reinem Stickstoff, bei $c_{\text{O}_2} = 1\%$, $c_{\text{O}_2} = 5\%$, $c_{\text{O}_2} = 10\%$, $c_{\text{O}_2} = 20\%$ und $c_{\text{O}_2} = 100\%$ getempert um Röntgenanalysen an den Proben durchzuführen. Zusätzlich wurden auch Sinterkörper nach dem in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Verfahren prozessiert und bei 900 °C einmal reinem Stickstoff (0 % Sauerstoff) und einmal einer Gasmischung aus 10 % Sauerstoff in Stickstoff 12 und 96 Stunden lang ausgesetzt.

4.2 Charakterisierung der Delafossite und Diskussion der experimentellen Befunde

Zunächst wurden Delafossite, die in 100 % Stickstoff bei 1050 °C für 12 Stunden hergestellt wurden, materialwissenschaftlich charakterisiert. Diese wiesen nach der Kalzination die für Delafossite typische Anthrazitfärbung auf. An den Pulvern wurde zunächst die Dichte mit Hilfe eines Heliumgaspycnometers (AccuPyc 1330, Fa. Micromeritics) nach DIN 66137-2 bestimmt. Die Feststoffdichte der Proben lag bei $(5,60 \pm 0,02) \text{ g cm}^{-3}$, was höher ist als die Dichte von CuFeO_2 experimenteller Befunde aus der Literatur ($\rho_{\text{exp}} = 5,41 \text{ g cm}^{-3}$ [127, 149]) und auch höher als die theoretische Dichte von $\rho_{\text{th,}\infty} = 5,51 \text{ g cm}^{-3}$ [117, 150]. Diese Diskrepanz wird nach den folgenden Röntgenuntersuchungen und energiedispersiven Röntgenanalysen aufgeklärt.

Zum Nachweis der phasenreinen Synthese des Delafossits wurden von den kalzinierten Pulvern Röntgendiffraktogramme (XRD) bei Raumtemperatur an einem Pulverdiffraktometer (X'Pert Pro, $\text{CuK}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, Fa. PANalytical) aufgenommen¹. Abbildung 4.1 zeigt das normierte² Röntgendiffraktogramm der hergestellten Probe und der CuFeO_2 -Referenz (JCPDS 39-0246). Beide Aufnahmen stimmen zwar nahezu überein, jedoch zeigt der Reflex bei dem Beugungswinkel $2\theta = 43,5^\circ$ der hergestellten Probe eine deutlich höhere Intensität im Vergleich zu dem Röntgendiffraktogramm der Referenz und es ist eine Fremdphase bei $2\theta = 50,6^\circ$ erkennbar. Beide Reflexe können elementarem Kupfer (JCPDS 04-0836) zugeordnet werden, wobei die Rietveld-Analyse der XRD-Aufnahme jedoch eine Phasenverteilung von 90,4 % CuFeO_2 , 4,1 % Cu und 5,4 % Fe_2O_3 ergab. Die Reflexe des Eisen(III)-oxids können nicht direkt am Pulverdiffraktogramm erkannt werden, da sich dessen Reflexe mit denen von CuFeO_2 überlappen.

¹Mit freundlicher Unterstützung des Lehrstuhls für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Prof. Breu.

²Die Diffraktogramme der untersuchten Proben und der Referenzkarten wurden auf das jeweilige Intensitätsmaximum normiert.

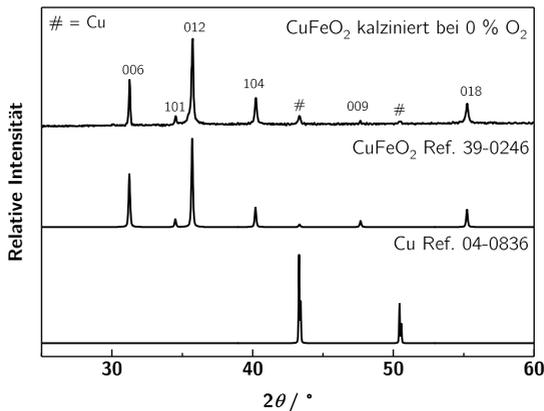


Abbildung 4.1: Pulverdiffraktogramm von CuFeO₂, kalziniert in Stickstoff. Zusätzlich sind die simulierten Diffraktogramme der Referenzkarten von Kupfer und CuFeO₂ dargestellt.

Um das Ergebnis dieser Analyse zu bestätigen, wurden deshalb rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM, Leo 1530 VP, Fa. Zeiss) und energiedispersive Röntgenanalysen (EDX, Ultra plus FE-SEM, Fa. Zeiss) von diesen Proben durchgeführt¹. Diese wurden an Sinterkörpern durchgeführt, die wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben hergestellt und für die REM/EDX-Aufnahmen speziell präpariert wurden. In Abbildung 4.2a ist das Schliffbild einer REM-Aufnahme unter Verwendung eines Inlens-Sekundärelektronendetektors dargestellt. An der Aufnahme sind schwarze Bereiche erkennbar, die jedoch keine Poren darstellen, sondern auf Abplatzungen bei der mechanischen Belastung durch die Schliffpräparation zurückzuführen sind. Die hellen Stellen und auch die leicht abgedunkelten Bereiche deuten auf mehrere Fremdphasen hin. Eine detailliertere Aufnahme der hellen Zweitphase ist in Abbildung 4.2b dargestellt. Bei diesem Bild wurde der Rückstreuerelektronendetektor (BSE-Detektor) des REM verwendet, bei dem die Intensität des Signals von der Ordnungszahl des jeweiligen Materials abhängig ist und sich damit ein Materialkontrastbild ergibt. Schwere Elemente weisen eine stärkere Rückstreuung auf und erscheinen aus diesem Grund heller als leichte Elemente. Die Aufnahme zeigt deutlich zwei unterschiedliche Bereiche, wobei die helleren Stellen ausgeprägtere Bearbeitungsspuren aufweisen, was ein Hinweis darauf sein kann, dass diese Fremdphase eine geringere Härte aufweist als der Delafossit.

Zur genauen Analyse der Fremdphasen wurde an denselben Proben eine EDX-Analyse

¹An dieser Stelle ein herzlicher Dank an Frau A. Mergner für die Probenpräparation und Erstellung der REM-Aufnahmen, sowie an Frau M. Heider vom Bayreuther Institut für Makromolekül Forschung (BIMF) für die Erstellung der EDX-Analysen.

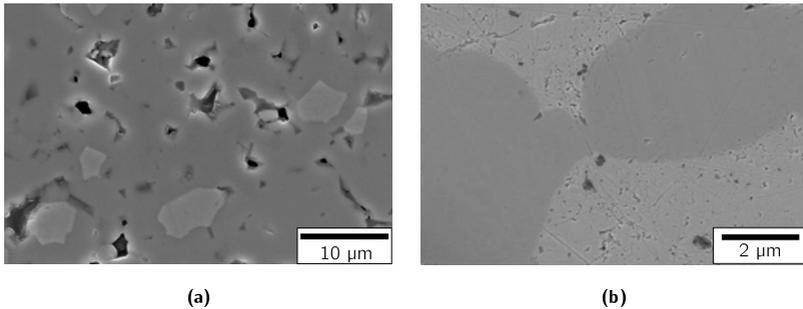


Abbildung 4.2: REM-Aufnahme eines CuFeO_2 -Schlicfs, kalziniert in Stickstoff. Links ist die Aufnahme mit einem Inlens-Sekundärelektronendetektor und rechts mit einem Rückstreuelektronendetektor (BSE-Detektor) bei höherer Vergrößerung dargestellt. Es ist deutlich ein mehrphasiges Gefüge zu erkennen.

durchgeführt. Hierfür wurde ein EDX-Spektrum des gesamten in 4.2a dargestellten Bereichs erstellt und Elementverteilungsbilder der am häufigsten detektierten Elemente aufgenommen. Die laterale Auflösung beträgt bei dem hier verwendeten System $2\ \mu\text{m}$ und der absolute Fehler der Stoffmengenanteile bei der quantitativen Bestimmung der Elementzusammensetzung kann bei den Elementen Kupfer und Eisen mit 2% und bei Sauerstoff mit 3% abgeschätzt werden. Abbildung 4.3 zeigt die Elementverteilungsbilder für Kupfer, Eisen und Sauerstoff, wobei helle Bereiche eine hohe Elementkonzentration bedeuten. Außerdem sind die Bereiche gekennzeichnet, an denen eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt wurde.

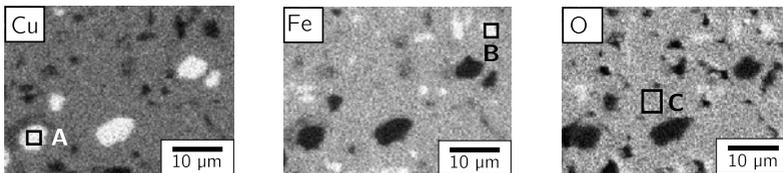


Abbildung 4.3: Elementverteilungsbilder der EDX-Analyse. Helle Bereiche kennzeichnen eine hohe Elementkonzentration.

Betrachtet man zunächst das Elementverteilungsbild für Kupfer, bestehen die Bereiche, die auch in Abbildung 4.2a hell erscheinen, nahezu ausschließlich aus elementarem Kupfer. In dem Verteilungsbild für Eisen sind weniger ausgeprägte Phasen mit hoher Eisenkonzentration erkennbar, wobei in diesen kein Kupfer, aber dafür Sauerstoff vorhanden ist. Anhand der Verteilung des Sauerstoffs wird deutlich, dass der Großteil der Probe aus

Tabelle 4.2: Phasenanalyse der markierten Bereiche der Elementverteilungsbilder aus Abbildung 4.3. Es ist jeweils der Stoffmengenanteil angegeben.

Element	Bereich A	Bereich B	Bereich C	z.Vgl.:	Cu	Fe ₂ O ₃	CuFeO ₂
Kupfer	94 %	2 %	25 %		100 %	0 %	25 %
Eisen	6 %	41 %	26 %		0 %	40 %	25 %
Sauerstoff	—	57 %	49 %		0 %	60 %	50 %

einer homogenen, sauerstoffreichen Phase besteht. Die quantitative Phasenanalyse der drei markierten Bereiche aus Abbildung 4.3 ist in Tabelle 4.2 aufgelistet. Damit untermauern die EDX-Untersuchungen die Befunde der Röntgendiffraktometrie und zeigen darüber hinaus noch eine weitere eisenreiche Phase (möglicherweise Fe₂O₃), die im Diffraktogramm von CuFeO₂ nicht identifizierbar oder von den anderen Phasen unterscheidbar ist.

Im folgenden sollen die Ergebnisse der materialwissenschaftlichen Charakterisierung der in 100 % Stickstoff hergestellten Proben diskutiert werden. Dabei zeigt sich, dass es zu keiner phasenfreien Ausbildung des Delafossiten kommt. Zum einen lässt die höhere Dichte auf nicht umgesetzte Edukte oder Zweitphasen schließen, und auch die Röntgendiffraktogramme zeigen Fremdphasen, auch wenn diese nicht sehr ausgeprägt sind. Die Rietveld-Analyse hat ergeben, dass sich die Probe größtenteils (Stoffmengenanteil 90 %) aus dem gewünschten CuFeO₂ und Kupfer (Stoffmengenanteil 4 %) und γ -Fe₂O₃ (Stoffmengenanteil 6 %) zusammensetzt. Letztgenanntes ist jedoch im Diffraktogramm nur sehr schwer von den anderen Phasen zu unterscheiden. Die EDX-Aufnahmen untermauern jedoch die Analysen der Röntgenuntersuchungen, da sich in den Elementverteilungsbildern sowohl elementares Kupfer (Bereich A in Bild 4.3), als auch γ -Fe₂O₃ (Bereich B) innerhalb der Hauptphase CuFeO₂ (Bereich C) nachweisen lässt. Die Stoffmengenanteile weichen geringfügig von den im Röntgendiffraktogramm ermittelten Fremdphasen ab, jedoch liegen diese Abweichungen innerhalb der Messungengenauigkeit des EDX-Detektors.

Die anhand der Rietveld-Analyse ermittelte Phasenzusammensetzung deckt sich auch mit den Ergebnissen der Dichtemessung. Die gemessene Pulverdichte der synthetisierten Probe liegt bei $(5,60 \pm 0,02) \text{ g cm}^{-3}$, während die theoretischen Dichten von CuFeO₂ $\rho_{\text{CuFeO}_2, \text{theo}} = 5,51 \text{ g cm}^{-3}$, von Kupfer $\rho_{\text{Cu}, \text{theo}} = 8,96 \text{ g cm}^{-3}$ und von Eisen(III)-oxid $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{theo}} = 4,90 \text{ g cm}^{-3}$ sind. Damit ergibt sich, gewichtet mit den Stoffmengenanteilen, eine theoretische Dichte von $\rho_{\text{CuFeO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cu}} = (5,58 \pm 0,02) \text{ g cm}^{-3}$, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden ist.

Das Auftreten der Fremdphasen kann mit Hilfe des in Abbildung 4.4 dargestellten Stabilitätsdiagrammes von Kupfer erklärt werden. Bei dieser Art der Darstellung handelt es

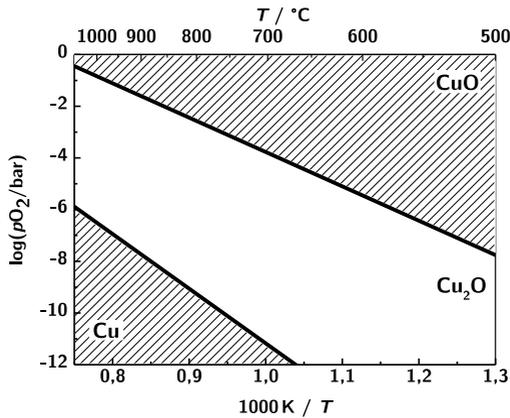


Abbildung 4.4: Stabilitätsdiagramm von Kupfer und seinen unterschiedlichen Oxidationsstufen. Dies ist eine spezielle Darstellungsform des Ellingham-Richardson-Diagrammes.

sich um eine spezielle Form des Ellingham-Richardson-Diagrammes, bei der nicht die Gibbs-Energie, sondern der Sauerstoffpartialdruck als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen wird. Die thermodynamische Berechnung und Konstruktion dieses Diagrammes ist in Anhang A.3 erläutert. Die untere Gerade gibt den Cu/Cu⁺-Gleichgewichtszustand an. Bei einer Kalzinationstemperatur von 1050 °C wird sich demnach Cu₂O unterhalb eines Sauerstoffpartialdruckes von 10⁻⁶ bar zu elementarem Kupfer und Sauerstoff zersetzen:



Der verwendete Stickstoff (Reinheit 5.0) erzeugt eine gegenüber Luft weniger stark oxidierende Atmosphäre, die bei der Kalzinationstemperatur ausreicht, damit ein Teil des Kupfer(I)-oxides zu Kupfer reduziert wird und somit für die Festkörperreaktion nicht mehr zu Verfügung steht. Da nun jedoch das Eisen(III)-oxid überstöchiometrisch vorhanden ist, bildet sich ein dreiphasiges Gefüge aus elementarem Kupfer, nicht reagiertem Fe₂O₃ und CuFeO₂ aus.

Aus diesem Grund wurde eine leicht oxidierende Gasatmosphäre von 1 % Sauerstoff in Stickstoff gewählt, um zu untersuchen, ob hiermit eine phasenreine Synthese von CuFeO₂ möglich ist.

Abbildung 4.5a zeigt das Röntgendiffraktogramm von CuFeO₂, das bei 1 % O₂ und 99 % N₂ 12 Stunden lang kalziniert wurde, im Vergleich mit der in 0 % O₂ hergestellten

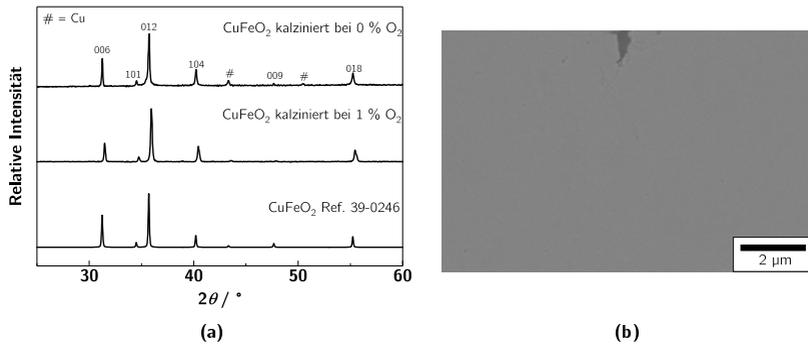


Abbildung 4.5: Pulverdiffraktogramm von CuFeO_2 , kalziniert und gesintert in 0 % und 1 % Sauerstoff 12 Stunden lang bei 1050 °C und REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von CuFeO_2 , kalziniert und gesintert in 1 % Sauerstoff und 99 % Stickstoff 12 Stunden lang bei 1050 °C. Bei dem in 1 % O_2 kalzinierten Delafossit sind weder bei der Röntgen-, noch bei der BSE-Aufnahme Fremdphasen zu erkennen.

Probe. Es ist deutlich zu erkennen, dass Reflexe, die der Kupfer-Fremdphase zugeordnet werden können, bei der in 1 % Sauerstoff kalzinierten Probe nicht auftreten und das Diffraktogramm mit der Referenz sehr gut übereinstimmt. Die Rietveld-Analyse dieser Messung zeigt, dass die für Delafossite charakteristische rhomboedrische Symmetrie der Raumgruppe $R\bar{3}m$ vorliegt mit den Gitterparametern $a = 3,0341 \text{ \AA}$ und $c = 17,1690 \text{ \AA}$. Diese Werte stimmen gut mit Angaben aus der Literatur (JCPDS 39-0246) überein, bei denen KLOCKOW *et al.* $a = 3,0347 \text{ \AA}$ und $c = 17,1620 \text{ \AA}$ bestimmt haben. Die XRD-Untersuchungen zeigen damit, dass die Synthese von CuFeO_2 bei einer Kalzinationsatmosphäre von 1 % O_2 und 99 % N_2 erfolgreich verläuft und sich keine Fremdphasen ausbilden. Auch die Dichtemessungen liefern den Beleg für die Phasenreinheit der Proben, da bei diesen eine Feststoffdichte von $\rho_{\text{CuFeO}_2, 1\% \text{ O}_2} = (5,47 \pm 0,02) \text{ g cm}^{-3}$ ermittelt wurde, was in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur ($\rho_{\text{exp}} = 5,41 \text{ g cm}^{-3}$) und der theoretischen Dichte ($\rho_{\text{theo}} = 5,51 \text{ g cm}^{-3}$) ist.

Neben den kristallographischen Analysen wurden von den in 1 % Sauerstoff kalzinierten Delafossiten auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Die Vorgehensweise war dabei identisch mit den bereits beschriebenen Untersuchungen an den in 100 % Stickstoff kalzinierten Proben. Abbildung 4.5b zeigt die Aufnahme mit dem BSE-Detektor des Rasterelektronenmikroskops. Am oberen Rand des Bildes ist ein Ausbruch zu erkennen, der auf die Probenpräparation zurückzuführen ist. Darüber hinaus sind keine Fremdphasen vorhanden und die Aufnahme zeigt eine homogene Elementverteilung. Die EDX-Analyse dieser Probe bestätigt diesen einphasigen Bereich mit einer Zusammensetzung aus Eisen, Kupfer und Sauerstoff. Die quantitative Analyse ergab Stoffmengenanteile von $x_{\text{Cu}} = 26 \%$,

$x_{\text{Fe}} = 27 \%$ und $x_{\text{O}} = 47 \%$, was innerhalb der Genauigkeit des EDX-Detektors die kristallographischen Befunde hinsichtlich der phasenreinen Synthese von CuFeO_2 bestätigt.

Neben den Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses der Gasatmosphäre auf die Synthese von CuFeO_2 wurde ebenfalls die Kalzinationstemperatur T_c variiert. Damit sollte einerseits überprüft werden, ob die Synthese des Delafossit auch bei kleineren Temperaturen als $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich ist und zum anderen der Mechanismus der Festkörperreaktion genauer untersucht werden. Hierfür wurde zunächst eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt, um den Reaktionsverlauf anhand der Massenänderung der Probe in Abhängigkeit der Temperatur zu untersuchen¹. Dabei wurde die relative Massenänderung der Edukte während der Synthese in 1% O_2 bis zu einer Temperatur von $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgezeichnet. Abbildung 4.6a zeigt das Messergebnis (schwarz) und im Vergleich dazu eine Messung aus der Literatur von AMRUTE *et al.* (grau), wobei hier die Synthese in Luft erfolgte [128]. Die Messung zeigt zunächst einen geringen Massenverlust bis zu einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$, was auf die Abgabe der Restfeuchte im Pulver zurückzuführen ist. Bis $665 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Masse an ($\Delta m/m_0 = 4,1 \%$), was mit der Aufnahme von Sauerstoff zu erklären ist. Bei einer Temperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es dann zu einem sprunghaften Massenverlust, der auf die Bildungsreaktion des Delafossiten hindeutet. Um dies besser aufklären zu können, wurden XRD-Aufnahmen von Pulvern erstellt, die in 1% Sauerstoff bei $665 \text{ }^\circ\text{C}$, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $950 \text{ }^\circ\text{C}$ jeweils 12 Stunden lang kalziniert wurden². Die Diffraktogramme dieser Messungen sind in Abbildung 4.6b dargestellt.

Das Röntgendiffraktogramm der bei $665 \text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierten Proben zeigt noch keine Reflexe, die dem Delafossit zugeordnet werden können, sondern eine Mischung der Edukte, wobei Cu_2O zu CuO oxidiert wurde. Bei einer Kalzinationstemperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sind bereits die charakteristischen Reflexe von CuFeO_2 erkennbar. Der Reflex bei $2\theta = 38,7^\circ$, der CuO zugeordnet werden kann, deutet jedoch darauf hin, dass die Festkörperreaktion noch nicht vollständig abgelaufen ist. Die bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierten Proben zeigen keine Fremdphasen mehr, und das Diffraktogramm stimmt sehr gut mit der Referenzkarte überein.

Um die thermoelektrischen Eigenschaften des Delafossits zu verbessern, sollte dieser mit Nickel und Zinn dotiert werden. Nach Literaturangaben ist es möglich, diese beiden Dopanden jeweils bis zu einem Stoffmengenanteil von 2% in CuFeO_2 ohne Ausbildung von Fremdphasen zu lösen [117, 123]. Bei höheren Dotierungen treten vor allem CuO -

¹Mit freundlicher Unterstützung des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth, Prof. Jess.

²Ein Großteil der XRD-Untersuchungen von Delafossiten, die bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden, erfolgten von Laura Seidl, Clara Zängle und Markus Hofer im Rahmen ihrer Projektarbeit unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth. Vielen Dank!

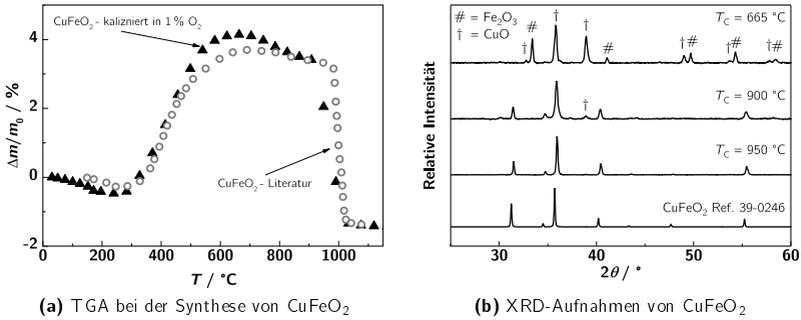


Abbildung 4.6: Thermogravimetrische Analyse von CuFeO_2 während der Synthese in 1 % O_2 (links) und Pulverdiffraktogramm von Delafossiten die bei unterschiedlichen Temperaturen in 1 % O_2 kalziniert wurden. Literaturquelle: [128]

NiFe_2O_4 - und SnO_2 -Ausscheidungen auf. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Delafossite mit einem maximalen Stoffmengenanteil von 2 % Nickel und Zinn dotiert.

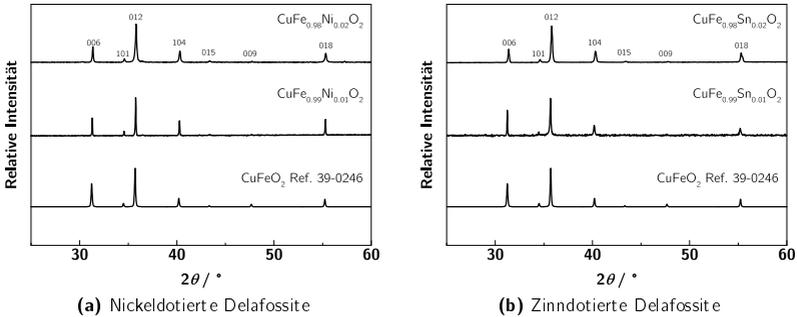


Abbildung 4.7: Röntgendiffraktogramme dotierter Delafossite und das simulierte Diffraktogramm der Referenzkarte von CuFeO_2

In Abbildung 4.7a sind die Diffraktogramme von $\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$ sowie $\text{CuFe}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ und in 4.7b die XRD-Aufnahmen von $\text{CuFe}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_2$ und $\text{CuFe}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_2$ dargestellt. Die Kalzination dieser Proben erfolgte bei 1050 °C 12 Stunden lang unter 1 % Sauerstoff in Stickstoff. Die Messungen stimmen sehr gut mit der Referenzkarte überein und belegen damit die erfolgreiche Synthese des dotierten Delafossits, ohne der Ausbildung von Fremdphasen oder Ausscheidungen der eingesetzten Dopanden.

In Folgenden sollen die Ergebnisse der erfolgreichen, phasenreinen Synthese von CuFeO_2 zusammengefasst und diskutiert werden. Es hat sich gezeigt, dass die Festkörperreaktion in einer leicht oxidierenden Ofenatmosphäre, bestehend aus einer Mischung von 1 % Sauerstoff und 99 % Stickstoff, die Ausbildung des Delafossit ohne Fremdphasen zur Folge hat. Dies wird sowohl durch die Dichtemessung als auch durch die Röntgendiffraktometrie belegt. Die Synthese von CuFeO_2 aus den Ausgangsoxidien verläuft vollständig ab und der Umsatz beträgt 100 %, innerhalb der Messungenauigkeit der Rietveldanalyse und der Dichtemessung. Die gemessene Rohdichte stimmt mit experimentellen Angaben aus der Literatur sehr gut überein. Die Röntgendiffraktogramme stimmen ebenfalls sehr gut mit der Referenzkarte von CuFeO_2 überein und es sind keine Zweitphasen erkennbar. Einen dritten Beleg für die phasenkorrekte Synthese des Delafossits liefern die raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Während die Aufnahmen des Rückstreuielektronendetektors ein homogenes, dichtes und einphasiges Gefüge zeigen, untermauert die EDX-Elementverteilungsanalyse die Ausbildung von stöchiometrisch korrektem CuFeO_2 ohne Fremdphasen.

Dass die Synthese in einer leicht oxidierenden Atmosphäre erfolgreich und phasenrein verläuft, kann wiederum mit Hilfe des in Abbildung 4.4 dargestellten Ellingham-Diagramms für Kupfer und seinen korrespondierenden Kupferoxiden erklärt werden. Während, wie eingehend beschrieben, bei der Kalzination in Stickstoff das verwendete Kupfer(I)-oxid aufgrund der sauerstoffarmen Atmosphäre zu elementarem Kupfer reduziert wird, bleibt bei der Synthese in 1 % O_2 (dies entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-2} bar) bei einer Kalzinationstemperatur von 1050 °C das Cu_2O stabil und steht damit komplett für die stöchiometrisch korrekte Festkörperreaktion zur Verfügung.

Der dabei ablaufende Reaktionsmechanismus kann ebenfalls wie zuvor mit dem Ellingham-Diagramm und der thermogravimetrischen Analyse qualitativ erschlossen werden. Der Prozess findet in zwei Stufen statt. Anhand der TGA ist zu erkennen, dass es ab einer Temperatur von 300 °C zu einer Massenzunahme kommt, die mit der Aufnahme von Sauerstoff nach Gleichung 4.5 zu erklären ist. Dabei kommt es zu einer Oxidation des eingesetzten Cu_2O zu CuO und deckt sich auch mit dem Ellingham-Diagramm, wonach bis zu einer Temperatur von 850 °C bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-2} bar Kupfer(II)-oxid die vorherrschende Produktspezies bei dieser Reaktion ist.



Aus diesem Grund zeigt das Diffraktogramm in Abbildung 4.6b für Proben, die bei 665 °C kalziniert worden sind, die beiden Phasen Fe_2O_3 und CuO . Mit steigender Temperatur wird die Bildung von Cu_2O wieder bevorzugt, so dass das gebildete CuO ab 850 °C

wieder zu Cu_2O reduziert wird. Dabei wird kontinuierlich Sauerstoff abgegeben, was in der TGA den Massenverlust ab $850\text{ }^\circ\text{C}$ erklärt. Die beiden in den Gleichungen 4.6 und 4.7 beschriebenen Reaktionen laufen dabei in einem ähnlichen Temperaturbereich ab, so dass sich ab $900\text{ }^\circ\text{C}$ zwar bereits der Delafossit ausbildet, aber noch nicht das gesamte CuO reduziert ist. Deshalb ist bei der Kalzinationstemperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ im Röntgendiffraktogramm neben ausgeprägten Delafossit-Reflexen auch noch die CuO -Fremdphase zu erkennen. Erst ab einer Temperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ verläuft die Reaktion vollständig und es bildet sich phasenreines CuFeO_2 .



Es ist also festzuhalten, dass für die Festkörper-Synthese des Delafossit aus den Edukten Cu_2O und Fe_2O_3 ein enges Prozessfenster eingehalten werden muss. Dabei ist der Sauerstoffpartialdruck während der Kalzination der größte Einflussparameter. Wie bereits beschrieben, muss eine leicht oxidierende Ofenatmosphäre vorherrschen, damit das Kupfer(I)-oxid nicht zu elementarem Kupfer oxidiert wird. Gleichzeitig bewirkt diese Gasatmosphäre aber auch, dass sich im mittleren Temperaturbereich der Synthese Kupfer(II)-oxid bildet, was erst bei höheren Temperaturen wieder zu Cu_2O reduziert wird. Aus diesem Grund kann die Kalzinationstemperatur nicht merklich unter die bereits in der Literatur bekannten $1050\text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt werden. Bei einer Ofenatmosphäre mit kleinerem Sauerstoffpartialdruck als den hier verwendeten $p\text{O}_2 = 10^{-2}$ bar würde das Cu_2O zwar auch bei geringeren Temperaturen stabil bleiben, jedoch bestünde dann wieder die Gefahr, dass sich elementares Kupfer bildet. Auf der anderen Seite darf der Sauerstoffpartialdruck auch nicht zu hoch gewählt werden, da der Delafossit bei Temperaturen, die größer als $700\text{ }^\circ\text{C}$ sind, in oxidierenden Atmosphären nicht stabil ist und sich zum Cuprospinell CuFe_2O_4 umwandelt. Dies ist in Abbildung 4.8 zu sehen, bei der Röntgendiffraktogramme von Proben dargestellt sind, die in Stickstoff, 1 % Sauerstoff und in 10 % Sauerstoff kalziniert wurden.

Während sich bei den in 1 % Sauerstoff kalzinierten Proben der phasenreine Delafossit bildet, sind bei der in 10 % Sauerstoff hergestellten Probe Reflexe von CuFe_2O_4 und CuO erkennbar. Auf die Stabilität von CuFeO_2 wird im nachfolgenden Kapitel detailliert eingegangen, denn diese spielt nicht nur bei der Synthese eine wichtige Rolle, sondern auch bei der möglichen Verwendung in thermoelektrischen Generatoren.

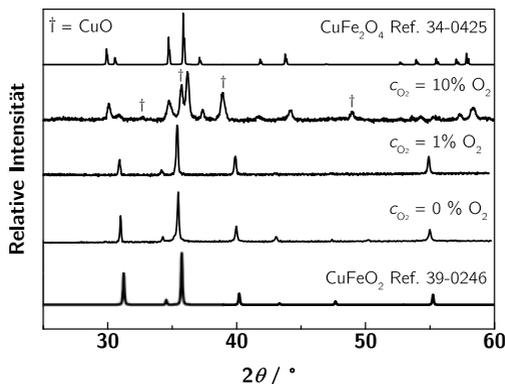


Abbildung 4.8: Die Abbildung zeigt die Röntgendiffraktogramme von Proben die in 0 %, 1 % und 10 % Sauerstoff kalziniert wurden. Es sind außerdem die simulierten Diffraktogramme der Referenzkarten von CuFeO_2 und CuFe_2O_4 dargestellt.

4.3 Stabilität von Delafossiten

Im vorherigen Kapitel wurde die phasenreine Synthese von Delafossiten beschrieben, wobei der Sauerstoffpartialdruck als großer Einflussparameter ermittelt werden konnte. Die Herstellungsrouten für einphasiges CuFeO_2 konnte erfolgreich bestimmt werden, es hat sich jedoch gezeigt, dass bereits eine geringe Variation der Sauerstoffatmosphäre bei der Synthese ausreicht, um einen ungewollten Phasenwechsel des Delafossit herbeizuführen. Folglich stellt sich die Frage hinsichtlich der Stabilität von CuFeO_2 , die in diesem Kapitel ausführlich dargestellt werden soll.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden zunächst phasenreine Delafossite nach der in Kapitel 4.1 beschriebenen Herstellungsrouten synthetisiert. Die Kalzinationstemperatur betrug 1050°C bei einer Kalzinationsdauer von 12 Stunden in einer Gasatmosphäre von 1 % Sauerstoff und 99 % Stickstoff. Die phasenkorrekte Synthese der so hergestellten Delafossite wurde bei allen Proben mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestätigt. Ausgehend von den nachweislich einphasigen Delafossiten wurden nun verschiedene Untersuchungen hinsichtlich der Phasenstabilität durchgeführt.

Nachdem bereits gezeigt wurde, dass es zur Ausbildung des Cuprospinnells CuFe_2O_4 bei einer Kalzination in 10 % Sauerstoff kommt, wurde zunächst die Phasenstabilität von CuFeO_2 bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen untersucht. Die Delafossite wurden dafür in kleinen Quarzglasschiffchen in den gasspülbaren Hochtemperaturofen eingeführt und bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-2} bar bis 1 bar (dies entspricht einer Sauerstoffkonzentration zwischen 1 % und 100 %), sowie in Stickstoff

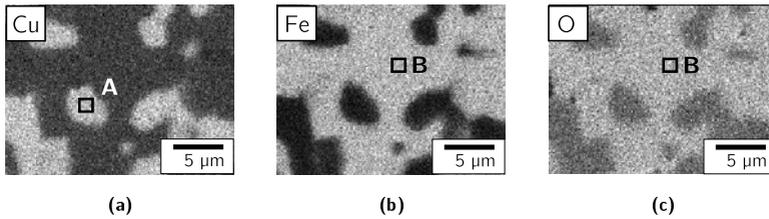


Abbildung 4.9: Elementverteilungsbilder der EDX-Analyse von Delafossiten die unter 10 % Sauerstoff ausgelagert wurden. Helle Bereiche kennzeichnen eine hohe Elementkonzentration. Die Phasenanalyse der Bereiche A und B ist in Tabelle 4.3 (Seite 46) aufgeführt.

getempert. Als Auslagerungstemperatur wurde 900 °C gewählt, da dies eine realistische Einsatztemperatur in thermoelektrischen Generatoren darstellt. Die Proben wurden jeweils 12 Stunden lang ausgelagert und anschließend einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

Abbildung 4.10, dargestellt auf der nächsten Seite, zeigt die Röntgendiffraktogramme der getemperten Pulver, sowie die Referenzkarten für den Delafossit und den Cuprospinnell. Proben, die in Stickstoff und in 1 % Sauerstoff getempert wurden, weisen keine Fremdphasen auf, und das charakteristische Beugungsmuster von CuFeO_2 ist zu erkennen. Während sich bei der Festkörperreaktion in reinem Stickstoff noch elementares Kupfer durch die Reduktion von Cu_2O ausscheidet, ist der Delafossit auch bei dieser eher reduzierend wirkenden Atmosphäre bis 900 °C stabil. Mit steigendem Sauerstoffgehalt, insbesondere zwischen 1 % und 5 %, kommt es dann zu einer Phasenumwandlung von CuFeO_2 zu CuFe_2O_4 und CuO . Die Röntgendiffraktogramme zeigen, dass dieser Phasenwechsel bei einer Sauerstoffkonzentration liegen muss, die größer als $c_{\text{O}_2} = 1 \%$ ist und dass die Umwandlung bei $c_{\text{O}_2} = 5 \%$ bereits vollständig abgeschlossen ist. Das Diffraktogramm dieser Probe zeigt lediglich Reflexe von CuFe_2O_4 und CuO , die sich bei steigendem Sauerstoffgehalt nicht mehr verändern.

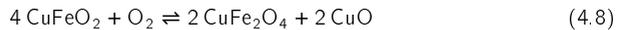
Die vollständige Umwandlung des Delafossiten bei $c_{\text{O}_2} = 10 \%$ ist auch in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.9 zu erkennen. In der dargestellten EDX-Aufnahme sind zwei Phasen zu sehen, die homogen und gleichmäßig verteilt sind. Die in Tabelle 4.3 aufgeführte quantitative EDX-Analyse zeigt, dass die hellen Bereiche in Abbildung 4.9a eine Phase mit den Stoffmengenanteilen $x_{\text{Cu}} = 49 \%$ und $x_{\text{O}} = 51 \%$ darstellen und somit CuO zugeordnet werden können. Die hellen Bereiche in 4.9b und 4.9c sind eisenhaltig und haben die stoffliche Zusammensetzung $x_{\text{Cu}} = 15 \%$, $x_{\text{Fe}} = 24 \%$ und $x_{\text{O}} = 61 \%$. Innerhalb der Messgenauigkeit der EDX-Analyse und mit den Erkenntnissen aus der Röntgenstrukturanalyse entspricht diese Phase dem Cuprospinnell CuFe_2O_4 .

Die beiden Phasenanteile der in Abbildung 4.9 dargestellten Bereiche wurden ebenfalls ermittelt, und die Analyse ergab einen Stoffmengenanteil von 43 % CuFe_2O_4 und 57 % CuO .

Tabelle 4.3: Phasenanalyse der markierten Bereiche der Elementverteilungsbilder aus Abbildung 4.9. Es ist jeweils der Stoffmengenanteil angegeben.

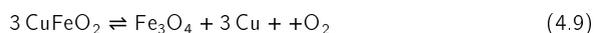
Element	Bereich A	Bereich B	z.Vgl.:	CuO	CuFe_2O_4
Kupfer	49 %	15 %		50 %	14 %
Eisen	—	24 %		—	29 %
Sauerstoff	51 %	61 %		50 %	57 %

Diese Erkenntnisse belegen, dass sich CuFeO_2 ab einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck stöchiometrisch nach Gleichung 4.8 umwandelt:



Um diese Phasenumwandlung genauer analysieren zu können, wurde auch für diese Reaktion mit Hilfe der Gibbs-Energie ein Ellingham-Diagramm konstruiert. Die Berechnung findet sich in Anhang A.3. Abbildung 4.11 zeigt dieses Diagramm und die Bereiche in denen jeweils CuFe_2O_4 , CuO , CuFeO_2 , Fe_2O_3 und Cu vorherrschend sind. Dargestellt sind auch die Gleichgewichtskurven für die Umwandlungsreaktion 4.8 und die Zersetzungsreaktion von CuFeO_2 zu elementarem Kupfer und Fe_2O_3 . Diese beiden Reaktionen stellen die obere und untere Grenze für die Phasenstabilität von CuFeO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur dar.

