
Unterschrift des Betreuers



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Elektronischer und thermischer Transport in plastisch deformierten Skutteruditen

Ausgeführt am Institut für Festkörperphysik der Technischen
Universität Wien

Unter der Anleitung von
Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr.techn. Ernst Bauer

durch
Igor Knapp

7. August 2013

Unterschrift Student

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Menschen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Ernst Bauer, der mit sehr viel Engagement und Geduld meine Diplomarbeit betreut hat.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei dem ganzen Team des Instituts für Festkörperphysik für die Hilfsbereitschaft und das freundliche Arbeitsklima. Besonders erwähnen möchte ich Dr. Esmaeil Royanian, Dipl.-Ing. Patrick-René Heinrich, Dipl.-Ing. Matthias Ikeda, Dr. Xinlin Yan, Dipl.-Ing. Hannes Winkler aber auch viele andere, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ein großer Dank gebührt meine Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich während meines Studiums moralisch und finanziell unterstützt haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Verlobten Dominika Knapp, die mir immer zur Seite gestanden ist, mich mit viel Geduld und Einfühlungsvermögen unterstützt und immer wieder ermutigt hat, weiterzumachen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Aspekte	2
2.1	Boltzmann-Gleichung und Transportphänomene	2
2.2	Elektrischer Widerstand	5
2.2.1	Zwei-Band-Modell	6
2.2.2	Drei-Band-Modell	8
2.3	Thermische Leitfähigkeit	9
2.3.1	Elektronen	10
2.3.2	Phononen	12
2.3.3	Die Callaway-Formel	14
2.3.4	Berücksichtigung der Strahlungsverluste	15
2.4	Seebeck-Effekt	15
2.4.1	Abschätzung mittels Drude-Theorie	15
2.4.2	Quantenmechanische Herleitung	17
2.5	Hall-Effekt	20
2.5.1	Metalle	20
2.5.2	Halbleiter	21
2.5.3	Messung und Korrektur des Hall-Koeffizienten	21
2.6	Figure of Merit ZT	22
3	Experimentelle Aufbauten	26
3.1	Widerstand	26
3.2	Thermische Leitfähigkeit	27
3.3	Seebeck-Effekt	29
3.4	Hall-Effekt	30
3.5	High Pressure Torsion (HPT)	30
4	Messergebnisse und Auswertung	33
4.1	Widerstand	34
4.1.1	Temperaturabhängiger Widerstand der n-Leiter-Serie	34
4.1.2	Temperaturabhängiger Widerstand der p-Leiter-Serie	40
4.2	Thermische Leitfähigkeit	48
4.2.1	Thermische Leitfähigkeit der n-Leiter-Serie	48
4.2.2	Thermische Leitfähigkeit der p-Leiter-Serie	52
4.2.3	Thermische Leitfähigkeit der verformten Proben	54

4.3	Seebeck-Koeffizient	59
4.3.1	Seebeck-Koeffizient der n-Leiter-Serie	59
4.3.2	Seebeck-Koeffizient der p-Leiter-Serie	61
4.4	Hall-Effekt	63
4.4.1	Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit der n-Leiter-Serie	63
4.4.2	Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit der p-Leiter-Serie	68
4.5	Figure of Merit	71
5	Conclusio	73
A	Fit-Prozedur	74
A.1	Widerstand	75
A.1.1	Bloch-Grüneisen-Modell	75
A.1.2	4-Band-Modell	76
A.2	Wärmeleitfähigkeit	78
	Literatur	82

Kapitel 1

Einleitung

Gefüllte Skutterudite stehen seit etwa einem Jahrzehnt im Fokus grundlagenorientierter Untersuchungen im Hinblick auf vielfältig auftretende Grundzustandseigenschaften (z. B.: Supraleitung, multipolare Ordnung, Kondo- und schweres-Fermion-Verhalten, Metall-zu-Isolator-Übergänge, etc.), sowie im anwendungsorientierten Bereich in Bezug auf deren herausragende thermoelektrische Eigenschaften, mit einem sogenannten *Figure of Merit* Wert $ZT \approx 1.9$, der in der Arbeitsgruppe TU Wien und Uni Wien 2013 erreicht wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden die thermoelektrischen Eigenschaften von acht Skutteruditen, welche das Unternehmen *Treibacher Industrie AG* zur Verfügung gestellt hat, untersucht. Es handelt sich dabei um vier n-leitende und vier p-leitende Materialien aus industrieller Produktion, die durch Heißpressen auf eine Dichte von 98% der theoretischen Dichte kompaktiert wurden. Die n- und p-Leiter unterschieden sich untereinander nicht bezüglich der Zusammensetzung, sondern im Herstellungsverfahren.