Bei einer Temperatur von 900 °C ist anhand des Ellingham-Diagrammes erkennbar, dass die Phasenumwandlung des Delafossiten in den Cuprospinel und Kupfer(I)-oxid bei einem Sauerstoffpartialdruck von $3,3 \times 10^{-2}$ bar, dies entspricht einer $c_{\text{O}_2} = 3,3$ %, stattfindet. Bei einer höheren Sauerstoffkonzentration ist der Delafossit nicht mehr stabil, und es erfolgt eine komplette Phasenumwandlung. Diese theoretische Berechnung der Phasenstabilität von CuFeO_2 bzw. die Phasenumwandlung steht dabei im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse und den EDX-Aufnahmen, wonach in den Proben, die bei einer Sauerstoffkonzentration von über 5 % ausgelagert wurden, nur CuFe_2O_4 und CuO nachgewiesen werden konnte. Bei niedrigeren Temperaturen findet diese Umwandlung bereits bei deutlich geringeren Sauerstoffpartialdrücken statt. So ist zum Beispiel bei 700 °C der Delafossit bereits bei einem $p_{\text{O}_2} = 3,1 \times 10^{-4}$ bar nicht mehr stabil und wird oxidiert. Die untere Stabilitätsgrenze wird durch die Reduktion des Delafossiten nach Gleichung 4.9 beschränkt:



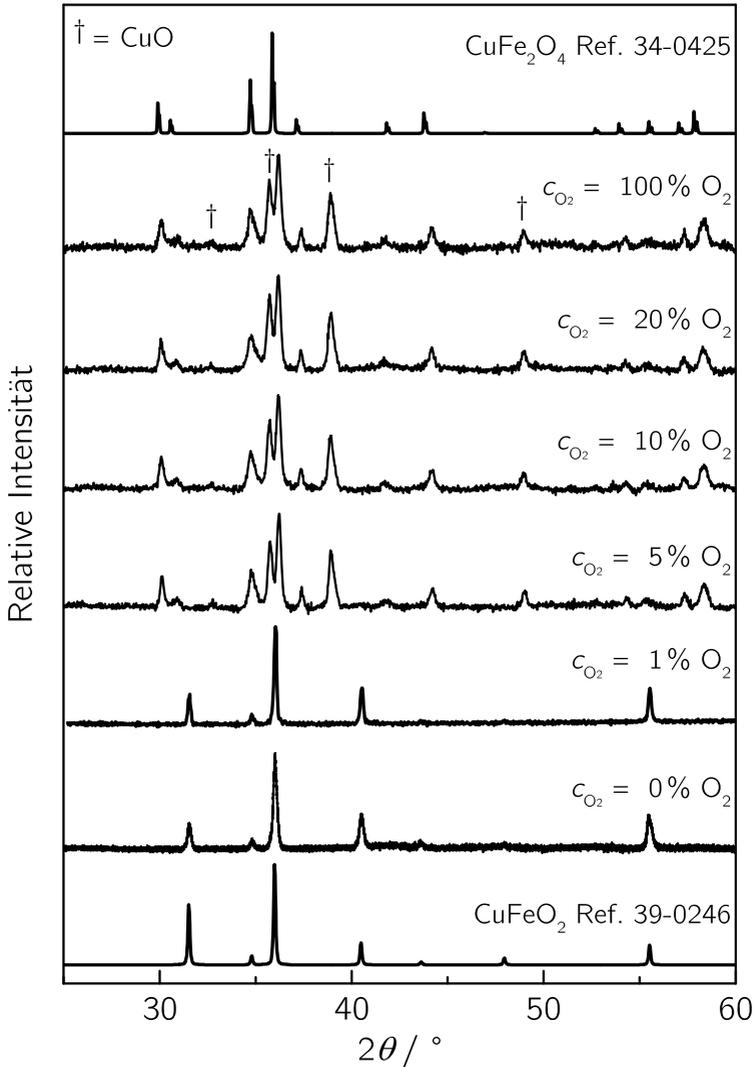


Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramme von Delafossiten die in 1 % Sauerstoff synthetisiert und im Anschluss daran jeweils 12 Stunden lang bei 900 °C unter den angegebenen Sauerstoffatmosphären ausgelagert wurden. Die Diffraktogramme zeigen mit steigendem p_{O_2} eine Umwandlung von phasenreinen $CuFeO_2$ in den Cuprospinel $CuFe_2O_4$ und CuO .

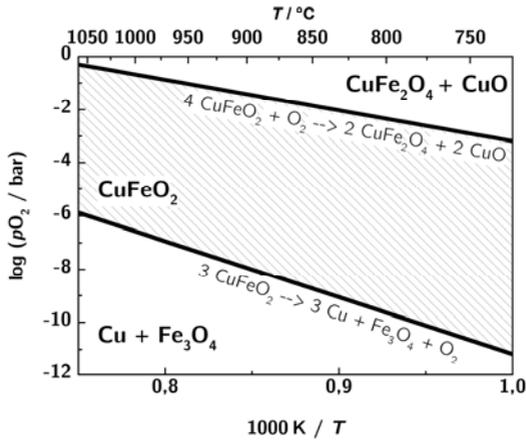


Abbildung 4.11: Ellingham-Diagramm zur Bestimmung der Stabilitätsgrenzen von CuFe_2O_2 .

Während bei der Synthese des Delafossiten in Stickstoff nachgewiesen werden konnte, dass Cu_2O zu Cu reduziert wird und es zur Ausbildung von Fremdphasen kommt, haben die kristallographischen Untersuchungen an Proben, die aus phasenreinem CuFeO_2 hergestellt und dann bei 900°C in Stickstoff ausgelagert wurden, keine Zweitphasen aufgezeigt. Anhand von Abbildung 4.11 ist ersichtlich, dass es bei 900°C erst unterhalb eines $p\text{O}_2 = 10^{-8}$ bar zur Reduktion kommt und damit davon auszugehen ist, dass die Ofenatmosphäre diesen kritischen Sauerstoffpartialdruck nicht erreicht, da der verwendete Stickstoff noch bis zu 3 ppm Sauerstoff, was einem Sauerstoffpartialdruck von $p\text{O}_2 = 3 \times 10^{-6}$ bar entspricht, beinhaltet. Während dieser Restsauerstoffgehalt bei 900°C also die Ausbildung von CuFeO_2 begünstigt, reicht er bei der Synthese des Delafossiten nicht aus, um bei der Kalzinationstemperatur von 1050°C die Reduktion von Cu_2O und CuFeO_2 zu unterbinden. Dies ist auch im Ellingham-Diagramm ersichtlich, wonach sich hier die Stabilitätsgrenze bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-6} bar befindet.

Damit ergeben die experimentellen Befunde zusammen mit dem theoretisch berechneten Ellingham-Diagramm ein schlüssiges Bild, wonach Delafossite nur in dem in Abbildung 4.11 schraffiert dargestellten Sauerstoffpartialdruckbereich stabil sind. Für die Anwendung ist dabei vor allem der Phasenwechsel bei hohem Sauerstoffpartialdruck im Fokus, da hier die Stabilitätsgrenze deutlich einfacher erreicht wird, als dies im reduzierenden Bereich der Fall ist. So sind zum Beispiel beim Einsatz an Luft stets das Cuprospinel und Kupfer(II)-oxid die vorherrschenden Phasen und es ist kein Delafossit mehr vorhanden. Somit kommt es vor allem bei defektchemischen Untersuchungen, die bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken stattfinden, zu einem Wechselspiel von CuFeO_2 , CuFe_2O_4 und

CuO. Aus diesem Grund sollen im Folgenden kurz die thermoelektrischen Eigenschaften von CuFe_2O_4 und CuO dargestellt werden, wobei dies vor allem eine Grundlage für die in Kapitel 6 beschriebenen thermoelektrischen und defektchemischen Untersuchungen bildet, da der beschriebene Phasenwechsel des Delafossit auch dort näher betrachtet wird.

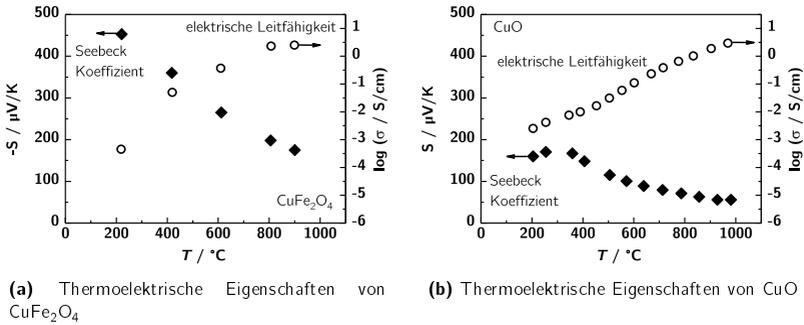
Der Cuprospinell CuFe_2O_4 ist ein inverser Spinell, der bei Temperaturen unter 400 °C die tetragonale und über 400 °C die kubische Kristallstruktur aufweist [151, 152]. Der größte Unterschied zum Delafossit besteht im Leitfähigkeitsmechanismus, denn CuFe_2O_4 ist sowohl in der tetragonalen als auch in der kubischen Phase elektronenleitend (n-Leiter), während CuFeO_2 ein Lochleiter (p-Leiter) ist. So beträgt bei 900 °C der Seebeck-Koeffizient von CuFe_2O_4 zum Beispiel $S = -198\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ und die elektrische Leitfähigkeit liegt bei $2,5\text{ S cm}^{-1}$ [153]. Während die Thermokraft damit betragsmäßig etwas geringer ausfällt als im Vergleich zu Delafossit, befindet sich die elektrische Leitfähigkeit in der gleichen Größenordnung. Abbildung 4.12a zeigt die thermoelektrischen Eigenschaften von CuFe_2O_4 bei unterschiedlichen Temperaturen¹.

Kupfer(II)-oxid ist wie CuFeO_2 ein p-Halbleiter [155, 156] und weist demnach einen positiven Seebeck-Koeffizienten auf. Dieser ist jedoch im Vergleich zu CuFeO_2 vor allem bei hohen Temperaturen geringer, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit ähnlich wie bei CuFe_2O_4 im Bereich des Delafossit liegt. Als Beispiel seien hier wieder die thermoelektrischen Kennwerte bei 900 °C aufgeführt, wo CuO einen Seebeck-Koeffizienten $S = +55\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ und eine elektrische Leitfähigkeit von $\sigma = 1,90\text{ S cm}^{-1}$ aufweist [155]. In Abbildung 4.12b sind die temperaturabhängigen thermoelektrischen Kennwerte von CuO von Raumtemperatur bis 900 °C dargestellt.

Aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeitsmechanismen und den damit verbundenen gegensätzlichen Seebeck-Koeffizienten bildet sich durch den Phasenwechsel ein thermoelektrisch bipolares Material aus. Welchen Einfluss diese Phasenumwandlung auf die thermoelektrischen Eigenschaften des Delafossiten hat, wird in Kapitel 6 ausführlich beschrieben und diskutiert.

Bipolare Effekte vermindern im Allgemeinen die thermoelektrische Effizienz eines Materials, da der gewichtete, mittlere Seebeck-Koeffizient, der den unterschiedlichen Ladungsträgern zugeschrieben werden kann, aufgrund der verschiedenen Vorzeichen betragsmäßig kleiner wird [13]. Deshalb ist bei der Verwendung von Delafossiten als thermoelektrisches Material der Bereich von Interesse, in dem CuFeO_2 einphasig vorliegt. Dieser kann, wie

¹Die thermoelektrische Charakterisierung von CuFe_2O_4 wurde von Peter Dauner im Rahmen seiner Masterarbeit unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt. Details sind in [154] zu finden. Vielen Dank für diese Arbeit!



(a) Thermoelektrische Eigenschaften von CuFe₂O₄ (b) Thermoelektrische Eigenschaften von CuO

Abbildung 4.12: Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit von CuFe₂O₄ (nach [154]) und CuO [155]. Die Thermokraft von CuFe₂O₄ wurde zur besseren Vergleichbarkeit negativ aufgetragen.

bereits beschrieben, anhand des Ellingham-Diagrammes abgelesen werden und ist in Abbildung 4.11 schraffiert gekennzeichnet. Da die thermoelektrischen Untersuchungen in Kapitel 6 bei den realistischen Einsatztemperaturen 700 °C, 800 °C und 900 °C stattfanden, sind in Tabelle 4.4 die theoretischen, mit Hilfe des Ellingham-Diagramms bestimmten Stabilitätsgrenzen des Delafossit für diese drei Temperaturen aufgelistet.

Tabelle 4.4: Stabilitätsgrenzen von CuFeO₂, die anhand der thermodynamischen Daten des Ellingham-Diagrammes berechnet wurden. Angegeben ist jeweils der Sauerstoffpartialdruck, bei dem die Oxidation bzw. Reduktion gemäß 4.11 stattfindet.

Temperatur	700 °C	800 °C	900 °C
Oxidation / $\log(p_{\text{O}_2}/\text{bar})$	-3,50	-2,40	-1,48
Reduktion / $\log(p_{\text{O}_2}/\text{bar})$	-11,76	-9,74	-6,00

Die thermoelektrischen Untersuchungen wurden bei variierenden Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt, so dass die Oxidationsstabilität und der Phasenwechsel auch hier gemessen werden konnten. Details dazu finden sich in Kapitel 6.2.2.

Die bisherigen Erkenntnisse zur Stabilität von Delafossiten beruhen auf Messungen an Proben, die 12 Stunden bei unterschiedlichen Gasatmosphären kalziniert und dann bei Raumtemperatur vermessen wurden. Im Folgenden soll darüber hinaus noch auf die Langzeitstabilität von CuFeO₂ eingegangen werden. Gerade unter oxidierenden Atmosphären und bei hohen Temperaturen kann es durch Abdampfen oder Diffusion zu Alterungseffekten bei thermoelektrischen Materialien kommen [157]. Besonders bei Delafossiten ist ein Kationenaustausch des Kupfers mit dem Substrat oder Brennhilfsmittel möglich, was die Bildung von Spinellen zur Folge hat [147, 148, 158]. Da das am häufigsten verwendete

Substratmaterial bei thermoelektrischen Generatoren Aluminiumoxid ist, wurden sowohl die thermoelektrischen Untersuchungen in Kapitel 6, als auch die folgenden Stabilitätsuntersuchungen auf Al_2O_3 -Substraten durchgeführt. Dazu wurden Sinterkörper aus phasenreinem Delafossit hergestellt (die Prozessierung ist in Kapitel 5.1.1 erläutert), in 500 μm dünne Scheiben gesägt und bei 900 °C 12 und 96 Stunden lang auf einem Aluminiumoxid-Substrat im Rohröfen getempert. Als Ofenatmosphäre wurde zum einen Stickstoff und zum anderen eine Mischung aus 10 % Sauerstoff in Stickstoff gewählt, um sowohl die Stabilität des Delafossits, als auch den Einfluss der Alterung auf die bipolare Cuprospinnell/Kupfer(I)-oxid-Mischphase zu untersuchen.

Für die röntgenspektroskopische Untersuchung wurden die getemperten Scheiben in einem Achatmörser per Hand aufgemahlen und dem Pulverdiffraktometer zugeführt. Zusätzlich wurden auch EDX- und BSE-Aufnahmen an Schlibfbildern der Scheiben erstellt, um die Phasen- und Elementverteilung der Proben zu ermitteln. Zunächst sollen die Ergebnisse der Proben erläutert werden, die in Stickstoff ausgelagert wurden. Abbildung 4.13a zeigt dabei die BSE-Aufnahme der Probe, die 12 Stunden lang getempert wurde, 4.13b die korrespondierende Aufnahme der 96 Stunden lang behandelten Probe.

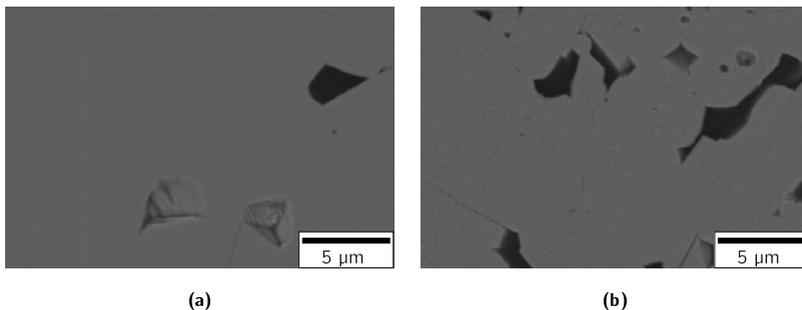


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen mit dem Rückstrahlelektronendetektor (BSE) von Delafossiten, die 12 Stunden (a) und 96 Stunden (b) in Stickstoff bei 900 °C ausgelagert wurden. Die Elementkontrastaufnahmen zeigen bei beiden Bildern ein einphasiges Gefüge. Die dunklen Bereiche sind präparativ entstandene Ausbrüche.

Anhand beider Aufnahmen ist zu erkennen, dass sich ein homogenes Gefüge ausgebildet hat, das keine Fremdphasen aufweist. Die Elementverteilungsanalyse hat dabei bestätigt, dass es sich um CuFeO_2 handelt. Es konnten ebenfalls keine Spuren von Aluminiumverbindungen oder elementarem Kupfer nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind damit identisch mit den Untersuchungen an Proben, die direkt nach der Synthese durchführt

wurden. Es kommt auch nach 96stündiger Alterung bei 900 °C in Stickstoff weder zu einer Reduktion des Delafossits, noch findet ein nachweisbarer Kationenaustausch mit dem Aluminiumsubstrat statt. Dies belegt auch die korrespondierende XRD-Aufnahme, die in Abbildung 4.14a dargestellt ist. Auch hier sind bei beiden getemperten Proben nur die Reflexe von CuFeO_2 und keine Fremdphasen erkennbar.

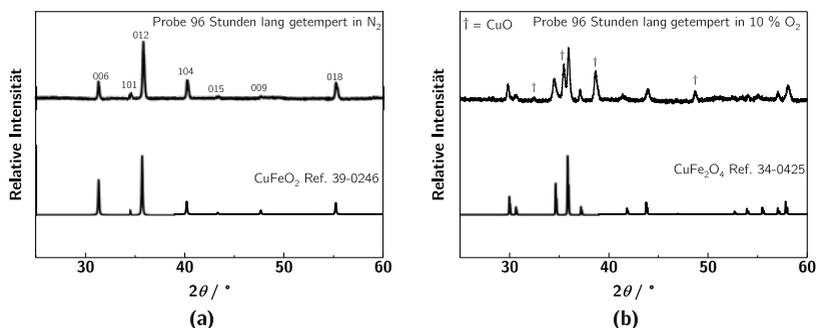


Abbildung 4.14: Röntgendiffraktogramme von Delafossiten, die 96 Stunden lang in Stickstoff (links) und 10 % Sauerstoff bei 900 °C getempert wurden.

Im Vergleich dazu sind in Abbildung 4.15 BSE-Bilder der Proben zu sehen, die 12 bzw. 96 Stunden in 10 % Sauerstoff bei 900 °C getempert wurden. Es sind deutlich zwei Phasen erkennbar, die homogen im Gefüge verteilt sind. Die EDX-Analyse hat dabei ergeben, dass die hellen Bereiche CuFe_2O_4 zuzuordnen sind, während die dunklen Flächen CuO entsprechen. Weitere Elemente oder Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden, so dass davon auszugehen ist, dass es auch bei der bipolaren Mischphase zu keiner Wechselwirkung mit dem Substrat kommt. Dies bestätigt auch die in Abbildung 4.14b dargestellte XRD-Aufnahme, bei der keine Fremdphasen identifiziert werden können.

Die bisherigen Untersuchungen fanden an Proben statt, die bei 900 °C ausgelagert und im Anschluss daran bei Raumtemperatur vermessen wurden. Mit diesem Verfahren ist es nicht möglich, Änderungen des Kristallsystems und Phasenwechsel zu beobachten, die unter Umständen nur bei hohen Temperaturen auftreten, wie dies zum Beispiel beim Cuprospinnell der Fall ist. Um auch diese Frage für Delafossite zu beantworten, wurden Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen (HT-XRD) an CuFeO_2 durchgeführt¹. Dazu wurden pulverförmige, phasenreine Delafossite dem Röntgendiffraktometer (D8 ADVANCE, Fa. Bruker und Hochtemperaturkammer HTK 1200-N, Fa. Anton Paar, $\text{CuK}\alpha$) zugeführt und in Stickstoff bis 900 °C vermessen. Die Aufnahmen erfolgten

¹Mit freundlicher Unterstützung des Lehrstuhls Metallische Werkstoffe, Prof. Glatzel

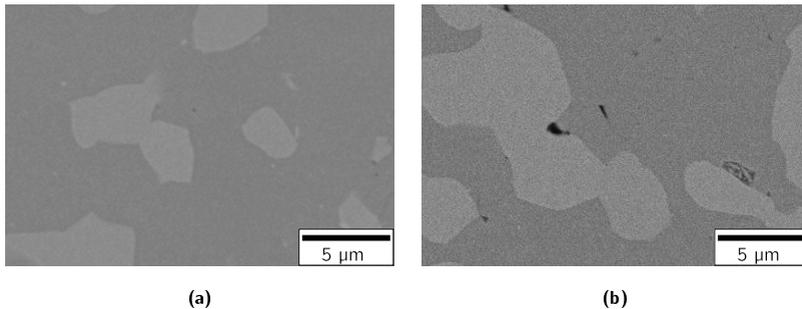


Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen mit dem Rückstrahlelektronendetektor (BSE) von Delafossiten, die 12 Stunden (a) und 96 Stunden (b) in 10 % Sauerstoff bei 900 °C ausgelagert wurden. Die Elementkontrastaufnahmen zeigen bei beiden Bildern ein mehrphasiges Gefüge.

bei diskreten Temperaturniveaus mit einer Haltezeit von 30 Minuten vor dem jeweiligen Messbeginn, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu gewährleisten und einer möglichen Phasenumwandlung genügend Zeit einzuräumen. Die in Abbildung 4.16 dargestellten Diffraktogramme zeigen zunächst mit steigender Temperatur eine abnehmende mittlere Halbwertsbreite der Reflexe, was auf Kornwachstum zurückzuführen ist [159]. Darüber hinaus stimmen bei allen Temperaturschritten die XRD-Aufnahmen mit der Referenzkarte von CuFeO_2 (JCPDS 39-246) im untersuchten 2θ -Bereich überein, und es sind keine Fremdphasen identifizierbar. Somit kommt es beim Delafossit auch bei hohen Temperaturen zu keinen Änderungen des Kristallsystems.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass vor allem der Sauerstoffpartialdruck der entscheidende Parameter hinsichtlich der Stabilität von CuFeO_2 ist. Dieser kritische $p\text{O}_2$ stellt dabei den Übergang des Delafossits in eine bipolare Mischphase dar. Diese Phase ist eine Mischung aus einem n- und einem p-Halbleiter und bei hohem Sauerstoffpartialdruck vorherrschend. Unterhalb dieser kritischen Grenze ist der Delafossit stabil und bildet keine Fremdphasen aus. Es kommt ebenfalls auch nach mehrtägiger Alterung bei 900 °C zu keiner Wechselwirkung, zum Beispiel durch Diffusion, mit dem hier verwendeten Substratmaterial Aluminiumoxid. Für den Einsatz von CuFeO_2 in thermoelektrischen Generatoren ist es deshalb wichtig, die Stabilitätsgrenzen der Phasenumwandlung (siehe Tabelle 4.4) zu kennen, die bei der Verwendung nicht über- bzw. unterschritten werden dürfen. Werden diese Einsatzparameter eingehalten, haben die Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme belegt, dass CuFeO_2 bis mindestens 900 °C ohne Ausbildung von Fremdphasen stabil bleibt.

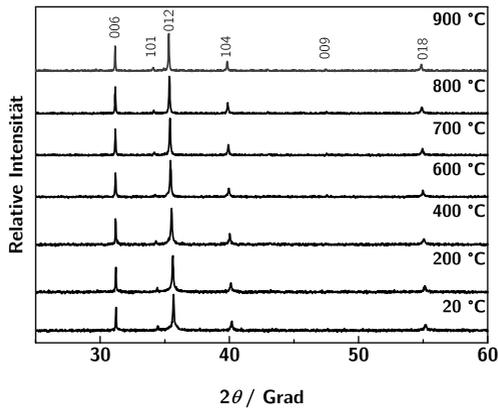


Abbildung 4.16: Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme von CuFeO₂.

4.4 Zusammenfassung der Materialsynthese

In den letzten zwei Kapiteln wurden detailliert die Synthese und die Stabilität von Delafossiten beschrieben. Eine Zusammenfassung, die beschreibt wie CuFeO₂ phasenfrei und mit hoher Ausbeute hergestellt werden kann, ist in Anhang A.4 zu finden. Da der Sauerstoffpartialdruck sowohl bei der Materialsynthese als auch bei der möglichen Anwendung in thermoelektrischen Generatoren einen großen Einfluss hat, soll dies hier noch einmal zusammenfassend dargestellt werden. Anhand des Ellingham-Diagrammes und den materialwissenschaftlichen Charakterisierungen konnte gezeigt werden, dass es ein enges Prozessfenster gibt, in dem sich der Delafossit während der Synthese ausbildet und bei hohen Temperaturen (über 700 °C) stabil ist. Bei der Materialherstellung ist aufgrund der hohen Kalzinationstemperatur von 1050 °C vor allem die Reduktion der Edukte bei zu geringen p_{O_2} zu unterbinden, weshalb die Delafossit-Synthese in einer leicht oxidierenden Gasatmosphäre erfolgen muss. Da sich jedoch bei einem zu hohem Sauerstoffpartialdruck CuFeO₂ in den Cuprospinell umwandelt, darf die Sauerstoffkonzentration nicht zu hoch eingestellt werden. Bei einer Synthesetemperatur von 1050 °C liegt dieses p_{O_2} -Fenster für eine erfolgreiche Synthese zwischen 1×10^{-6} bar und 1×10^{-2} bar.

Der Sauerstoffpartialdruck ist auch während der Anwendung für die Stabilität der Delafossite von großer Bedeutung. Bei einer zu hohen Sauerstoffkonzentration kommt es zu einer Phasenumwandlung zum Cuprospinell und CuO. Dabei kommt es zu einer Änderung des Leitfähigkeitsmechanismus, die mit ungewollten bipolaren thermoelektrischen Effekten einhergeht. Um dies zu vermeiden gibt es für den Einsatz von CuFeO₂

ein Sauerstoffpartialdruck-Stabilitätsfenster, das bei 900 °C im Bereich von 1×10^{-6} bar bis $3,3 \times 10^{-2}$ bar liegt.

5 Probenherstellung und Messmethoden

Das vorangegangene Kapitel hat sich mit der phasenreinen Synthese und der Stabilität von Delafossiten beschäftigt. In diesem Kapitel soll beschrieben werden, wie die fremdphasenfrei hergestellten CuFeO_2 -Pulver weiterverarbeitet und elektrisch charakterisiert werden können. Wie bereits erwähnt, spielen bei der kommerziellen Verwendung thermoelektrischer Materialien neben den reinen Materialkosten, die Prozessierungs- und Verarbeitungskosten eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund wurden sowohl konventionelle Sinterkörper (Kapitel 5.1.1) als auch Proben mit Hilfe der neuartigen und kosteneffizienten Aerosol-Depositions-Methode prozessiert (Kapitel 5.1.2). Da es für ADM-Proben noch keinen Aufbau für die Messung thermoelektrischer Größen gab, wurde ein spezieller Messtransducer hierfür simulationsbasiert entwickelt, was in Kapitel 5.1.3 beschrieben wird.

In Kapitel 5.2 wird allgemein auf die in dieser Arbeit angewandte Messtechnik zur thermoelektrischen Charakterisierung der Proben eingegangen, während Kapitel 5.2.1 den verwendeten Versuchsaufbau für die Messungen bei Temperaturen bis 900 °C und variierendem Sauerstoffpartialdruck beschreibt. Abgerundet wird dieses Kapitel durch eine detaillierte Beschreibung des Messablaufs und der verwendeten Auswertemethodik zur Bestimmung der thermoelektrischen Kennwerte, sowie einer allgemeinen Fehlerbetrachtung des verwendeten Messprinzips.

5.1 Herstellung der Probekörper

Die beiden nachfolgenden Kapitel beschreiben die Herstellung von Delafossit-Sinterkörpern und von Delafossit-Schichten, die mit Hilfe der Aerosol-Depositions-Methode hergestellt wurden. Dabei wird auch auf die Vorbereitung der Proben für deren thermoelektrische Charakterisierung eingegangen.

5.1.1 Herstellung von Sinterkörpern

Thermoelektrische Werkstoffe werden größtenteils mit konventionellen keramischen Formgebungsmethoden hergestellt, wobei die meisten Materialien pulvermetallurgisch prozessiert werden [10]. Deshalb sollten aus den synthetisierten CuFeO_2 -Pulvern keramische

Sinterkörper hergestellt werden. Für deren Formgebung wurden jeweils etwa 2 g Delafossit-Pulver in eine Stahlmatrize mit den Ausmaßen 20 mm × 7 mm gegeben und durch uniaxiales Pressen mit einem Pressdruck von 70 MPa verdichtet, wobei die Pressdauer 5 Minuten betrug. Dieser Vorgang wurde jeweils viermal wiederholt, um eine gute Nachverdichtung der Presslinge zu erzielen.

An diesen Grünkörpern konnte eine Feststoffdichte von $\rho_{\text{Grün}} = 2,23 \text{ g cm}^{-3}$ ermittelt werden, was 59 % der theoretischen Dichte entspricht. Da diese Gründichte erfahrungsgemäß für eine zufriedenstellende Enddichte ausreicht [160] und auch die mechanische Stabilität der Grünkörper für den nachfolgenden Sinterschritt genügend hoch ist, konnte auf die Verwendung von Presshilfsmitteln verzichtet werden.

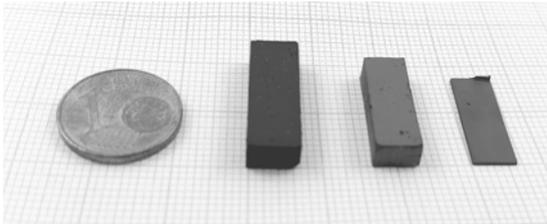


Abbildung 5.1: Verarbeitungsstadien der Delafossit-Sinterkörper (von links noch rechts): Delafossit-Grünling, CuFeO_2 -Sinterkörper vor der Weiterverarbeitung, dünnes Delafossit Plättchen für die thermoelektrische Charakterisierung. Als Größenvergleich dient eine 1-Eurocent-Münze.

Das Sintern der Grünkörper erfolgte im gasspülbaren Rohrofen auf einem Platinblech, um eine Wechselwirkung des CuFeO_2 mit dem Brennhilfsmittel (Al_2O_3) zu vermeiden. Dabei orientierte sich das Sinterprogramm an dem Kalzinationsschritt. Bei einer Gasatmosphäre von 99 % N_2 und 1 % O_2 wurde der Ofen mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} auf eine Temperatur von $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die Temperatur entspricht damit $0,93 \cdot T_S$, wobei T_S die Schmelztemperatur des Delafossit darstellt. Oxidische Werkstoffe beginnen in der Regel bei $0,7 \cdot T_S$ bis $0,8 \cdot T_S$ zu sintern [161], womit gewährleistet ist, dass die Sinteraktivität des Pulvers bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ausreichend hoch ist, um zu einer guten Versinterung und Verdichtung des Grünkörpers zu führen. Nach einer Haltedauer von 12 Stunden wurde der Ofen zunächst mit einer Abkühlrate von 5 K min^{-1} bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und danach mit der Ofenzeitkonstante bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Feststoffdichte der CuFeO_2 -Sinterkörper wurde wieder mit dem Helium-Gaspyknometer bestimmt und lag bei $\rho_F = 5,36 \text{ g cm}^{-3}$, was einer relativen Dichte von 97 % der theoretischen Dichte von CuFeO_2 entspricht. Die Proben sind nahezu porenfrei und dicht, was sich ebenfalls in der sehr guten mechanischen

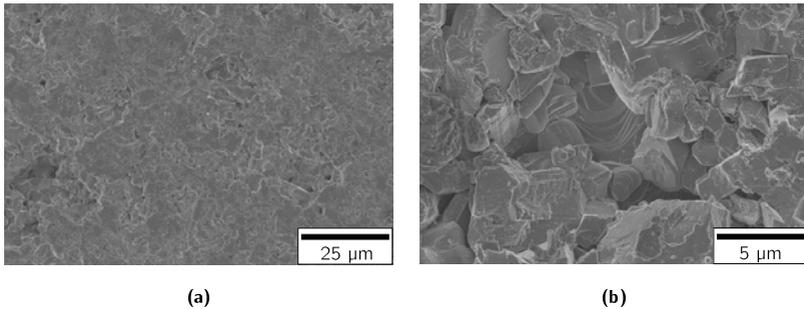


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen von gesinterten, undotierten CuFeO_2 aufgenommen mit einem SE-Detektor bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Bei beiden Aufnahmen ist ein dichtes, porenfreies Gefüge zu erkennen.

Stabilität und Prozessierbarkeit der Sinterkörper widerspiegelt. Abbildung 5.1 zeigt im Vergleich einen Grünling, einen Delafossit-Sinterkörper vor der Weiterverarbeitung und ein aus einem Sinterkörper gesägtes $500\ \mu\text{m}$ dünnes Delafossit-Plättchen.

Der dicht gesinterte Delafossit ist auch an den in Abbildung 5.2 dargestellten REM-Aufnahmen erkennbar. Es hat sich ein homogenes Gefüge ausgebildet, in dem kaum Porenkanäle erkennbar sind. In dem Bild mit höherer Vergrößerung sind die versinterten Körner zu sehen, auf denen sich ein charakteristisches, facettiertes Gefüge mit Wachstumsstufen eingestellt hat.

Für die thermoelektrische Materialcharakterisierung mussten die etwa $1\ \text{cm}$ dicken Sinterkörper in dünne Scheibchen zersägt werden. Mit einer Präzisionstrennmachine (Accutom-50, Fa. Struers) wurden deshalb dünne, rechteckige Plättchen mit einer Dicke von $0,5\ \text{mm}$ und den Kantenlängen $18\ \text{mm} \times 6\ \text{mm}$ aus den gesinterten Delafossiten gesägt. Dabei wurden die Anschnitte aufgrund möglicher Oberflächeneffekte nicht verwendet.

Zur Messung der thermoelektrischen Eigenschaften mussten die keramischen Plättchen mit Elektroden und Thermoelmenten kontaktiert werden. Während in Kapitel 5.2 das Messverfahren detailliert erläutert wird, soll hier auf die Präparation der Probenkörper eingegangen werden. Zunächst wurden zwei dünne Platin-Drähte ($\varnothing = 0,1\ \text{mm}$) mittig im Abstand s um das Plättchen gewickelt, ein langes Stück Draht überstehen gelassen und verdrillt. Danach wurden zwei selbst hergestellte Gold/Platin-Thermoelmente, deren Platinzuleitungen länger als die von Gold waren, an den Stirnseiten des Plättchens angebracht. Es wurde sichergestellt, dass sich das eigentliche Thermoelment, das heißt die Gold/Platin-Verbindungsstelle, mittig auf der Oberseite des Probenkörpers befindet.

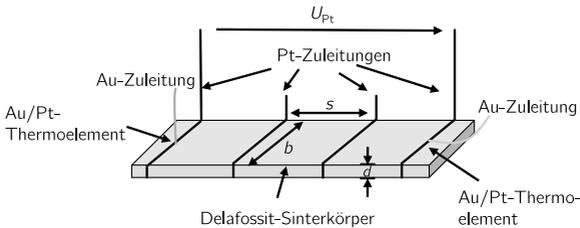


Abbildung 5.3: Schematischer Messaufbau für die Bestimmung der thermoelektrischen Kennwerte von Sinterkörpern.

Die längere Platin-Zuleitung wurde wieder um das Plättchen gewickelt und an den Enden wieder drillt. Ein Schema dieses Messaufbaus ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

Für eine gute elektrische Kontaktierung der Elektroden zum keramischen Probekörper wurden die Platindrähte sehr sauber mit Platinpaste (LPA 88-11S, Heraeus GmbH) bestrichen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Kontaktierung der Platineinbrennpaste so schmal wie möglich gehalten wurde, um Fehler bei der Messung der Thermokraft zu minimieren. Direkt nach dem Aufbringen der Paste wurden die Proben zunächst eine Stunde lang bei 100 °C im Umluftofen getrocknet und im Anschluss daran im Rohrofen bei einer Gasatmosphäre von 99 % N₂ und 1 % O₂ 15 Minuten lang bei 850 °C eingebrannt.

5.1.2 Herstellung von Schichten mit der Aerosol-Depositions-Methode

Neben dem konventionellen Sintern als Formgebungsmethode für keramische Körper wurde in dieser Arbeit die neuartige aerosolbasierte Kaltabscheidung verwendet, um dichte Schichten von CuFeO₂ herzustellen und zu charakterisieren. Bei diesem von AKEDO [49] entwickelten Prozess handelt es sich, im Gegensatz zu konventionellen keramischen Formgebungstechniken, um ein vollständig kaltes Beschichtungsverfahren. Mit diesem auch Aerosol-Depositions-Methode genannten Verfahren können keramische Schichten bei Raumtemperatur ohne anschließenden Sinterprozess erzeugt werden [44, 47, 162]. Neben dem Vorteil, Substrate zu beschichten, die keine thermische Nachbehandlung erlauben, wie zum Beispiel Polymere, besitzt dieses Verfahren aufgrund des Wegfalls des Hochtemperaturschrittes und

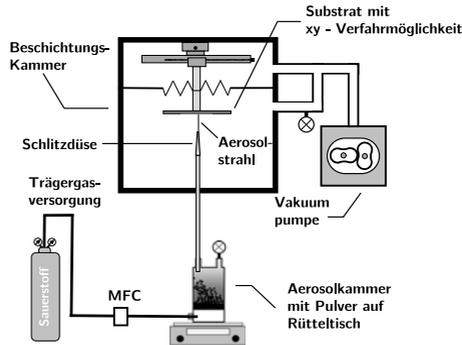


Abbildung 5.4: Schematischer Anlagenaufbau für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (nach [48]).

der einfachen Verfahrensweise vor allem ökonomische Vorteile [163]. Einen guten und detaillierten Überblick über den gesamten Prozess bieten die Übersichtsartikel von HANFT *et al.* [48] und AKEDO [49]. Darüber hinaus wurden bereits Arbeiten zur aerosolbasierten Kaltabscheidung von Thermoelektrika [8, 50, 164] und zur Herstellung keramischer Schutzschichten, zum Beispiel zur Verkapselung der Thermoelektrika, veröffentlicht [45, 165–167]. Im Folgenden sollen nur die für diese Arbeit relevanten grundlegenden Eigenschaften der ADM erwähnt werden.

Die aerosolbasierte Kaltabscheidung beruht auf dem physikalischen Prozess der Raumtemperatur-Aufprallverfestigung. Hierbei werden die abzuscheidenden keramischen Partikel mit einem Trägergas gemischt und erzeugen ein Aerosol bei einem Druck von einigen 100 mbar. Dieses Aerosol wird danach durch eine Schlitzdüse mit Querschnittsverringering zur Aerosolkammer geführt, in der ein Grobvakuum von etwa 1 mbar herrscht. Durch die Druckdifferenz werden die keramischen Partikel beschleunigt und in die Beschichtungskammer transportiert. Dabei werden je nach verwendetem Trägergas und Gasvolumenstrom am Düsenausgang Partikelgeschwindigkeiten zwischen 100 m s^{-1} und 600 m s^{-1} erreicht [166, 168]. Mit dieser hohen kinetischen Energie treffen die keramischen Partikel auf die Substratoberfläche auf, zerbrechen in Bruchstücke im zig nm-Bereich mit hoher Oberflächenenergie und formen eine dichte keramische Schicht. Durch die hohe Aufprallenergie und die Erzeugung neuer, freier Oberflächen sind für den Schichtbildungsmechanismus keine Sinter- oder Temperschritte notwendig. Abbildung 5.4 zeigt den schematischen Aufbau einer Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet

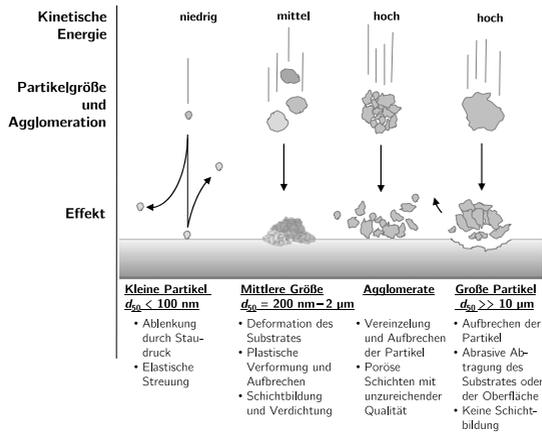


Abbildung 5.5: Wechselwirkung keramischer Partikel mit dem Substrat bei der Raumtemperatur-Kaltabscheidung (nach [48]).

wurde. Dabei wurde das Aerosol als Wirbelschicht in einer Glasflasche mit Hilfe eines Rütteltisches erzeugt und das Substrat konnte über XY-Stelltische verfahren werden. Für die erfolgreiche Schichtausbildung ist das verwendete Pulver und die Pulvervorbereitung von entscheidender Bedeutung [169–172]. Sind die Partikel zu klein (kleiner 100 nm), haben diese nicht genügend Energie um aufzubrechen oder den Staudruckbereich vor dem Substrat zu überwinden und werden dementsprechend nicht abgeschieden. Sehr große Partikel ($> 10 \mu\text{m}$) brechen zwar auf, aber es kommt zusätzlich zu einer abrasiven Abtragung des Substrates oder bereits geformter ADM-Schichten. Abbildung 5.5 stellt die Wechselwirkung der keramischen Partikel unterschiedlicher kinetischer Energie bzw. Partikelgröße mit dem Substrat dar.

Die in dieser Arbeit untersuchten Delafossite wurden wie in Kapitel 4.1 beschrieben mit einer Planetenkugelmühle aufgemahlen. In Abbildung 5.6 ist die Dichte- und Summenverteilungskurve des Pulvers abgebildet¹. Die Verteilungskurve zeigt ein monomodales Verhalten mit einem mittleren Partikeldurchmesser $d_{50} = 6,49 \mu\text{m}$. Obwohl diese Partikelgröße für die aerosolbasierte Kaltabscheidung nicht optimal ist [48], war eine Abscheidung des Delafossit-Pulvers möglich. Der Grund hierfür könnte in der Breite der Verteilungskurve liegen. Im Ausgangspulver liegt ein nicht unerheblicher Anteil von kleineren Partikeln ($d \approx 1 \mu\text{m}$) vor, der sehr gut abscheidbar ist und für die Schichtausbildung verantwortlich

¹Mit freundlicher Unterstützung des Lehrstuhls für Technische Mechanik und Strömungsmechanik der Universität Bayreuth, Prof. Axsel.

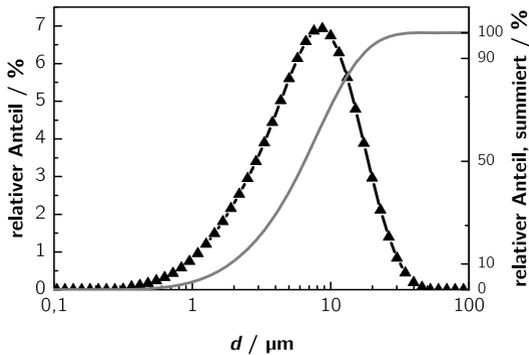


Abbildung 5.6: Partikelgrößenverteilung von aufgemahlenem CuFeO_2 für die aerosolbasierte Kaltabscheidung. Dargestellt sind die Dichte- (grau) und Summenverteilungskurve (schwarz).

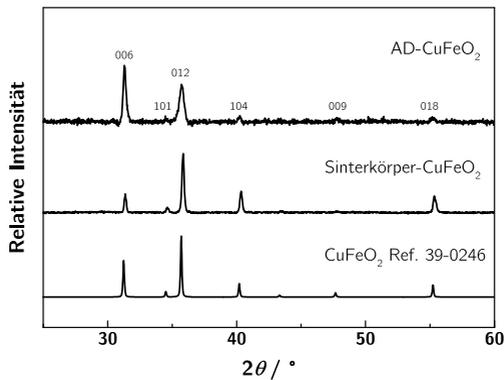
ist. Diese Schicht wird jedoch noch nicht von den ebenfalls vorhandenen großen Partikeln ($d > 10 \mu\text{m}$) zerstört, sondern durch plastische Verformung kompaktiert.

Vor der Beschichtung wurde das verwendete Pulver zunächst durch ein Analysesieb mit einer Maschenweite von $90 \mu\text{m}$ gesiebt, um größere Pulveragglomerate zu zerstören. Da auch Feuchte einen negativen Einfluss auf die Abscheideeffizienz hat, wurden die Pulver vor dem Beschichtungsprozess mindestens 24 Stunden lang in einem Trockenschrank bei 200°C getrocknet. Das Pulver wurde danach direkt aus dem Ofen in den Aerosolrezeu-ger gefüllt, um den Feuchteinfluss möglichst gering zu halten. Für die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften wurden speziell strukturierte Messaufnehmer auf einem Aluminiumoxid-Substrat beschichtet, deren Struktur in Kapitel 5.1.3 beschrieben wird. Darüber hinaus wurden Schichten auf röntgenamorphe Si-Wafer für XRD-Aufnahmen abgeschieden. Die Substrate wurden direkt über der feststehenden Düse platziert und konnten mit Hilfe der Schrittmotoren bewegt werden, wobei eine maximale Fläche von $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ beschichtet werden konnte. Die Schichtdicke hängt dabei direkt mit der Anzahl der Überfahrten ab, das heißt, wie oft das Substrat über den aus der Düse strömenden Aerosolstrom verfahren wird. Durch Variation der Überfahrten konnten reproduzierbar Schichten mit Schichtdicken zwischen $5 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ hergestellt werden. In Tabelle 5.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsparameter für die Aerosol-Deposition von Delafossiten zusammengefasst.

Die abgeschiedenen Delafossit-Schichten wurden rasterelektronenmikroskopisch und röntgendiffraktometrisch untersucht. Abbildung 5.7 zeigt zunächst die Diffraktogramme einer ADM-Schicht von CuFeO_2 im Vergleich zu einem konventionell, wie in Kapitel 4.1 beschriebenen, hergestellten Delafossit und der Referenzkarte. Das Diffraktogramm der

Tabelle 5.1: Beschichtungsparameter für die Aerosol-Deposition von dotierten und undotierten Delafossit-Pulvern

Parameter	Größe
Druck im Aerosolzerzeuger	175 mbar
Druck in der Beschichtungskammer	8 mbar
Düsengeometrie (Schlitz)	10 mm x 0,5 mm
Düsenabstand zum Substrat	2 mm
Trägergasart	Sauerstoff (4.5)
Trägergasstrom	6 l/min
Verfahrensgeschwindigkeit	0,5 mm/s

**Abbildung 5.7:** Röntgendiffraktogramme aerosolprozessierter (AD-CuFeO₂) und konventionell hergestellter Delafossite (Sinterkörper-CuFeO₂), sowie das simulierte Diffraktogramm der Referenzkarte von CuFeO₂.

ADM-Probe zeigt keine Fremdphasen, und es sind alle Reflexe CuFeO₂ zuzuordnen. Im Vergleich zu konventionell hergestelltem Delafossit rauscht das Signal stärker, was vor allem auf die geringe Schichtdicke von 30 µm zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist die Halbwertsbreite der Reflexe von Delafossit-Schichten höher, was mit einer Reduzierung der Korngröße während der Beschichtung erklärbar ist [8]. Wie bereits beschrieben, brechen die keramischen Partikel bei der Aerosol-Deposition auf und formen ein Gefüge mit Korngrößen von einigen zig Nanometern [173, 174]. Dies bestätigt auch die an den Proben durchgeführte Rietveldanalyse, die für AD-CuFeO₂ eine mittlere Korngröße von 90 nm ergab, während konventionell prozessierte Delafossite Körner im Bereich von 300 nm aufweisen. Neben der Reflexverbreiterung ist auch eine Änderung der relativen Reflexintensitäten, erkennbar zum Beispiel am Reflex (0 0 6), an den AD-Schichten zu beobachten. Die Ursache hierfür ist ebenfalls ein typisches Phänomen der aerosolbasierten Kaltabscheidung und ist mit großen inneren Gitterspannungen, verursacht durch die Aufprallverfestigung, erklärbar [175].

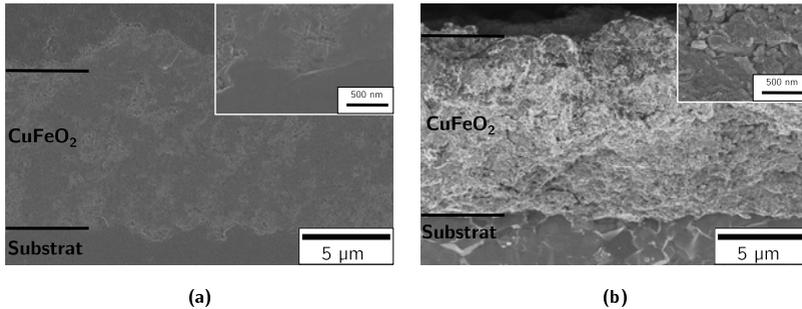


Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen eines Querschliffs (links) und Bruchs (rechts) eines aerosol-prozessierten Delafossites.

Für die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden auf Aluminiumoxid abgeschiedene AD-CuFeO₂-Proben untersucht. Abbildung 5.8a stellt ein mit dem SE-Detektor aufgenommenes Bild eines polierten Querschliffs von CuFeO₂ dar. Die Aufnahme zeigt die sehr gute Schichtanbindung an das Al₂O₃-Substrat (untere Bildhälfte) und ein porenfreies und dichtes Gefüge. Dies bestätigt auch das in Abbildung 5.8b dargestellte Bruchbild. Auch hier kann wieder sehr gut die Anbindung zwischen Substrat und CuFeO₂-Schicht beobachtet werden. Das hier zu sehende Gefüge ist dabei typisch für Schichten, die mit der Aerosol-Depositionsmethode prozessiert werden und unterscheidet sich von versinterten Keramiken. Aufgrund der Raumtemperatur-Aufprallverfestigung kommt es, im Gegensatz zur Hochtemperaturprozessen wie Sintern, weder zu Kornwachstum oder Sinterhalsen noch zu Verdampfung und Wiederkondensation [161]. Die keramischen Partikel behalten ihre Korngröße von etwas unter 100 Nanometern und bilden dennoch ein festes und vor allem dichtes Gefüge.

Für die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften wurden Transducer beschichtet, deren Entwicklung im nachfolgenden Kapitel beschrieben wird. Da auf diesen bereits vorstrukturierte Gold/-Platin-Elektroden mittels Siebdruck aufgebracht sind, war eine elektronische Kontaktierung nach der Beschichtung nicht mehr notwendig. Es wurden lediglich noch Platin- bzw. Goldzuleitungen ($\varnothing = 100 \mu\text{m}$) mit einem Widerstandsschweißgerät (Low Power Linear DC Spot Weld Control-UB25, Fa. Amada Miyachi) bei Raumtemperatur angebracht.

5.1.3 Transducerentwicklung zur thermoelektrischen Charakterisierung dünner Schichten

Für die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften an dünnen, mit Hilfe der ADM hergestellten, keramischen Schichten wurde ein neuartiger Messtransducer entwickelt¹. Dieser sollte in konventioneller Dickschichttechnik herstellbar sein, damit für die thermoelektrischen Untersuchungen ein Messaufnehmer zur Verfügung stand, der in größeren Mengen einfach herstellbar ist. Vor allem sollte er vorstrukturiert sein, damit zum einen eine gleichbleibende Elektroden-Geometrie gewährleistet war und zum anderen der Transducer über das Widerstandsschweißen (Spaltschweißen) kontaktiert werden konnte. Somit würde der Einbrennschritt für die Elektrodenkontaktierung entfallen und die ADM-Schichten keinen weiteren Temperaturschritt vor der Charakterisierung erfahren.

Der Transducer wurde so konzipiert, dass mit ihm Messungen bis 900 °C möglich sind. Aus diesem Grund sollte als Trägersubstrat Aluminiumoxid verwendet werden. Die Außenabmessungen des Transducers betragen (12,7 × 25,4) mm² und wurden so gewählt, dass bereits am Lehrstuhl vorhandene Probenhalter weiterhin verwendet und damit auf bestehende Messaufbauten zurückgegriffen werden konnte. Aufgrund der Düsengeometrie (Schlitzdüse einer Breite von 10 mm) sollten die Messelektroden und Thermoelemente so angeordnet werden, dass eine beschichtete Fläche von (8 × 8) mm² messbar ist. Abbildung 5.9 zeigt den schematischen Aufbau der Messanordnung des Transducers.

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden Platinelektroden und zur Bestimmung des Temperaturgradienten Platin/Gold-Thermoelemente verwendet. Diese Materialauswahl hat zum einen den Vorteil, dass eine Charakterisierung bis 900 °C möglich ist und zum anderen können die Leiterbahnen im Siebdruckverfahren hergestellt werden. Die vier Platinelektroden haben jeweils eine Länge von 8 mm und eine Linienbreite von 150 µm. Mit dieser kleinen Strukturbreite ist gewährleistet, dass die Platinelektroden lediglich einen sehr geringen Einfluss auf die Thermokraftmessung haben, wobei auf diesen Sachverhalt detailliert in [154] eingegangen wird.

Um die Temperaturgradienten über der Schicht bestimmen zu können, werden mittig auf die äußeren Platinelektroden Goldzuleitungen ebenfalls mit einer Linienbreite von 150 µm gedruckt, so dass sich an deren Schnittpunkt ein Platin-Gold-Thermoelement ausbildet. Die beiden inneren Platinzuleitungen, mit deren Hilfe die elektrische Leitfähigkeit der Probe bestimmt wird, befinden sich in einem Abstand von 300 µm von den äußeren

¹Die Entwicklung des Transducers erfolgte größtenteils durch Peter Dauner im Rahmen seiner Masterarbeit, die unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt wurde. Vielen Dank dafür!

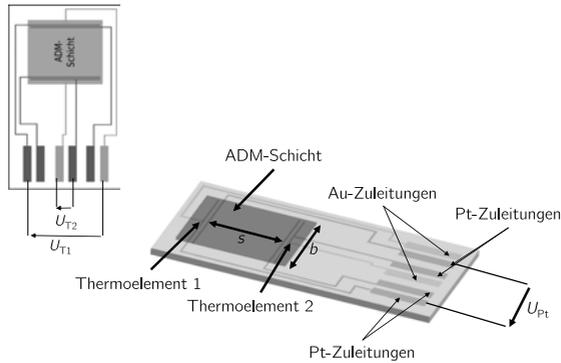


Abbildung 5.9: Schematischer Aufbau des neu entwickelten Messtransducers für die Messung der thermoelektrischen Kennwerte dünner AD-Schichten.

Elektroden. Sowohl die Elektroden zur Messung der Thermospannung, die Thermoelemente, als auch die Elektroden für den Spannungsabgriff der Vierleitermessung liegen somit in einem sehr geringen Abstand zueinander, so dass die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten nahezu über den selben Bereich der Schicht erfolgt. Damit werden Fehler minimiert, die durch mögliche Inhomogenitäten innerhalb des zu untersuchenden Materials entstünden, wenn thermoelektrische Kennwerte an unterschiedlichen Positionen gemessen werden würden. Sowohl die Platin- als auch die Goldzuleitungen werden über Leiterbahnen mit einer Linienbreite von $200\ \mu\text{m}$ zu Kontaktierungsflächen am Ende des Transducers geführt, an denen Platin- und Golddrähte mittels Widerstandsschweißens angebracht werden. Diese wurden dann von der Probe bis zur Vergleichsstelle geführt, damit es zu keinen ungewollten, die Messung verfälschenden Thermospannungen kommt. Eine detaillierte Beschreibung der Messmethode und des Messaufbaus erfolgt in Kapitel 5.2.2.

Um die Leistungsfähigkeit des neu entwickelten Messaufnehmers für diese Untersuchungen bewerten zu können, wurden numerische Simulationen des Temperatur- und Potentialverlaufs durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise und detaillierte Ergebnisse sind in [154] dargestellt. An dieser Stelle wird exemplarisch das thermoelektrische Verhalten einer Delafossit-Schicht bei $600\ \text{°C}$ betrachtet, an der ein statischer Temperaturgradient von $5\ \text{K}$ anliegt. Abbildung 5.10 zeigt den simulierten Temperaturverlauf in einer Schichtebene $10\ \mu\text{m}$ über dem Substrat.

Es zeigt sich eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der ADM-Schicht und

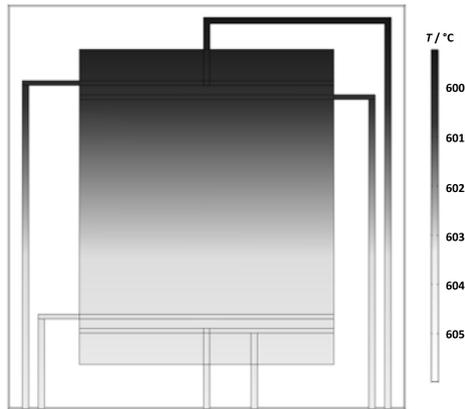


Abbildung 5.10: Simulation des Temperaturverlaufs einer CuFeO_2 -Schicht in einer Schichtebene $10\ \mu\text{m}$ über dem Substrat des Messtransducers bei $600\ ^\circ\text{C}$.

es ist erkennbar, dass die $150\ \mu\text{m}$ breiten Platinzuleitungen, deren Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 15 höher ist im Vergleich zu CuFeO_2 [176], den Temperaturgradient kaum beeinflusst und es zu keinem thermischen Kurzschluss kommt. Es zeigt sich ebenfalls, dass weder die Gold-, noch die Platin-Zuleitungen einen nennenswerten Einfluss auf die Wärmeverteilung innerhalb der Schicht haben. Die inneren Platinzuleitungen stellen zwar Äquipotentialflächen für das elektrische Feld dar, jedoch konnten DAUNER [154] und GLOSSE [177] zeigen, dass deren Einfluss auf die Messung des Seebeck-Koeffizienten bei der hier verwendeten Linienbreite von $150\ \mu\text{m}$ vernachlässigbar ist.

Nachdem mit Hilfe der Modellierung nachgewiesen werden konnte, dass die neu entworfene Messstruktur sowohl eine homogene Temperatur- als auch Potentialverteilung innerhalb der zu untersuchenden ADM-Schicht aufweist [154, 177], wurden Transducer mit dieser Struktur im Siebdruckverfahren hergestellt. Für die Strukturierung wurden Edelstahlsiebe (325 mesh) einer Filmstärke von $10\ \mu\text{m}$ und eine Siebdruckmaschine der Firma Ami-Presco (MSP-485) verwendet. In einem ersten Schritt wurden auf ein Aluminiumoxid-Substrat (Rubalit 708 S, Reinheit 96 %, Fa. Ceramtec) einer Dicke von $635\ \mu\text{m}$ die Strukturen aus Platin (LPA88-11S, Fa. Heraeus) gedruckt und bei $950\ ^\circ\text{C}$ 10 Minuten lang in einem Quarzrohrföfen (PEO-601, Fa. ATV Technologie) eingebrannt. Danach fand der Druck der Goldstruktur (5744R, Fa. DuPont) statt, die bei $850\ ^\circ\text{C}$ ebenfalls für 10 Minuten versintert wurden.

Der für das Einprägen des Temperaturgradienten verwendete Modulationsheizer wurde ebenfalls im Siebdruckverfahren hergestellt. Als Substrat wurde wiederum Aluminiumoxid

(Rubalit 708 S, Reinheit 96 %, Fa. Ceramtec) verwendet, auf das ein Platinmäander mit zwei Platinzuleitungen zur Kontaktierung gedruckt wurde (Platinpaste LPA88-11S, Fa. Heraeus). Das Platinwiderstandsheizelement wurde nach dem Brand zusätzlich noch mit einer dielektrischen Schutzschicht (QM42, Fa. DuPont) abgedeckt. In Anhang A.5 sind die verwendeten Brennprogramme detailliert aufgeführt.

5.2 Messmethode zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften

An den im vorherigen Kapitel beschriebenen Proben wurden thermoelektrische Messungen durchgeführt, die im folgenden Kapitel dargestellt werden. Da die Untersuchungen bei hohen Temperaturen von bis zu 900 °C und bei variierenden Sauerstoffpartialdruck durchgeführt werden sollten, beschreibt Kapitel 5.2.1 zunächst den in dieser Arbeit verwendeten gasspülbaren Hochtemperaturmessplatz. Dort wird darüber hinaus auch auf die Messmethode eingegangen, die für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten angewendet wurde.

5.2.1 Messaufbau für Hochtemperaturmessungen

Die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften fand an einem gasspülbaren Rohren statt, in dem die Proben auf speziellen Probenträgern aus Aluminiumoxid eingebracht werden konnten. Der Ofen kann mit Hilfe eines Widerstandsheizers auf bis zu 1000 °C beheizt werden, wobei für die Regelung des Ofens ein PID-Regler mit Stetigausgang (Eurotherm 2416, Fa. Eurotherm) verwendet wurde. Dabei wird die Stromversorgung über ein Gleichspannungsnetzgerät (XHR 150-7, Fa. Xantrex) bereitgestellt. Durch den Betrieb des Ofens mit Gleichspannung wird sichergestellt, dass es zu keinen parasitären kapazitiven oder induktiven Spannungs-Einkopplungen auf das wenige Mikrovolt große Messsignal kommt. Um die Eigenschaften der Delafossite bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken zu untersuchen, wurde der Ofen an eine Synthesegasanlage angeschlossen, deren Anlagenschema in Abbildung 5.11 dargestellt ist. Die Gasatmosphäre im Ofen kann dabei mit Hilfe digital ansteuerbarer Massendurchflussregler (MFC Typ 5850S, Fa. Brooks) und nachgeschalteten Magnetventilen geregelt werden. Für die genaue Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks standen zwei Sauerstoff-MFC mit unterschiedlichen Bereichen (200 mL min^{-1} und 10 mL min^{-1}) zur Verfügung. Damit war es möglich, den Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-2.5}$ bar bis 1 bar stufenlos einzustellen, der zusätzlich durch eine Breitbandlamdasonde am Ofeneinlass überwacht werden konnte. Um eine homogene,

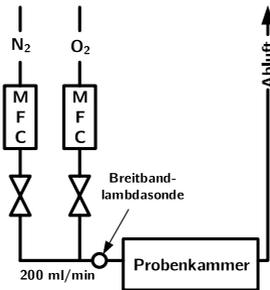


Abbildung 5.11: Schematischer Aufbau der Synthesegasanlage an der die thermoelektrischen Messungen durchgeführt wurden. Um einen weiten Sauerstoffpartialdruckbereich sehr genau einstellen zu können, wurden zwei Sauerstoff-Massendurchflussregler unterschiedlicher Messbereiche verwendet.

laminare Gasverteilung im Ofen zu gewährleisten, die keinen Einfluss auf die Temperaturverteilung der untersuchten Proben hat, wurde für die Messungen nur ein sehr kleiner Volumenstrom von 200 mL min^{-1} eingestellt.

5.2.2 Messung der thermoelektrischen Eigenschaften

Um den Seebeck-Koeffizienten zu messen wird im Allgemeinen ein Temperaturgradient an den Probekörper angelegt und die daraus resultierende Thermospannung aufgezeichnet. Die Messprinzipien unterscheiden sich dabei wie und in welcher Größenordnung ein Temperaturunterschied in die Probe eingeprägt werden kann und mit welcher Anordnung der Spannungsabfall abgegriffen wird. Der Messaufbau in dieser Arbeit orientiert sich dabei an dem in [100] und [16] beschriebenen Verfahren. Dieses beruht auf der thermoelektrischen Zwei-Leiter Messung, bei der sowohl die von außen eingeprägte Temperaturdifferenz, als auch die Thermospannung an Kontakten gemessen wird, die direkt an dem Probekörper angebracht sind [12, 178]. Der Temperaturgradient wird dem Probekörper dabei von außen in axialer Richtung entweder statisch oder transient eingeprägt. Aufgrund der höheren Genauigkeit und geringeren Fehleranfälligkeit [179] sowie der anspruchsvollen Hochtemperaturaufgabe, wurde bei der Messung des Seebeck-Koeffizienten der Delafossite in dieser Arbeit das transiente Verfahren angewendet. Hierbei wird an einen Modulationsheizer, der sich stirnseitig vor der Probe befindet, eine sinusförmige Wechselspannung der Frequenz f_{mod} angelegt. Durch den quadratischen Zusammenhang zwischen Heizleistung und angelegter Wechselspannung prägt der Heizer eine phasenverschobene Temperaturmodulation ΔT der Frequenz $2 \cdot f_{\text{mod}}$ über der Probe ein [8, 16, 39]. Eine ausführliche Darstellung

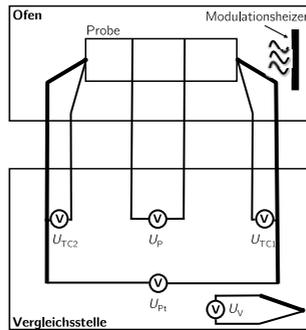


Abbildung 5.12: Schematischer Messaufbau zur thermoelektrischen Charakterisierung der CuFeO_2 -Vollkörper und AD-Schichten. Der Spannungsabgriff der Thermospannungen der Au/Pt-Thermoelemente, $U_{\text{TC}1}$ und $U_{\text{TC}2}$, sowie die über der Probe abfallende Thermospannung $U_{\text{P}t}$ erfolgte an der Vergleichsstelle mit bekannter Temperatur. Dargestellt ist ebenfalls die über der Probe abfallende Spannung U_{P} zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der Modulationsheizer. U_{V} dient der Bestimmung der Vergleichstellentemperatur.

dieses Messprinzips, vor allem auch in Hinblick auf den Einfluss der Modulationsfrequenz auf die Messung, ist in [16] zu finden.

Abbildung 5.12 zeigt den schematischen Messaufbau für die Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessung an den keramischen Vollkörpern und den ADM-Proben. Der modulierte Temperaturgradient ΔT an den Proben wird mit Hilfe von Gold/Platin-Thermoelementen bestimmt, da diese auch bei Temperaturen bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ eine sehr hohe Genauigkeit aufweisen [180]. Zur Messung der Temperaturdifferenz wird die Thermospannung der jeweiligen Thermopaare, $U_{\text{TC}1}$ und $U_{\text{TC}2}$, durch Au/Pt-Ausgleichsleitungen zu einer Vergleichsstelle mit bekannter Temperatur geführt, an der der Spannungsabgriff erfolgt. Die Temperaturmessung an dieser Stelle erfolgte mit Hilfe eines PtRh-Pt-Thermoelementes, so dass auch die an der Vergleichsstelle abfallende Thermospannung U_{V} bestimmt werden konnte. Diese muss zur Bestimmung des Temperaturgradienten bekannt sein, wobei Details zu dessen Berechnung in Kapitel 5.3.1 beschrieben werden. Die über der Probe abfallende Thermospannung $U_{\text{P}t}$ wird über die Platinzuleitungen der Au/Pt-Thermoelemente ebenfalls an der Vergleichsstelle aufgezeichnet.

Neben dem Seebeck-Koeffizienten sollte an den Proben simultan auch die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden. Um den Einfluss der Zuleitungen und der Kontaktstellen auf das Messsignal zu verhindern, wurde hierfür die Vier-Leiter-Methode angewendet. Dabei wird über die beiden Platinzuleitungen der Thermoelemente ein geringer Strom I_{P} durch die Probe geleitet und der Spannungsabfall U_{P} über zwei weitere innere Platinkontakte

gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit kann dann nach Formel 5.1 berechnet werden:

$$\sigma = \frac{I_p \cdot s}{U_p \cdot b \cdot d} \quad (5.1)$$

Dabei entspricht s dem Abstand der inneren Elektroden, b ist die Breite und d die Dicke des Probekörpers bzw. der ADM-Schicht. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist bei guten thermoelektrischen Materialien mit hohen Seebeck-Koeffizienten nicht trivial, da bereits ein geringer Temperaturgradient zur Ausbildung einer Thermospannung führen kann, die den gemessenen Spannungsabfall U_p überlagert und damit das Messsignal verfälscht. Dieser systematische Fehler tritt vor allem bei Hochtemperaturmessungen (bis 900 °C) auf, da hier ein Temperaturunterschied von bis zu 10 °C an der Probe anliegen kann. Aus diesem Grund erfolgte eine offsetkompensierte Widerstandsmessung [181].

Ein weiteres Problem der simultanen Thermokraft- und elektrischen Leitfähigkeitsmessung stellt die Überlagerung der oszillierenden Thermospannung auf die Messung von U_p dar. Der eingeprägte Temperaturgradient würde sich auf das Signal der Leitfähigkeitsmessung auswirken und somit das Messergebnis verfälschen. Andererseits würde sich auch der dauerhaft eingeprägte Strom I_p auf das Signal der Thermokraftmessung auswirken. Aus diesem Grund wurde die Messung der Thermokraft von der Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeitlich entkoppelt. Hierfür wurde dem Funktionsgenerator eine Funktion vorgegeben, bei der auf eine sinusförmige Modulation, eine eben solange Pause folgt. Die Frequenz dieser Funktion betrug 1 mHz, so dass jeweils auf eine 500 Sekunden dauernde Modulation eine 500-sekündige Pause folgte. Während der Modulationsphase wurde dabei die Thermokraft und in der Pausenphase der Widerstand gemessen. Die elektronische Entkopplung der beiden Messungen erfolgte mit Hilfe von Relais, die über ein TTL-Signal des Funktionsgenerators geschaltet werden und die bei der jeweiligen Messung nicht benötigten Probenkontakte entkoppeln¹.

Thermospannungen, Widerstände und Temperatur der Vergleichsstelle wurden mit einem Digitalmultimeter (DMM 2700, Fa. Keithley) mit integrierter 20-Kanal Scannerkarte (Differential Multiplexer Module 7700, Fa. Keithley) aufgezeichnet und über eine GPIB-Schnittstelle zum Messrechner übertragen. Für die Bereitstellung der Modulationsspannung wurde ein Funktionsgenerator (HM 8131-2, Fa. HAMEG) verwendet, dessen Ausgangsspannung zusätzlich durch einen Impedanzwandler verstärkt wurde, damit eine ausreichend hohe Leistung an den Modulationsheizer abgeben werden konnte.

¹Die Erweiterung des Messsystems wurde überwiegend durch Philipp Glosse im Rahmen seiner Masterarbeit, die unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt. Vielen Dank für diese Arbeit!

5.3 Messablauf, Auswertung und Fehlerbetrachtung

Im folgenden Kapitel soll zunächst der allgemeine Messablauf dargestellt werden, wie er bei allen thermoelektrischen Untersuchungen dieser Arbeit angewendet wurde. Mit dieser standardisierten Messmethodik ist es möglich, reproduzierbar thermoelektrische Messungen an unterschiedlichen Probengeometrien und bei variierenden Umgebungsbedingungen durchzuführen. Danach wird ausführlich auf die Auswertemethodik eingegangen, mit der, ausgehend von den aufgezeichneten Messdaten, der Seebeck-Koeffizient der betrachteten Materialien bestimmt wurde. Abschließend findet noch eine allgemeine Fehlerbetrachtung der dargestellten Messmethode statt.

5.3.1 Messung der thermoelektrischen Eigenschaften

Mit Hilfe des in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Messprinzips wurden die thermoelektrischen Messungen an gesinterten CuFeO_2 -Probekörpern und den auf den neuartigen Messtransducer abgeschiedenen CuFeO_2 -Schichten durchgeführt. Die Messungen fanden im Ofen der Synthesegasanlage statt und waren identisch für keramische Vollkörper und AD-Schichten. Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit wurde ein standardisierter Messzyklus verwendet, bei dem die Messung der Thermospannung und des elektrischen Widerstandes alternierend und elektrisch voneinander entkoppelt stattfindet, so dass sich die jeweiligen Messungen nicht gegenseitig beeinflussen können. Während die Messung der über den Platinzuleitungen abfallenden Thermospannung U_{Pt} bei der Modulationsphase erfolgte, fand die offsetkompensierte Widerstandsmessung $R_{4\text{L}}$ in der Phase ohne Modulation statt. Dieser Zyklus wiederholte sich fortlaufend während der Messung. Abbildung 5.13a zeigt exemplarisch einen Ausschnitt des Spannungsverlaufs des Modulationsheizers.

Neben der Thermospannung U_{Pt} und dem Widerstand $R_{4\text{L}}$ wurde auch die Thermospannung der beiden an der Probe anliegenden Thermoelemente, U_{TC1} und U_{TC2} , sowie die Temperatur der Vergleichsstelle während der Messung aufgezeichnet. Dabei betrug ein Messzyklus 3600 Sekunden, so dass aus mehreren Messwerten, mit Hilfe der in Kapitel 5.3.2 erläuterten Auswertemethodik, statistisch belastbare Werte für den Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit berechnet werden konnten. Abbildung 5.13b zeigt exemplarisch die aufgezeichnete Thermospannung U_{Pt} , die beiden Thermospannungen der Pt/Au-Thermoelemente und die daraus berechnete Temperaturdifferenz ΔT während einer Modulationsphase.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften wurden die Proben von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$,

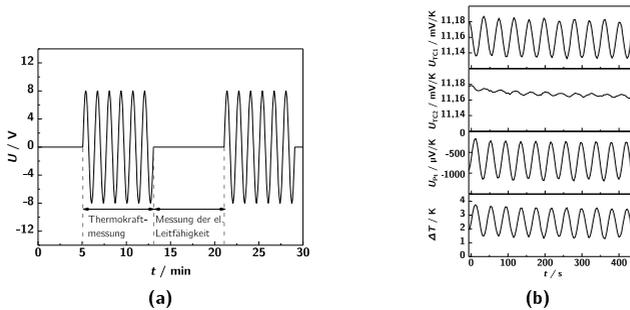


Abbildung 5.13: Spannungsverlauf des Modulationsheizers während eines thermoelektrischen Messzyklus. Es erfolgte 500 Sekunden lang die Messung des Widerstandes und danach 500 Sekunden lang die Messung der Thermospannung (a) und beispielhafter Verlauf der aufgezeichneten und davon abgeleiteten Messsignale zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten. Von oben nach unten: Thermospannungen der Pt/Au-Thermoelemente U_{TC1} und U_{TC2} , Thermospannung U_{Pt} , Temperaturdifferenz ΔT zwischen den beiden Thermoelementen (b).

400 °C und 600 °C im mit Stickstoff durchströmten Ofen erhitzt. Nachdem die Temperatur bei den jeweiligen Temperaturstufen konstant war, wurde die Datenaufzeichnung gestartet. Die Messungen bei 700 °C, 800 °C und 900 °C fanden jeweils in reiner Stickstoffatmosphäre vor den pO_2 -Untersuchungen statt, die nachfolgend erläutert werden.

Um den Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Delafossiten systematisch aufzuklären, wurden jeweils bei einer Proben temperatur von 700 °C, 800 °C und 900 °C der pO_2 -Gehalt im Ofen stufenweise durch Variation der Gasflüsse von $3,3 \times 10^{-3}$ mbar auf 1 bar erhöht und wieder abgesenkt. Jede pO_2 -Stufe wurde eine Stunde lang gehalten, so dass exakt ein Messzyklus in dieser Zeit durchlaufen werden konnte. Nach jeder Temperaturerhöhung und vor dem Beginn der nächsten Messreihe wurde ein vierstündiger Halteschritt in Stickstoffatmosphäre eingestellt, damit sich in der Probe ein thermodynamisches und defektchemisches Gleichgewicht einstellen konnte. In allen Fällen betrug der Gasfluss im Ofen 200 mL min^{-1} .

5.3.2 Auswertemethodik der thermoelektrischen Messungen

Anhand der aufgezeichneten Messwerte für die Thermospannung kann nicht direkt auf den Seebeck-Koeffizienten des Materials geschlossen werden. Die Berechnung der Thermokraft lehnt sich in dieser Arbeit an die Vorgehensweise von RETTIG [16] an, erweitert diese jedoch um eine standardisierte Auswertemethodik für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten bei den pO_2 -Untersuchungen. Die Messungen der Thermospannung und des elektrischen

Widerstandes werden getrennt voneinander berechnet, so dass die Messdaten zunächst separiert werden. Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten wird in einem ersten Schritt die Temperaturdifferenz ΔT nach Formel 5.2 berechnet, die sich zwischen den beiden Pt-/Au-Thermoelementen aufbaut.

$$\Delta T = h_{TC1}(U_{TC1} + U_V) - h_{TC2}(U_{TC2} + U_V) \quad (5.2)$$

Dabei wird zunächst die an der Vergleichsstelle abfallende Thermospannung U_V jeweils zu den gemessenen Thermospannungen U_{TC1} und U_{TC2} der Thermoelemente addiert. Diese Thermospannungen werden dann mit Hilfe der Umkehrfunktion $h_{1,2}(U)$, der Polynomgleichung für Platin-Gold-Thermoelemente, in die Temperaturen T_{TC1} und T_{TC2} umgerechnet. Die Differenz entspricht dann der Temperaturdifferenz ΔT , welche die Ausbildung der Thermospannung U_{Pt} bewirkt. Durch die sinusförmige Temperaturmodulation gibt es nicht nur eine charakteristische Temperaturdifferenz und die dazugehörige Thermospannung, sondern eine Vielzahl von solchen Messpaaren. Damit ist es mit Hilfe statistischer Methoden möglich den Seebeck-Koeffizient sehr exakt zu bestimmen. Aufgrund des linearen Zusammenhangs bei kleinen Temperaturdifferenzen kann der Seebeck-Koeffizient über eine Regressionsanalyse der ermittelten Messdaten berechnet werden. Hierfür wird zunächst eine lineare Regression aus den ersten 200 Messwerten von $U_{Pt,1} \dots U_{Pt,200}$ und $\Delta T_1 \dots \Delta T_{200}$ erstellt und die Geradensteigung m_1 ermittelt. Danach erfolgt jeweils die Regression der Werte $U_{Pt,1+i} \dots U_{Pt,200+i}$ und $\Delta T_{1+i} \dots \Delta T_{200+i}$ mit der Steigung m_{1+i} für die nächsten i -Messwerte. Da die Thermospannung der Probe über die Platinzuleitungen abgegriffen wurde, muss die ermittelte Steigung m_i noch vom Seebeck-Koeffizient von Platin S_{Pt} abgezogen werden, um den Seebeck-Koeffizient S_i der Probe zu erhalten:

$$S_i = S_{Pt} - m_i \quad (5.3)$$

Für die Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten bei den pO_2 -Untersuchungen wurden nur die 30 Minuten nach der pO_2 -Stufe ermittelten S_i ausgewertet. Damit war gewährleistet, dass sich das Material im Gleichgewicht befand. Von diesen Werten konnten dann der Mittelwert S_m und die Stichprobenstandardabweichung σ_m ermittelt werden. Um den Einfluss von Messwertausreißern auf das Ergebnis zu minimieren, wurden in einem zweiten Schritt alle S_i nicht weiter in die nachfolgenden Berechnungen mit einbezogen, die außerhalb der doppelten Stichprobenstandardabweichung liegen, so dass für diese Werte \tilde{S}_i gilt:

$$S_m - 2\sigma_m < \tilde{S}_i < S_m + 2\sigma_m \quad (5.4)$$

Von diesen Messwerten wurde nun erneut der Mittelwert des Seebeck-Koeffizienten \bar{S}_m und dessen Stichprobenstandardabweichung $\bar{\sigma}_m$ ermittelt und als Messergebnis für die jeweilige pO_2 -Stufe verwendet. Die Auswertung zur Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten erfolgte analog zu dem oben beschriebenen Vorgehen.

Neben dem Seebeck-Koeffizienten wurde auch die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Proben bestimmt. Dabei wurde während des Messzyklus in Vierleitertechnik der offsetkompensierte Widerstand zwischen den Platinelektroden aufgezeichnet. Für die Auswertung wird angenommen, dass die Probe eine homogene Potentialverteilung aufweist und die elektrische Leitfähigkeit nach Formel 5.1 berechnet werden kann. Hierfür muss die Geometrie des Probekörpers bekannt sein. Bei den gesinterten Delafossit-Scheiben wurde diese mit einer Schieblehre ermittelt und der mittlere Elektrodenabstand mit Hilfe eines Lichtmikroskops exakt vermessen. Der Messaufnehmer für die ADM-Schichten hatte stets die gleiche geometrische Grundstruktur, so dass der Elektrodenabstand konstant war. Die Schichtbreite wurde wiederum mit dem Lichtmikroskop ausgemessen und die mittlere Schichtdicke mit einem Tastschrittgerät (Perthometer S2, Fa. Mahr) bestimmt. Die statistische Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit fand mit der selben Methodik statt wie bei der Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten.

5.3.3 Allgemeine Fehlerbetrachtung

Bei der Messung und Berechnung der thermoelektrischen Eigenschaften können unterschiedliche Fehlerquellen auftreten. Die Daten der einzelnen Spannungen wurden mit dem Digitalmultimeter DMM 2700 aufgenommen, dessen Messgenauigkeit im betrachteten Messbereich bei etwa $\pm 3,5 \mu\text{V}$ liegt [182]. Da sich die gemessenen Thermospannungen der Thermoelemente und der Probekörper im Bereich einiger mV bewegen, hat diese Fehlerquelle nur einen sehr geringen Einfluss auf die Messungen.