Die thermoelektrischen Eigenschaften von Interesse waren der elektrische Widerstand, die thermische Leitfähigkeit und der Seebeck-Effekt. Der elektrische Widerstand und die thermische Leitfähigkeit wurden von 4.2 K bis zur Raumtemperatur gemessen, der Seebeck-Effekt dagegen über der Raumtemperatur. Ferner wurde auch der Hall-Effekt gemessen, da dieser Aufschluss über die Ladungsträgerdichte und -mobilität gibt.

Anschließend wurden alle acht Proben einer Verformung unter hohem Druck unterzogen (High Pressure Torsion) und die verformten Proben wieder vermessen um festzustellen, welchen Einfluss die Verformung und die daraus resultierende Nanostrukturierung auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hat. Insbesondere war von Interesse, ob die *Figure of Merit* ZT (siehe Abschnitt 2.6) durch die Verformung eine Verbesserung erfährt.

Kapitel 2

Theoretische Aspekte

2.1 Boltzmann-Gleichung und Transportphänomene

Die Grundlagen dieser Diplomarbeit sind Transportphänomene in Festkörpern. Um diese besser zu verstehen, wird die Boltzmann-Gleichung angewandt. Diese lautet

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \nabla f + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial p} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (2.1)$$

$f(\vec{x}, \vec{p}, t)$ ist die Verteilungsfunktion bzw. die Zustandsdichte für ein Teilchen im Phasenraum. Der letzte Term in der Klammer mit dem Index *coll* ist der Kollisionsterm und beschreibt die Änderung der Verteilungsfunktion auf Grund von Kollisionen der Teilchen untereinander. \vec{F} dagegen ist eine *externe* Kraft und resultiert *nicht* von der Wechselwirkung der Teilchen untereinander.

Die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion beschreibt Elektronen im thermischen Gleichgewicht. Diese Funktion wird im Folgenden mit f_0 bezeichnet.

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/(k_B T)} + 1} \quad (2.2)$$

Das chemische Potential μ wird einfach durch die Fermienergie E_F ersetzt, da es bei tiefen Temperaturen nicht wesentlich von dieser abweicht.

Die Fermi-Verteilungsfunktion weicht nur in einem sehr kleinen Intervall der Größe $k_B T$ von einer Stufenfunktion ab. Nur Elektronen in diesem Energieintervall können sich bewegen und stehen für Transportphänomene zur Verfügung. Die Bewegung der Elektronen wird allerdings durch Streuprozesse behindert.

Um eine Lösung der Boltzmann-Gleichung anzugeben, ist es wichtig, einen plausiblen Ausdruck für den Kollisionsterm $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$ zu finden. Im Allgemeinen geht man davon aus, dass das System in den meisten Situationen nicht weit vom thermischen Gleich-

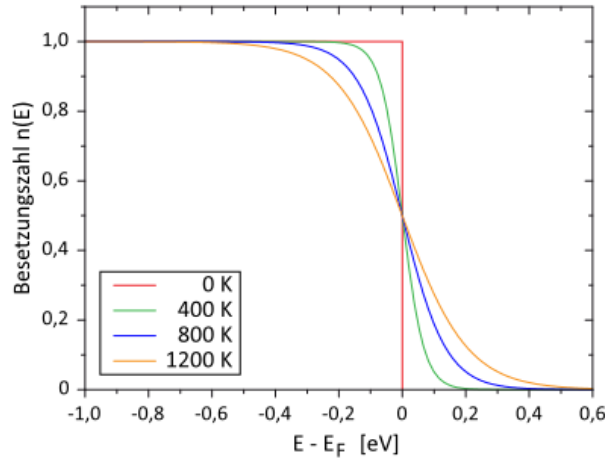


Abbildung 2.1: Fermiverteilung für verschiedene Temperaturen (entnommen aus [1])

gewicht entfernt ist bzw. dass die Verteilungsfunktion nur wenig von der Fermiverteilung abweicht. Die Stöße „versuchen“ das thermische Gleichgewicht wiederherzustellen. Das bedingt, dass der Kollisionsterm proportional zur „Entfernung“ der Verteilungsfunktion vom thermischen Gleichgewicht ist.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f(E) - f_0(E)}{\tau} \quad (2.3)$$

τ ist die sogenannte Relaxationszeit, die Zeit in der sich ein Elektron frei bewegen kann, bevor es gestreut wird. Nach der Matthiessenschen Regel setzt sich diese aus den Relaxationszeiten verschiedener Streuprozesse (z.B. Streuung an Phononen, Unreinheiten, Gitterdefekten, oder an anderen Elektronen) zusammen, wenn diese unabhängig voneinander sind.

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (2.4)$$

Mit dem obigen Ansatz für den Stoßterm kann die Boltzmann-Gleichung gelöst werden:

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} = (f(E) - f_0(E)) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.5)$$

Aus dieser Verteilungsfunktion lassen sich nun wichtige Größen, wie die elektrische oder thermische Stromdichte ausdrücken:

$$\vec{j} = \frac{1}{4\pi^3} \int -e\vec{v}_{\vec{k}} f d^3k, \quad (2.6)$$

$$\vec{q} = \frac{1}{4\pi^3} \int E_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} f d^3k. \quad (2.7)$$

Bei nichtverschwindenden kleinen Temperaturgradienten und elektrischen Feldern wird die Verteilungsfunktion

$$f - f_0 = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau \left(-eE - T \nabla \frac{\mu}{T} \right) \vec{v} + \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau (-E) \frac{\nabla T}{T} \vec{v}. \quad (2.8)$$

Setzt man dies in die beiden Gleichungen (2.6) und (2.7) ein, erhält man nach längerer Rechnung

$$\vec{j} = eK_0 \left(e\vec{E} + T \nabla \frac{\mu}{T} \right) + eK_1 \frac{\nabla T}{T} \quad (2.9)$$

$$\vec{q} = -K_1 \left(e\vec{E} + T \nabla \frac{\mu}{T} \right) - K_2 \frac{\nabla T}{T}. \quad (2.10)$$

Diese beiden Ausdrücke für \vec{j} und \vec{q} beschreiben die gegenseitige Beeinflussung der Wärme und Elektrizität und sind die Grundlage für die Thermoelektrik. Man sieht in (2.9), dass elektrische Ströme nicht nur von elektrischen Feldern, sondern auch von Temperaturgradienten verursacht werden können (Seebeck-Effekt). Andererseits geht aus (2.9) hervor, dass nicht nur Temperaturgradienten, sondern auch elektrische Felder einen Wärmetransport bewirken können (Peltier-Effekt).

K_n sind die sogenannten Transport-Integrale sind. Sie lauten

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3} \int \tau \bar{v}^2 (E - \mu)^n \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d^3k \quad (2.11)$$

Wenn man nun die Gleichung (2.9) mit dem Ohm'schen Gesetz $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ vergleicht, und dabei $\nabla T = 0$ setzt, erhält man für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (2.12)$$

Ebenso kann die Gleichung (2.10) mit der Definitionsgleichung für die thermische Leitfähigkeit $\vec{q} = \lambda \nabla T$ verglichen werden. Setzt man das elektrische Feld $\vec{E} = 0$, erhält man

$$\lambda_{el} = \frac{1}{T} \left(K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right) \quad (2.13)$$

Aus Gleichung (2.6) kann auch der Seebeck-Koeffizient ausgedrückt werden. Dazu muss $\vec{j} = 0$ gesetzt werden. Aus $\vec{E} = S \nabla T$ folgt dann

$$S = -\frac{1}{eT} \left(\frac{K_1}{K_0} - \mu \right) \quad (2.14)$$

2.2 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand ist eine Materialeigenschaft, die von der Beweglichkeit und Anzahl der freien Ladungsträger abhängt. Im Drude-Modell (siehe [2]) werden die Elektronen als freies Gas angenommen. Bei Anlegen einer Spannung bzw. eines elektrischen Feldes erfahren sie eine Beschleunigung

$$\vec{a} = \frac{e\vec{E}}{m} . \quad (2.15)$$

Nach der Relaxationszeit τ werden sie entweder an Kristalldefekten oder an Phononen gestreut. In dieser Zeit erreichen sie etwa eine Geschwindigkeit von

$$\vec{v} = \vec{a}\tau = \frac{e\vec{E}}{m}\tau . \quad (2.16)$$

Da die Stromdichte proportional ist zur Dichte der Ladungsträger n , ihrer Ladung e und Geschwindigkeit v erhält man durch Einsetzen

$$j = nev = \frac{ne^2E}{m}\tau . \quad (2.17)$$

Aus der Definition der elektrischen Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{j}{E} \quad (2.18)$$

erhält man für den spezifischen Widerstand

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} . \quad (2.19)$$

Es gibt mehrere Ursachen für die Streuung der Ladungsträger:

- Wechselwirkung mit Phononen
- Streuung an Gitterdefekten
- Streuung an Verunreinigungen

Alle diese Phänomene tragen zum elektrischen Widerstand bei, d. h.:

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \left(\frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_0} \right) = \rho_0 + \rho_{ph} . \quad (2.20)$$

ρ_0 ist nicht temperaturabhängig, und entspricht dem Widerstand am absoluten Nullpunkt, da ja dann ρ_{ph} verschwinden muss. Das heißt, der Widerstand wird dann

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \quad (2.21)$$

Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, dass zum gesamten Widerstand auch die Elektron-Elektron-Streuung beiträgt und zwar mit $\rho \propto T^2$. Allerdings ist dieser Beitrag viel kleiner als die Streuung an Phononen und Gitterdefekten, so dass er in vielen Fällen vernachlässigt werden kann. Mit der linearisierten Boltzmann-Gleichung erhält man für den phononischen Teil

$$\rho_{ph}(T) = c\Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}. \quad (2.22)$$

Dies ist das sogenannte Bloch-Grüneisen-Gesetz mit $z = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, Θ_D ist die Debye-Temperatur und c ist eine temperaturunabhängige Konstante, welche die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die Fermi-Geschwindigkeit und andere Parameter enthält.

2.2.1 Zwei-Band-Modell

Das Bloch-Grüneisen-Gesetz eignet sich gut um das Widerstandsverhalten metallischer Proben zu beschreiben. S. Berger hat in seiner Dissertation [3] das Zwei-Band-Modell eingeführt um Skutterudite zu beschreiben, die bei tiefen Temperaturen metallisches, bei hohen dagegen halbleitendes Verhalten zeigen. Um ein solches Verhalten zu modellieren wird von einem Band-Modell, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, ausgegangen. Die Situation ist

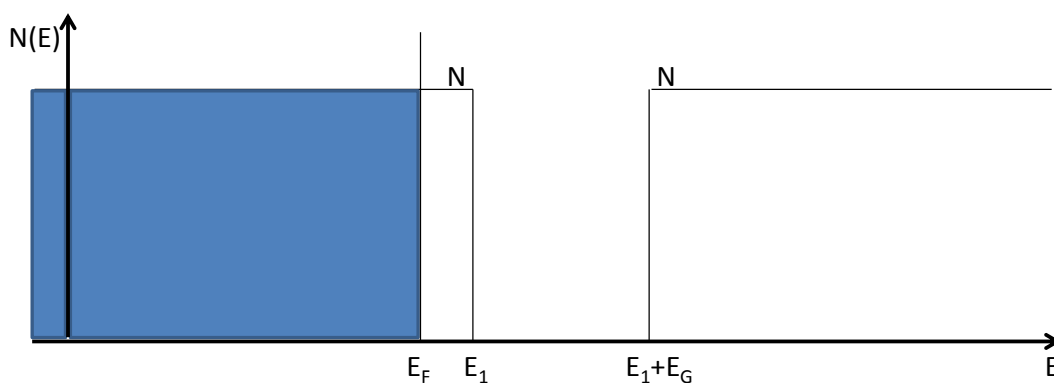


Abbildung 2.2: Zwei-Band-Modell

ähnlich der eines Halbleiters. Es existiert eine Bandlücke der Breite E_G . Der Unterschied

ist, dass das untere Band nicht gefüllt ist, sondern dass die Fermienergie knapp unterhalb der Bandkante liegt. Dies hat zur Folge, dass die Elektronen bei tiefen Temperaturen die Bandlücke nicht „spüren“. Daher überwiegt hier metallisches Verhalten.

Eine wichtige Vereinfachung hier ist, die Zustandsdichte durch eine rechteckige Funktion darzustellen. Das heißt

$$N(E) = \begin{cases} N, & \text{wenn } E < E_1 \\ 0, & \text{wenn } E_1 < E < E_1 + E_G \\ N, & \text{wenn } E > E_1 + E_G \end{cases} \quad (2.23)$$

Dies ist notwendig um die Integration über die Zustandsdichte analytisch durchführen zu können. Es ist jedoch keine unzulässige Vereinfachung, da die Fermiverteilung nur in einem sehr kleinen Intervall der Größenordnung $k_B T$ von 0 bzw. 1 abweicht.