Die Datenerfassung erfolgte mit Hilfe einer 20-Kanal Scannerkarte, bei der zwischen endlichen Zeitintervallen die Spannungen aufgezeichnet werden. Somit kommt es zu einem geringen zeitlichen Versatz zwischen den gemessenen Temperaturen bzw. Temperaturdifferenzen und den korrespondierenden Thermospannungen. Um diesen Fehler zu minimieren, wurde der Zeitverzug zwischen den einzelnen Kanälen mit 200 ms so gering wie möglich gehalten. Untersuchungen von MARTIN *et al.* [183] haben gezeigt, dass der relative Fehler des Seebeck-Koeffizienten bei dieser Rate und der hier verwendeten Messsequenz, das heißt, dass zunächst die Thermospannung der Thermoelemente und danach die Thermospannung der Probe aufgezeichnet werden, aufgrund der asynchronen Datenerfassung bei 1,20 % liegt, so dass auch diese Fehlerquelle vernachlässigbar ist.

Die Gasdosierung bei den pO_2 -Untersuchungen erfolgte mit Massendurchflussreglern (MFC), die einen relativen Fehler von 1 % ihres Maximalflusses aufweisen. Der Sauerstoffpartialdruck wurde, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, mit Hilfe verschieden großer MFC eingestellt. Die daraus resultierende Unsicherheit kann auf Basis der Gaußschen Fehlerfortpflanzung nach DIN 1319-3 bestimmt werden. Danach beträgt der Fehler für den Sauerstoffpartialdruck $s_{pO_2} = \sqrt{\left[\frac{V_{N_2}}{V_{ges}}\right]^2 s_{O_2}^2 + \left[\frac{V_{O_2}}{V_{ges}}\right]^2 s_{N_2}^2}$, wobei V_i die Volumenströme der jeweiligen Gase bzw. den Gesamtfluss und s_i die Unsicherheit der MFC darstellen. Damit beträgt der relative Dosierungsfehler bei hohen Sauerstoffpartialdrücken etwa 1 % und bei geringen pO_2 , das heißt in Bereichen um 2,5 mbar, bis zu 5 %. Um diese möglicherweise auftretenden Ungenauigkeiten bei der Gasdosierung auszuschließen, wurde bei jeder Messung der Sauerstoffgehalt im Ofen mit Hilfe einer Breitbandlambdasonde überwacht

Eine weitere Fehlerquelle stellt die Kontaktierung der für die Vierleitermessung benötigten Platinzuleitungen dar. Diese hat sowohl Einfluss auf die Temperaturverteilung, als auch auf den Potentialverlauf innerhalb der Probe. Je breiter die Platinkontaktierung ist, desto größer wird der Messfehler aufgrund des thermischen Kurzschlusses¹ und der Äquipotentialfläche, die von den inneren Platinleitern erzeugt werden. In den Arbeiten von GLOSSE [177] und DAUNER [154]² wurden aus diesem Grund ausführliche Simulationen des Potential- und Temperaturverlaufs durchgeführt, um die Auswirkung dieser Fehlerquelle auf das Messsignal und die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten ermitteln zu können. Dabei konnte gezeigt werden, dass die relative Messgenauigkeit des Seebeck-Koeffizienten bei keramischen Vollkörpern aufgrund der breiteren Platinkontaktierung etwa 10 % beträgt. Aufgrund der geringeren Linienbreite des neuartigen Messaufnehmers liegt dessen maximaler, relativer Fehler des Seebeck-Koeffizienten bei 4 %.

¹Platin hat eine deutlich größere Wärmeleitfähigkeit ($\lambda = 71,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}$) als CuFeO_2 ($\lambda = 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}$).

²Beide Arbeiten erfolgten im Rahmen ihrer Masterarbeiten, die unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt wurden.

6 Thermoelektrische Charakterisierung von Delafossiten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der thermoelektrischen Untersuchungen von dotierten und undotierten Delafossiten vorgestellt¹. Wie im vorgehenden Kapitel beschrieben, fanden hierzu die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft simultan statt. Im Folgenden wird zunächst auf die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten undotierter, Ni- und Sn-dotierter Delafossite eingegangen. Ein Hauptaugenmerk liegt hierbei auf dem Vergleich der thermoelektrischen Eigenschaften von konventionell hergestellten, keramischen Delafossit-Sinterkörpern und Schichten von CuFeO_2 , die mit Hilfe der ADM prozessiert wurden (AD-Schichten)².

Um ein besseres Verständnis über den Leitfähigkeitsmechanismus von CuFeO_2 zu erhalten und den in Kapitel 4.3 beschriebenen Phasenwechsel näher zu beleuchten, wurde auch der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft bei hohen Temperaturen untersucht. Bei den hier dargestellten Messungen kann die Phasenumwandlung von CuFeO_2 zu CuO und CuFe_2O_4 nun direkt in Abhängigkeit des $p\text{O}_2$ und der Temperatur beobachtet werden. Dabei werden auch wieder die Vorzüge der neuartigen aerosolbasierten Prozessierungsmethode, im Vergleich zu der konventionellen keramischen Verarbeitung von Sinterkörpern, erkennbar. Abschließend findet noch eine ganzheitliche Betrachtung der thermoelektrischen Eigenschaften statt, wobei auch auf die Effizienz und Anwendbarkeit der untersuchten Delafossite als Hochtemperaturthermoelektrikum eingegangen wird.

6.1 Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Kennwerte von CuFeO_2 -Sinterkörpern und AD-Schichten

Dieses Kapitel beschreibt die Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Kenngrößen von Delafossit-Sinterkörpern und -Schichten, die mittels der aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellt wurden. Zunächst wird das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit

¹Ein Großteil der Untersuchungen an gesinterten, zinn-dotierten Delafossiten erfolgte von Philipp Glosse im Rahmen seiner Masterarbeit, die unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt wurde. Vielen Dank!

²Die Untersuchungen an aerosolprozessierten, nickeldotierten Delafossiten fanden im Rahmen der Diplomarbeit von Maximilian Streibl statt, die unter meiner Anleitung und Betreuung am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth durchgeführt wurde.

beschrieben, mit deren Hilfe die Aktivierungsenergie der undotierten Delafossite bestimmt und mit nickel-, sowie zinndotierten Proben verglichen werden kann. Darüber hinaus wird auch auf die Unterschiede zwischen AD-prozessierten Schichten und konventionell hergestellten Delafossiten eingegangen. Neben der elektrischen Leitfähigkeit ist der Seebeck-Koeffizient die entscheidende Größe bei der Bewertung der thermoelektrischen Eigenschaften von Materialien. Aus diesem Grund wird dessen Temperaturverhalten ebenfalls betrachtet, wobei auch hier wiederum ein Vergleich zwischen konventionell hergestellten CuFeO_2 -Sinterkörpern und aerosolprozessierten Delafossiten erfolgt.

6.1.1 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Um die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu bestimmen, wurde der Probenwiderstand in Vierleitertechnik zwischen 200 °C und 900 °C gemessen und daraus die elektrische Leitfähigkeit berechnet. Für einen thermisch aktivierten Leitfähigkeitsmechanismus, wie er für den Halbleiter CuFeO_2 zu erwarten ist [126, 184], gilt für die Leitfähigkeit σ :

$$\sigma = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (6.1)$$

mit der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_A , der Boltzmannkonstante k_B und einem materialspezifischen Vorfaktor A [184]. Diese Formel gilt im Speziellen dann, wenn die Ladungsträgerbeweglichkeit kaum thermisch aktiviert ist. Im Falle von Polaronenleitung wäre noch ein $1/T$ -Term zur berücksichtigen, wobei Delafossite aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit von $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [126] eine ausgeprägte Bandleitung aufweisen. In Gleichung 6.1 ist nicht der Einfluss der Mikrostruktur auf die Leitfähigkeit enthalten. Gerade bei nanokristallinen Gefügen ist es aber möglich, dass thermisch aktivierte Korngrenzeffekte zum Tragen kommen. Bei niedrigen Temperaturen wirkt die Korngrenze als Barriere für die Ladungsträger. Mit steigender Temperatur wird die Korngrenze thermisch überwunden. Dadurch nimmt die effektive Leitfähigkeit eines polykristallinen Werkstoffs ebenfalls zu, unabhängig von der Leitfähigkeit des Materials an sich.

In einer arrheniusartigen Darstellung, bei der $\log(\sigma)$ über $1000/T$ aufgetragen wird, kann aus der Steigung m_σ die Aktivierungsenergie E_A berechnet werden:

$$E_A = 1000 \cdot k_B \cdot \ln(10) \cdot m_\sigma \quad (6.2)$$

Abbildung 6.1 stellt die elektrische Leitfähigkeit eines undotierten CuFeO_2 -Sinterkörpers, sowie einer AD-Schicht dar. Es zeigt sich, dass die aerosolprozessierten Schichten im Vergleich zu konventionell hergestellten CuFeO_2 -Sinterkörpern eine geringere Leitfähigkeit

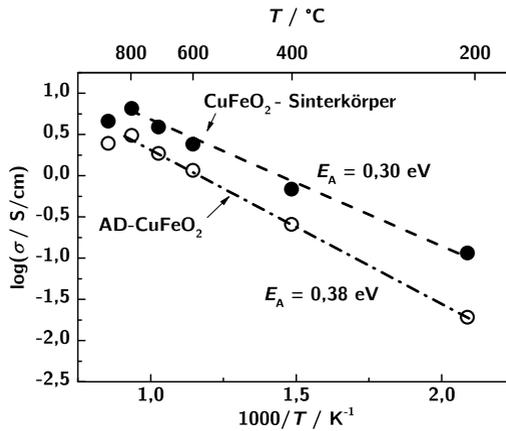


Abbildung 6.1: Arrheniusartige Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A . Vergleich zwischen Sinterkörpern (-●-) und AD-Schichten (-○-) undotierter CuFeO_2 .

aufweisen. Der Unterschied ist bei geringen Temperaturen besonders ausgeprägt und beträgt bei 200 °C in etwa eine Dekade. Mit steigender Temperatur nähert sich der Verlauf der beiden Kurven an und die elektrische Leitfähigkeit des Sinterkörpers ist nur noch eine halbe Dekade höher als die der AD-Schicht. Die höchste elektrische Leitfähigkeit zeigen sowohl die CuFeO_2 -Sinterkörper als auch die AD-Schichten bei 800 °C mit $\sigma_{\text{sinter}} = 6,53 \text{ S cm}^{-1}$ und $\sigma_{\text{ADM}} = 3,07 \text{ S cm}^{-1}$. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 900 °C nimmt die Leitfähigkeit wieder ab. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Temperaturbereich zwischen 200 °C und 800 °C ausgewertet. Anders als bei der elektrischen Leitfähigkeit ist hier der Unterschied zwischen der aerosolprozessierten CuFeO_2 -Schicht mit einer $E_{A,\text{ADM}} = 0,38 \text{ eV}$ und dem Vollmaterial mit $E_{A,\text{sinter}} = 0,30 \text{ eV}$ weniger stark ausgeprägt.

Durch die Dotierung von CuFeO_2 mit zweiwertigen Nickel auf den Eisenplätzen ist mit einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zu rechnen, da das Fermi-Niveau in Richtung des Valenzbandes verschoben wird und damit mehr Defektelektronen für den Ladungstransport zur Verfügung stehen. Abbildungen 6.2a und 6.2b zeigen die elektrische Leitfähigkeit der mit $x_{\text{Ni}} = 1 \%$ und $x_{\text{Ni}} = 2 \%$ dotierten Delafossit-Sinterkörper (gefüllte Symbole) und der AD-prozessierten Proben (offene Symbole).

Zunächst soll der mit $x_{\text{Ni}} = 1 \%$ dotierte Delafossit betrachtet werden. Bei diesem steigt sowohl die elektrische Leitfähigkeit der AD-Schichten als auch der Sinterkörper mit der Temperatur an. Er weist mit $\sigma_{\text{sinter}} = 7,11 \text{ S cm}^{-1}$ und $\sigma_{\text{ADM}} = 4,36 \text{ S cm}^{-1}$ bei 900 °C

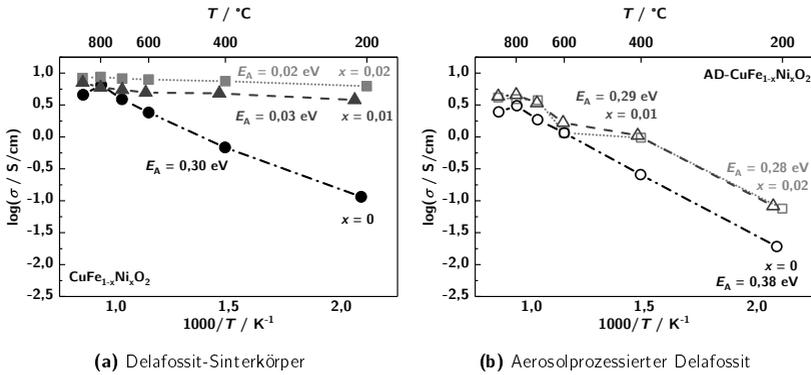


Abbildung 6.2: Arrheniusartige Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A . Vergleich der nickeldotierten Delafossite mit $x_{Ni} = 1\%$ (gesintert -▲- und AD-prozessiert (-△-)) und $x_{Ni} = 2\%$ (gesintert (-■-) und AD-prozessiert (-□-)), sowie undotierter $CuFeO_2$ (gesintert (-●-) und AD-prozessiert (-○-)).

die höchste Leitfähigkeit auf. Der Unterschied zwischen den AD-prozessierten und konventionell hergestellten Sinterkörpern ist wie bei undotierten $CuFeO_2$ bei Temperaturen unter 600 °C besonders ausgeprägt. Bemerkenswert ist aber vor allem der Unterschied der Aktivierungsenergie. Diese ist bei den $CuFeO_2$ -Sinterkörpern mit $E_{A,sinter} = 0,03$ eV sehr gering. Im Gegensatz dazu ist die Aktivierungsenergie der ADM-Schichten mit $E_{A,ADM} = 0,29$ eV im Bereich von 200 °C bis 700 °C deutlich größer und nähert sich erst bei noch höheren Temperaturen dem Wert der Sinterkörper an. Delafossite, die mit $x_{Ni} = 2\%$ dotiert wurden zeigen eine höhere elektrische Leitfähigkeit und den gleichen Temperaturverlauf. Es zeigt sich auch hier, dass die elektrische Leitfähigkeit der AD-Schichten, besonders bei Temperaturen unter 600 °C, niedriger ist, verglichen mit den Delafossit-Sinterkörpern. Der Unterschied in der Aktivierungsenergie zwischen gesinterten und aerosolprozessierten Delafossiten ist bei nickeldotierten Proben deutlich ausgeprägter, im Vergleich zum undotierten Delafossit.

In Abbildung 6.3 ist der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der zinn-dotierten Delafossite, sowohl in gesinteter als auch aerosolprozessierter Form dargestellt. Dieser zeigt auch hier ein thermisch aktiviertes Verhalten. Ähnlich wie bei undotierten Delafossiten stellt sich bei den mit $x_{Sn} = 1\%$ dotierten Proben ein Leitfähigkeitsmaximum von $\sigma_{sinter} = 5,89$ S cm^{-1} ein, das jedoch bereits bei 600 °C zu beobachten ist. Die ADM-Schichten weisen wiederum grundsätzlich eine geringere elektrische Leitfähigkeit auf, nähern sich aber dem Verlauf der Sinterkörper mit steigender Temperatur an und erreichen ihren Maximalwert von

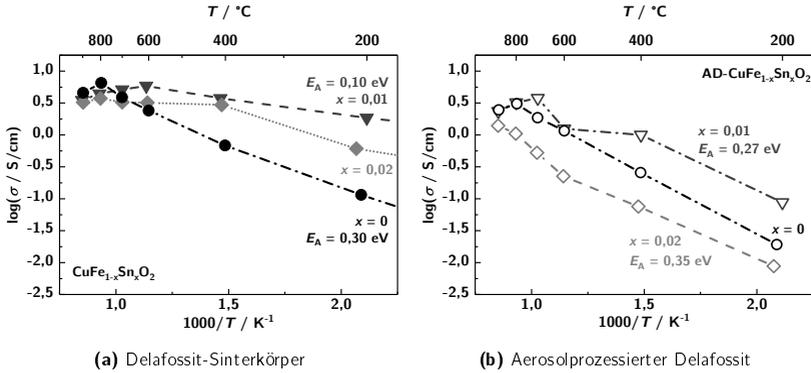


Abbildung 6.3: Arrheniusartige Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A . Vergleich zinndotierter Delafossite mit $x_{Sn} = 1$ % (gesintert (- ∇ -) und AD-prozessiert (- ∇ -)), $x_{Sn} = 2$ % (gesintert (- \blacklozenge -) und AD-prozessiert (- \blacklozenge -)), sowie undotierter $CuFeO_2$ (gesintert (- \bullet -) und AD-prozessiert (- \circ -)).

$\sigma_{ADM} = 3,77 \text{ S cm}^{-1}$ bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei höheren Temperaturen nimmt die elektrische Leitfähigkeit sowohl der AD-Proben als auch der Sinterkörper wieder ab. Die Aktivierungsenergie der AD-Schichten wurde im Temperaturbereich zwischen $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $E_{A,ADM} = 0,27 \text{ eV}$ bestimmt, während für die Sinterkörper $E_{A,Sinter} = 0,10 \text{ eV}$ beträgt und damit im Vergleich zu den nickeldotierten Delafossiten eine größere Temperaturabhängigkeit aufweist.

Auch bei $x_{Sn} = 2$ % dotierten $CuFeO_2$ ist wieder ein thermisch aktiviertes Verhalten zu sehen und die Aktivierungsenergie der gesinterten Proben ist mit $E_{A,Sinter} = 0,12 \text{ eV}$ etwas höher verglichen mit den nickeldotierten Proben. Die höchste Leitfähigkeit von $\sigma_{sinter} = 3,72 \text{ S cm}^{-1}$ wird bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt und nimmt danach ab. Aerosolbasierte mit $x_{Sn} = 2$ % dotierte Delafossite haben, wie bereits bei den undotierten und nickeldotierten Delafossiten zu beobachten war, eine geringere elektrische Leitfähigkeit mit dem höchsten Wert von $\sigma_{ADM} = 1,40 \text{ S cm}^{-1}$ bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Ähnlich wie bei den un- und nickeldotierten Delafossiten ist die Aktivierungsenergie der aerosolprozessierten Schichten größer als die der gesinterten Proben und liegt im Bereich von $E_{A,ADM} = 0,35 \text{ eV}$. Dieser Sachverhalt, sowie eine Erklärung für den beobachteten Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit, sollen nun im Folgenden diskutiert werden.

Interpretation und Diskussion

Die Messergebnisse der gesinterten Delafossite stehen im Einklang mit den Ergebnissen von NOZAKI [117] und DORDOR [138]. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit undotierter Delafossite mit der Temperatur erklärt sich mit einer thermischen Aktivierung der

Ladungsträger. Mit steigender Temperatur werden immer mehr Ladungsträger, in diesem Fall Defektelektronen, in das Valenzband injiziert, was mit einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist. Die Steigung aus der Arrheniusartigen Darstellung entspricht dann der Energie E_A , die notwendig ist, um freie Ladungsträger zu generieren. Da die Ladungsträgerbeweglichkeit von Delafossiten hoch ist, liegt eher keine Polaronenleitung vor. Die Veröffentlichungen von HAYASHI [110] und RUTTANAPUN [126] bestätigen dabei die in dieser Arbeit beobachteten sehr geringen Aktivierungsenergien der gesinterten, dotierten Delafossite und es wird angenommen, dass eine Dotierung mit Nickel oder Zinn das Fermi-Niveau sehr nahe an das Valenzband verschiebt. Damit sind nahezu alle Akzeptoren bzw. Donatoren erschöpft und die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Temperatur nimmt immer weiter ab. Die Messungen belegen jedoch, dass sich das Fermi-Niveau noch nicht in das Valenz- bzw. Leitungsband verschoben hat. Denn in diesem Fall würde man eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei steigender Temperatur erwarten, da die Ladungsträgerbeweglichkeit bei hohen Temperaturen sinkt und die Ladungsträgerkonzentration jedoch konstant bliebe.

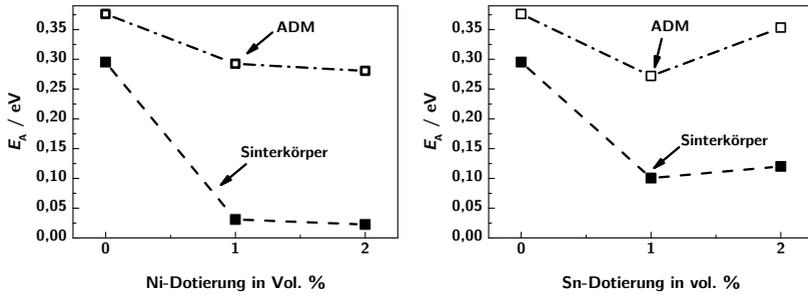
Die Dotierung von CuFeO_2 mit Ni^{2+} oder Sn^{4+} geht einher mit einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit. Dies erscheint zunächst widersprüchlich, da die beiden Dopanten unterschiedliche Wertigkeiten aufweisen und daher Akzeptor- bzw. Donatorcharakter haben sollten. Zunächst soll dieser Sachverhalt anhand der nickeldotierten (akzeptordotierten) Delafossite erläutert werden. Die elektrische Leitfähigkeit erhöht sich mit steigender Dotierung, was auch der Erwartung entspricht, da Ni^{2+} auf den Fe^{3+} -Plätzen nach Gleichung 2.22 (Seite 28) eingebaut wird. Dabei verändert sich der Valenzzustand der Cu^+ -Kationen zu Cu^{2+} in den O-Cu-O-Ebenen. Aus Gründen der Elektroneutralität steigt damit die Konzentration der Defektelektronen in den Cu^+ -3d-Orbitalen, was mit einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht. Das Abknicken der elektrischen Leitfähigkeit bei 900 °C ist mutmaßlich auf den Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter zu erklären, was mit einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration, in diesem Fall der Defektelektronen, verbunden ist [8, 117].

In der Arbeit von BENKO [122] wird beschrieben, dass eine Dotierung mit Zinn eine deutliche Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge hat und sich der Leitfähigkeitsmechanismus von Lochleitung zu Elektronenleitung verändert. Die Untersuchungen in dieser Arbeit widersprechen dieser Aussage und stehen damit im Einklang mit der Veröffentlichung von RUTTANAPUN [123]. Die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass bei Temperaturen unter 600 °C die elektrische Leitfähigkeit zinn-dotierter Delafossite höher als bei den undotierten Delafossiten ist. Diese Leitfähigkeitserhöhung begründet sich jedoch nun nicht mehr mit der Änderung des Valenzzustandes der Kupferkationen in den O-Cu-O-Ebenen, sondern durch das Einbringen intrinsischer Defektelektronen aus

den O-Cu-O-Ebenen in die Fe-O-Ebenen. Bei einer Dotierung mit $x_{Sn} = 2\%$ sinkt die elektrische Leitfähigkeit wieder. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass ab dieser Ladungsträgerkonzentration keine weiteren Defektelektronen mehr in die Fe-O-Ebenen injiziert werden können und sich das Cu^+/Cu^{2+} -Verhältnis in den O-Cu-O-Ebenen dahingehend ändert, dass hier weniger Löcher für den Ladungstransport zur Verfügung stehen. Dieses Verhalten sollte dann auch in den Messungen des Seebeck-Koeffizienten zu sehen sein, so dass in Kapitel 6.1.2 noch einmal darauf eingegangen wird. Diese Ergebnisse zeigen, dass Dotieren von $CuFeO_2$ mit zweiwertigem Nickel aufgrund der Erhöhung der Ladungsträgerdichte in den O-Cu-O-Ebenen zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit führt, verglichen mit zinndotierten Delafossiten. Dennoch können auch leicht zinndotierte $CuFeO_2$ eine höhere Leitfähigkeit als undotierte Delafossite aufweisen.

Delafossite, die über die Aerosol-Depositions-Methode hergestellt wurden, zeigen hinsichtlich der Dotierung das gleiche Verhalten. Die elektrische Leitfähigkeit ist jedoch vor allem bei Temperaturen unter 600 °C teilweise mehrere Dekaden niedriger als bei den keramischen Sinterkörpern. Dieser Unterschied in der Leitfähigkeit tritt sehr häufig bei Schichten auf, die über die aerosolbasierte Kaltabscheidung hergestellt wurden [173, 185]. Während bei Sinterkörpern die einzelnen Körner nahezu ideal miteinander verbunden sind, kann es bei der ADM Bereiche geben, in denen diese Verknüpfung nicht so stark ausgeprägt ist. Hier können unter Umständen nicht aufgebrochene Partikel lediglich lose aneinanderliegen und nicht versintert sein, was eine schlechte elektrische Anbindung zur Folge hat. Darüber hinaus bauen sich durch den Prozess der Raumtemperatur-Aufprallverfestigung große Verspannungen innerhalb des Kristallgitters auf, die sich negativ auf die Beweglichkeit der Ladungsträger auswirken [186]. Mit steigender Temperatur nehmen diese inneren Spannungen ab. Zusätzlich kann es durch eine beginnende Versinterung und Kornwachstum zu besseren Kornanbindungen innerhalb der Schicht kommen, so dass die elektrische Leitfähigkeit der AD-prozessierten Delafossite bei hohen Temperaturen in den Bereich der $CuFeO_2$ -Sinterkörper kommt.

Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Prozessierungsverfahren sind in der Aktivierungsenergie zu erkennen. Wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, nimmt die Aktivierungsenergie von $CuFeO_2$ -Sinterkörpern mit steigender Dotierung ab. Dies entspricht auch den Erwartungen, wonach mit zunehmender Nickel- oder Zinndotierung mehr Defektelektronen für den Ladungstransport zur Verfügung stehen und damit das Fermi-Niveau immer weiter zur Bandkante des Valenzbandes verschoben wird. Bei den mit $x_{Ni} = 1\%$ und $x_{Ni} = 2\%$ dotierten Delafossiten ist die Aktivierungsenergie besonders gering. Die Untersuchungen des Seebeck-Koeffizienten in Kapitel 6.1.2 zeigen aber, dass sich noch kein metallähnliches Verhalten eingestellt hat, das Fermi-Niveau also nicht das Valenzband überlappt und es



(a) Aktivierungsenergie nickeldotierter Delafossite

(b) Aktivierungsenergie zinn-dotierter Delafossite

Abbildung 6.4: Aktivierungsenergie von dotierten und undotierten Delafossit-Sinterkörpern (-■-) und AD-Schichten (-□-).

folglich auch zu keiner Entartung kommt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sich E_F bei diesen Dotierungen sehr nah an der Bandkante befindet [187].

Die Aktivierungsenergie der AD-Schichten ist für alle betrachteten Delafossite größer als bei den Sinterkörpern. Außerdem zeigt sich auch bei den höher dotierten Delafossiten eine deutlich ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich auch hier wieder mit der Aufprallverfestigung der abgeschiedenen Delafossit-Schichten erklären. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 gezeigt, weisen aerosolprozessierte Schichten mittlere Korngrößen im Bereich von 90 nm auf. Durch dieses feinkörnige Gefüge steigt der Einfluss der Korngrenzen auf die thermische Aktivierung der elektrischen Leitfähigkeit. Die scheinbar höhere Aktivierungsenergie der AD-Schichten lässt sich darauf zurückführen, dass hier die Ladungsträger weitaus mehr Korngrenzen überwinden müssen. Dieser Prozess ist ebenfalls thermisch aktiviert, so dass die aus Gleichung 6.1 abgeleitete Aktivierungsenergie für AD-Schichten vom Anteil der Korngrenzen dominiert wird, während E_A der Sinterkörper das Kornvolumen und damit den wirklichen Materialanteil beschreibt. Der Unterschied fällt bei den undotierten Delafossiten deutlich geringer aus, da hier die Aktivierungsenergie bereits so groß ist, dass der Einfluss der Korngrenzen der aerosolprozessierten CuFeO_2 vernachlässigbar ist.

6.1.2 Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten

Die Seebeck-Koeffizienten der untersuchten Delafossite wurden jeweils bei diskreten Temperaturstufen aufgezeichnet und gemittelt. Die Messung erfolgte in Stickstoff und ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

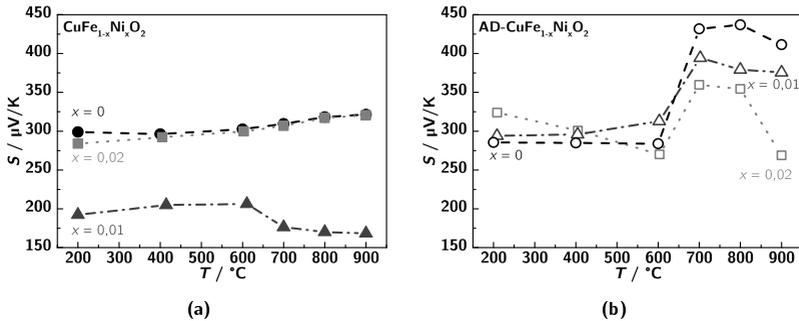


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten undotierter (-●-), $x_{\text{Ni}} = 1\%$ (-▲-) und $x_{\text{Ni}} = 2\%$ dotierter Delafossite (-■-). Links sind die Messungen an Sinterkörpern und rechts an aerosolprozessierten CuFeO_2 dargestellt (nicht ausgefüllte Symbole).

Zunächst soll auf den Seebeck-Koeffizient undotierter und nickeldotierter Delafossit-Sinterkörper eingegangen werden, deren Messkurven in 6.5a als ausgefüllte Symbole zu sehen sind. Der Verlauf von CuFeO_2 und $x_{\text{Ni}} = 2\%$ -dotierten CuFeO_2 ist sehr ähnlich und gerade bei hohen Temperaturen identisch. Der Seebeck-Koeffizient steigt mit der Temperatur von $300 \mu\text{V K}^{-1}$ bei 200°C auf $320 \mu\text{V K}^{-1}$ bei 900°C , was für thermoelektrische Halbleiter zu erwarten ist und mit den Arbeiten von NOZAKI *et al.* [7, 117] und RUTANAPUN *et al.* [123] sehr gut übereinstimmt. $x_{\text{Ni}} = 1\%$ -dotiertes CuFeO_2 zeigt ebenfalls eine Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten, der jedoch ab 600°C wieder abnimmt. Dieser ist auch deutlich geringer als bei den anderen nickeldotierten Delafossiten und fällt von $S = 192 \mu\text{V K}^{-1}$ bei 200°C auf $S = 168 \mu\text{V K}^{-1}$ bei 900°C ab.

Alle aerosolprozessierten $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ -Proben zeigen qualitativ einen gleichen Verlauf des Seebeck-Koeffizienten, der in Abbildung 6.5b dargestellt ist. Beginnend auf einem ähnlichen Niveau fällt dieser zunächst bis 600°C leicht ab und steigt bei 700°C sprunghaft an. Bei noch höheren Temperaturen sinkt dieser dann wieder ab. Während die Dotierung im Temperaturbereich bis 600°C kaum einen Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten hat, besitzen undotierte Delafossite mit $S = 412 \mu\text{V K}^{-1}$ bei 900°C eine deutlich größere Thermokraft im Vergleich zu $x_{\text{Ni}} = 2\%$ -dotiertem CuFeO_2 mit $S = 269 \mu\text{V K}^{-1}$. Mit der Ausnahme von $\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$ kann innerhalb der Messungenauigkeit kein Unterschied zwischen dem Seebeck-Koeffizienten von Delafossit-Sinterkörpern und AD- CuFeO_2 bis 600°C festgestellt werden. Danach ist bei den AD-Schichten bis 800°C eine größere Thermokraft zu beobachten, wobei der Wert für AD- $\text{CuFe}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ sogar wieder etwas unter dem der korrespondierenden Sinterkörper liegt.

Ein divergenteres Bild weisen zinn-dotierte Delafossite auf, deren Temperaturabhängigkeit in Abbildung 6.6 dargestellt ist.

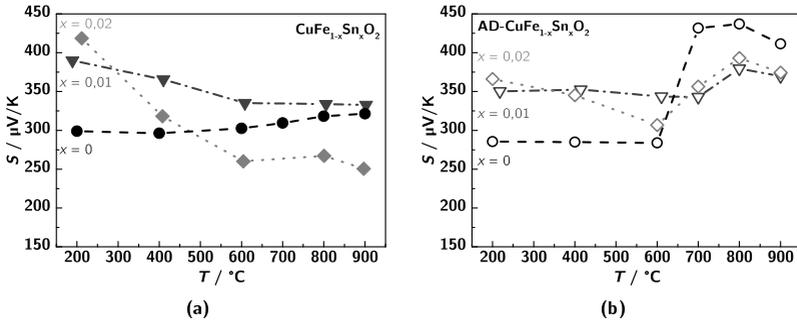


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten undotierter (-●-), $x_{\text{Sn}} = 1\%$ (-▼-) und $x_{\text{Sn}} = 2\%$ dotierter Delafossite (-◆-). Links sind die Messungen an Sinterkörpern und rechts aerosolprozessierten CuFeO₂ dargestellt (nicht ausgefüllte Symbole).

Zunächst ist festzustellen, dass der Seebeck-Koeffizient positiv bleibt, obgleich man hätte vermuten können, dass Sn⁴⁺ Donatorcharakter hat. Bereits bei niedrigen Temperaturen ist erkennbar, dass sich der Seebeck-Koeffizient von CuFeO₂-Sinterkörpern und AD-Schichten mit steigender Dotierung erhöht. Bei höheren Temperaturen nimmt die Thermokraft der dotierten Sinterkörper kontinuierlich ab. Während sich der Seebeck-Koeffizient von CuFe_{0,99}Sn_{0,01}O₂ dem undotierter Delafossite annähert und bei 900 $^{\circ}\text{C}$ $S = 332 \mu\text{V K}^{-1}$ erreicht, fällt dieser von CuFe_{0,98}Sn_{0,02}O₂ deutlich stärker ab und beträgt hier nur noch $S = 250 \mu\text{V K}^{-1}$. AD-Schichten zinn-dotierter Delafossite verlaufen bis 600 $^{\circ}\text{C}$ ähnlich, wenngleich ihr Seebeck-Koeffizient etwas geringer ist verglichen mit dem korrespondierender Sinterkörper. Bei 700 $^{\circ}\text{C}$ ist wieder ein abrupter Anstieg der Thermokraft zu sehen, der jedoch im Vergleich mit den un- und nickeldotierten Delafossiten weniger ausgeprägt ist. Bei 900 $^{\circ}\text{C}$ haben beide zinn-dotierten Delafossite den gleichen Seebeck-Koeffizienten von $S = 375 \mu\text{V K}^{-1}$, der damit auf dem gleichen Niveau wie $x_{\text{Ni}} = 1\%$ dotierte CuFeO₂, aber kleiner als der undotierter Delafossite ist.

Interpretation und Diskussion

Die vorgestellten Ergebnisse hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten liefern kein eindeutiges Bild. Im Folgenden wird versucht, das Verhalten der Thermokraft zu erklären, wobei auch auf die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen Bezug genommen wird. Auf den Einfluss der Dotierung wird dabei ebenso eingegangen wie auf die Herstellungsverfahren.

Wie bereits beschrieben, entspricht der Temperaturverlauf des Seebeck-Koeffizienten

den Erwartungen halbleitender Thermoelektrika, denn bei diesen steigt üblicherweise mit steigender Temperatur die Thermokraft. Literaturvergleiche bestätigten dabei die in dieser Arbeit beobachtete Temperaturabhängigkeit [110, 117, 123, 125–127] und auch Delafossit-Strukturen mit Chrom als B-Kation zeigen diese Eigenschaft [141, 188]. Der hohe Seebeck-Koeffizient der Delafossite wird oft beschrieben, es gibt jedoch bislang keine einheitliche Erklärung hierfür. Als Hauptursache wird in den meisten Veröffentlichungen das Wechselspiel der Leitung in den O-Cu-O-Ebenen mit der Leitung in den Fe-O-Ebenen genannt. Es bilden sich komplexe Bandverteilungen in der Nähe des Fermi-Niveaus aus, die einen große Thermokraft zur Folge haben [117, 122, 189]. BENKO *et al.* postuliert dabei, dass sich das Valenz- und Leitungsband aus den $3d$ -Orbitalen der Kupferkationen und dem hybridisierten $2p$ -Orbital der Sauerstoffanionen ausbildet. Darauf aufbauend konnten NOZAKI *et al.* jedoch zeigen, dass zusätzlich die $3d^5$ - und $3d^4$ -Orbitale der Eisenkationen Einfluss auf die Ausbildung des Valenzbandes und damit auf die elektronische Leitung in CuFeO_2 haben [117]. Gerade bei niedrigen Temperaturen erscheint das Verhalten des Seebeck-Koeffizienten aufgrund dieser Bandstruktur nicht mit der klassischen Theorie halbleitender Thermoelektrika erklärbar zu sein. Theoretische Berechnungen der Wellenfunktionen von CuFeO_2 und die daraus resultierenden thermoelektrischen Eigenschaften existieren nach Kenntnis des Autors bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht, so dass im Rahmen dieser Arbeit lediglich das qualitative Verhalten beschrieben wird.

Im Einklang mit der Bandbeschreibung von BENKO *et al.* [122] und ROGERS *et al.* [116] ist jedoch das hier beobachtete Hochtemperaturverhalten von CuFeO_2 . Bei Temperaturen über 600 °C zeigen mit Ausnahme der un- und $x_{\text{Ni}} = 2\%$ dotierten Delafossite sowohl Messungen an Sinterkörpern als auch an AD-Schichten eine sinkende Thermokraft mit steigender Temperatur. Erklärt wird dieses ungewöhnliche Verhalten dadurch, dass bei hohen Temperaturen der Einfluss der Fe^{3+} -Wellenfunktionen, das heißt die $3d^5$ - und $3d^4$ -Orbitale der Eisenkationen, auf die Bandstruktur abnimmt und die Leitung nur noch von den $3d$ -Orbitalen der Kupferkationen bestimmt wird. Durch den Wegfall von Leitungsbandern sinkt die effektive Zustandsdichte, was gemäß Gleichung 2.6 (Seite 9) Abnahme des Seebeck-Koeffizienten zur Folge hat. Dieses Verhalten erklärt auch den, besonders bei den AD-Schichten gut erkennbaren, Sprung des Seebeck-Koeffizienten. Im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit hängt dieser stark von der Bandstruktur in der Nähe der Fermi-Energie ab, so dass der Einfluss der Wellenfunktionen der Eisenkationen bei der Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten zu sehen ist, bei der Leitfähigkeit jedoch nicht. Dieses anormale Verhalten der Delafossite ist besonders im niedrigen Temperaturbereich interessant, da hier sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch der Seebeck-Koeffizient mit der Temperatur ansteigen, was zu einem hohen Power-Factor führt.

Der Einfluss der Dotierung auf die Thermokraft ist im Temperaturbereich unter 600 °C

ebenfalls untypisch, denn auch hier steigen mit dem Dotiergehalt gleichzeitig der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeiten. Während die elektrische Leitfähigkeit der dotierten Delafossite wie zu erwarten auch bei hohen Temperaturen höher als die von undotiertem CuFeO_2 ist, ändert sich das Verhalten der Thermokraft. Ab $700\text{ }^\circ\text{C}$ ist nun der Seebeck-Koeffizient undotierter Delafossite höher als bei den dotierten Proben. Diese Beobachtung steht damit wieder im Einklang mit dem vorgehend beschriebenen Bandverhalten von CuFeO_2 und belegt auch die typische Halbleitercharakteristik der Delafossite bei hohen Temperaturen. Hinsichtlich der Dopanden bleibt festzuhalten, dass innerhalb der Messgenauigkeit der Seebeck-Koeffizient von nickel- und zinndotierten AD-Schichten nahezu identisch ist, sich für Sinterkörper jedoch unterscheidet.