Mit der Fermiverteilung für die Elektronen

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.24)$$

erhält man für die Dichte der Elektronen $n_n(T)$ und der Löcher $n_p(T)$

$$n_n(T) = \int_{E_F}^{\infty} N(E) \underbrace{\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}}_{f(E)} dE \quad (2.25)$$

$$n_p(T) = \int_{-\infty}^{E_F} N(E) \left(1 - \underbrace{\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}}_{f(E)} \right) dE \quad (2.26)$$

Diese Integrale lassen sich nun leicht analytisch auswerten und man erhält

$$n_n(T) = -N E_G + N k_B T \ln \left(1 + e^{\frac{E_G}{k_B T}} \right) \quad (2.27)$$

$$n_p(T) = -N k_B T \ln 2 \quad (2.28)$$

Daraus folgt für die gesamte Ladungsträgerdichte

$$n(T) = \sqrt{n_n(T) n_p(T)} + n_0 \quad (2.29)$$

wobei n_0 die Restladungsträgerdichte bei $T = 0K$ ist. Der spezifische Widerstand kann nun berechnet werden aus

$$\rho(T) = \frac{n_0\rho_0 + \rho_{ph}}{n(T)} \quad (2.30)$$

Diese Funktion wird später verwendet um die Widerstandsmessungen zu fitten und wichtige physikalische Größen herauszulesen. Als Fitparameter dienen die Fermienergie, die Debye-Temperatur, E_1 , N , so wie die Breite der Bandlücke E_G .

2.2.2 Drei-Band-Modell

Das eben vorgestellte Modell kann noch erweitert werden. Man kann in die Bandlücke ein zusätzliches „dünnnes“ Störstellenband der Breite Δ einfügen.

$$N(E) = \begin{cases} N, & \text{wenn } E < E_1 \\ 0, & \text{wenn } E_1 < E < E_1 + E_{G1} \\ N_1, & \text{wenn } E_1 + E_{G1} < E < E_1 + E_{G1} + \Delta \\ 0, & \text{wenn } E_1 + E_{G1} + \Delta < E < E_1 + E_{G2} \\ N, & \text{wenn } E > E_1 + E_{G2} \end{cases} \quad (2.31)$$

Der Sachverhalt ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Fermienergie kann entweder - wie

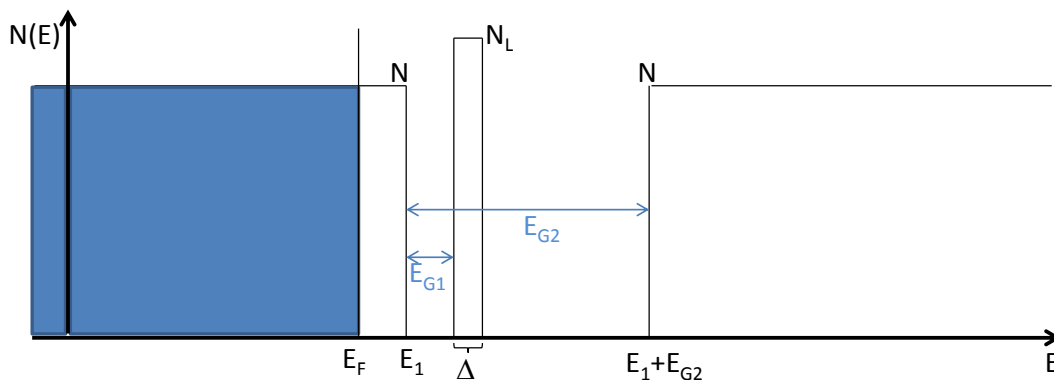


Abbildung 2.3: Drei-Band-Modell

beim Zwei-Band-Modell - innerhalb des untersten bzw. obersten Bandes liegen, oder aber in der Bandlücke. Auch hier wird die Zustandsdichte aller drei Bänder als konstant angenommen. Allerdings ist hier die Höhe des Störstellenbandes N_1 ein Fitparameter. Weitere Fitparameter sind die Breite Δ und die Position E_{G1} des Bandes.

In Abbildung 2.3 ist die Bandstruktur für einen p-Typ-Leiter dargestellt. Die Bandstruktur eines n-dotierten Leiters würde wie in Abbildung 2.4 aussehen.