Während der Seebeck-Koeffizient von aerosolprozessierten Delafossiten verglichen mit dem von Sinterkörpern bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ kaum einen Unterschied aufzeigt, weisen AD-Schichten bei hohen Temperaturen eine größere Thermokraft auf. Gerade bei undotierten CuFeO_2 ist dies besonders ausgeprägt. Da der Seebeck-Koeffizient eine geometrieunabhängige Größe dargestellt, scheint dieses Verhalten auf den ersten Blick nicht auf die Nanostrukturierung der AD-Schichten zurückführbar zu sein. Anhand der Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen wurde jedoch gezeigt, dass bei hohen Temperaturen Sauerstoff aus dem Kristallgitter diffundiert, was mit einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist. Dies steht dabei im Einklang mit den Messungen des Seebeck-Koeffizienten. Dieser steigt in diesem Temperaturbereich, da nun weniger Ladungsträger, in diesem Fall Defektelektronen, vorhanden sind. Bei den aerosolprozessierten Schichten ist der Effekt deutlich ausgeprägter, da sich dort das Defektgleichgewicht aufgrund der viel geringeren Schichtdicke deutlich schneller einstellen kann, als bei den dickeren Sinterkörpern. Dabei wird angenommen, dass die Sauerstoffkinetik ein diffusionskontrollierter Vorgang ist, was in Kapitel 6.2 detailliert beschrieben wird.

6.2 Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die thermoelektrischen Kennwerte von Delafossiten

Bei der Synthese und den Stabilitätsbetrachtungen von CuFeO_2 war bereits zu sehen, dass der Sauerstoffpartialdruck einen großen Einfluss auf die Phasenreinheit bzw. den Phasenbestand hat. Auch bei den im letzten Kapitel dargestellten Messungen war erkennbar, dass es bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit kommt, was auf den Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter zurückzuführen ist [117]. Deshalb soll in diesem Kapitel detailliert auf den Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die thermoelektrischen

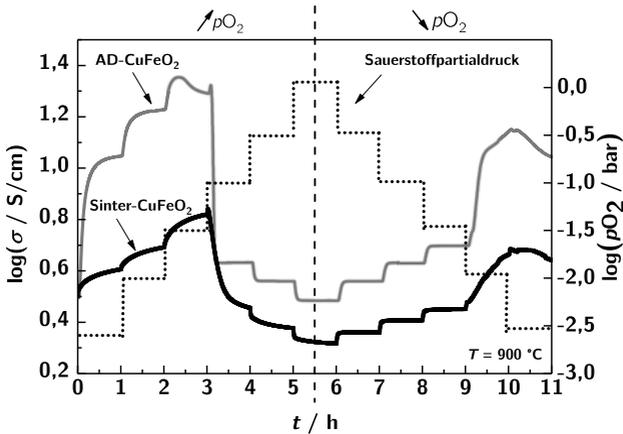


Abbildung 6.7: Typischer Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Delafossit-Sinterkörpern (schwarz) und AD-Schichten (grau) während eines Messzyklus. Gestrichelt ist der stufenförmige Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes dargestellt.

Kennwerte von keramischen Delafossit-Sinterkörpern und dünnen AD-Schichten eingegangen werden. Anhand der p_{O_2} -Abhängigkeit soll dann der Leitfähigkeitsmechanismus von CuFeO₂ beleuchtet werden.

Im Anschluss daran wird der Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf den Seebeck-Koeffizienten betrachtet und vor allem der in den vorherigen Kapiteln beschriebene Phasenwechsel von CuFeO₂ näher beleuchtet. Dabei wird ebenfalls auf die bei hohen p_{O_2} auftretenden bipolaren thermoelektrischen Eigenschaften der untersuchten Materialien eingegangen. Die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten fand dabei, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, jeweils an denselben Proben statt wie die Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit.

6.2.1 Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Abbildung 6.7 zeigt zunächst den charakteristischen Leitfähigkeitsverlauf von CuFeO₂-Sinterkörpern und AD-Schichten während eines Messzyklus. Beginnend in Stickstoffatmosphäre wurde dabei der Sauerstoffgehalt stufenweise erhöht und wieder abgesenkt. Im Folgenden werden diese Sauerstoffpartialdruckzyklen mit $\nearrow p_{\text{O}_2}$ und $\searrow p_{\text{O}_2}$ gekennzeichnet.

Da alle untersuchten Delafossite qualitativ den gleichen Messverlauf aufzeigen, soll dieser genauer erläutert werden. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck erhöht sich die

elektrische Leitfähigkeit, was auch der Erwartung für p-Halbleiter entspricht. Ab einem charakteristischen pO_2 von 31 mbar ($c_{O_2} = 3,1 \%$) ändert sich der Leitfähigkeitsmechanismus. Zunächst nimmt die Leitfähigkeit sprunghaft ab und sinkt dann weiter mit steigendem pO_2 , was ein charakteristisches Verhalten von n-Halbleitern ist. Im Bereich mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck bleiben sowohl die AD-Schichten als auch die Sinterkörper noch bei einem pO_2 von 31 mbar n-leitend und werden erst unterhalb $pO_2 = 3,1$ mbar wieder p-leitend. Aus diesem Grund werden im Folgenden die beiden Sauerstoffpartialdruckbereiche getrennt voneinander betrachtet. Die Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des pO_2 erfolgt doppellogarithmisch, da bei dieser Darstellung die Steigung Rückschlüsse auf den vorherrschenden Leitfähigkeitsmechanismus geben kann. Zusätzlich sind die theoretischen Steigungen von $-1/6$, $+1/4$ und $+1/2$ jeweils gekennzeichnet.

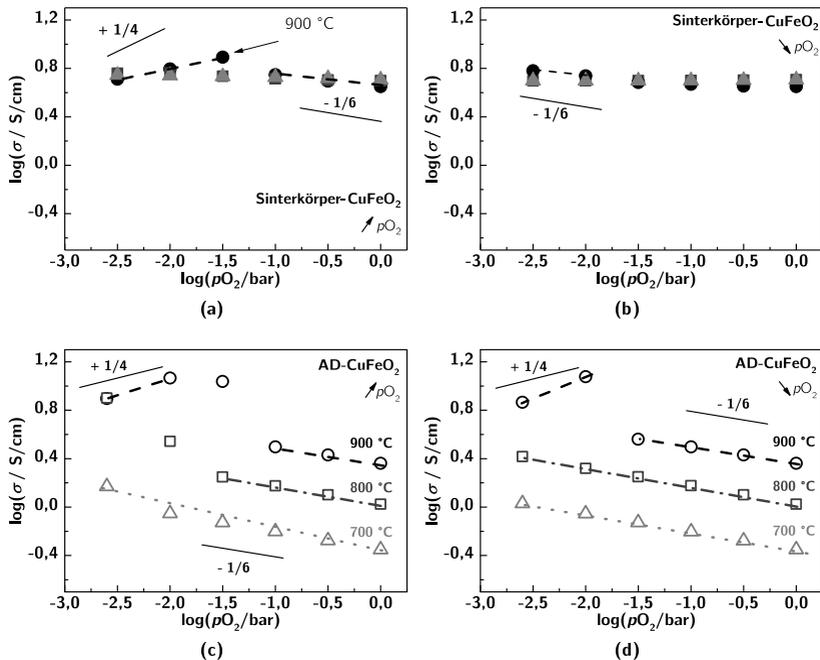


Abbildung 6.8: Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des pO_2 von undotierten CuFeO₂-Sinterkörpern bei 700 °C (—▲—), 800 °C (—■—) und 900 °C (—●—). Abbildung (a) zeigt den Leitfähigkeitsverlauf bei aufsteigendem und (b) bei fallendem Sauerstoffpartialdruck. Die korrespondierenden Messungen von undotierten CuFeO₂-AD-Schichten (unausgefüllte Symbole) sind in (c) und (d) dargestellt.

Der Leitfähigkeitsverlauf undotierter Delafossite bei 700 °C, 800 °C und 900 °C ist in

Abbildung 6.8 dargestellt. Die gesinterten CuFeO_2 zeigen erst bei einer Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Hier ist eine Änderung des Leitfähigkeitsmechanismus bei 30 mbar ($\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -1,50$) zu erkennen, da sich die Steigung von $+0,18$ zu $-1/6$ verändert. Im Gegensatz dazu weisen die aerosolprozessierten Delafossit-Schichten bereits bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ eine ausgeprägte $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit auf. Während diese sowohl im steigenden als auch im fallenden Sauerstoffpartialdruckbereich eine Steigung von $-1/6$ besitzen, nimmt die Leitfähigkeit bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ mit steigendem $p\text{O}_2$ stärker ab, zeigt aber bei fallendem $p\text{O}_2$ wieder eine gleichmäßige Steigung von $-1/6$. Erst bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ ist der Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus erkennbar, denn hier erhöht sich zunächst die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem $p\text{O}_2$. Ab einem Sauerstoffpartialdruck von 30 mbar wechselt dann jedoch die Steigung von $+1/4$ zu $-1/6$, was mit einer Änderung von p-Leitung zu n-Leitung erklärbar ist. Die Kennlinie im steigenden $p\text{O}_2$ -Bereich verläuft, außer im Übergangsbereich bei 30 mbar, identisch, so dass von einem reversiblen Verhalten ausgegangen werden kann. Die Steigung im p-leitenden Bereich beträgt $+0,35$ und ist damit im Vergleich zu steigendem $p\text{O}_2$ etwas steiler.

Dass die keramischen CuFeO_2 -Sinterkörper im Vergleich zu den dünnen AD-Schichten deutlich träger auf die Änderung des Sauerstoffpartialdruckes reagieren, lässt sich damit erklären, dass der Sauerstoff deutlich langsamer in das Volumen der dickeren Sinterkörper diffundiert. Dies ist auch in Abbildung 6.8 ersichtlich, wonach die gesinterten Delafossite bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$ scheinbar keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweisen, aerosolprozessierte CuFeO_2 jedoch eine ausgeprägte $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit zeigen. In Anhang A.6 sind Messungen zur Einstellkinetik unterschiedlich dicker CuFeO_2 -Scheibchen dargestellt und es zeigt sich, dass sich selbst bei dünnen CuFeO_2 -Sinterkörpern kein Gleichgewicht innerhalb eines vernünftigen Messzeitraumes einstellt. Damit können an diesen Proben keine verlässlichen Aussagen zum Leitfähigkeitsmechanismus getroffen werden. Im Gegensatz dazu reagieren die dünnen AD-Schichten sehr schnell auf die $p\text{O}_2$ -Wechsel und es stellt sich sofort ein Gleichgewichtszustand ein. Aus diesem Grund werden die Untersuchungen zur $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit der Delafossite im Folgenden an den aerosolprozessierten Proben betrachtet.

Abbildung 6.9 stellt die Messungen nickeldotierter Delafossite dar und zeigt im Vergleich mit CuFeO_2 in Abbildung 6.8 einen sehr ähnlichen Leitfähigkeitsverlauf auf. Die AD-Schichten von $x_{\text{Ni}} = 1\%$ und $x_{\text{Ni}} = 2\%$ dotierten CuFeO_2 zeigen sowohl im auf- als auch absteigenden $p\text{O}_2$ -Bereich bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$ n-leitendes Verhalten mit einer Steigung von $-1/6$. Bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ ist auch hier ein reversibler Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus bei $p\text{O}_2 = 30$ mbar zu erkennen, da sich die Steigung von $+1/4$ auf $-1/6$ ändert. Beide Dotierungen zeigen die gleiche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

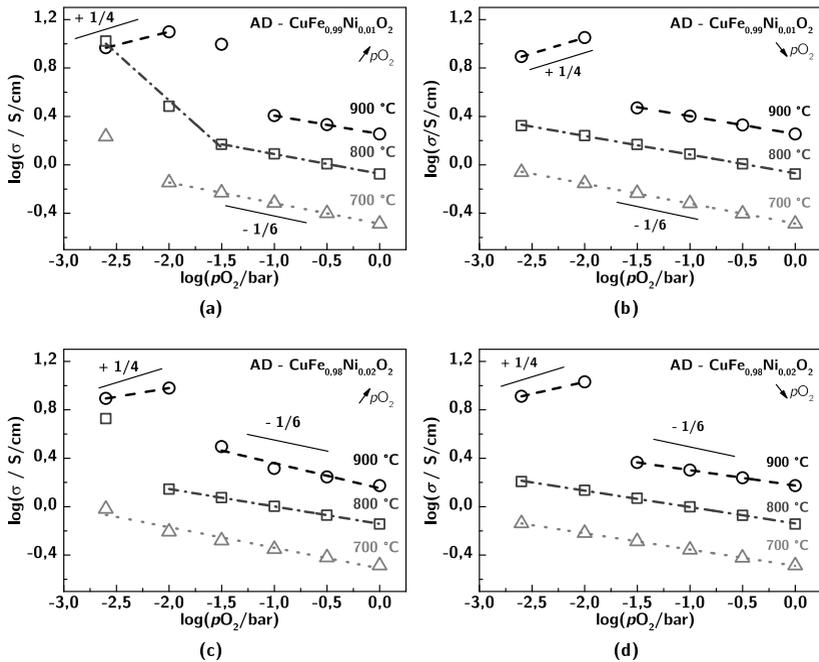


Abbildung 6.9: Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des pO_2 nickeldotierter $CuFeO_2$ -AD-Schichten bei 700 °C ($-\Delta-$), 800 °C ($-\square-$) und 900 °C ($-O-$). Die Abbildung (a) zeigt den Leitfähigkeitsverlauf bei aufsteigendem und (b) bei fallendem Sauerstoffpartialdruck $x_{Ni} = 1\%$ dotierter Delafossite. Die korrespondierenden Messungen der $x_{Ni} = 2\%$ dotierten Schichten sind in (c) und (d) dargestellt.

Zinn-dotierte Delafossite zeigen hingegen ein uneinheitliches Bild. Abbildung 6.10 stellt den Leitfähigkeitsverlauf der $x_{Sn} = 1\%$ und $x_{Sn} = 2\%$ dotierten aerosolprozessierten Delafossite dar. Während die Nickel-dotierungen eine Steigung von $+1/4$ im p-leitenden Bereich aufzeigen, vergrößert sich die Steigung der in Abbildungen 6.10 (a) und (b) dargestellten $x_{Sn} = 1\%$ dotierten $CuFeO_2$ im aufsteigenden pO_2 -Bereich von $+1/4$ bei 700 °C auf $+1/2$ bei 800 °C und 900 °C. Ab $pO_2 = 30$ mbar stellt sich wiederum n-Leitung mit der charakteristischen Steigung von $-1/6$ bei 700 °C, 800 °C und 900 °C ein. Im Bereich des absteigenden pO_2 bleibt bei 700 °C und 800 °C die n-Leitung über den gesamten betrachteten Sauerstoffpartialdruck-Bereich erhalten, erst ab 900 °C kann bei $pO_2 = 30$ mbar ein reversibler Leitfähigkeitswechsel mit einer Steigung von $+1/2$ beobachtet werden.

Auch die $x_{Sn} = 2\%$ dotierten Delafossite (Abbildungen 6.10 (c) und (d)) zeigen ein uneindeutiges Bild, denn hier ist die elektrische Leitfähigkeit bei 800 °C während des

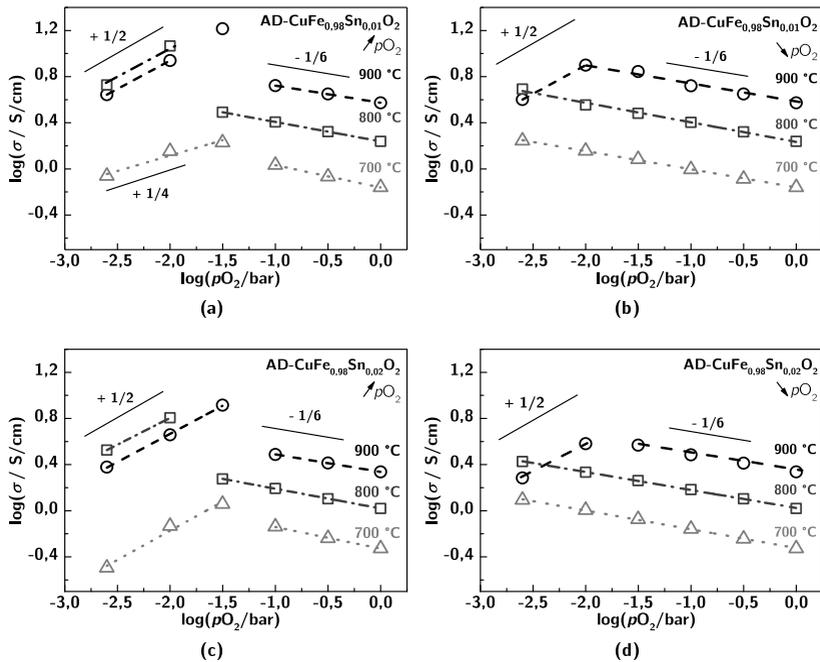


Abbildung 6.10: Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des p_{O_2} zinndotierter Delafossite bei 700 °C ($-\Delta-$), 800 °C ($-\square-$) und 900 °C ($-\circ-$). Die Abbildung (a) zeigt den Leitfähigkeitsverlauf bei aufsteigendem und (b) bei fallendem Sauerstoffpartialdruck $x_{\text{Sn}} = 1$ % dotierter Delafossite. Die korrespondierenden Messungen der $x_{\text{Sn}} = 2$ % dotierten Schichten sind in (c) und (d) dargestellt.

ansteigenden Sauerstoffpartialdruck höher im Vergleich zu den Untersuchungen bei 900 °C. Für alle Temperaturbereiche beträgt die Steigung zunächst +1/2 und es ist für $T = 700$ °C und 800 °C bei $p_{\text{O}_2} = 50$ mbar, sowie für $T = 900$ °C bei $p_{\text{O}_2} = 30$ mbar, ein Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus erkennbar. In diesem Bereich stellt sich eine Steigung von -1/6 ein. Im absteigenden p_{O_2} -Zyklus bleibt diese Steigung bei 700 °C und 800 °C erhalten und erst bei 900 °C kann erneut der Wechsel zur p-Leitung mit einer Steigung von +1/2 beobachtet werden.

Interpretation und Diskussion

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der vorgestellten Messungen erläutert und diskutiert werden. Zunächst wird auf die Unterschiede zwischen den aerosolprozessierten Delafossiten und den CuFeO_2 -Sinterkörpern eingegangen.

Bei allen Messungen ist zu erkennen, dass der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf

die elektrische Leitfähigkeit bei AD-Schichten deutlich ausgeprägter ist als bei den gesinterten Delafossiten. Erst mit steigender Dotierung und Temperatur kann bei diesen überhaupt eine Reaktion auf die pO_2 -Stufen beobachtet werden, während die AD-Schichten bereits bei undotierten $CuFeO_2$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$ eine erkennbare pO_2 -Abhängigkeit aufzeigen. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann aus Abbildung 6.1 und Anhang A.6 abgeleitet werden. Die nur bis zu $50\text{ }\mu\text{m}$ dünnen AD-Schichten haben ein viel schnelleres Ansprechverhalten im Vergleich zu den etwa zehnfach dickeren $CuFeO_2$ -Sinterkörpern. Da die Diffusion des Sauerstoffs in das Volumen der limitierende Schritt für die Einstellung des Gleichgewichtszustandes ist, stellt sich dieser für die aerosolprozessierten Delafossite sehr schnell nach den pO_2 -Sprüngen ein. Dagegen erreichen die Sinterkörper gerade im p-leitenden Bereich nahe des Leitfähigkeitswechsels bei $pO_2 = 30\text{ mbar}$ auch nach einer Stunde noch keinen Leitfähigkeitsendwert. Damit liefern die gesinterten Proben keine zielführenden Informationen zur Untersuchungen des Leitfähigkeitsmechanismus oder der Phasenwechsels. Für den Anwendungsfall ist dieses Verhalten jedoch von Vorteil, da thermoelektrische Generatoren aus gesinterten, mehrere Millimeter dicken Blöcken bestehen, so dass es dort auch bei hohen Temperaturen zu keinen bemerkbaren Änderungen der Materialeigenschaften aufgrund von Diffusionsprozessen kommt.

$CuFeO_2$ -Proben, die mit Hilfe der Aerosol-Depositions-Methode hergestellt wurden, haben aufgrund der geringen Schichtdicke eine sehr geringe Ansprechzeit auf die pO_2 -Wechsel und die Probendicke ist nicht für eine zeitliche Limitierung der Einstellkinetik verantwortlich. Sowohl im p-, als auch n-leitenden Bereich stellt sich bei allen betrachteten Temperaturen sehr schnell ein Gleichgewichtszustand ein und es zeigt sich ein reversibles Leitfähigkeitsverhalten im auf- und absteigenden Sauerstoffpartialdruckbereich. Somit ist davon auszugehen, dass bei den AD-Schichten die Einstellzeit der Diffusion des Sauerstoffs zu Sauerstoffleerstellen, oder aus dem Gitter hinaus, kurz genug ist, damit in einem Messzyklus zuverlässig die pO_2 -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit als Materialeigenschaft bestimmt werden kann. An dieser Stelle sei wiederum auf den großen Vorteil der neuartigen Aerosol-Depositions-Methode hingewiesen. Mit dieser Technologie ist es überhaupt erst möglich dünne, dichte Delafossit-Schichten herzustellen, an denen die Sauerstoffabhängigkeit in einem zeitlich sinnvollen Rahmen bestimmt werden kann. Eine detaillierte Beschreibung der Einstellkinetik von $CuFeO_2$ findet sich in [190].

Der beobachtete Leitfähigkeitswechsel geschieht stets im gleichen pO_2 -Bereich, so dass es anscheinend zu dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Phasenwechsel des Delafossits kommt. Im Folgenden soll diese Theorie spezifiziert und mit den Ergebnissen der pO_2 -Untersuchungen in Einklang gebracht werden. Im Anschluss daran sollen die Ergebnisse noch defektchemisch untermauert werden.

Alle untersuchten Delafossite zeigen bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ p-Leitung, mit einer Steigung von $+1/4$

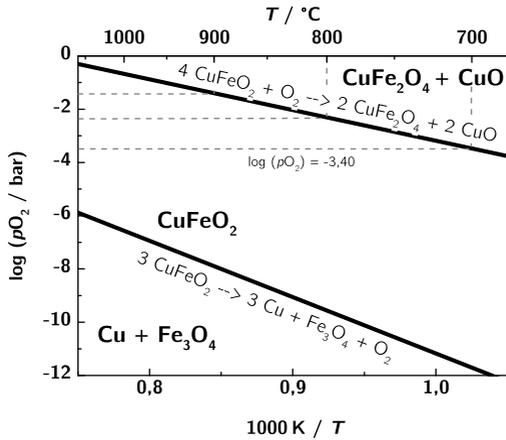


Abbildung 6.11: Ellingham-Diagramm um die theoretischen Stabilitätsgrenzen des CuFeO_2 -Systems zu bestimmen. Hervorgehoben sind die Sauerstoffpartialdrücke der Umwandlungsreaktion von CuFeO_2 zu CuFe_2O_4 und CuO bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ und $900\text{ }^\circ\text{C}$.

bei un- und nickeldotierten CuFeO_2 bzw. $+1/2$ bei zinndotierten Delafossiten. Ab einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 30 mbar, das entspricht $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -1,52$, kommt es zum Leitfähigkeitswechsel und die Steigungen von $-1/6$ sind auf n-Leitung zurückzuführen. Um diesen Wechsel verstehen zu können, ist in Abbildung 6.11 noch einmal das Ellingham-Diagramm des CuFeO_2 -Systems dargestellt, wobei die hier betrachteten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereiche besonders hervorgehoben sind.

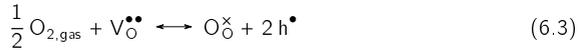
Bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ ist der Delafossit bis $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -1,50$ stabil und wandelt sich bei höherem Sauerstoffpartialdruck in den Spinell CuFe_2O_4 und CuO um. Genau bei diesem $p\text{O}_2$ ist auch die Änderung der Steigung und damit der Leitfähigkeitswechsel zu beobachten. Vor der Phasenumwandlung kann die p-Leitung von CuFeO_2 beobachtet werden. Ab $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -1,50$ kommt es zum Phasenwechsel und der Delafossit zerfällt in den p-Leiter CuO und den n-Leiter CuFe_2O_4 , wobei dieser den Leitfähigkeitsmechanismus dominiert. Dieser ausgeprägte Wechsel kann bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$ nicht beobachtet werden. Anhand des Ellingham-Diagrammes ist erkennbar, dass der Delafossit bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ bereits bei $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -3,50$, was deutlich unterhalb des ersten betrachteten $p\text{O}_2$ -Schrittes ist, nicht stabil ist und sich in den Cuprospinell und CuO umwandelt. Aus diesem Grund ist hier durchgehend n-Leitung zu sehen.

Bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Stabilitätsgrenze auf $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -2,30$, was sehr nahe an der ersten Sauerstoffpartialdruckstufe liegt, so dass zu Beginn der Messungen noch teilweise der Delafossit vorhanden ist, sich jedoch während der ersten Stufe bereits umwandelt. Dies

erklärt den größeren Abfall der elektrischen Leitfähigkeit in diesem pO_2 -Bereich. Anschließend stellt sich auch hier wieder die charakteristische Steigung von $-1/6$ von $CuFe_2O_4$ und CuO ein.

Die Steigungen sind nicht exakt $+1/4$ und $-1/6$, sondern zeigen teilweise Abweichungen von etwa 5 %. Neben Messungenauigkeiten ist der Unterschied zu den theoretisch zu erwartenden Abhängigkeiten auf eine noch nicht komplett abgeschlossene Umwandlungsreaktion und im n-leitenden Bereich auf den Einfluss des p-Halbleiters CuO zurückzuführen. Dennoch wird im Folgenden versucht das pO_2 -Verhalten defektchemisch zu beschreiben. Details zu der hier verwendeten Körper-Vink-Notation sind in Kapitel 2.3.2 aufgeführt.

Im p-leitenden Bereich wird die elektrische Leitfähigkeit durch das Auffüllen von Sauerstoffleerstellen aus der Umgebung bestimmt:



Dabei werden Defektelektronen generiert, die Leitfähigkeit steigt an und die zu Gleichung 6.3 dazugehörige Massenwirkungsgleichung lautet:

$$\frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot pO_2^{1/2}}{p^2} = K_1(T) \quad (6.4)$$

wobei $K_1(T)$ die Massenwirkungskonstante darstellt. Um nun einen Zusammenhang zwischen den Gitterdefekten (hier Sauerstoffleerstellen) und der elektrischen Leitfähigkeit aufstellen zu können, muss noch die Elektroneutralitätsbedingung (ENB), nach der sich die positiven und negativen Ladungen im Kristall aufheben müssen, bekannt sein. Für den Fall nickeldotierter Delafossite und unter der Annahme, dass alle Sauerstoffleerstellen zweifach ionisiert sind, kann diese wie folgt lauten:

$$n + [Ni_{\text{Fe}}^{\bullet\bullet}] + [V_{\text{Cu}}^{\bullet}] = p + 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (6.5)$$

Dabei wurde angenommen, dass es bei der Synthese der Delafossite zu Schottky-Fehlordnungen kommt, bei denen die Sauerstoffleerstellen durch Kupferleerstellen (Kationenleerstellenkompensation) kompensiert werden. Diese vollständige ENB kann für den Fall nickeldotierter Delafossite und im niedrigen Sauerstoffpartialdruckbereich vereinfacht werden. Hier überwiegen die Sauerstoffleerstellen, die durch die eingebrachten Nickelkationen kompensiert werden:

$$[Ni_{\text{Fe}}^{\bullet\bullet}] \approx 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (6.6)$$

Aus Gleichung 6.6 und 6.4 folgt:

$$p \sim pO_2^{+1/4} \quad (6.7)$$

und mit $\sigma = e \cdot p \cdot \mu_p$ ergibt sich:

$$\sigma \sim pO_2^{+1/4} \quad (6.8)$$

Im Fall undotierter Delafossite werden die Sauerstoffleerstellen nicht durch Nickel-Akzeptoren, sondern Kupferleerstellen kompensiert und die vereinfachte ENB lautet,

$$[V_{Cu}'] \approx 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (6.9)$$

was wiederum mit Gleichung 6.4 zu:

$$p \sim pO_2^{+1/4} \quad (6.10)$$

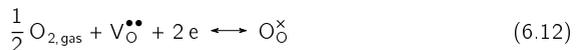
und

$$\sigma \sim pO_2^{+1/4} \quad (6.11)$$

führt.

Diese theoretisch hergeleiteten pO_2 -Abhängigkeiten decken sich sehr gut mit den Ergebnissen der pO_2 -Untersuchungen im Bereich der p-Leitung bei un- und nickeldotierten Delafossiten. Für den zinndotierten Delafossit kann die Steigung von +1/2 mit den vorangegangenen Betrachtungen nicht erklärt werden. Solch ein Zusammenhang tritt nur dann auf, wenn Sauerstoffleerstellen einfach ionisiert sind, wovon bei den hier betrachteten Temperaturen nicht ausgegangen werden kann [184]. Aus diesem Grund ist eine defektchemische Erklärung der pO_2 -Abhängigkeit wegen des komplexen Wechselspiels der Lochleitung in den O-Cu-O- und Fe-O-Ebenen, wie bereits in Kapitel 6.1.1 erwähnt, bei zinndotierten Delafossiten anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht möglich.

Im Bereich der n-Leitung ist kein Delafossit mehr vorhanden, sondern der n-Halbleiter $CuFe_2O_4$ und der p-Halbleiter CuO . Die Steigung beträgt hier bei allen untersuchten Materialien -1/6 und kann defektchemisch beschrieben werden, ohne dabei detailliert auf den Cuprospinell einzugehen. Unter der Annahme, dass alle Sauerstoffleerstellen zweifach ionisiert sind lautet die Reduktionsgleichung bei Wechselwirkung mit der O_2 -Gasatmosphäre:



und das Massenwirkungsgesetz, mit der Reduktionskonstante K_2 , kann geschrieben werden als:

$$V_{O}^{\bullet\bullet} \cdot n^2 \cdot pO_2^{1/2} = K_2(T) \quad (6.13)$$

Für die vollständige Elektroneutralitätsbedingung wurde wieder angenommen, dass die Sauerstoffleerstellen auch beim Cuprospinell durch die Kupferkationen kompensiert werden.

Sie lautet demnach:

$$n + [V_{Cu}'] = p + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (6.14)$$

Bei höherem Sauerstoffpartialdruck werden zwar immer mehr Sauerstoffleerstellen aufgefüllt, diese überwiegen jedoch immer noch die Konzentration der Kupferleerstellen und die ENB lautet:

$$n = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (6.15)$$

und durch Kombination der Gleichungen 6.13 und 6.15 folgt:

$$n \sim pO_2^{-1/6} \quad (6.16)$$

und die pO_2 -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit berechnet sich zu:

$$\sigma \sim pO_2^{-1/6} \quad (6.17)$$

Auch hier stimmen die theoretisch berechneten Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten sehr gut mit den Messergebnissen überein und untermauern das qualitativ beschriebene Materialmodell von $CuFeO_2$. Auch die auftretende Temperaturabhängigkeit bei höherem Sauerstoffpartialdruck kann mit Hilfe der beschriebenen Phasenumwandlung erklärt werden, da ab einem charakteristischem pO_2 kein Delafossit, sondern eine Materialmischung aus $CuFe_2O_4$ und CuO mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften vorliegt. Um dieses Materialmodell auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Delafossite auszudehnen, wird im folgenden Kapitel noch der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Seebeck-Koeffizienten von $CuFeO_2$ beschrieben.

6.2.2 Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchung von $CuFeO_2$ bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken haben gezeigt, dass es ab einem charakteristischem $pO_2 = 30$ mbar zu einem Phasenwechsel des Delafossit kommt. Diese Umwandlung in den n-Leiter $CuFe_2O_4$ und den p-Leiter CuO hat nicht nur Auswirkungen auf die pO_2 -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit sondern auch auf den Seebeck-Koeffizienten. Während dieser bei (dotiertem) $CuFeO_2$ positiv ist, kann er aufgrund des bipolaren Verhaltens der Mischphase negativ werden. Dies hat vor allem bei der Anwendung in thermoelektrischen Generatoren große Auswirkungen, da deren Leistungsfähigkeit von der Differenz der p- und n-leitenden Thermoelektrika abhängt. Würde nun der p-leitende Thermoschenkel aufgrund des Phasenwechsels ebenfalls n-leitend werden, sinkt das Potential des TEG zur Energiewandlung

drastisch oder verschwindet sogar im schlimmsten Fall. Deshalb soll im Folgenden das Verhalten des Seebeck-Koeffizienten bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken beschrieben werden. Wie bei der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit wird auch hier wieder zwischen auf- und absteigendem Sauerstoffpartialdruckbereich unterschieden. Dabei wird auch auf das Zusammenspiel der Ergebnisse aus Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen eingegangen, wobei das sich abzeichnende Gesamtbild erst in Kapitel 6.3 genauer beschrieben wird.

Zunächst werden die Thermokraftmessungen an undotierten Delafossit-Sinterkörpern beschrieben, deren Messkurven in Abbildung 6.12 dargestellt sind. Dabei ist erkennbar,

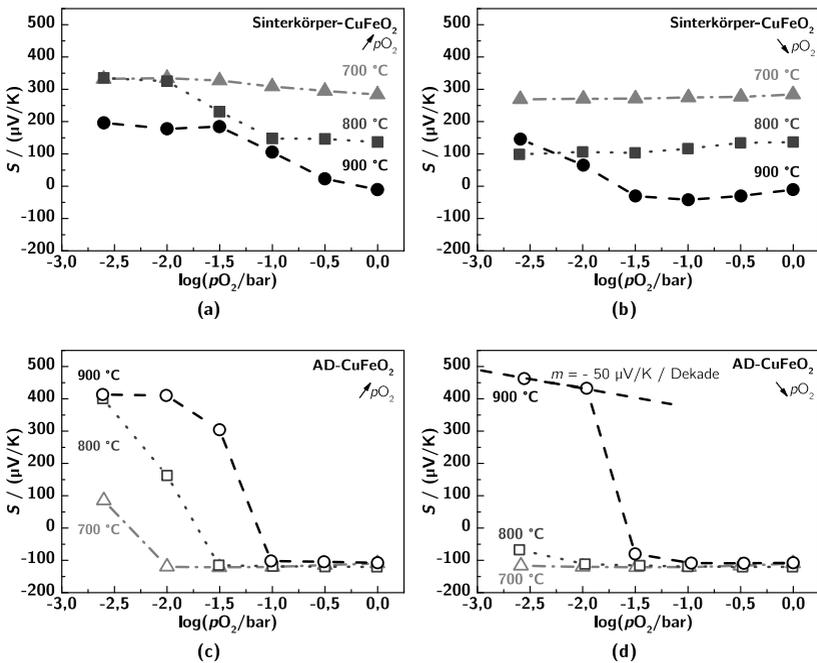


Abbildung 6.12: Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit des $p\text{O}_2$ von undotierten CuFeO₂-Sinterkörpern bei 700 °C (-▲-), 800 °C (-■-) und 900 °C (-●-). Abbildung (a) zeigt den Seebeck-Koeffizienten bei aufsteigendem und (b) bei fallendem Sauerstoffpartialdruck. Die korrespondierenden Messungen von undotierten CuFeO₂-AD-Schichten (unausgefüllte Symbole) sind in (c) und (d) dargestellt.

dass sich die $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit mit steigender Temperatur erhöht. Während bei 700 °C nahezu kein Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes, sowohl im auf-, als auch absteigendem Bereich, zu sehen ist, verringert sich die Thermokraft undotierter Delafossite bei 800 °C

von $S = +330 \mu\text{V K}^{-1}$ zu Beginn der Messung auf $S = +100 \mu\text{V K}^{-1}$ am Ende des absteigenden $p\text{O}_2$ -Bereichs. Die Änderung des Seebeck-Koeffizient beginnt im aufsteigenden $p\text{O}_2$ bei $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -2,00$ ($p\text{O}_2 = 10 \text{ mbar}$) und ist irreversibel. Bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ist bereits ein Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus und damit auch des Vorzeichens des Seebeck-Koeffizienten zu beobachten. Im aufsteigenden Sauerstoffpartialdruckbereich verringert sich die Thermokraft von $S = +200 \mu\text{V K}^{-1}$ auf $S = -10 \mu\text{V K}^{-1}$, wobei die Änderung hier bei $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -1,50$ ($p\text{O}_2 = 31 \text{ mbar}$) auftritt. Dieser Wechsel ist reversibel, findet jedoch bei einem niedrigeren $p\text{O}_2$ statt und es wird auch ein geringerer Seebeck-Koeffizient von $S = +145 \mu\text{V K}^{-1}$ am Ende des Messzyklus erreicht.

Aerosolprozessierte Delafossite zeigen erneut eine deutlich ausgeprägtere Antwort auf die $p\text{O}_2$ -Wechsel. Hier kann bereits bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Wechsel von p-Leitung zu n-Leitung beobachtet werden, der bei $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -2,00$ ($p\text{O}_2 = 10 \text{ mbar}$) erfolgt. Dabei verändert sich der Seebeck-Koeffizient von $S = +85 \mu\text{V K}^{-1}$ auf $S = -120 \mu\text{V K}^{-1}$. Bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $900 \text{ }^\circ\text{C}$ kann der Wechsel ebenfalls beobachtet werden, wobei dieser mit steigender Temperatur bei höherem Sauerstoffpartialdruck geschieht. Während sich der Seebeck-Koeffizient bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ von $S = +400 \mu\text{V K}^{-1}$ auf $S = -120 \mu\text{V K}^{-1}$ bei $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -1,50$ verändert, ist der Wechsel bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ erst bei einem $\log(p\text{O}_2) = -1,00$ bar abgeschlossen. Bei absteigendem Sauerstoffpartialdruck kann bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ein erneuter Wechsel der Leitfähigkeit beobachtet werden, wobei dieser jetzt bei $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -1,50$ erfolgt. Bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ zeichnet sich am Ende des Messzyklus ein geringer Anstieg des Seebeck-Koeffizienten ab, so dass es hier vermutlich ebenfalls zu einer Phasenumwandlung kommt, für die jedoch ein geringerer $p\text{O}_2$ notwendig ist.

Vergleicht man die Ergebnisse der Thermokraftmessung mit denen der elektrischen Leitfähigkeiten, so zeichnet sich ein schlüssiges Gesamtbild ab. Auch hier kommt es bei charakteristischen Sauerstoffpartialdrücken zu einer Phasenumwandlung, die bei AD-Schichten deutlich ausgeprägter ist als bei CuFeO_2 -Sinterkörpern. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben, ist die Einstellkinetik der gesinterten Delafossit-Proben zu langsam und es stellt sich innerhalb eines Messzyklus kein Gleichgewichtszustand ein. Dies wird durch die Thermokraftmessungen untermauert, da die CuFeO_2 -Sinterkörper im Gegensatz zu den AD-Proben bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ keinen Vorzeichenwechsel des Seebeck-Koeffizienten bei der Variation des Sauerstoffpartialdrucks aufzeigen. Der Einbau des Sauerstoffs aus der Umgebung geschieht dabei so träge, dass es zu keiner messbaren Phasenumwandlung kommt. Aus diesem Grund erfolgen die weiteren Untersuchungen wiederum an den dünnen, aerosolprozessierten Delafossit-Schichten.

Nickeldotierte, aerosolprozessierte Delafossite zeigen ebenfalls eine deutliche Antwort auf die $p\text{O}_2$ -Wechsel und der in Abbildung 6.13 dargestellte Messverlauf beider Sauerstoffpartialdruckbereiche ist nahezu identisch mit der Kurve von undotierten CuFeO_2 . Im

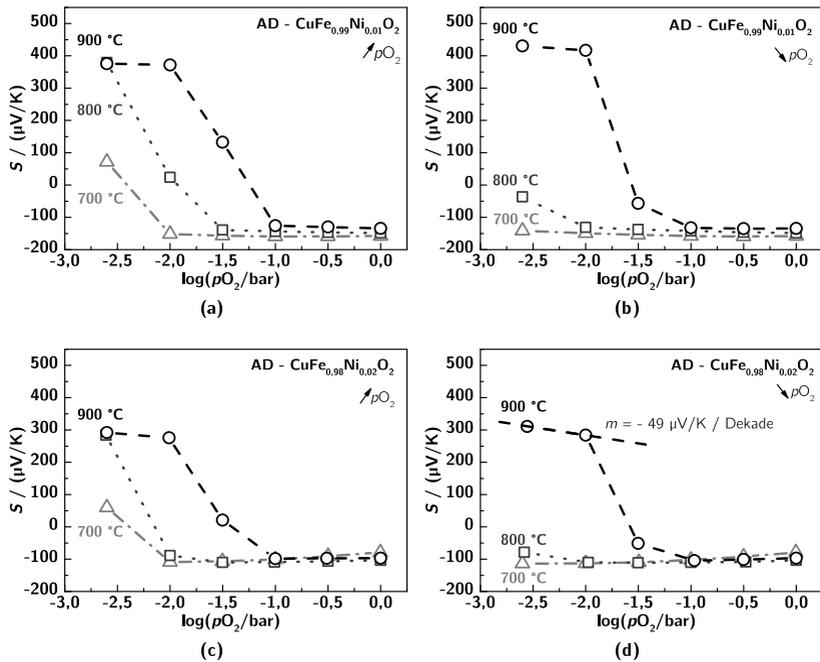


Abbildung 6.13: Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit des p_{O_2} nickeldotierter $CuFeO_2$ -AD-Schichten bei 700 °C (-△-), 800 °C (-□-) und 900 °C (-○-). Die Abbildung (a) zeigt den Verlauf der Thermokraft bei aufsteigendem und (b) bei fallendem Sauerstoffpartialdruck $x_{Ni} = 1\%$ dotierter Delafossite. Die korrespondierenden Messungen der $x_{Ni} = 2\%$ dotierten Schichten sind in (c) und (d) dargestellt.

Vergleich zu diesen ist der Seebeck-Koeffizient etwas geringer, die Leitfähigkeitswechsel erfolgen jedoch wieder bei den gleichen charakteristischen p_{O_2} -Stufen. Die Thermokraft von $x_{Ni} = 1\%$ dotierten Proben ändert sich bei 900 °C und 800 °C von $S = +375 \mu V K^{-1}$ auf $S = -135 \mu V K^{-1}$ und bei 700 °C von $S = +70 \mu V K^{-1}$ auf $S = -157 \mu V K^{-1}$.

Dieser Wechsel ist auch bei den in Abbildungen 6.13c und 6.13d dargestellten $x_{Ni} = 2\%$ dotierten AD-Schichten zu erkennen und tritt ebenfalls bei 700 °C und 800 °C bei einem Sauerstoffpartialdruck von $\log(p_{O_2}/bar) = -2,00$ auf und ist bei 900 °C reversibel. Dabei wechselt der Seebeck-Koeffizient sein Vorzeichen und ändert sich bei 900 °C und 800 °C von $S = +292 \mu V K^{-1}$ auf $S = -97 \mu V K^{-1}$.

Zinn-dotierte Delafossite verhalten sich ebenfalls sehr ähnlich und Abbildung 6.14 zeigt wieder die typische, bereits bei un- und nickeldotierten Delafossiten beobachtete, Thermokraft- p_{O_2} -Abhängigkeit. Mit steigender Temperatur beginnt die Phasenumwandlung bei

höheren Sauerstoffpartialdrücken. Der Änderung des Seebeck-Koeffizienten der $x_{\text{Sn}} = 1\%$ dotierten Delafossite bewegt sich dabei bei allen drei Temperaturen in der gleichen Größenordnung und wechselt bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ von $S = +370\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ auf $S = -175\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$. Im abfallenden $p\text{O}_2$ -Bereich kann bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ die reversible Phasenumwandlung ab $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -1,00$ festgestellt werden, bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt diese, wie bei den nickeldotierten Delafossiten, erst bei $\log(p\text{O}_2/\text{bar}) = -2,50$ und ist auch nicht abgeschlossen. Bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ ist keine Rückreaktion feststellbar.

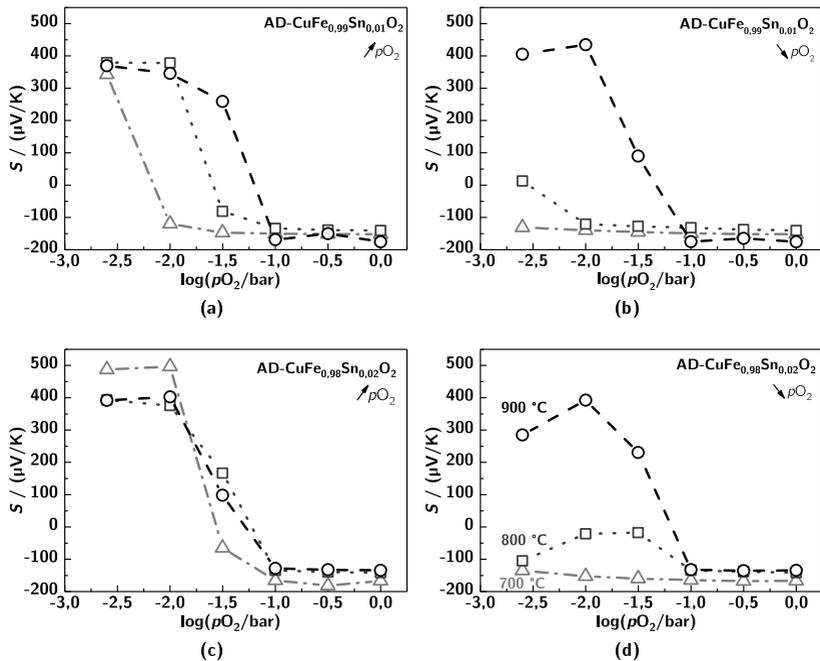


Abbildung 6.14: Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit des $p\text{O}_2$ zinn-dotierter Delafossite bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ (\triangle), $800\text{ }^\circ\text{C}$ (\square) und $900\text{ }^\circ\text{C}$ (\circ). Die Abbildung (a) zeigt den Verlauf der Thermokraft bei aufsteigendem und (b) bei fallendem Sauerstoffpartialdruck $x_{\text{Sn}} = 1\%$ dotierter Delafossite. Die korrespondierenden Messungen der $x_{\text{Sn}} = 2\%$ dotierten Schichten sind in (c) und (d) dargestellt.

Der Sauerstoffpartialdruckbereich, in dem ein Phasenwechsel bei aerosolprozessierten $\text{CuFe}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}\text{O}_2$ stattfindet, ist schmaler. Alle drei Temperaturen zeigen einen Vorzeichenwechsel der Thermokraft im gleichen Bereich und der Seebeck-Koeffizient der $800\text{ }^\circ\text{C}$ - und $900\text{ }^\circ\text{C}$ -Messung wechselt von $S = +392\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ auf $S = -135\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$. Bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ ist dieser Unterschied ausgeprägter, denn hier kann im p-leitenden Bereich mit $S = +487\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ der

höchste Seebeck-Koeffizient aller Messungen ermittelt werden, der nach dem Phasenwechsel auf $S = -167 \mu\text{V K}^{-1}$ abfällt.

Interpretation und Diskussion

Die Ergebnisse der Thermokraftmessungen fügen sich sehr gut in das Gesamtbild der bisherigen Untersuchungen an Delafossiten ein. Sie untermauern dabei sowohl die getroffenen Aussagen zur Stabilität von CuFeO_2 aus Kapitel 4.3 als auch die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen. Bei den Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit wurde aufgrund des sich ändernden Leitfähigkeitsverlaufes angenommen, dass sich der Leitungsmechanismus wegen des Phasenwechsels des Delafossiten zu CuFe_2O_4 und CuO von p-Leitung zu n-Leitung ändert. Da das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten Rückschluss über die vorherrschenden Ladungsträger gibt, sollte dieser Wechsel auch bei den Thermokraftmessungen zu sehen sein. Gesinterte und damit dickere CuFeO_2 zeigen genau wie bei der Leitfähigkeitsmessung auch bei der Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten erst bei hohen Temperaturen einen Phasenwechsel. Damit es zu einer Phasenumwandlung kommen kann, muss der Sauerstoff in das Volumen des Materials eindringen. Während dies bei den Sinterkörpern innerhalb eines Messzyklus noch nicht vollständig geschieht und sich somit offensichtlich ein dreiphasiges Material aus CuFeO_2 , CuFe_2O_4 und CuO einstellt, sind die AD-Schichten dünn genug für einen kompletten Phasenwechsel. Hier kann bei allen Proben der Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus beobachtet werden, der auch im Vergleich mit den Leitfähigkeitsmessungen bei genau den gleichen Sauerstoffpartialdrücken erfolgt.

Der Einfluss der Diffusionskinetik ist auch bei den Thermokraftmessungen zu beobachten. Sinterkörper reagieren vor allem bei 700°C und 800°C deutlich langsamer auf die $p\text{O}_2$ -Wechsel und es wandelt sich nur ein Teil des Delafossiten um. Dementsprechend verändert sich auch der Seebeck-Koeffizient nur geringfügig oder zeigt, wie bei den 900°C Messungen, eine kontinuierliche Abnahme. Auch dieses Verhalten fügt sich in das Gesamtbild ein und deckt sich mit den Erkenntnissen zur $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Bei den dickeren, gesinterten Delafossit-Proben kann sich innerhalb des Messzyklus kein Gleichgewichtszustand einstellen, so dass keine verlässlichen Aussagen zur Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Thermokraft an diesen Proben getroffen werden können. AD-prozessierte Delafossite hingegen reagieren sehr schnell auf die $p\text{O}_2$ -Wechsel und erreichen nach sehr kurzer Zeit ihren Gleichgewichtszustand.

Beim Vergleich zwischen auf- und absteigendem Sauerstoffpartialdruck zeigt sich, dass es zu keinem vollständig reversiblen Verhalten bei 700°C und 800°C kommt. Bei der Betrachtung der Diffusionskinetik in Anhang A.6 wurde ein $p\text{O}_2$ -Bereich betrachtet in dem es noch zu keinem Phasenwechsel gekommen ist. Das dort beobachtete schnelle Ansprechverhalten ist also repräsentativ für die Untersuchung bei aufsteigendem Sauerstoffpartialdruck.

Nachdem die gemessenen Proben jedoch den beschriebenen Phasenwechsel durchlaufen haben, liegt kein Delafossit, sondern eine Mischphase aus dem Cuprospinel und CuO vor. Dessen Diffusionskinetik wurde nicht genauer betrachtet. Die Untersuchungen der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit zeigen aber, dass diese Mischphase bei 700 °C und 800 °C deutlich stabiler als der Delafossit ist und sich erst bei 900 °C in diesen umwandelt. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Mischphase aus CuFe_2O_4 und CuO eine deutlich geringere Diffusionskinetik aufweist als CuFeO_2 , wobei dieses Verhalten noch genauer zu untersuchen ist und nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde.

Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ist von der Dotierung unabhängig. Mit steigender Dotierung sinkt jedoch sowohl bei den aerosolprozessierten als auch bei den gesinterten Delafossiten der Seebeck-Koeffizient. Auch dies deckt sich wieder mit den Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit, die sich gegenläufig verhält. Durch das Einbringen der Dopanten wird die Ladungsträgerkonzentration im Delafossit erhöht, was eine Abnahme des Seebeck-Koeffizienten zur Folge hat. Im Bereich größerer Sauerstoffpartialdrücke, das heißt nach dem Phasenwechsel, ist dieser Einfluss nicht mehr so ausgeprägt und es stellt sich für fast alle Delafossite eine ähnliche Thermokraft zwischen $S = -175 \mu\text{V K}^{-1}$ und $S = -100 \mu\text{V K}^{-1}$ ein. Diese entspricht dem Seebeck-Koeffizienten der Mischphase (MP) und bei dotierten Delafossiten möglicherweise noch Ausscheidungen der Dopanten, die nicht an der Umwandlungsreaktion teilnehmen. Bei bipolaren Thermoelektrika setzt sich deren Thermokraft aus den Anteilen der Seebeck-Koeffizienten beider Phasen zusammen, die noch mit der elektrischen Leitfähigkeit gewichtet werden. Für den vorliegenden Fall lautet dies:

$$S_{\text{MP}} = \frac{x_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} S_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} \sigma_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} + x_{\text{CuO}} S_{\text{CuO}} \sigma_{\text{CuO}}}{x_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} \sigma_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} + x_{\text{CuO}} \sigma_{\text{CuO}}} \quad (6.18)$$

mit den Stoffmengenanteilen x_i , den Seebeck-Koeffizienten S_i und den elektrischen Leitfähigkeiten σ_i der beiden Phasen. Mit den in Kapitel 4.3 bestimmten Phasenanteilen $x_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} = 0,57$ und $x_{\text{CuO}} = 0,43$ können die theoretischen Seebeck-Koeffizienten der Mischphase bei 700 °C, 800 °C und 900 °C aus deren thermoelektrischen Kennwerten berechnet werden. Das Ergebnis ist in Tabelle 6.1 dargestellt, in dem die Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeitswerte der aerosolprozessierten Delafossite herangezogen wurden.

Die berechneten Seebeck-Koeffizienten sind besonders bei hohen Temperaturen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Thermokräften, so dass die Annahme einer vollständigen Phasenumwandlung des Delafossit bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck bestätigt wird. Zinn- und nickeldotierte Delafossite weisen einen betragsmäßig höheren Seebeck-Koeffizienten auf, was mit nicht umgewandelten Fremdphasen zu erklären ist.

Tabelle 6.1: Theoretischer (S_{MP}) und gemessener (S_{mess}) Seebeck-Koeffizient der bipolaren Mischphase von $CuFe_2O_4$ und CuO .

Temperatur	700 °C	800 °C	900 °C	Quelle
$\sigma_{CuO} / S \text{ cm}^{-1}$	0,32	1,00	1,90	[155]
$\sigma_{CuFe_2O_4} / S \text{ cm}$	1,00	-2,3	2,5	[154]
$S_{CuO} / \mu V K^{-1}$	95	70	55	[155]
$S_{CuFe_2O_4} / \mu V K^{-1}$	-230	-189	-175	[154]
$S_{MP} / \mu V K^{-1}$	-165	-131	-91	Glg. 6.18
$S_{mess} / \mu V K^{-1}$	-105	-105	-105	gemessen

Der rechnerisch nachgewiesene Phasenwechsel fügt sich somit nahtlos in das Gesamtbild ein. Dank der Aerosoldepositions-methode konnte auch bei der Thermokraftmessung die Phasenreaktion in-operando beobachtet werden. Aufgrund der sehr geringen Diffusionskinetik wäre dies bei Sinterkörpern nur an einzelnen Proben, die lange Zeit bei den jeweiligen Sauerstoffpartialdrücken ausgelagert wurden, möglich gewesen.

Im Bereich vor dem Phasenwechsel kann der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient bei un- und nickeldotierten Delafossiten rechnerisch beschrieben werden, denn die Steigung des Seebeck-Koeffizienten kann mit der elektrischen Leitfähigkeit kombiniert werden. Da nur bei 900 °C der Delafossit bei zwei pO_2 -Stufen vorliegt und die Kinetik der Sinterkörper zu gering ist, beschränkt sich die folgende Beschreibung auf undotierte $CuFeO_2$ und $CuFe_{0,98}Ni_{0,02}O_2$.

Der Seebeck-Koeffizient von p-Halbleitern beträgt:

$$S_n = + \frac{k_B}{e} \left(\ln \frac{N_v}{p} + s + 5/2 \right) \tag{6.19}$$

und die Ladungsträgerdichte p kann durch die Leitfähigkeit $\sigma = \text{const.} \cdot p$ ausgedrückt werden. Diese steht wiederum mit dem Sauerstoffpartialdruck im Zusammenhang gemäß:

$$\sigma = \text{const.} \cdot pO_2^m \tag{6.20}$$

Durch Kombination der Gleichungen 6.20 und 6.19 erhält man eine pO_2 -Abhängigkeit der Thermokraft von:

$$\frac{dS}{d(\log(pO_2))} = -m \cdot \frac{k_B}{e} \cdot \ln(10) \approx m \cdot 200 \mu V K^{-1} \text{ pro Dekade } pO_2 \tag{6.21}$$

Undotierte Delafossite haben eine Steigung von $+1/4$ bei 900 °C, so dass der Seebeck-Koeffizient eine theoretische pO_2 -Abhängigkeit von $-50 \mu V K^{-1}$ pro Dekade pO_2 aufweist.

Dieser Wert ist bei den aerosolprozessierten CuFeO_2 im absteigenden Sauerstoffpartialdruckbereich und bei $x_{\text{Ni}} = 2\%$ dotierte Delafossiten in beiden $p\text{O}_2$ -Zyklen zu beobachten. Bei den zinn-dotierten Delafossiten war keine eindeutige Abhängigkeit feststellbar, was wiederum auf das in Kapitel 6.2.1 beschriebene Bandverhalten zurückzuführen ist.

6.2.3 Zusammenfassung der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten vom Sauerstoffpartialdruck ergeben ein schlüssiges Gesamtbild. Zunächst konnte festgestellt werden, dass die Einstellungskinetik des Sauerstoffs in das Kristallgitter des Delafossit an gesinterten Proben zu gering ist, um aussagekräftige Messungen durchzuführen. Selbst an sehr dünn (Dicke = 450 μm) präparierten Sinterkörpern konnte selbst bei 900 °C erst nach über 20 Stunden eine Gleichgewichtseinstellung beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu reagierten dünne, aerosolprozessierte Delafossit-Schichten innerhalb von Minuten auf die Sauerstoffpartialdruckwechsel.

Dabei zeigte sich, dass es ab einem charakteristischen Sauerstoffpartialdruck zu einem Phasenwechsel von CuFeO_2 zu CuFe_2O_4 und CuO kommt. Diese mit Hilfe des Ellingham-Diagrammes berechnete Reaktion konnte dabei sowohl bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit, als auch der Thermokraft zum ersten Mal in-operando beobachtet werden. Immer dort, wo sich die Steigung der Leitfähigkeit verändert, wechselt auch der Seebeck-Koeffizient sein Vorzeichen. Sehr gut ist dies bei undotierten Delafossiten anhand der Abbildungen 6.15a und 6.15b zu sehen. Sowohl der temperaturabhängige Sauerstoffpartialdruck, bei dem der Phasenwechsel auftritt, der mit den Werten aus dem Ellingham-Diagramm übereinstimmt, als auch das Verhalten im absteigenden $p\text{O}_2$ -Bereich sind schlüssig.

Mit diesen Erkenntnissen lässt sich ein Stabilitätsfenster für die Anwendung von Delafossiten im jeweiligen Temperaturbereich bestimmen. Die auftretende Mischphase ist ein bipolares thermoelektrisches Material, dessen thermoelektrische Kennwerte durch die materialwissenschaftliche Charakterisierung aus Kapitel 4.3 berechnet und durch Messungen bestätigt wurden. Es zeigte sich, dass diese Mischphase einem n-Halbleiter entspricht. Damit ist bei der Verwendung von Delafossiten in thermoelektrischen Generatoren darauf zu achten ist, dass sich der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der festgelegten Stabilitätsgrenze von CuFeO_2 befindet, da sonst der Phasenwechsel dessen thermoelektrische Effizienz vermindert.

Mit Hilfe der dünnen AD-Schichten war es zudem möglich ein erstes sehr einfaches defektchemisches Modell von CuFeO_2 aufzustellen, wobei noch detaillierter Untersuchungen

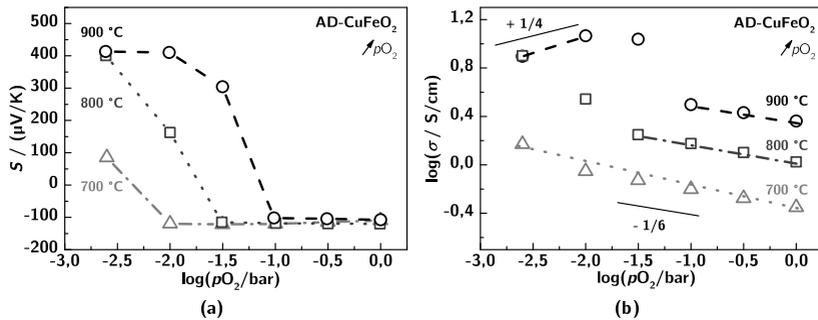


Abbildung 6.15: Seebeck-Koeffizient (a) und elektrische Leitfähigkeit (b) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes von undotierten CuFeO₂-AD-Schichten bei 700 °C (-△-), 800 °C (-□-) und 900 °C (-○-).

notwendig sind, um defektchemische Konstanten zu bestimmen und damit ein defektchemisches Rechenmodell für Delafossite zu erstellen. Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass vor allem die un- und nickeldotierten Delafossite sehr gut defektchemisch beschrieben werden können. Die Ergebnisse der zinndotierten Delafossite konnten möglicherweise aufgrund ihrer komplexen Bandstruktur nicht mit klassischen Theorien erklärt werden und es sind weiterführende Untersuchungen notwendig, um auch diese Materialklasse defektchemisch beschreiben zu können.

Abbildung 6.16 zeigt, dass die Dotierung ebenfalls einen Einfluss auf die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der dargestellten thermoelektrischen Kenngrößen hat. Wie zu erwarten nimmt der Seebeck-Koeffizient von CuFeO₂ mit steigendem Dotiergehalt ab, da mehr Ladungsträger zur Verfügung stehen, wobei der Effekt bei den nickel- im Vergleich zu den zinndotierten Delafossiten ausgeprägter ist. Man würde nun bei der elektrischen Leitfähigkeit ein gegenläufiges Verhalten erwarten. Dies trifft bei den nickeldotierten CuFeO₂ zu, bei den zinndotierten Delafossiten ist dies jedoch nicht erkennbar. Die Diskrepanz zwischen dem p_{O_2} -Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit des Dotiergehaltes kann wiederum mit der Mikrostruktur der AD-Delafossite erklärt werden. Die Thermokraft ist eine geometrieunabhängige Materialkenngröße, so dass hier kein Einfluss der Korngrenzen erkennbar ist. Anders verhält es sich bei der elektrischen Leitfähigkeit. Bedingt durch die Raumtemperatur-Aufprallverfestigung kommt es zu einem nanoskaligen Gefüge der aerosolprozessierten Proben, welches zur Folge hat, dass es einen sehr hohen Anteil an Korngrenzen gibt. Diese wirken als Barriere für Ladungsträger und die elektrische Leitfähigkeit verringert sich (siehe Kapitel 6.1.1), was sich auch bei den Messungen zur Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit widerspiegelt. Der Einfluss der Korngrenzbarrieren ist dabei anscheinend bei den $x_{\text{Ni}} = 2\%$ und zinndotierten Delafossiten

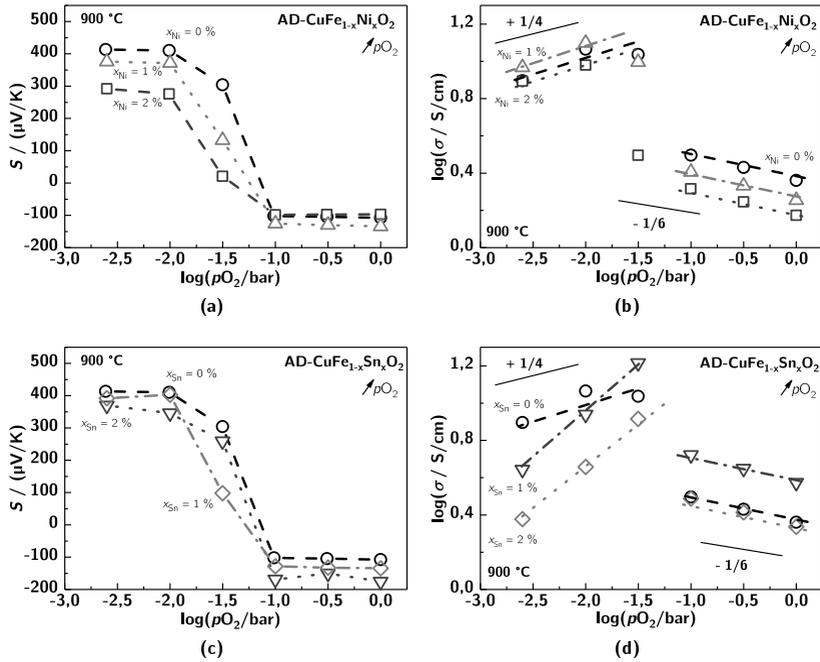


Abbildung 6.16: Seebeck-Koeffizient (a,c) und elektrische Leitfähigkeit (b,d) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks dotierter und undotierter Delafossite.

besonderes ausgeprägt, da hier die elektrische Leitfähigkeit bei Zugabe von Sauerstoff zwar ansteigt, der positive Effekt der Dotierung auf die Leitfähigkeit jedoch durch den negativen Korngrenzeffekt überlagert wird.

Im nachfolgenden Kapitel sollen noch einmal die Ergebnisse der thermoelektrischen Untersuchungen zusammengefasst und auf die Einsatzmöglichkeiten, sowie die thermoelektrische Effizienz der vorgestellten Delafossite eingegangen werden.

6.3 Zusammenhang elektronischer und thermoelektrischer Kennwerte von Delafossiten

Die Ergebnisse der elektronischen und thermoelektrischen Messungen fügen sich zu einem stimmigen Gesamtbild zusammen. Anhand des Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit konnte auf den vorherrschenden Leitfähigkeitsmechanismus geschlossen werden, der durch

die Thermokraftmessungen, ausgedrückt durch das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten, bestätigt wurde. Auch der Phasenwechsel konnte bei beiden Materialkenngrößen bei den selben Sauerstoffpartialdrücken beobachtet werden.

Hinsichtlich der Prozessierung konnte gezeigt werden, dass der Seebeck-Koeffizient von gesinterten und AD-prozessierten Delafossiten kaum einen Unterschied aufweist. Dagegen ist die elektrische Leitfähigkeit der Sinterkörper vor allem bei Temperaturen unter $600\text{ }^\circ\text{C}$ um nahezu eine halbe Dekade größer als die AD-Schichten von CuFeO_2 . Im Hochtemperaturbereich nähern sich beide Werte an und aerosolprozessierte Delafossite besitzen die gleiche elektrische Leitfähigkeit wie gesinterte CuFeO_2 .

Der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Thermokraft kann durch ein sogenanntes Jonker-Diagramm dargestellt werden [20]. Bei klassischen, nicht-degenerierten Bandhalbleitern erwartet man bei der Auftragung des Seebeck-Koeffizienten über den natürlichen Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit eine Gerade mit der Steigung $-86,15\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ pro Dekade $p\text{O}_2$:

$$S = -86,15\text{ }\mu\text{V K}^{-1} \cdot \ln \sigma + \text{const.} \tag{6.22}$$

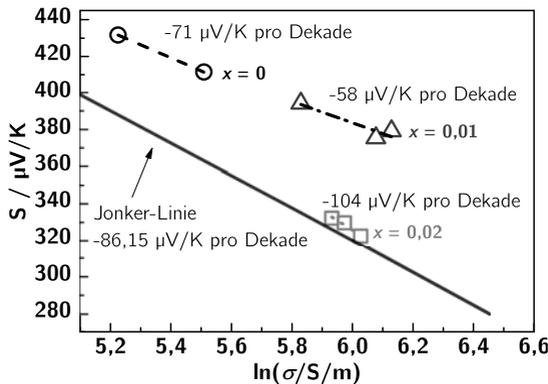


Abbildung 6.17: Jonker-Darstellung undotierter (-○-), $x_{\text{Ni}} = 1\%$ (-△-) und $x_{\text{Ni}} = 2\%$ dotierter Delafossite (-□-) die mit der ADM prozessiert wurden. Dargestellt ist jeweils der in Stickstoffatmosphäre gemessene Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit bei $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ und $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Herleitung dieses Zusammenhangs ist in Kapitel 2.1, Gleichungen 2.8 und 2.9, beschrieben. Bei zinn-dotierten Delafossiten und CuFeO_2 -Sinterkörpern ist keine Jonker-Auswertung möglich, da sich kein Gleichgewicht im Sauerstoffgitter einstellen kann und

daher keine Abhängigkeit nach Gleichung 6.22 vorliegt. Diese Diskrepanz konnte bereits bei der pO_2 -Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten beobachtet werden und wurde dort auch diskutiert. Un- und nickeldotierte Delafossite können hingegen sehr gut in der Jonker-Darstellung aufgetragen werden und sind in Abbildung 6.17 zu sehen. Dargestellt ist jeweils der in Stickstoffatmosphäre Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit bei 700 °C, 800 °C und 900 °C.

In diesem Diagramm ist eine Jonker-Linie mit der Steigung $-86,15 \mu\text{V/K}$ pro Dekade dargestellt, um die gemessenen mit den theoretischen Werten vergleichen zu können. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Lage der Jonker-Linie auf der Ordinate gemäß Gleichung 6.22 variabel ist und von der effektiven Zustandsdichte, der Ladungsträgerbeweglichkeit und dem Transportfaktor abhängt. Es ist zu erkennen, dass die Steigung der undotierten und $x_{\text{Ni}} = 2 \%$ dotierten Delafossite mit $-71 \mu\text{V/K}$ pro Dekade bzw. $-104 \mu\text{V/K}$ pro Dekade sehr gut im Bereich der theoretischen Jonker-Steigung liegen. Die Werte für $\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$ unterscheiden jedoch sich deutlicher vom theoretischen Wert. Da die Jonker-Diagramme Aufschluss darüber geben, wie sehr sich ein Material von seinen idealen, theoretischen Materialkenngrößen unterscheidet, zeigen die Messungen, dass die aerosolprozessierten, undotierten Delafossite sehr nah an den idealen Materialkennwerten liegen. Ursachen für die Abweichungen von der theoretischen Jonker-Steigung können Materialinhomogenitäten, Messfehler oder eine Entartung der Bänder bzw. der Zustandsdichte sein [127]. Da sich die Steigungen der dotierten Delafossite nicht wesentlich von der theoretischen Steigung von $-86,15 \mu\text{V/K}$ pro Dekade unterscheiden, ist eine Bandentartung jedoch auszuschließen. Die Abweichungen können vielmehr durch den Prozess der Aerosol-Depositionsmethode erklärt werden, da hierbei ein nanoskaliges Gefüge mit sehr vielen Korngrenzen entsteht. Die elektrische Leitfähigkeit ist von diesen deutlich ausgeprägter beeinflusst als die Thermokraft, so dass es zu Abweichungen von der idealen Jonker-Steigung kommt.

Für die thermoelektrische Effizienz eines Materials ist jedoch nicht sein ideales Materialverhalten, sondern das gewichtete Zusammenspiel aus Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit, ausgedrückt durch den Power-Factor (PF), entscheidend. Abbildung 6.18 zeigt dies für un- und nickeldotierte Delafossite. Links ist der Power-Factor der Sinterkörper und rechts der von AD-Schichten dargestellt.

Die Dotierung hat besonders bei niedrigeren Temperaturen einen großen Einfluss auf die thermoelektrische Effizienz. Bis 600 °C zeigt gesintertes $\text{CuFe}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ den höchsten Power-Factor, ehe bei 800 °C der PF des undotierten Delafossit sprunghaft ansteigt und einen maximalen $PF = 130 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ aufweist. Bei noch höheren Temperaturen sinkt dieser jedoch wieder und die $x_{\text{Ni}} = 2 \%$ dotierten Delafossit-Sinterkörper besitzen hier den größten Power-Factor mit $PF = 80 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$. Bei aerosolprozessierten Delafossiten fällt

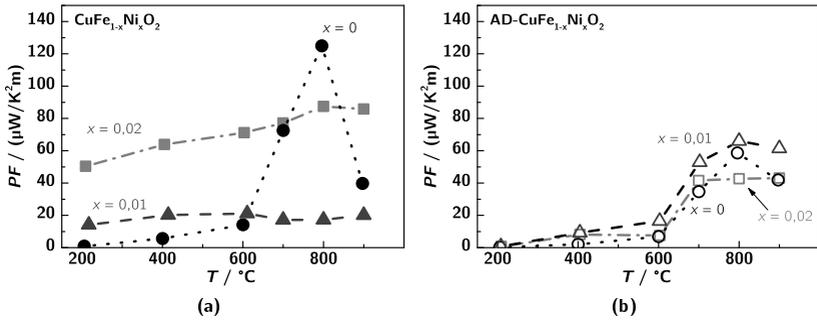


Abbildung 6.18: Power-Factor undotierter (\bullet), $x_{\text{Ni}} = 1\%$ (\blacktriangle) und $x_{\text{Ni}} = 2\%$ dotierter Delafossite (\blacksquare). Links sind die Messungen an Sinterkörpern und rechts an aerosolprozessierten CuFeO_2 dargestellt (nicht ausgefüllte Symbole).

im allgemeinen der Power-Factor geringer aus, was auf die niedrigere elektrische Leitfähigkeit zurückführbar ist. Hier weist $\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$ bei 900 $^\circ\text{C}$ einen $PF = 61\ \mu\text{W}\ \text{m}^{-1}\ \text{K}^{-2}$ auf.

Zinndotierte Delafossite, dargestellt in Abbildung 6.19, zeigen einen deutlich geringeren Unterschied zwischen den Prozessierungsmethoden, wobei die thermoelektrische Effizienz bei hohen Temperaturen geringer als die nickeldotierter Delafossite ist. Interessanterweise zeigt auch hier der mit $x_{\text{Sn}} = 1\%$ dotierte Delafossit den besten Power-Factor von $PF = 41\ \mu\text{W}\ \text{m}^{-1}\ \text{K}^{-2}$ bei 900 $^\circ\text{C}$. Bei Temperaturen unter 600 $^\circ\text{C}$ besitzen die zinndotierten AD-Delafossite gegenüber den nickeldotierten jedoch einen höheren Power-Factor.

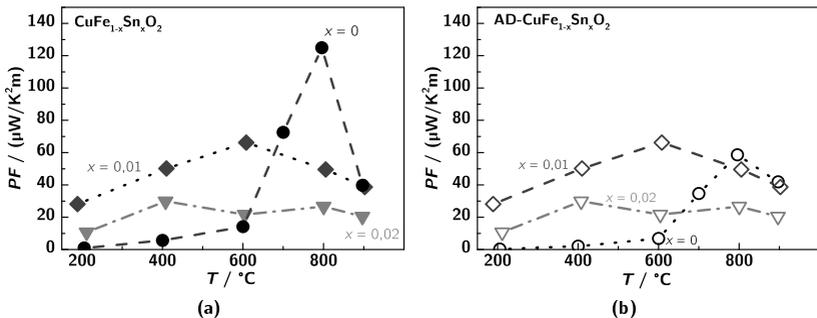


Abbildung 6.19: Power-Factor undotierter (\bullet), $x_{\text{Sn}} = 1\%$ (\blacklozenge) und $x_{\text{Sn}} = 2\%$ dotierter Delafossite (\blacktriangledown). Links sind die Messungen an Sinterkörpern und rechts aerosolprozessierten CuFeO_2 dargestellt (nicht ausgefüllte Symbole).

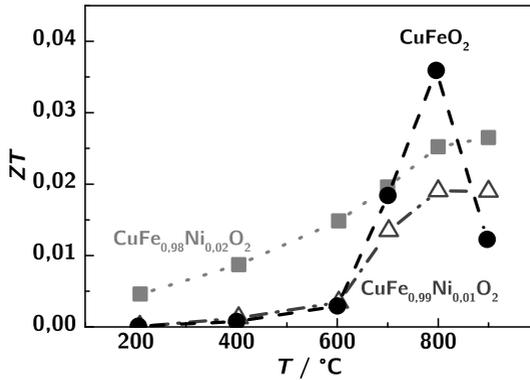


Abbildung 6.20: Figure-of-Merit der Delafossite mit den besten thermoelektrischen Eigenschaften. Dargestellt ist der Verlauf eines gesinterten $x_{\text{Ni}} = 2\%$ dotierten und (\blacksquare) eines undotierten Delafossit-Sinterkörpers (\bullet), sowie eines $x_{\text{Ni}} = 1\%$ dotierten, aerosolprozessierten Delafossits (\triangle).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass gerade bei hohen Temperaturen die thermoelektrische Leistungsfähigkeit von aerosolprozessierten Delafossiten im Bereich gesintertter CuFeO_2 -Prüfkörper liegt. Die besten Kennwerte zeigen hierbei nickeldotierte Delafossite auf, deren Materialkennwerte auch sehr gut defektchemisch beschrieben werden können. Im Bereich niedrigerer Temperaturen zeigen zinn-dotierte Delafossite, sowohl aerosolprozessiert als auch gesintert, die höchsten thermoelektrischen Kennwerte. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass diese abhängig von der Gasatmosphäre sind und es ein enges Prozessfenster gibt, bei dem sie eingesetzt werden können. Der Power-Factor thermoelektrischer Oxide, die eine vergleichbare Hochtemperaturstabilität aufweisen, wie zum Beispiel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, liegt zwischen $PF = 60 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ und $PF = 200 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ bei 900°C [85, 86], was der gleichen Größenordnung der hier untersuchten Delafossite entspricht.

Auch wenn der Power-Factor aussagekräftig die thermoelektrische Leistungsfähigkeit eines Materials beschreibt und sich die häufiger verwendete Figure-of-Merit (ZT -Zahl) direkt aus diesem ableiten lässt, soll diese abschließend noch für drei ausgewählte Delafossite berechnet¹ und dargestellt werden. In Abbildung 6.20 ist die ZT -Zahl undotierter und $x_{\text{Ni}} = 2\%$ dotierter CuFeO_2 -Sinterkörper, sowie von aerosolprozessierten $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$ dargestellt. Die Figure-of-Merit der Delafossite ist vergleichsweise gering. Die Hauptursache hierfür ist aber nicht der in dieser Arbeit ermittelte Power-Factor und damit die thermoelektrischen Kennwerte, sondern vielmehr die hohe Wärmeleitfähigkeit von CuFeO_2 . Diese beträgt bei 900°C $3,97 \text{ W m}^{-1} \text{K}$

¹Die Berechnung erfolgte nach Gleichung 2.11 und für die Wärmeleitfähigkeit wurden übliche Werte aus der Literatur [7, 110, 117, 126] verwendet.

[61], was für konventionelle thermoelektrische Werkstoffe sehr hoch ist. Etablierte Thermoelektrika, wie Bi_2Te_3 oder auch $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, wurden in der Vergangenheit vor allem in Hinblick auf eine geringe Wärmeleitfähigkeit optimiert. Dies ist bisher bei Delafossiten noch nicht geschehen und konnte im Rahmen dieser Arbeit auch nicht durchgeführt werden. Es ist sogar denkbar, dass die aerosolprozessierten Delafossite aufgrund ihrer Nanostrukturierung und vieler Korngrenzen bereits eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit aufweisen, jedoch war eine Messung an diesen dünnen Schichten im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

7 Fazit und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten neue Materialien und Prozesse zur Energiewandlung bei hohen Temperaturen gefunden werden. Hierfür wurden Delafossite betrachtet, eine Materialklasse mit hoher Verfügbarkeit, Nachhaltigkeit und guten thermoelektrischen Eigenschaften. Zunächst fand eine Untersuchung der Synthese und des Reaktionsmechanismus in Hinblick auf die Herstellung phasenreiner CuFeO_2 mit hoher Ausbeute statt.

Es zeigte sich, dass vor allem der Sauerstoffpartialdruck eine entscheidende Einflussgröße darstellt. Bei der Synthese von Delafossiten gibt es nur ein enges Prozessfenster, bei dem sich keine Fremdphasen ausbilden. Mit Hilfe materialwissenschaftlicher Charakterisierungsmethoden konnte dies evaluiert und die Messergebnisse konnten anhand eines Ellingham-Diagrammes bestätigt werden. Es zeigte sich, dass eine geringe oxidierende Gasatmosphäre bei der Herstellung von CuFeO_2 notwendig ist, damit es zu keinen Kupferausscheidungen kommt. Diese darf jedoch nicht zu hoch gewählt werden, da Delafossite bei hohem Sauerstoffpartialdruck nicht mehr stabil sind. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass in einem Sauerstoffpartialdruckbereich von 10 mbar bei 1050 °C eine phasenreine Herstellung von CuFeO_2 möglich ist. Im Zuge der Untersuchungen konnte auch der Reaktionsmechanismus aufgeklärt und eine optimale Syntheseroute ermittelt werden. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass eine Dotierung des Delafossits mit Nickel und Zinn bis zu einem Stoffmengenanteil von 2 % möglich ist.