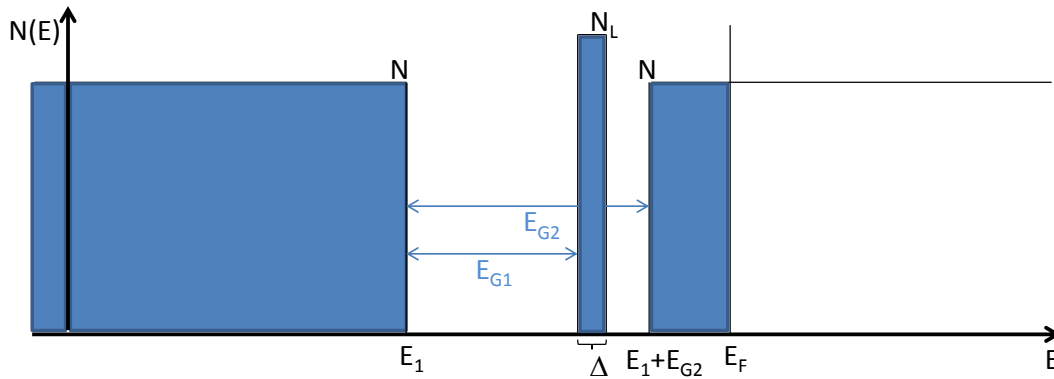


Abbildung 2.4: Drei-Band-Modell für einen n-Typ Skutterudit

2.3 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit ist eine sehr wichtige physikalische Eigenschaft von Materialien. Aus ihr können viele Parameter abgeleitet werden und insbesondere viel über die phononischen Eigenschaften bzw. über Gitterschwingungen geschlossen werden.

Die wichtige Kenngröße ist der Wärmeleitkoeffizient λ . Dieser ist durch folgenden Ausdruck definiert

$$\vec{Q} = -\lambda A \vec{\nabla} T \quad (2.32)$$

wobei T die Temperatur ist und \vec{Q} ist der Energiefluss pro Zeiteinheit. λ ist somit ein Maß dafür, wie gut ein Material Wärme leitet.

Die Wärme kann in Festkörpern durch verschiedene Quasiteilchen übertragen werden. Die wichtigsten Beispiele hierfür sind Elektronen (bzw. Löcher), Gitterschwingungen (Phononen) aber auch Spinwellen. In Metallen ist der elektronische Anteil dominant, während in Isolatoren phononische Leitung überwiegt. λ kann also als Summe von mehreren Anteilen angeschrieben werden:

$$\lambda = \sum_i \lambda_i \quad (2.33)$$

Im Folgenden soll ein Ausdruck für λ aus einer naiven kinetischen Theorie herleitet werden. Wärme wird durch frei bewegliche „Teilchen“ übertragen, die sich als ideales Gas verhalten. Unter der Annahme, dass c die Wärmekapazität eines Teilchens ist, folgt, dass ein einzelnes Teilchen, welches sich durch einen Wärmegradienten bewegt, ihre Energie

ändern muss:

$$\Delta E = c\Delta T = c\Delta\vec{x}\vec{\nabla}T \quad (2.34)$$

Pro Zeiteinheit beträgt die Energie, um die sich das Teilchen ändert

$$\frac{\partial E}{\partial t} = c\Delta T = c\Delta\vec{v}\vec{\nabla}T \quad (2.35)$$

Der durchschnittliche Weg, den ein Teilchen zwischen zwei Streuereignissen zurücklegt, beträgt $v\tau$. τ ist die sogenannte Relaxationszeit, v seine Geschwindigkeit. Nimmt man die Teilchendichte mit n an, ergibt sich für die gesamte Leitfähigkeit aller Teilchen

$$\vec{Q} = -nc\tau \langle \vec{v} \cdot \vec{v} \rangle \vec{\nabla}T = -\underbrace{\frac{1}{3}nc\tau v^2}_{\lambda} \vec{\nabla}T \quad (2.36)$$

Vergleicht man diese Gleichung mit (2.32), so erhält man für den Wärmeleitkoeffizienten

$$\lambda = \frac{1}{3}nc\tau v^2 = \frac{1}{3}Cvl \quad (2.37)$$

$C = nc$ ist hier die gesamte Wärmekapazität des Systems und l die durchschnittliche freie Weglänge.

Diese Überlegungen kann man eigentlich auf alle Teilchen bzw. Anregungen welche für den Wärmetransport verantwortlich sind anwenden. Wie oben erwähnt, ergibt sich die gesamte Leitfähigkeit als Summe der einzelnen Anteile. Die beiden wichtigen sind die Phononen und die Elektronen.

$$\lambda = \lambda_{el} + \lambda_{ph} \quad (2.38)$$

2.3.1 Elektronen

Für alle weiteren Überlegungen definiert man den elektronischen thermischen Widerstand als Kehrwert der thermischen Leitfähigkeit. Diesen kann man in zwei Terme aufteilen

$$\frac{1}{\lambda_{el}} \equiv W_{el} = W_{el,0} + W_{el,ph} \quad (2.39)$$

Der erste Term beschreibt die Streuung der Elektronen an Gitterdefekten, der zweite die Streuung an Phononen. Eine quantentheoretische Betrachtung, die jetzt nicht genauer ausgeführt werden soll, ergibt für die Streuung der Elektronen an Phononen den Ausdruck