Der Sauerstoffpartialdruck hat jedoch nicht nur bei der Synthese einen großen Einfluss, sondern auch bei der Stabilität und den Anwendungsmöglichkeiten von Delafossiten. Ab einem charakteristischen $p\text{O}_2$ kommt es zu einem Phasenwechsel und zu einem Wechsel des Leitfähigkeitsmechanismus, da der p-Halbleiter CuFeO_2 in eine Mischphase, bestehend aus n-leitenden CuFe_2O_4 und p-leitenden CuO , zerfällt. Zunächst wurde dieser Bereich materialwissenschaftlich charakterisiert, und auch hier decken sich die Untersuchungen mit dem theoretischen Ellingham-Diagramm. Damit kann eine Stabilitätsgrenze festgelegt werden, die beschreibt bei welchem Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich CuFeO_2 stabil vorliegt. Es konnte nachgewiesen werden, dass der Delafossit in Stickstoff bis 900 °C keinen Phasenwechsel aufzeigt, jedoch eine Anwendung an Luft bereits bei 700 °C zu ungewollten Mischphasen führt. Damit muss auch bei einer späteren Anwendung ein enges Prozessfenster eingehalten werden, denn der Delafossit würde ansonsten seine p-leitenden Eigenschaften verlieren.

Eine genauere Untersuchung und Bestätigung des Leitfähigkeitswechsel lieferten sowohl die Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit als auch die Thermokraftmessungen. Dabei wurde die neuartige Aerosoldepositionsmethode (AD) zur Herstellung von dünnen CuFeO_2 -Schichten verwendet, die eine kostengünstige Alternative zu konventionellen keramischen Technologien darstellt. Es konnte gezeigt werden, dass Delafossite mit diesem Verfahren prozessiert werden können und Schichtdicken bis zu $50\ \mu\text{m}$ realisierbar sind.

Da noch keine Messmethodik zur Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften dieser AD-Schichten vorhanden war, wurde ein neuartiger Messwertaufnehmer entwickelt und in ein bestehendes Messsystem integriert. Dabei wurden auch die Mess- und die Auswertemethodik angepasst, so dass simultan die elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft ohne gegenseitige Beeinflussung ermittelt werden konnten. Eine abschließende Fehlerbetrachtung bestätigte die Leistungsfähigkeit des erweiterten Messprinzips.

Dank der neuen Prozessierungsmethode war es möglich, die theoretischen mit Hilfe des Ellingham-Diagrammes bestimmten Stabilitätsgrenzen in-operando anhand der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft der Schichten zu beobachten. Die thermoelektrischen Untersuchungen brachten auch Erkenntnisse über den Leitfähigkeitsmechanismus von CuFeO_2 sowie den auftretenden Mischphasen in oxidierenden Atmosphären und es konnte ein einfaches defektchemisches Modell der dotierten Delafossite aufgestellt werden.

Bei der Bestimmung der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Delafossite kam erneut der Vorteil der ADM zum Tragen, dünne CuFeO_2 -Schichten herzustellen. Delafossite haben einen geringen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten, so dass der Einstellkinetik bei defektchemischen Untersuchungen eine große Rolle zukommt. Während sich bei konventionellen Sinterkörpern innerhalb der Messzyklen bei weitem kein Gleichgewichtszustand einstellen konnte, waren mit der ADM belastbare $p\text{O}_2$ -Messungen möglich. Durch die defektchemische Beschreibung wurde ein erster Schritt unternommen, dieses Material noch eingehender theoretisch zu beschreiben und ein quantitatives, defektchemisches Modell zu erstellen. Hierfür sind jedoch noch detaillierte Untersuchungen hinsichtlich der Ladungsträgerkonzentrationen notwendig, um defektchemische Konstanten bestimmen zu können.

Bezüglich der Dotierung konnte gezeigt werden, dass nickeldotierte Delafossite sehr gut defektchemisch beschrieben werden können und diese verglichen mit undotiertem CuFeO_2 höhere thermoelektrische Kennwerte aufzeigen. Zinndotierte Delafossite weisen zwar auch höhere Kennwerte auf, erreichen aber nicht die der Nickeldotierungen. Auch kann deren defektchemisches Verhalten nicht mit klassischen Theorien beschrieben werden, was auf ihre komplexe Bandstruktur zurückzuführen sein könnte. Um diesen Effekt genauer betrachten zu können, wäre es in weiterführenden Arbeiten notwendig, die Bandstruktur von CuFeO_2 zu berechnen und ein Modell der Wellenfunktionen dotierter Delafossite aufzustellen.

Die Ergebnisse der thermoelektrischen Charakterisierung fügen sich nahtlos in das Bild der materialwissenschaftlichen Untersuchungen ein, denn die Untersuchungen zur Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der thermoelektrischen Kennwerte zeigte einen Phasenwechsel bei exakt den gleichen pO_2 -Bereichen, die auch schon bei den materialwissenschaftlichen Stabilitätsbetrachtungen ermittelt werden konnten. Während dieser Phasenwechsel bei der alleinigen Beschreibung des Delafossits ungewollt ist, kann er jedoch für die Auslegung thermoelektrischer Generatoren unter Umständen genutzt werden. Denn allein durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks kann aus dem selben Material ein p-Leiter in einen n-Leiter umgewandelt werden. So könnte man einen thermoelektrischen Generator (TEG) konzipieren, dessen Thermoschenkel aus dem gleichen Material (Delafossit) bestehen, wobei jedoch jedes zweite Thermoelektrikum mit einer sauerstoffundurchlässigen Schutzschicht versehen ist. Würde man nun den Sauerstoffpartialdruck so weit erhöhen, dass es zum Phasenwechsel kommt, wandeln sich die unbeschichteten Thermoelektrika in den n-Leiter um und es entsteht ein konventioneller TEG.

Um das Potenzial der ADM als neue Prozessierungsmethode für thermoelektrische Werkstoffe bewerten zu können, wurden die thermoelektrischen Eigenschaften der AD-Schichten mit konventionell hergestellten Sinterkörpern verglichen. Es zeigt sich, dass die Herstellungsmethode auf die Thermokraft nur einen geringen Einfluss hat, die elektrische Leitfähigkeit der aerosolprozessierten Schichten aber deutlich kleiner als bei gesinterten Delafossiten ist. Dies spiegelt sich auch beim Power-Factor und der Figure-of-Merit wieder, die bei un- und nickeldotierten Delafossit-Sinterkörpern bis 800 °C höher sind als bei AD-Schichten. Lediglich aerosolprozessierte $CuFe_{0,99}Ni_{0,01}O_2$ erreichen ähnlich gute thermoelektrische Effizienzen. Dabei ist es jedoch möglich, dass die AD-prozessierten Delafossite aufgrund ihrer Nanostrukturierung eine deutlich reduzierte Wärmeleitfähigkeit aufweisen, was in weiterführenden Arbeiten detailliert untersucht werden sollte.

Auch wenn die vorgestellten Delafossite keine hohe ZT -Zahlen aufweisen, stellen sie dennoch einen attraktiven Kandidaten für Hochtemperaturanwendungen thermoelektrischer Werkstoffe dar, da sie einfach herstellbar, kostengünstig und nicht-toxisch sind. In dieser Arbeit konnte der Nachweis erbracht werden, dass mit der neuartigen Aerosoldepositionsmethode ein Verfahren zur Verfügung steht, mit dem sehr leicht und ökonomisch große Mengen thermoelektrisches Material verarbeitet werden können. Außerdem wurde das Materialsystem des Delafossits grundlegend beschrieben und eine optimierte Syntheseroute vorgestellt, so dass mit $CuFeO_2$ ein kostengünstiges und einfach herstellendes Hochtemperaturthermoelektrikum zur Verfügung steht.

Anhang

A.1 Herleitung des Seebeck-Koeffizienten aus der Boltzmann-Transportgleichung

Die Herleitung des Seebeck-Koeffizienten wird hier mit Hilfe der Boltzmann-Transportgleichung erläutert. Die fundamentale Gleichung der kinetischen Gastheorie und Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik beschreibt dabei die Verteilung von Teilchen unter dem Einfluss äußerer Größen. Bei der Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten wird hierfür das Verhalten der Verteilungsfunktion f auf Streuprozesse und Feldeffekte betrachtet. Die nachfolgende Beschreibung orientiert sich dabei an der Arbeit von NOLAS *et al.* [191].

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = \frac{\partial f}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

Im Gleichgewicht fällt der rechte Term in Gleichung A.1 und für kleine Störungen der Verteilungsfunktion f aus der Ruhelage f_0 folgt mit dem Relaxationszeit-Ansatz mit der Relaxationszeit τ für den Stoßterm:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = \frac{f(E) - f_0(E)}{\tau} \quad (\text{A.2})$$

Für kleinen Auslenkungen aus der Ruhelage, das heißt für $|f - f_0| \ll f_0$, lässt sich der Feldanteil, der vom elektrischen Feld und dem Temperaturgradient abhängt, wie folgt beschreiben:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = v \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \left(\frac{\partial E_F}{\partial x} + \frac{(E - E_F)}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{A.3})$$

Dabei entspricht $f(E)$ der Fermi-Dirac-Verteilung und v ist die Geschwindigkeit der Ladungsträger in x-Richtung. Da es keinen Fluss von Ladungsträger gibt für $f(E) = f_0$, kann $f(E) - f_0 = f(E)$ gesetzt werden und es folgt:

$$f(E) = v \tau \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \left(\frac{\partial E_F}{\partial x} + \frac{(E - E_F)}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{A.4})$$

Der Seebeck-Koeffizient kann aus der Bewegung der Ladungsträger, das heißt mit Hilfe der Stromdichte ermittelt werden. Diese beträgt:

$$i = e \cdot n \cdot v \quad (\text{A.5})$$

und mit der Definition der Ladungsträgerdichte n ,

$$n = \int_0^{\infty} f(E) N(E) dE \quad (\text{A.6})$$

ergibt sich mit der Driftgeschwindigkeit $v^2 = \frac{2E}{m_{\text{eff}}}$ der Ladungsträger:

$$i = \frac{2e}{3m_{\text{eff}}} \int_0^{\infty} \tau \cdot E \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \left(\frac{\partial E_F}{\partial x} + \frac{(E - E_F)}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \cdot N(E) dE \quad (\text{A.7})$$

Für den Fall, dass kein Strom durch den Leiter fließt, kann Gleichung A.7 in folgende Form gebracht werden:

$$0 = \frac{\partial E_F}{\partial x} \int_0^{\infty} N(E) \tau \cdot E \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \int_0^{\infty} N(E) \tau E (E - E_F) \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE \quad (\text{A.8})$$

Eine fundamentale Definition des Seebeck-Koeffizienten erfolgt mit Hilfe der Fermi-Energie, wonach S definiert ist, als die Änderung der Fermi-Energie entlang der elektrischen Feldes aufgrund des Temperaturgradienten:

$$S = \frac{\frac{\partial E_F}{\partial x}}{e \frac{\partial T}{\partial x}} \quad (\text{A.9})$$

Durch Umformen von Gleichung A.8, um den Seebeck-Koeffizient nach Gleichung A.9 auszudrücken, folgt:

$$S = \pm \frac{1}{eT} \left[E_F - \frac{\int_0^{\infty} N(E) \tau E^2 \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE}{\int_0^{\infty} N(E) \tau E \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} dE} \right] \quad (\text{A.10})$$

Mit der Definition für die Zustandsdichte $N(E)$ (Gleichung 2.7 und der Relaxationszeit $\tau = \tau_0 E^r$ nach der Streuung kann Gleichung A.9 allgemein ausgedrückt werden als:

$$S = \pm \frac{1}{eT} \left(E_F - \frac{K_1}{K_0} \right) \quad (\text{A.11})$$

mit den Integralen

$$K_S = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_{\text{eff}})^{\frac{1}{2}} T \tau_0 (k_B T)^{s+r+\frac{3}{2}} \left(s + r + \frac{3}{2} \right) F_{s+r+\frac{1}{2}} \quad (\text{A.12})$$

für $s=0$ bzw. $s=1$. Dabei sind $F_{s+r+\frac{1}{2}}$ tabellierte Größen (Fermi-Integrale), die von der Fermi-Energie E_F abhängen. Für nicht-entartete Halbleiter vereinfachen die Integrationsgrößen K_s zu,

$$\tilde{K}_S = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_{\text{eff}})^{\frac{1}{2}} T \tau_0 (k_B T)^{s+r+\frac{3}{2}} \Gamma \left(s + r + \frac{3}{2} \right) \exp \left(\frac{E_F}{k_B T} \right) \quad (\text{A.13})$$

so dass für den Seebeck-Koeffizient, mit Hilfe der Eigenschaft $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$ der Gamma-Funktion, gilt:

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_F}{k_B T} - \left(r + \frac{5}{2} \right) \right) \quad (\text{A.14})$$

Durch Substitution der Fermi-Energie mit der Ladungsträgerdichte n und der effektiven Zustandsdichte N_c des Leitungsbandes ergibt sich für nicht-entartete n-Halbleiter folgender Seebeck-Koeffizient:

$$n = N_c \exp \left(\frac{E_F}{k_B T} \right) \quad (\text{A.15})$$

folgt:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\ln \frac{N_c}{n} + \left(r + \frac{5}{2} \right) \right) \quad (\text{A.16})$$

und analog dazu für p-Halbleiter mit der Ladungsträgerdichte p und der effektiven Zustandsdichte N_v des Valenzbandes:

$$S = +\frac{k_B}{e} \left(\ln \frac{N_v}{p} + \left(r + \frac{5}{2} \right) \right) \quad (\text{A.17})$$

Der Faktor $r + \frac{5}{2}$ wird sehr häufig zusammenfasst und als Transportfaktor A bezeichnet. Dabei hängt der Streufaktor r davon ab, wie die Ladungsträger in einem thermoelektrischen Material miteinander wechselwirken und nimmt Werte zwischen $-\frac{1}{2}$ und $+\frac{3}{2}$ an. Für oxidische Thermoelektrika mit Bandleitung kann r mit $+1/2$ abgeschätzt werden.

A.2 Kostenabschätzung thermoelektrischer Materialien

Im Folgenden soll anhand des mit $x_{\text{Ni}} = 1\%$ dotierten Delafossiten die Berechnung der in Kapitel 2.3 eingeführten Materialkenngrößen $PF/(\$/\text{kg})$ und $ZT/(\$/\text{kg})$ dargestellt werden. Grundlage für deren Bestimmung sind die reinen Rohstoffkosten der jeweiligen Verbindungen, ohne auf deren Synthese- und Prozessierungskosten einzugehen. Die durchschnittlichen Kosten für ein Kilogramm der eingesetzten Elemente wurden einer aktuellen Studie [192] des Innenministeriums der Vereinigten Staaten entnommen. Tabelle A.1 zeigt die Materialkosten der für die Herstellung der Delafossite notwendigen Elemente und deren molare Massen. Da sich die oben genannten Kenngrößen jeweils auf ein Kilogramm thermo-

Tabelle A.1: Materialkosten und molare Massen der Grundstoffe zur Herstellung von Delafossiten.

Material	Kosten	Molare Masse
Kupfer	0,70 \$/kg	63,55 g/mol
Eisen	0,10 \$/kg	55,85 g/mol
Nickel	20,0 \$/kg	58,69 g/mol
Sauerstoff	0,01 \$/kg	16,00 g/mol

elektrischen Material beziehen, wird zunächst die Stoffmenge n von 1 kg $\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$ berechnet:

$$n_{\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2} = \frac{m}{M_{\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2}} = \frac{1000 \text{ g}}{151,42 \text{ g/mol}} = 6,604 \text{ mol} \quad (\text{A.18})$$

Für die Synthese von 1 kg $\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$ werden demnach 6,604 mol Kupfer, 0,99·6,604 mol Eisen, 0,01·6,604 mol Nickel und 2·6,604 mol Sauerstoff benötigt. Mit Hilfe der molaren Masse können die benötigten Massen bestimmt werden. Diese sowie die daraus resultierenden Kosten sind in Tabelle A.2 aufgeführt. Der Power-Factor und die

Tabelle A.2: Materialkosten und molare Massen der Grundstoffe zur Herstellung von Delafossiten.

Material	Masse	Kosten
Kupfer	419,67 g	0,29 \$
Eisen	365,11 g	0,04 \$
Nickel	3,89 g	0,08 \$
Sauerstoff	211,33 g	0,01 \$
$\text{CuFe}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{O}_2$	1000 g	0,42 \$

Figure-of-Merit werden dann auf diese Kosten bezogen. Für alle anderen in Kapitel 2.3

aufgeführten Materialien findet die Berechnung analog statt. Die Kenngrößen $PF/(\$/\text{kg})$ und $ZT/(\$/\text{kg})$ können als Auswahlkriterium für thermoelektrische Materialien verwendet werden, da sie die thermoelektrische Leistungsfähigkeit mit den Materialkosten verknüpfen.

A.3 Berechnung der Ellingham-Diagramme

Das Ellingham-Richardson Diagramm stellt die freie Bildungsenthalpie (ΔG_0) von Oxidations- und Reduktionsreaktionen als Funktion der Temperatur dar. Bei dieser Art der Darstellung kann anhand des Diagrammes abgelesen werden, welche Reaktion vorherrschend ist, bei welcher Temperatur ein Material oxidiert oder reduziert wird und wie stabil die korrespondierenden Oxide sind. Sehr häufig werden bei diesen Diagrammen auch Angaben über den Sauerstoffpartialdruck gemacht, bei dem die jeweiligen Reaktionen vorherrschend oder im Gleichgewicht sind.

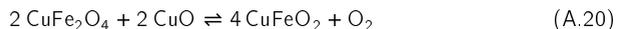
Wird lediglich der Sauerstoffpartialdruck als Funktion der Temperatur dargestellt, werden diese Diagramme Vorrherrschafts-Diagramm genannt und es kann abgelesen werden, bei welchen Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereichen Phasenumwandlungen stattfinden. Die Konstruktion der in dieser Arbeit verwendeten Diagramme soll im Folgenden erläutert werden.

Für eine Reaktion mit der Gleichgewichtskonstanten K_p kann die freie Enthalpie, die auch Gibbs-Energie genannt wird, nach folgender Formel bestimmt werden:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(K_p) \quad (\text{A.19})$$

Die Gleichgewichtskonstante ist dabei der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Produkte und Edukte der jeweiligen Reaktionsgleichung. Bei reinen Feststoffen sind diese gleich Eins und für gasförmige Komponenten muss der jeweilige Partialdruck verwendet werden.

Bei der Reaktion:



lautet demnach die freie Bildungsenthalpie:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(p_{\text{O}_2}) \quad (\text{A.21})$$

Im Gleichgewicht gilt $\Delta G = 0$, so dass sich die Gleichgewichtskurve ausdrücken lässt durch:

$$\ln(p_{\text{O}_2}) = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (\text{A.22})$$

Für die Reaktion A.20 beträgt die Standardbildungsenthalpie nach [193],

$$\Delta G^0 = -22\,115 \text{ J mol}^{-1} + 160,20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot T \quad (\text{A.23})$$

Damit berechnet sich die in Abbildung 4.11 dargestellte Gleichgewichtskurve der Phasenumwandlung von CuFeO_2 zu:

$$\log(p\text{O}_2) = \frac{\log(e)}{R} \cdot \left(-22\,115 \text{ J mol}^{-1} \cdot \frac{1}{T} + 160,20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \right) \quad (\text{A.24})$$

Die Berechnungen der weiteren Ellingham-Diagramme erfolgen analog. Dabei wurden folgende freien Standardenthalpien verwendet:



$$\Delta G^0 = -405\,350 \text{ J mol}^{-1} + 191,40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot T \quad (\text{A.26})$$



$$\Delta G^0 = -333\,121 \text{ J mol}^{-1} + 142,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot T \quad (\text{A.28})$$



$$\Delta G^0 = -254\,627 \text{ J mol}^{-1} + 182,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot T \quad (\text{A.30})$$

A.4 Materialsynthese von CuFeO_2

Pulvervorbehandlung:

Die Synthese erfolgt nach folgender Festkörperreaktion:



Der stöchiometrisch eingewogene Ansatz wird in Zirkonoxid-Mahlbecher einer Planetenkugelmühle gegeben. Für den Mischvorgang der Ausgangspulver werden ZrO_2 -Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm hinzugegeben und Cyclohexan als Mahlmedium verwendet. Die Homogenisierung der Pulver erfolgt bei 180 Umdrehungen pro Minute für vier Stunden. Nach dem Dekantieren des Lösungsmittels wird der Ansatz bei 120 °C im Umlufttrockenschrank für 24 Stunden getrocknet, um zu gewährleisten, dass sich kein Lösungsmittel mehr im Ausgangspulver befindet.

Kalzination: Für den Kalzinationsschritt wird die getrocknete Pulvermischung zunächst durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 200µm gesiebt und in ein Verbrennungsschiffchen aus Quarzglas gegeben. Damit ist gewährleistet, dass es zu keinem Ionenaustausch zwischen dem Kupfer(I)-oxid und dem Brennhilfsmittel kommt. Die Synthese erfolgt in einem gasdurchströmten Rohrofen, in dem eine Gasmischung bestehend aus 1 % Sauerstoff und 99 % Stickstoff eingestellt wird. Der Ofen wird mit einer Heizrate 5 K min^{-1} auf 1050 °C aufgeheizt, wo die Pulvermischung für 12 Stunden kalziniert wird. Nach Abschluss der Festkörperreaktion wird der Ofen zunächst mit einer Rate von 5 K min^{-1} , später mit der Ofenkonstante, abgekühlt und der Delafossit entnommen.

Pulvernachbehandlung: Durch die hohe Kalzinationstemperatur von 1050 °C, die bei 89 % des Schmelzpunktes von CuFeO_2 liegt, kann es bereits zur teilweisen Versinterung des Delafossits kommen. Vor den nächsten Verarbeitungsschritten wird deshalb das Produkt zunächst in einem Achatmörser grob aufgemahlen und dann erneut der Planetenkugelmühle zugeführt. Der Mahlvorgang ist mit dem Mischvorgang der Pulvervorbehandlung identisch, das heißt es werden erneut Zirkonoxidmahlbecher und -kugeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$) mit Cyclohexan als Mahlmedium verwendet. Auch die Mahlparameter (180 rpm für 4 Stunden) entsprechen denen des Mischvorgangs. Nach einer erneuten Trocknung im Umlufttrockenschrank bei 120 °C ist die Pulvernachbehandlung der Delafossite abgeschlossen.

A.5 Brennprogramme der verwendeten Edelmetallpasten

Die folgenden Tabellen zeigen die verwendeten Brennprofile der jeweiligen Siebdruckpasten.

Tabelle A.3: Brennprofil der Goldpaste 5744L (DuPont).

Temperatur	Dauer
RT - 850 °C	in 25 min
850 °C	10 min halten
850 °C - RT	in circa 25 min

Tabelle A.4: Brennprofil der Platinpaste LPA88-11S (Heraeus).

Temperatur	Dauer
RT - 950 °C	in 35 min
950 °C	10 min halten
950 °C - RT	in circa 35 min

Tabelle A.5: Brennprofil der Dielektrikumspaste QM42 (DuPont).

Temperatur	Dauer
RT - 150 °C	in 1 h
150 °C - 850 °C	in 5 h
850 °C	20 min halten
850 °C - 100 °C	in 3 h
100 °C - RT	in 20 min

A.6 Einstellkinetik von CuFeO_2

Im Folgenden sind Messungen zur Einstellkinetik undotierter Delafossite dargestellt. Es wurde jeweils das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit auf eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks von $\log(p_{\text{O}_2}/\text{bar}) = -2,50$ ($p_{\text{O}_2} = 3,16$ mbar) auf $\log(p_{\text{O}_2}/\text{bar}) = -2,00$ ($p_{\text{O}_2} = 10$ mbar) gemessen. Um den Einfluss der Probendicke auf das Diffusionsverhalten von Sauerstoff in den Delafossit untersuchen zu können, wurden sowohl gesinterte CuFeO_2 -Scheibchen mit Dicken von 575 μm und 450 μm , als auch dünne AD-Schichten der Dicken 50 μm , 30 μm und 10 μm betrachtet.

Abbildungen A.1a und A.1b zeigen die Einstellkinetik bei 900 °C. Während die dünnen AD-Schichten bereits nach wenigen Minuten ihren Gleichgewichtszustand erreichen, stellt sich bei den gesinterten Delafossit-Scheibchen auch nach 24 Stunden noch kein Gleichgewicht ein.

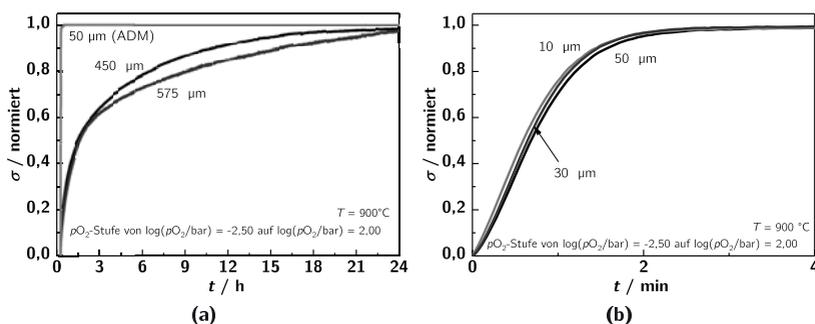


Abbildung A.1: Sauerstoffdiffusionsverhalten gesintertener und aerosolprozessierter Delafossite unterschiedlicher Dicken. Die elektrische Leitfähigkeit wurde dabei auf ihren maximalen Wert während der Messung normiert.

Bei 800 °C ist dieser Effekt noch ausgeprägter und die gesinterten Delafossite haben auch nach mehreren Tagen noch keinen Gleichgewichtszustand erreicht. Die AD-Schichten reagieren hier zwar auch langsamer, zeigen jedoch eine typische Dickenabhängigkeit der Einstellkinetik. Dies ist in Abbildung A.2 dargestellt. Weitere Details zum Diffusionsverhalten von CuFeO_2 finden sich in [190].

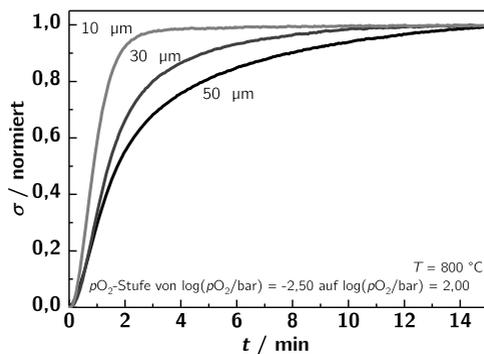


Abbildung A.2: Sauerstoffdiffusionsverhalten aerosolprozessierter Delafossite unterschiedlicher Dicken bei 800 °C. Die elektrische Leitfähigkeit wurde dabei auf ihren maximalen Wert während der Messung normiert.

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ADM	Aerosol-Depositions-Methode
BSE	Backscattered electrons
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ENB	Elektroneutralitätsbedingung
ORC	Organic-Rankine-Cycle
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
RTG	Radioisotop-Thermoelektrik-Generator
TEG	Thermoelektrischer Generator
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XRD	X-ray diffraction

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
η_c	dimensionslos	Carnot-Wirkungsgrad
η	dimensionslos	Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators
σ	S m^{-1}	elektrische Leitfähigkeit
σ_n	S m^{-1}	elektrische Leitfähigkeit von n-Leitern
σ_p	S m^{-1}	elektrische Leitfähigkeit von p-Leitern
k_B	eV K^{-1}	Boltzmann-Konstante
μ_n	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	Beweglichkeit der Elektronen
μ_p	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	Beweglichkeit der Löcher
m_n^*	kg	Effektive Masse von Elektronen
m_p^*	kg	Effektive Masse von Löchern
PF	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$	Power-Factor
f_{mod}	Hz	Frequenz des Modulationsheizers
dE/dx	V/m	Elektrisches Feld in x-Richtung
E_F	eV	Fermi-Energie
E_{kin}	eV	Kinetische Energie der Ladungsträger
n	cm^{-3}	Ladungsträgerdichte von Elektronen
N_c	cm^{-3}	Effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes
N_v	cm^{-3}	Effektive Zustandsdichte des Valenzbandes
Q	J	Wärme
\dot{Q}	W	Wärmestrom
R_i	Ω	Innenwiderstand
R_L	Ω	Lastwiderstand
S_{Bi}	V K^{-1}	Seebeck-Koeffizient bipolarer Materialien
S_n	V K^{-1}	Seebeck-Koeffizient von n-Leitern
S_p	V K^{-1}	Seebeck-Koeffizient von p-Leitern
S	V K^{-1}	Seebeck-Koeffizient
dT/dx	K/m	Temperaturgradient in x-Richtung
T_m	K	Mittlere Temperatur eines TEG
U_{Th}	V	Thermospannung
U_{TEG}	V	Thermospannung die an einem thermoelektrischen Generator abfällt
U_{Pt}	V	Thermospannung zwischen zwei Platinelektroden
W_{el}	W	Elektrische Energie
ZT	dimensionslos	Figure-of-Merit
x_i	%	Stoffmengenanteil des Stoffes i

Literatur

- [1] European Council, 2030 Climate and Energy Policy Framework: EUCO 169/14, Brüssel.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Zentrale Vorhaben Energiewende für die 18. Legislaturperiode: 2. Fortschreibung der 10-Punkte-Energie-Agenda des BMWi, (Hrsg.: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie), Berlin, (2016).
- [3] D. Bundestag, Deutscher Bundestag, Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien, EEG, (Hrsg.: 754-27), Version in der Fassung der Bekanntmachung vom 21.07.2014, (2014).
- [4] Europäischen Union, Richtlinie 2012/27/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. Oktober 2012 zur Energieeffizienz, zur Änderung der Richtlinien 2009/125/EG und 2010/30/EU und zur Aufhebung der Richtlinien 2004/8/EG und 2006/32/EG: EED, (2012).
- [5] M. Peht, Energieeffizienz: Ein Lehr- und Handbuch, Springer, Berlin, (2010), S. 298–303, ISBN: 978-3-642-14251-2.
- [6] S. Quoilin, M. van den Broek, S. Declaye, P. Dewallef, V. Lemort, Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 168–186, (2013), doi:10.1016/j.rser.2013.01.028.
- [7] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Electronic Structure and Thermoelectric Properties of the Delafossite-Type Oxides $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, *Journal of Electronic Materials*, 38, 1282–1286, (2009), doi:10.1007/s11664-009-0775-6.
- [8] T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos, Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited CuFeO_2 , *Materials*, 9, 227, (2016), doi:10.3390/ma9040227.
- [9] Abhandlungen der Königlich Akademie der Wissenschaften in Berlin, Realschul-Buchhandlung, Berlin, (1815-1900).
- [10] D. M. Rowe, CRC handbook of thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, (1995), S. 7–12, ISBN: 978-0-8493-0146-9.
- [11] MacDonald, D. K. C., Thermoelectricity: An Introduction to the Principles, Dover Publications, Newburyport, (2013), S. 6–10, ISBN: 978-0-486-45304-0.
- [12] J. Martin, T. Tritt, C. Uher, High temperature Seebeck coefficient metrology, *Journal of Applied Physics*, 108, 121101, (2010), doi:10.1063/1.3503505.
- [13] H. J. Goldsmid, Introduction to thermoelectricity, 1. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, (2010), ISBN: 978-3-642-00715-6.
- [14] A. F. Ioffe, H. Vogel, Halbleiter-Thermoelemente, Akad.-Verl., Berlin, (1957).
- [15] D. Meschede, Gerthsen Physik, 21. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, (2001), S. 344–346, ISBN: 978-3-662-45976-8.

- [16] F. Rettig, Direkte thermoelektrische Gassensoren, Shaker, Aachen, (2008), ISBN: 978-3-8322-7631-7.
- [17] R. Pelster, I. Hüttl, R. Pieper, Thermospannungen – viel genutzt und fast immer falsch erklärt, *Physik und Didaktik in Schule und Hochschule*, 1, 10–22, (2005).
- [18] J. Martin, Apparatus for the high temperature measurement of the Seebeck coefficient in thermoelectric materials, *Review of Scientific Instruments*, 83, 65101, (2012), doi:10.1063/1.4723872.
- [19] G. Choi, H. Tuller, D. Goldschmidt, Electronic-transport behavior in single-crystalline $\text{Ba}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{TiO}_3$, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 34, 6972–6979, (1986), doi:10.1103/PhysRevB.34.6972.
- [20] G. H. Jonker, The Application of combined Conductivity and Seebeck-Effect plots for the Analysis of semiconductor Properties, *Philips Research Reports*, 23, 131–138, (1968).
- [21] K. Schierle-Arndt, W. Hermes, Thermoelektrik, *Chemie in unserer Zeit*, 47, 92–101, (2013), doi:10.1002/ciuz.201300588.
- [22] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, Thermoelektrische Multitalente, *Physik Journal*, 6, 35–41, (2007).
- [23] L. E. Bell, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science*, 321, 1457–1461, (2008), doi:10.1126/science.1158899.
- [24] J. Kita, A. Engelbrecht, F. Schubert, A. Groß, F. Rettig, R. Moos, Some practical points to consider with respect to thermal conductivity and electrical resistivity of ceramic substrates for high-temperature gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, 541–546, (2015), doi:10.1016/j.snb.2015.01.041.
- [25] S. Priya, Energy Harvesting Technologies, (Hrsg.: S. Priya), Springer, New York, (2009), ISBN: 978-0-387-76463-4.
- [26] D. M. Rowe, Thermoelectrics handbook: Macro to nano, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, (2006), ISBN: 978-0-8493-2264-8.
- [27] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, Alte und neue Konzepte für thermoelektrische Materialien, *Angewandte Chemie*, 121, 8768–8792, (2009), doi:10.1002/ange.200900598.
- [28] A. F. May, J.-P. Fleurial, G. J. Snyder, Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced via mechanical alloying, *Physical Review B*, 78, 125205, (2008), doi:10.1103/PhysRevB.78.125205.
- [29] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation, *Chemistry of Materials*, 18, 1873–1877, (2006), doi:10.1021/cm060261t.
- [30] J. W. Fergus, Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 525–540, (2012), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.007.
- [31] T. C. Holgate, R. Bennett, T. Hammel, T. Caillat, S. Keyser, B. Sievers, Increasing the Efficiency of the Multi-mission Radioisotope Thermoelectric Generator, *Journal of Electronic Materials*, 44, 1814–1821, (2015), doi:10.1007/s11664-014-3564-9.

- [32] J.-P. Fleurial, Thermoelectric power generation materials: Technology and application opportunities, *The Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 61, 79–85, (2009), doi:10.1007/s11837-009-0057-z.
- [33] Marlow Industries inc., Dallas, Datenblatt: EHA-LXXAN1-R02-L1 Thermal Energy Harvesting Demo Unit Water to Air.
- [34] A. E. Risseh, H.-P. Nee, O. Erlandsson, K. Brinkfeldt, A. Contet, F. Frobenius Ing, G. Gaiser, A. Saramat, T. Skare, S. Nee, J. Dellrud, Design of a Thermoelectric Generator for Waste Heat Recovery Application on a Drivable Heavy Duty Vehicle, *SAE International Journal of Commercial Vehicles*, 10, doi:10.4271/2017-01-9178, (2017).
- [35] S. LeBlanc, Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications, *Sustainable Materials and Technologies*, 1–2, 26–35, (2014), doi:10.1016/j.susmat.2014.11.002.
- [36] S. LeBlanc, S. K. Yee, M. L. Scullin, C. Dames, K. E. Goodson, Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 313–327, (2014), doi:10.1016/j.rser.2013.12.030.
- [37] O. Bubnova, X. Crispin, Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy & Environmental Science*, 5, 9345–9362, (2012), doi:10.1039/c2ee22777k.
- [38] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Nature Materials*, 10, 429–433, (2011), doi:10.1038/NMAT3012.
- [39] T. Stöcker, A. Köhler, R. Moos, Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50, 976–983, (2012), doi:10.1002/polb.23089.
- [40] M. He, F. Qiu, Z. Lin, Towards high-performance polymer-based thermoelectric materials, *Energy & Environmental Science*, 6, 1341–1642, (2013), doi:10.1039/c3ee24193a.
- [41] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency, *Nature Materials*, 12, 719–723, (2013), doi:10.1038/nmat3635.
- [42] B. Plochmann, S. Lang, R. Rüger, R. Moos, Optimization of thermoelectric properties of metal-oxide-based polymer composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 40038, (2013), doi:10.1002/app.40038.
- [43] B. Plochmann, Polymer-Oxid-Verbundwerkstoffe für neuartige thermoelektrische Generatoren mit großer Designfreiheit, Shaker Verlag, Aachen, (2014), ISBN: 978-3-8440-3033-4.
- [44] K. Sahner, M. Kaspar, R. Moos, Assessment of the novel aerosol deposition method for room temperature preparation of metal oxide gas sensor films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139, 394–399, (2009), doi:10.1016/j.snb.2009.03.011.

- [45] J. Exner, M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, P. Fuierer, R. Moos, Powder requirements for aerosol deposition of alumina films, *Advanced Powder Technology*, 26, 1143–1151, (2015), doi:10.1016/j.apt.2015.05.016.
- [46] J. Ryu, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, D.-S. Park, W.-H. Yoon, Ferroelectric and piezoelectric properties of $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$ lead-free piezoelectric thick film by aerosol deposition, *Applied Physics Letters*, 92, 12905, (2008), doi:10.1063/1.2828892.
- [47] S. D. Johnson, E. R. Glaser, S.-F. Cheng, F. J. Kub, C. R. Eddy, Characterization of as-deposited and sintered yttrium iron garnet thick films formed by aerosol deposition, *Applied Physics Express*, 7, 35501, (2014), doi:10.7567/APEX.7.035501.
- [48] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos, An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 6, 147–182, (2015), doi:10.4416/JCST2015-00018.
- [49] J. Akedo, Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, 181–198, (2008), doi:10.1007/s11666-008-9163-7.
- [50] S. Baba, H. Sato, L. Huang, A. Uritani, R. Funahashi, J. Akedo, Formation and characterization of polyethylene terephthalate-based $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ thermoelectric modules with CoSb_3 adhesion layer by aerosol deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 589, 56–60, (2014), doi:10.1016/j.jallcom.2013.11.180.
- [51] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, T. Caillat, Recent developments in thermoelectric materials, *International Materials Reviews*, 48, 45–66, (2003), doi:10.1179/095066003225010182.
- [52] H. Goldsmid, Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation, *Materials*, 7, 2577–2592, (2014), doi:10.3390/ma7042577.
- [53] X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang, M. Niino, Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi_2Te_3 with layered nanostructure, *Applied Physics Letters*, 90, 012102, (2007), doi:10.1063/1.2425007.
- [54] T. M. Tritt, Thermoelectric Materials: Holey and Unholey Semiconductors, *Science*, 283, 804–805, (1999), doi:10.1126/science.283.5403.804.
- [55] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, 413, 597–602, (2001), doi:10.1038/35098012.
- [56] X. Tang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, Effects of Ce filling fraction and Fe content on the thermoelectric properties of Co-rich $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$, *Journal of Materials Research*, 16, 837–843, (2001), doi:10.1557/JMR.2001.0109.
- [57] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses, *Physical Review B*, 56, 15081–15089, (1997), doi:10.1103/PhysRevB.56.15081.

- [58] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science*, 272, 1325–1328, (1996), doi:10.1126/science.272.5266.1325.
- [59] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications, *Annual Review of Materials Science*, 29, 89–116, (1999), doi:10.1146/annurev.matsci.29.1.89.
- [60] G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. Littleton, T. M. Tritt, High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials, *Applied Physics Letters*, 77, 1855–1857, (2000), doi:10.1063/1.1311597.
- [61] G. J. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nature Materials*, 7, 105–114, (2008).
- [62] S. Mixture, D. Edwards, High-Temperature oxide thermoelectrics, *American Ceramics Society Bulletin*, 91, 24–27, (2012).
- [63] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, G. D. Stucky, Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, *Journal of Applied Physics*, 99, 023708, (2006), doi:10.1063/1.2163979.
- [64] H.-Y. Chen, K.-P. Chang, C.-C. Yang, Characterization of transparent conductive delafossite- $\text{CuCr}_{1-x}\text{O}_2$ films, *Applied Surface Science*, 273, 324–329, (2013), doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.038.
- [65] C. B. Vining, W. Laskow, J. O. Hanson, R. R. van der Beck, P. D. Gorsuch, Thermoelectric properties of pressure-sintered $\text{Si}(0.8)\text{Ge}(0.2)$ thermoelectric alloys: Sintered $\text{Si}(0.8)\text{Ge}(0.2)$ thermoelectric alloys, *Journal of Applied Physics*, 69, 4333–4340, (1991), doi:10.1063/1.348408.
- [66] C. J. Glassbrenner, G. A. Slack, Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3 K to the Melting Point, *Physical Review*, 134, A1058–A1069, (1964), doi:10.1103/PhysRev.134.A1058.
- [67] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion, *Reports on Progress in Physics*, 51, 459–539, (1988), doi:10.1088/0034-4885/51/4/001.
- [68] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, The Metal Flux: A Preparative Tool for the Exploration of Intermetallic Compounds, *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 6996–7023, (2005), doi:10.1002/anie.200462170.
- [69] W. A. Phelan, M. C. Menard, M. J. Kangas, G. T. McCandless, B. L. Drake, J. Y. Chan, Adventures in Crystal Growth: Synthesis and Characterization of Single Crystals of Complex Intermetallic Compounds, *Chemistry of Materials*, 24, 409–420, (2012), doi:10.1021/cm2019873.
- [70] J. H. Grebenkemper, Y. Hu, D. Barrett, P. Gogna, C.-K. Huang, S. K. Bux, S. M. Kauzlarich, High Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ Prepared from Reaction of MnSb with the Elements, *Chemistry of Materials*, 27, 5791–5798, (2015), doi:10.1021/acs.chemmater.5b02446.
- [71] J.-P. Fleurial, S. Bux, T. Caillat 11th International Energy Conversion Engineering Conference, (2013), doi:10.2514/6.2013-3927.

- [72] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf), *Physical Review B*, 59, 8615–8621, (1999), doi:10.1103/PhysRevB.59.8615.
- [73] G. S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials, *Materials Research Bulletin*, 31, 199–205, (2006), doi:10.1557/mrs2006.45.
- [74] S. Chen, Z. Ren, Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications, *Materials Today*, 16, 387–395, (2013), doi:10.1016/j.mat.2013.09.015.
- [75] S. Chen, K. C. Lukas, W. Liu, C. P. Opeil, G. Chen, Z. Ren, Effect of Hf Concentration on Thermoelectric Properties of Nanostructured N-Type half-Heusler Materials $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$, *Advanced Energy Materials*, 3, 1210–1214, (2013), doi:10.1002/aenm.201300336.
- [76] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, C. Uher, Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds, *Applied Physics Letters*, 79, 4165–4167, (2001), doi:10.1063/1.1425459.
- [77] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices, *Science*, 297, 2229–2232, (2002), doi:10.1126/science.1072886.
- [78] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22, 535–549, (2012), doi:10.1016/j.pnsc.2012.11.011.
- [79] X. Liang, D. R. Clarke, Relation between thermoelectric properties and phase equilibria in the $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$ binary system, *Acta Materialia*, 63, 191–201, (2014), doi:10.1016/j.actamat.2013.10.027.
- [80] K. H. Lee, S. W. Kim, H. Ohta, K. Koumoto, Ruddlesden-Popper phases as thermoelectric oxides. Nb-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=1,2$), *Journal of Applied Physics*, 100, 063717, (2006), doi:10.1063/1.2349559.
- [81] J. H. Haeni, C. D. Theis, D. G. Schlom, W. Tian, X. Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, X.-D. Xiang, Epitaxial growth of the first five members of the $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ Ruddlesden-Popper homologous series, *Applied Physics Letters*, 78, 3292–3294, (2001), doi:10.1063/1.1371788.
- [82] Y. Wang, K. H. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, Thermoelectric properties of electron doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=1,2$) ceramics, *Journal of Applied Physics*, 105, 103701, (2009), doi:10.1063/1.3117943.
- [83] P. H. Tsai, T. Norby, T. T. Tan, R. Donelson, Z. D. Chen, S. Li, Correlation of oxygen vacancy concentration and thermoelectric properties in $\text{Na}_{0.73}\text{CoO}_{2-\delta}$, *Applied Physics Letters*, 96, 141905, (2010), doi:10.1063/1.3385264.
- [84] K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, High-Temperature Thermoelectric Properties of Na_xCoO_2 Single Crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40, 4644–4647, (2001).

- [85] C. Soon-mok, L. I. Chang-Hyun, S. E. Won-Seon, High-temperature Thermoelectric Properties of the $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.3$) System, *Journal of the Korean Physical Society*, 57, 1054, (2010), doi:10.3938/jkps.57.1054.
- [86] N. V. Nong, C.-J. Liu, M. Ohtaki, High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 977–981, (2011), doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.150.
- [87] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Su, X. Liu, Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Journal of Applied Physics*, 107, 033708, (2010), doi:10.1063/1.3291125.
- [88] M. Mikami, R. Funahashi, The effect of element substitution on high-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ compounds, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 1670–1674, (2005), doi:10.1016/j.jssc.2005.03.004.
- [89] Y.-H. Lin, J. Lan, Z. Shen, Y. Liu, C.-W. Nan, J.-F. Li, High-temperature electrical transport behaviors in textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based polycrystalline ceramics, *Applied Physics Letters*, 94, 072107, (2009), doi:10.1063/1.3086875.
- [90] M. Prevel, E. S. Reddy, O. Perez, W. Kobayashi, I. Terasaki, C. Goupil, J. G. Noudem, Thermoelectric Properties of Sintered and Textured Nd-Substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46, 6533–6538, (2007), doi:10.1143/JJAP.46.6533.
- [91] J. Xu, C. Wei, K. Jia, Thermoelectric performance of textured $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 500, 227–230, (2010), doi:10.1016/j.jallcom.2010.04.014.
- [92] S. Bresch, B. Mieller, C. Selleng, T. Stöcker, R. Moos, T. Rabe, Influence of the calcination procedure on the thermoelectric properties of calcium cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *Journal of Electroceramics*, 32, 2, (2018), doi:10.1007/s10832-018-0124-3.
- [93] R. Moos, W. Menesklou, K. H. Härdtl, Hall mobility of undoped n-type conducting strontium titanate single crystals between 19 K and 1373 K, *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 61, 389–395, (1995), doi:10.1007/BF01540113.
- [94] R. Moos, A. Gnudi, K. H. Härdtl, Thermopower of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics, *Journal of Applied Physics*, 78, 5042–5047, (1995), doi:10.1063/1.359731.
- [95] R. Moos, K. H. Härdtl, Electronic transport properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics, *Journal of Applied Physics*, 80, 393–400, (1996), doi:10.1063/1.362796.
- [96] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, K. Koumoto, High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO_3 single crystals, *Journal of Applied Physics*, 97, 034106, (2005), doi:10.1063/1.1847723.
- [97] R. Moos, K. H. Härdtl, Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000 and 1400C, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 2549–2562, (1997), doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03157.x.
- [98] H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, Thermoelectric properties of reduced and La-doped single-crystalline SrTiO_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, 392, 306–309, (2005), doi:10.1016/j.jallcom.2004.09.005.

- [99] H. Ohta, K. Sugiura, K. Koumoto, Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type SrTiO_3 , *Inorganic Chemistry*, 47, 8429–8436, (2008), doi:10.1021/ic800644x.
- [100] R. Moos, Donatordotierungen im Strontiumtitanat: Elektrische Eigenschaften und modelhafte Beschreibung, Dissertation, Universität Karlsruhe, (1994).
- [101] K. Park, K. Y. Ko, Effect of TiO_2 on high-temperature thermoelectric properties of ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, 430, 200–204, (2007), doi:10.1016/j.jallcom.2006.04.065.
- [102] K. Park, K. Y. Ko, W.-S. Seo, W.-S. Cho, J.-G. Kim, J. Y. Kim, High-temperature thermoelectric properties of polycrystalline $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}$ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 813–817, (2007), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.012.
- [103] K. Park, J. K. Seong, S. Nahm, Improvement of thermoelectric properties with the addition of Sb to ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, 455, 331–335, (2008), doi:10.1016/j.jallcom.2007.01.080.
- [104] K. Park, J. K. Seong, G. H. Kim, NiO added $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) for thermoelectric power generation, *Journal of Alloys and Compounds*, 473, 423–427, (2009), doi:10.1016/j.jallcom.2008.05.101.
- [105] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$, *Journal of Applied Physics*, 79, 1816–1818, (1996), doi:10.1063/1.360976.
- [106] K. Park, K. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm, Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, 437, 1–6, (2007), doi:10.1016/j.jallcom.2006.07.067.
- [107] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301, (2005), doi:10.1063/1.1992666.
- [108] M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics: Journal of Electronic Materials, *Journal of Electronic Materials*, 38, 1234–1238, (2009), doi:10.1007/s11664-009-0816-1.
- [109] Inge Meyer, Neue Materialien und deren Charakterisierung zur Herstellung thermoelektrischer Generatoren, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, (2012).
- [110] K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani, Structure and High Temperature Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), *Japanese Journal of Applied Physics*, 46, 5226–5229, (2007), doi:10.1143/JJAP.46.5226.
- [111] D. S. Buist, Delafossite and the System Cu-Fe-O, *Mineralogical Magazine*, 35, 731–741, (1966), doi:10.1180/minmag.1966.035.273.08.
- [112] A. F. Rogers, Delafossite, a cuprous metaferfite from Bisbee, Arizona, *American Journal of Science*, 4-35, 290–294, (1913), doi:10.2475/ajs.s4-35.207.290.
- [113] M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, D. P. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496, 146–156, (2006), doi:10.1016/j.tsf.2005.08.316.

- [114] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, D. B. Rogers, Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of platinum cobalt dioxide, palladium cobalt dioxide, copper iron dioxide, and silver iron dioxide, *Inorganic Chemistry*, 10, 719–723, (1971), doi:10.1021/ic50098a012.
- [115] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO_2 delafossite compounds, *Inorganic Chemistry*, 10, 713–718, (1971), doi:10.1021/ic50098a011.
- [116] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, Chemistry of noble metal oxides. III. Electrical transport properties and crystal chemistry of ABO_2 compounds with the delafossite structure, *Inorganic Chemistry*, 10, 723–727, (1971), doi:10.1021/ic50098a013.
- [117] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide $CuFe_{1-x}Ni_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 40, 1205–1209, (2007), doi:10.1252/jcej.07WE146.
- [118] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32, 751–767, (1976), doi:10.1107/S0567739476001551.
- [119] B. J. Ingram, G. B. González, T. O. Mason, D. Y. Shahriari, A. Barnabè, D. Ko, K. R. Poeppelmeier, Transport and Defect Mechanisms in Cuprous Delafossites. I. Comparison of Hydrothermal and Standard Solid-State Synthesis in $CuAlO_2$, *Chemistry of Materials*, 16, 5616–5622, (2004), doi:10.1021/cm048983c.
- [120] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, P. Tailhades, Synthesis and Thermostructural Studies of a $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$ Delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$, *Inorganic Chemistry*, 48, 6065–6071, (2009), doi:10.1021/ic900437x.
- [121] D. Xiong, Y. Qi, X. Li, X. Liu, H. Tao, W. Chen, X. Zhao, Hydrothermal synthesis of delafossite $CuFeO_2$ crystals at 100 C, *RSC Advances*, 5, 49280–49286, (2015), doi:10.1039/c5ra08227g.
- [122] F. Benko, F. Koffyberg, Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite, $CuFeO_2$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 48, 431–434, (1987), doi:10.1016/0022-3697(87)90103-X.
- [123] C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, C. Thanachayanont, A. Wichainchai, Electrical and optical properties of p-type $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$ ($x = 0.03, 0.05$) delafossite-oxide, *Journal of Applied Physics*, 113, 23103, (2013), doi:10.1063/1.4773335.
- [124] Y. Hongaromkij, C. Rudradawong, A. Wichainchai, C. Ruttanapun, Improvement of Thermoelectric Material by Reduction Thermal Conductivity of Sn-doped $CuFeO_2$ Delafossite Compound, *Integrated Ferroelectrics*, 165, 73–80, (2015), doi:10.1080/10584587.2015.1062685.
- [125] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Mn-Substitution Effect on Thermal Conductivity of Delafossite-Type Oxide $CuFeO_2$: Journal of Electronic Materials, *Journal of Electronic Materials*, 39, 1798–1802, (2010), doi:10.1007/s11664-010-1135-2.

- [126] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, Thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.05$) delafossite-type transition oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4588–4594, (2011), doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.113.
- [127] C. Ruttanapun, Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$ ($x=0.01, 0.03$ and 0.05), *Journal of Solid State Chemistry*, 215, 43–49, (2014), doi:10.1016/j.jssc.2014.03.027.
- [128] A. P. Amrute, Z. Łodziana, C. Mondelli, F. Krumeich, J. Pérez-Ramírez, Solid-State Chemistry of Cuprous Delafossites: Synthesis and Stability Aspects, *Chemistry of Materials*, 25, 4423–4435, (2013), doi:10.1021/cm402902m.
- [129] T.-R. Zhao, M. Hasegawa, H. Takei, Phase equilibrium of the Cu-Fe-O system under Ar, CO_2 and Ar+0.5% O_2 atmospheres during CuFeO_2 single-crystal growth, *Journal of Materials Science*, 31, 5657–5663, (1996), doi:10.1007/BF01160811.
- [130] A. E. Katkov, A. A. Lykasov, Spinel Phase Relations in the Fe_3O_4 - CuFe_2O_4 System, *Inorganic Materials*, 39, 171–174, (2003), doi:10.1023/A:1022150830561.
- [131] A. V. Khvan, O. B. Fabrichnaya, G. Savinykh, R. Adam, H. J. Seifert, Thermodynamic Assessment of the Cu-Fe-O System, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32, 498–511, (2011), doi:10.1007/s11669-011-9951-5.
- [132] S. Bassaid, M. Chaib, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, Photocatalytic reduction of cadmium over CuFeO_2 synthesized by sol-gel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, 62–68, (2009), doi:10.1016/j.jphotochem.2008.09.015.
- [133] H.-Y. Chen, J.-H. Wu, Transparent conductive CuFeO_2 thin films prepared by sol-gel processing, *Applied Surface Science*, 258, 4844–4847, (2012), doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.022.
- [134] H.-Y. Chen, G.-W. Fu, Influences of post-annealing conditions on the formation of delafossite- CuFeO_2 thin films, *Applied Surface Science*, 288, 258–264, (2014), doi:10.1016/j.apsusc.2013.10.017.
- [135] T.-W. Chiu, P.-S. Huang, Preparation of delafossite CuFeO_2 coral-like powder using a self-combustion glycine nitrate process, *Ceramics International*, 39, 575–578, (2013), doi:10.1016/j.ceramint.2012.10.138.
- [136] Z. Deng, X. Fang, S. Wu, Y. Zhao, W. Dong, J. Shao, S. Wang, Structure and optoelectronic properties of Mg-doped CuFeO_2 thin films prepared by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 658–662, (2013), doi:10.1016/j.jallcom.2013.06.155.
- [137] H. Nasu, M. Hasegawa, T. Hashimoto, A. Ishihara, K. Fujita, K. Tanaka, Preparation and properties of Sol-Gel derived CuFeO_2 thin films by dip-coating technique, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123, 448–451, (2015), doi:10.2109/jcersj2.123.448.
- [138] P. Dordor, J. P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, A. Ammar, Crystal growth and electrical properties of CuFeO_2 single crystals, *Journal of Solid State Chemistry*, 75, 105–112, (1988), doi:10.1016/0022-4596(88)90307-6.

- [139] J. Maier, Festkörper - Fehler und Funktion: Prinzipien der physikalischen Festkörperchemie, Teubner, Stuttgart, (2000), ISBN: 978-3-519-03540-4.
- [140] A. Bosman, H. van Daal, Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides, *Advances in Physics*, 19, 1–117, (1970).
- [141] E. Guilmeau, A. Maignan, C. Martin, Thermoelectric Oxides: Effect of Doping in Delafossites and Zinc Oxide, *Journal of Electronic Materials*, 38, 1104–1108, (2009), doi:10.1007/s11664-009-0815-2.
- [142] E. Mugnier, A. Barnabe, P. Tailhades, Synthesis and characterization of $\text{CuFeO}_{2+\delta}$ delafossite powders, *Solid State Ionics*, 177, 607–612, (2006), doi:10.1016/j.ssi.2005.11.026.
- [143] F. A. Kröger, H. J. Vink *Solid State Physics*, (Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull), Solid State Physics, Elsevier, New York, USA, (1956), S. 307–435, ISBN: 978-0-12-607703-2, doi:10.1016/S0081-1947(08)60135-6.
- [144] T. R. Zhao, H. Takei, Study of the oxidation and reduction kinetics of copper iron oxide [CuFeO_2] in the Cu-Fe-O system, *Materials Research Bulletin*, 32, 1377–1393, (1997), doi:10.1016/S0025-5408(97)00126-8.
- [145] D. M. Smyth, The defect chemistry of metal oxides, Oxford Univ. Press, New York, (2000), S. 162–167, ISBN: 978-0-19-511014-2.
- [146] T.-R. Zhao, M. Hasegawa, H. Takei, Oxygen nonstoichiometry in copper iron oxide [$\text{CuFeO}_{2+\delta}$] single crystals, *Journal of Crystal Growth*, 181, 55–60, (1997), doi:10.1016/S0022-0248(97)00187-5.
- [147] A. Barnabé, E. Mugnier, L. Presmanes, P. Tailhades, Preparation of delafossite CuFeO_2 thin films by rf-sputtering on conventional glass substrate, *Materials Letters*, 60, 3468–3470, (2006), doi:10.1016/j.matlet.2006.03.033.
- [148] T.-R. Zhao, M. Hasegawa, H. Takei, Crystal growth and characterization of cuprous ferrite (CuFeO_2), *Journal of Crystal Growth*, 166, 408–413, (1996), doi:10.1016/0022-0248(95)00520-X.
- [149] J. W. Anthony, Handbook of mineralogy, Bd. 3, Mineral Data Publishing, Tucson, Ariz., (1997), ISBN: 978-0-9622097-3-4.
- [150] A. Papst, Notes on the Structure of Delafossite, *American Mineralogist*, 23, 539–546, (1946).
- [151] M. Ristić, B. Hannover, S. Popović, S. Musić, N. Bajraktaraj, Ferritization of copper ions in the Cu–Fe–O system, *Materials Science & Engineering B: Advanced Functional Solid-State Materials*, 77, 73–82, (2000), doi:10.1016/S0921-5107(00)00474-8.
- [152] S. Roy, J. Ghose, Effect of Polymer Matrix on the Phase Transitions of CuFe_2O_4 , *Journal of Solid State Chemistry*, 144, 159–162, (1999), doi:10.1006/jssc.1999.8136.
- [153] D. Ravinder, Thermoelectric power studies of zinc substituted copper ferrites, *Journal of Alloys and Compounds*, 291, 208–214, (1999), doi:10.1016/S0925-8388(99)00287-X.

- [154] Peter Dauner, Untersuchung von Kupfer-Eisen-Oxiden hinsichtlich des Einsatzes in thermoelektrischen Generatoren, Masterarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, (2014).
- [155] S. Suda, S. Fujitsu, K. Koumoto, H. Yanagida, The Effect of Atmosphere and Doping on Electrical Conductivity of CuO, *Japanese Journal of Applied Physics*, 31, 2488–2493, (1992), doi:10.1143/JJAP.31.2488.
- [156] N. N. Greenwood, J. S. Anderson, Conductivity and Thermo-Electric Effect in Cuprous Oxide, *Nature*, 164, 346–347, (1949), doi:10.1038/164346a0.
- [157] T. W. Kerlin, M. Johnson, Practical Thermocouple Thermometry, 2. Auflage, ISA, Research Triangle Park, NC, (2012), ISBN: 978-1-937560-27-0.
- [158] J.-P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 48, 37–43, (1987), doi:10.1016/0022-3697(87)90140-5.
- [159] W. Borchardt-Ott, Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Springer, Berlin, (2009), S. 85–97, ISBN: 978-3-540-78270-4.
- [160] W. Kollenberg, Technische Keramik: Grundlagen Werkstoffe Verfahrenstechnik, 2. Aufl., Vulkan-Verl., Essen, (2009), S. 476–490, ISBN: 978-3-8027-2953-9.
- [161] H. Salmang, Keramik, 7. Aufl., Springer, Berlin, (2007), S. 313–334, ISBN: 978-3-540-49469-0.
- [162] P. Sarobol, M. Chandross, J. D. Carroll, W. M. Mook, D. C. Bufford, B. L. Boyce, K. Hattar, P. G. Kotula, A. C. Hall, Room Temperature Deformation Mechanisms of Alumina Particles Observed from In Situ Micro-compression and Atomistic Simulations, *Journal of Thermal Spray Technology*, 25, 82–93, (2016), doi:10.1007/s11666-015-0295-2.
- [163] J. Akedo, S. Nakano, J. Park, S. Baba, K. Ashida, The aerosol deposition method - For production of high performance micro devices with low cost and low energy consumption, *Synthesiology*, 1, 121–129, (2008).
- [164] S. Baba, L. Huang, H. Sato, R. Funahashi, J. Akedo, Room-temperature fast deposition and characterization of nanocrystalline Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ thick films by aerosol deposition, *Journal of Physics: Conference Series*, 379, 12011, (2012), doi:10.1088/1742-6596/379/1/012011.
- [165] H. Choi, K. Kim, H. Choi, S. Kang, J. Yun, Y. Shin, T. Kim, Plasma resistant aluminum oxide coatings for semiconductor processing apparatus by atmospheric aerosol spray method, *Surface and Coatings Technology*, 205, S125–S128, (2010), doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.046.
- [166] J. Akedo, Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 1834–1839, (2006), doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x.
- [167] M. Schubert, J. Exner, R. Moos, Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al₂O₃ Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, 7, 5633–5642, (2014), doi:10.3390/ma7085633.

- [168] H. Park, J. Kwon, I. Lee, C. Lee, Research on Acceleration Mechanism of Inflight Particle and Gas Flow Effect for the Velocity Control in Vacuum Kinetic Spray Process, *Korean Journal of Materials Research*, 24, 98–104, (2014), doi:10.3740/MRSK.2014.24.2.98.
- [169] J.-H. Park, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J. Ryu, S.-Y. Choi, J. Kim, W.-H. Yoon, C. Park, Effect of raw powder particle size on microstructure and light transmittance of α -alumina films deposited by granule spray in vacuum, *Ceramics International*, 42, 3584–3590, (2015), doi:10.1016/j.ceramint.2015.11.009.
- [170] P. Sarobol, A. C. Hall, D. A. Urrea, M. E. Chandross, J. D. Carroll, B. L. Boyce, W. M. Mook, P. G. Kotula, B. B. McKenzie, D. C. Bufford, Deformation behavior of sub-micron and micron sized alumina particles in compression, Albuquerque, New Mexico, (2014).
- [171] H. Kim, S. Yang, S.-H. Ahn, C. S. Lee, Effect of particle size on various substrates for deposition of NiO film via nanoparticle deposition system, *Thin Solid Films*, 600, 109–118, (2016), doi:10.1016/j.tsf.2016.01.031.
- [172] B. Daneshian, H. Assadi, Impact Behavior of Intrinsically Brittle Nanoparticles: A Molecular Dynamics Perspective, *Journal of Thermal Spray Technology*, 23, 541–550, (2013), doi:10.1007/s11666-013-0019-4.
- [173] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos, Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films, *Thin Solid Films*, 573, 185–190, (2014), doi:10.1016/j.tsf.2014.11.037.
- [174] Z. Yao, C. Wang, Y. Li, H.-K. Kim, N.-Y. Kim, Effects of starting powder and thermal treatment on the aerosol deposited BaTiO₃ thin films toward less leakage currents, *Nanoscale Research Letters*, 9, 435, (2014), doi:10.1186/1556-276X-9-435.
- [175] J. Lee, S. Lee, M.-G. Choi, J. Ryu, J.-P. Lee, Y.-S. Lim, D.-Y. Jeong, H.-E. Kim, Stress Modulation and Ferroelectric Properties of Nanograined PbTiO₃ Thick Films on the Different Substrates Fabricated by Aerosol Deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, 97, 3872–3876, (2014), doi:10.1111/jace.13216.
- [176] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang: Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Berlin, Heidelberg, (2002).
- [177] Philipp Glose, Bestimmung thermoelektrischer Eigenschaften von n-dotierten Kupfer - Delafossiten sowie deren Sauerstoffabhängigkeit, Masterarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, (2014).
- [178] A. L. Pope, R. T. Littleton, T. M. Tritt, Apparatus for the rapid measurement of electrical transport properties for both “needle-like” and bulk materials, *Review of Scientific Instruments*, 72, 3129–3131, (2001), doi:10.1063/1.1380390.
- [179] J. Martin, Protocols for the high temperature measurement of the Seebeck coefficient in thermoelectric materials, *Measurement Science and Technology*, 24, 85601, (2013), doi:10.1088/0957-0233/24/8/085601.

- [180] Y.-G. Kim, K. S. Gam, K. H. Kang, Thermoelectric properties of the Au/Pt thermocouple, *Review of Scientific Instruments*, 69, 3577–3582, (1998), doi:10.1063/1.1149141.
- [181] Keithley Inc., Low Level Measurements Handbook, (Hrsg.: Keithley Instruments Inc.), (2013).
- [182] Keithley Instruments Inc., Model 2700 Multimeter/Data Acquisition System - Datenblatt SPEC-2700, Rev. K, (Hrsg.: Keithley Instruments Inc.), (2014).
- [183] J. Martin, W. Wong-Ng, M. Green, Seebeck Coefficient Metrology: Do Contemporary Protocols Measure Up? *Journal of Electronic Materials*, *Journal of Electronic Materials*, 44, 1998–2006, (2015), doi:10.1007/s11664-015-3640-9.
- [184] P. A. Cox, Transition metal oxides: An introduction to their electronic structure and properties, 1. Aufl., Clarendon Press, Oxford, (1995), ISBN: 978-0-19-855925-2.
- [185] B. B. Sinha, K. C. Chung, Fabrication and Properties of MgB₂ Coated Superconducting Tapes, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26, 1507–1511, (2013), doi:10.1007/s10948-012-1957-7.
- [186] H. J. Kim, Y. H. Kim, J. W. Lee, S. M. Nam, Y. J. Yoon, J. H. Kim, Residual Stress Relief in Al₂O₃-Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene Hybrid Thick Films for Integrated Substrates Using Aerosol Deposition, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 7, 287–291, (2012), doi:10.1166/jno.2012.1305.
- [187] G. Fasching, Werkstoffe für die Elektrotechnik: Mikrophysik, Struktur, Eigenschaften, 4. Aufl., Springer, Wien, (2005), S. 249–260, ISBN: 3-211-22133-6.
- [188] K. Hayashi, K.-i. Sato, T. Nozaki, T. Kajitani, Effect of Doping on Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide CuCrO₂, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 59–63, (2008), doi:10.1143/JJAP.47.59.
- [189] H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, (2016), ISBN: 978-3-662-49255-0.
- [190] Laura Schwinger, Untersuchung der Sauerstoffdiffusion in Kupfer-Eisen-Oxiden, die mit der Aerosol-Depositionsmethode abgeschieden wurden, Masterarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, (2014).
- [191] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments, Springer, Berlin, (2001), S. 34–42, ISBN: 978-3-540-41245-8.
- [192] U.S. Geological Survey, Metal prices in the United States through 2010: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012–5188, (Hrsg.: U.S. Department of the Interior), (2010).
- [193] S. C. Schaefer, G. L. Hundley, F. E. Block, R. A. McCune, R. V. Mrazek, Phase Equilibria and X-Ray Diffraction Investigation of System Cu-Fe-O, *Metallurgical Transactions*, 1, 2557–2563, (1970).

Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Artikel in Fachzeitschriften (Erstautor)

- T. Stöcker, R. Moos: Effect of Oxygen Partial Pressure on the Phase Stability of Copper-Iron Delafossites at Elevated Temperatures, *Materials*, 11, 1888 (2018), doi:10.3390/ma11101888
- T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos: Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited CuFeO_2 , *Materials*, 9, 227 (2016), doi:10.3390/ma9040227
- T. Stöcker, A. Köhler, R. Moos: Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content?, A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50, 976–983 (2012), doi:10.1002/polb.23089

Begutachtete Artikel in Fachzeitschriften (Koautor)

- M. Bektas, T. Stöcker, A. Mergner, G. Hagen, R. Moos: Combined resistive and thermoelectric oxygen sensor with almost temperature-independent characteristics, *J. Sens. Sens. Syst.*, 7, 289–297 (2018), doi:10.5194/jsss-7-289-2018
- S. Bresch, B. Mieller, C. Selleng, T. Stöcker, R. Moos, T. Rabe: Influence of the calcination procedure on the thermoelectric properties of calcium cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *J. Electroceram.*, 32, 1–10 (2018), doi:10.1007/s10832-018-0124-3
- M. Bektas, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: On the defect chemistry of $\text{BaFe}_{0.89}\text{Al}_{0.01}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, a material for temperature independent resistive and thermoelectric oxygen sensors, *Solid State Ionics*, 316, 1–8 (2018), doi:10.1016/j.ssi.2017.12.017
- S. Kauffmann-Weiss, W. Hässler, E. Guenther, J. Scheiter, S. Denzler, P. Glosse, T. Berthold, M. Oomen, T. Arndt, T. Stöcker, D. Hanft, M. Weiss, F. Weiss, B. Holzapfel: Superconducting Properties of Thick Films on Hastelloy Prepared by the Aerosol Deposition Method With Ex Situ MgB_2 Powder, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 27, 1–4 (2017), doi:10.1109/TASC.2017.2669479

- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of Sr(Ti,Fe)O₃ oxygen sensing films by aerosol co-deposition with Al₂O₃, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230, 427–433 (2016), doi:10.1016/j.snb.2016.02.033
- D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 6, 147–182 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00018
- M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Aerosol-deposited BaFe_{0.7}Ta_{0.3}O_{3-δ} for nitrogen monoxide and temperature-independent oxygen sensing, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 3, 223–229 (2014), doi:10.5194/jsss-3-223-2014

Tagungsbeiträge (Erstautor)

- T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, R. Moos: Thermoelectric properties of copper based oxide materials processed with the novel aerosol deposition method, *6th International Congress on Ceramics*, 21.-25.8.2016, Dresden, Deutschland
- T. Stöcker, J. Exner, D. Hanft, M. Schubert, R. Moos: The Aerosol-Deposition - a novel method to process dense ceramic thermoelectrics, *34th Annual Conference on Thermoelectrics (ICT 2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2015)*, 28.6.-2.7.2015, Dresden, Deutschland
- T. Stöcker, P. Dauner, R. Moos: Thermoelectric properties of the different phases of CuFe₂O₄ prepared by aerosol deposition, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, 15.-19.03.2015, Bayreuth, Deutschland
- T. Stöcker, J. Exner, R. Moos: Influence of oxygen on the thermoelectric properties of aerosol-deposited CuFeO₂, *ICT2014: International Conference on Thermoelectrics*, 06.-10.07.2014, Nashville, Tennessee, USA
- T. Stöcker, B. Plochmann, S. Lang, R. Rüger, R. Moos: Materials for a novel thermoelectric generator with a high degree of design freedom, *ICT2014: International Conference on Thermoelectrics*, 06.-10.07.2014, Nashville, Tennessee, USA
- T. Stöcker, R. Moos, R. Rüger: Defect chemistry and thermoelectric properties of doped Delafossite-type oxide CuFeO₂, *2nd International Conference on Materials for Energy, EnMat II*, 12.-16.05.2013, Karlsruhe, Deutschland

Tagungsbeiträge (Koautor)

- M. Bektas, T. Stöcker, G.Hagen, R.Moos: Initial Defect Model of Gas Sensitive $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 21, 18.-23.06.2017, Padua, Italien
- M. Bektas, T. Stöcker, G.Hagen, R.Moos: Thermopower and Conductivity of Aerosol Deposited Gas Sensitive $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$, *Sensor 2017: 18th International Conference on Sensors and Measurement Technology*, 30.05.2017-01.06.2017, Nürnberg, Deutschland
- D.Hanft, T. Stöcker, P. Glosse, S. Denneler, M. Oomen, S. Kauffmann-Weiss, E. Guenther, F. Weis, M. Weiss, W. Hässler, B. Holzapfel, R.Moos: Aerosol Deposition of MgB_2 as a novel processing method for superconducting tapes, *12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12)*, 21.-26.05.2017, Waikoloa, Hawaii, USA
- S. Denneler, P. Glosse, M. Oomen, T. Berthold, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos, B. Holzapfel, W. Häßler, M. Weiss, F. Weis: Superconducting MgB_2 films prepared by the Aerosol Deposition Method, *The 7th Tsukuba International Coating 2016*, 08.-09.12.2016, Tsukuba, Japan
- M. Bektas, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Thermopower and conductivity of aerosol deposited $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ -films, *Nonstoichiometric Compounds VI*, 04.-08.-09.2016, Santa Fe, New Mexico, USA
- S. Kauffmann-Weiss, W. Hässler, E. Guenther, J. Scheiter, S. Denneler, P. Glosse, T. Berthold, M. Oomen, T. Arndt, T. Stöcker, R.Moos, M. Weiss, F. Weis, B. Holzapfel: MgB_2 superconducting films on Hastelloy prepared by Aerosol Deposition Method, *Applied Superconductivity Conference 2016, ASC2016*, 04.-09.09.2016, Denver, Colorado, USA
- M. Oomen, T. Arndt, P. van Hasselt, M. Frank, S. Denneler, P. Glosse, T. Stöcker, S. Kauffmann-Weiss, W. Hässler: HTS Technology for High-Field Persistent-Current Magnet Systems, *Applied Superconductivity Conference 2016, ASC2016*, 04.-09.09.2016, Denver, Colorado, USA
- J. Exner, G. Albrecht, M. Schubert, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos: NO_x detection by pulsed polarization of YSZ films prepared by aerosol deposition, *6th International Congress on Ceramics 2016*, 21.-25.08.2016, Dresden, Deutschland
- J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of $\text{Sr}(\text{TiFe})\text{O}_3$ oxygen sensing films by aerosol codeposition with Al_2O_3 , *91. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2016*, 07.-09.03.2016, Freiburg, Deutschland

- M. Schubert, J. Exner, T. Stöcker, D. Hanft, R. Moos: Effect of annealing on the permittivity of ceramic films manufactured by the Aerosol Deposition Method, *91. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2016*, 07.-09.03.2016, Freiberg, Deutschland
- M. Schubert, J. Exner, T. Stöcker, R. Moos: Effect of annealing on the permittivity of ceramic films prepared by the Aerosol Deposition Method, *PACRIM 11, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies*, 30.08-04.09.2015, Jeju, Korea
- M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Conductometric temperature independent oxygen and NO sensors of $\text{BaFe}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ produced by aerosol deposition method (ADM), *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, 15.-19.03.2015, Bayreuth, Deutschland
- R. Moos, J. Exner, D. Hanft, T. Stöcker, M. Bektas, M. Schubert: Die Aerosol-Depositions-Methode (ADM): ein neuartiges Verfahren zur Abscheidung dichter keramischer Schichten, *90. DKG Jahrestagung / Symposium Hochleistungskeramik 2015*, 15.-19.03.2015, Bayreuth, Deutschland
- M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Aerosol Deposited Thick Film $\text{BaFe}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ Ceramic for Nitrogen Monoxide Sensing, *COST Action TD1105 EuNetAir 2014, European Environment Agency (EEA) International Meeting on New Sensing Technologies and Methods for Air-Pollution Monitoring*, 03.-05.12.2014, Istanbul, Türkei
- M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Resistive temperature independent oxygen and NO sensors of $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$ produced by aerosol deposition method, *E-MRS 2014 Spring Meeting 2014*, 26.-30.05.2014, Lille, Frankreich
- I. Marr, T. Stöcker, R. Moos: Resistives Gasdosimeter auf Basis von PEDOT:PSS zur Detektion von NO und NO_2 , in: G. Gerlach, A. Schütze (Hrsg.), *11. Dresdner Sensor-Symposium*, 09.-11.12.2013, Dresden, Deutschland, p. 317-320, doi: 10.5162/11dss2013/F3

Patente

- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Vorrichtung zur Erzeugung eines Aerosols für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode,ADM), Deutsche Offenlegungsschrift, Aktenzeichen DE 10 2015 014 966 A1, Prioritätsdatum: 20.11.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker, A. Engelbrecht: Vorrichtung zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode,ADM), Deutsche Offenlegungsschrift, Aktenzeichen DE 10 2015 012 425 A1, Prioritätsdatum: 25.09.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur direkten Erzeugung von Porosität in Beschichtungen mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung, Deutsche Offenlegungsschrift, Aktenzeichen DE 10 2015 010 475 A1, Prioritätsdatum: 14.08.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Verfahren zur Herstellung von Schichten mit Hilfe der aerosolbasierten Kaltabscheidung, Deutsche Offenlegungsschrift, Aktenzeichen DE 10 2015 010 476 A1, Prioritätsdatum: 14.08.2015
- M. Bruckner, J. Exner, D. Hanft, R. Moos, M. Schubert, T. Stöcker: Selbstreinigende Anlage zur aerosolbasierten Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode,ADM), Deutsche Offenlegungsschrift, DE 10 2015 009 526 A1, Prioritätsdatum: 27.07.2015

Danksagung

Last but not least möchte ich mich an dieser Stelle bei den vielen Leuten bedanken, die mich nicht nur während meiner Promotionszeit, sondern auch während des Studiums begleitet und mich sowohl fachlich, als auch persönlich unterstützt haben.

Zunächst gilt mein ganz besonderer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos. Dieser hat mir nicht nur die Anfertigung dieser Arbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien ermöglicht, sondern mir in den 10 Jahren an denen ich in verschiedenen Funktionen am Lehrstuhl tätig war, neben seinem fachlichen Wissen auch enorm viele persönliche Ratschläge vermittelt. Ihm ist es auch zu verdanken, dass diese Arbeit bei einem außerordentlich guten Arbeitsklima am Lehrstuhl entstanden ist, was so manchen Tiefpunkt entspannter erscheinen ließ.

Natürlich geht auch ein herzliches Dankeschön an Prof. Paul A. Fuierer (Materials and Metallurgical Engineering Department, New Mexico Tech) für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens. Bereits während seines mehrwöchigen Aufenthaltes am Lehrstuhl konnte ich ihn als Experten auf dem Gebiet der Keramik kennenlernen und es entstand darüber hinaus ein interkultureller, persönlicher Austausch.

Diese Arbeit wäre natürlich nicht ohne die Hilfe der vielen Mitarbeiter des Lehrstuhl für Funktionsmaterialien möglich gewesen. Weshalb ich diesen ganz herzlich für die wunderschöne Zeit und Hilfe danken möchte.

Hervorzuheben ist hier Herr Dipl.-Ing (FH) Jürgen Deerberg für die technische Unterstützung bei sämtlichen gastechnischen Anlagen. Außerdem geht ein großer Dank an Frau Angelika Mergner für die Erstellung der REM-Aufnahmen und die Herstellung der Dick-schichten. Ebenfalls soll Herrn Dr.-Ing. Jaroslaw Kita für die Laserstrukturierungen und die unentbehrliche Hilfe bei der Gestaltung des Messtransducers gedankt werden. Auch an Frau Dr.-Ing. Daniela Schönauer-Kamin geht ein Dank für die fachlichen Gespräche zur Thermoelektrik und die vielen Dinge darüber hinaus. Natürlich darf auch Frau Monika Röthel nicht unerwähnt bleiben, die mich unermüdlich bei allen organisatorischen Dingen unterstützt und eine reibungslose Projektorganisation ermöglicht hat.

Auch meine Bürokollegen Frau Dr.-Ing. Sabine Fischer, Herr Dr.-Ing. Gregor Beulertz, Herr Dr.-Ing. Markus Dietrich, Herr Murat Bektas, M.Sc. und ganz speziell Frau Dr.-Ing. Isabella Marr müssen hier erwähnt werden. Dank Ihnen gab es nicht nur fachlichen

Austausch, sondern besonders auch eine überfachliche Kompetenzerweiterung und viele persönliche Gespräche. Ein ganz herzlicher Dank!

Eine besondere Arbeitsgruppe muss hier auch explizit erwähnt werden, die mir mit viel Geduld und Gelassenheit die Aerosol-Depositions-Methode nähergebracht hat. Die daraus entstandenen fachlichen Gespräche und der persönliche Austausch sind unbezahlbar, weshalb den Herren Dipl.-Ing. Jörg Exner, Dipl.-Ing. Dominik Hanft und Dipl.-Ing. Michael Schubert mein ganz spezieller Dank gebührt.

Auch den vielen Studenten, die ich im Rahmen von studentischen Arbeiten oder als wissenschaftliche Hilfskräfte betreut habe gilt mein besonderer Dank.

Letztlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir mit ihrer unersetzlichen Unterstützung mein Studium und diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht und stets an mich geglaubt haben.

Mein letzter Dank geht an Nina, die mir während der Anfertigung dieser Arbeit stets mit viel Geduld zur Seite stand und mich bestärkte, für Ablenkung sorgte und immer für mich da war.