[4]

$$W_{el,ph} = \frac{A}{L_0 T} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \left\{ 1 + \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{k_F}{q_D} \right)^2 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{2\pi^2} \frac{J_7(\Theta_D/T)}{J_5(\Theta_D/T)} \right\} \quad (2.40)$$

Die J_n sind die sogenannten Debye-Integrale und haben die Form

$$J_n(x) = \int_0^x \frac{z^n e^z}{(e^z - 1)^2} dz \quad (2.41)$$

Θ_D ist die Debye-Temperatur für Phononen, q_D ist die Debye-Wellenzahl der Phononen und k_F ist die Wellenzahl an der Fermikante. A ist eine Konstante, welche von Material zu Material unterschiedlich ist,

$$A = \frac{2\pi\hbar q_D^5 G'^2}{4e^2 m^{*2} n_c k_B \Theta_D k_F^2 v_F^2} . \quad (2.42)$$

G' ist eine Konstante, welche die Stärke der Phonon-Elektron-Wechselwirkung beschreibt, m^* ist die effektive Masse der Elektronen, n_c ist die Anzahl der Einheitszellen pro Volumseinheit und v_F ist die Elektronengeschwindigkeit an der Fermifläche.

Für hohe Temperaturen, $T \gg \Theta_D$, ergibt eine Reihenentwicklung von (2.40)

$$W_{e,ph}(T) \approx \frac{A}{L_0 \Theta_D} = const . \quad (2.43)$$

Für tiefe Temperaturen dagegen ($T \ll \Theta_D$) wird

$$W_{e,ph} \propto T^2 . \quad (2.44)$$

Somit wird also die Elektron-Phonon-Streuung nur bei hohen Temperaturen relevant. Bei tiefen ist sie vernachlässigbar. Stattdessen wird dort die Streuung der Elektronen an Störstellen dominant. Unter der Annahme, dass die Elektronen an den Störstellen elastisch gestreut werden, sollte $W_{el,0}$ und ρ_0 über das Wiedemann-Franzsche Gesetz zusammenhängen.

$$\frac{\rho_0}{W_{el,0}} = LT \quad (2.45)$$

Umformen nach $W_{el,0}$ und Bildung des Kehrwerts ergibt dann bei tiefen Temperaturen einen linearen Zusammenhang für die Leitfähigkeit

$$\lambda_{el,0} = \frac{LT}{\rho_0} \quad (2.46)$$

2.3.2 Phononen

Bei nichtmetallischen Stoffen, wo es keine freien Ladungsträger gibt, wird die Wärmeleitung hauptsächlich durch Phononen bewirkt. Den Temperaturverlauf von λ_{ph} kann man aus Gleichung (2.37) sehen, wenn der Verlauf der spezifischen Wärme bekannt ist. Diese wird im Allgemeinen durch das sogenannte Debye-Modell beschrieben, welches eine T^3 -Abhängigkeit für tiefe Temperaturen vorhersagt:

$$C = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (2.47)$$

Bei hohen Temperaturen (hohe Besetzungszahlen) spielt die Quantisierung der Gitterschwingungen keine Rolle mehr und man kann den Sachverhalt mit klassischer Physik gut beschreiben. Nach dem Dulong-Petit-Gesetz nimmt jeder Freiheitsgrad die gleiche Energiemenge auf (nämlich $k_B T$) auf. Bei N Teilchen und drei Freiheitsgraden pro Teilchen, ergibt das für die thermische Energie

$$E = 3N k_B T \quad (2.48)$$

bzw. für die spezifische Wärme (und damit wegen (2.37) auch für die Leitfähigkeit)

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N k_B \quad (2.49)$$

Vor allem bei hohen Temperaturen kommen allerdings Phänomene ins Spiel, welche die Wärmeleitung behindern. Daher wird auch den phononischen thermischen Widerstand in mehrere Terme aufgeteilt

$$\frac{1}{\lambda_{ph}} \equiv W_{ph} = W_{ph,0} + W_{ph,el} + W_{ph,ph} . \quad (2.50)$$

Der erste Term beschreibt die Streuung an Störstellen, der zweite an Elektronen und der dritte an anderen Phononen.

Bei hohen Temperaturen, wenn viele Gitterschwingungen mit hohen Frequenzen angeregt sind, kommt es zu sogenannten Umklapp-Prozessen. Worum es sich hier handelt, ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Zwei Phononen können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit miteinander wechselwirken. Zum Beispiel können sich zwei Phononen mit Wellenvektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 zu einem einzigen vereinen, welches auf Grund von Erhaltungssätzen den Wellenvektor $\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ besitzt. Man nennt einen solchen Prozess einen „Normalprozess“ oder „N-Prozess“. Da die Kristallschwingungen in einem diskreten Gitter stattfinden, können die Wellenvektoren der Phononen allerdings nicht beliebig groß werden, bzw. sie können

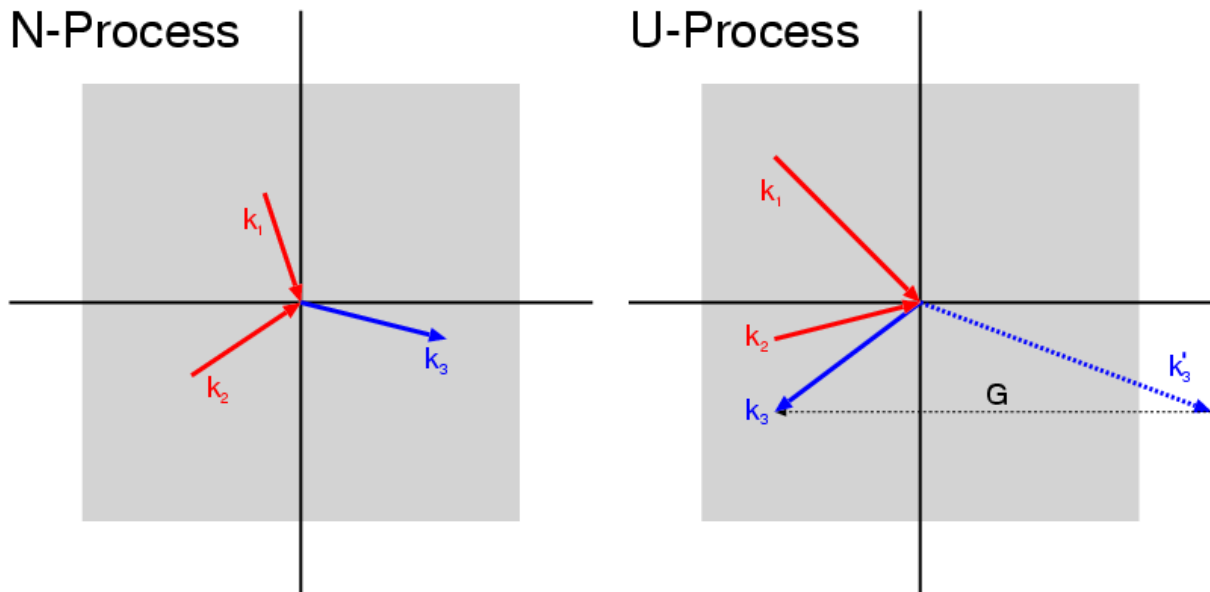


Abbildung 2.5: Umklapp-Prozess (entnommen aus [5])

nicht über die sogenannte erste Brillouin-Zone hinausgehen.

Bei höheren Temperaturen sind allerdings Phononen mit größeren Wellenvektoren angeregt, welche sich bei einer Wechselwirkung zu einem Phonon mit einem resultierenden Wellenvektor, der über die erste Brillouin-Zone hinausgeht vereinigen. Da jedoch auf einem Gitter zwei Wellen, deren Wellenvektoren sich um einen von Null verschiedenen Vektor G des reziproken Gitters unterscheiden, äquivalent sind, muss man in diesem Fall zu k_3 einen solchen Vektor derart addieren, dass der resultierende Vektor wieder in der ersten Brillouin-Zone liegt. Solche Prozesse nennt man Umklapp-Prozesse. Sie wirken sich „bremsend“ auf die Wärmeleitung aus, da Kristallimpuls vernichtet wird. Bei tiefen Temperaturen ($T \ll \Theta_D$) nimmt die Zahl der Phononen, die an einem solchen Prozess teilnehmen können, exponentiell ab.

$$n(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega(\vec{k})/k_B T} - 1} \approx \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \approx e^{-\Theta_D/T} \quad (2.51)$$

Da diese Zahl dem thermischen Widerstand entspricht, kann man davon ausgehen, dass die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, $\lambda_{ph} \propto e^{\Theta_D/T}$, exponentiell von der Temperatur abhängt.

2.3.3 Die Callaway-Formel

Der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_{ph} kann (siehe [6]) durch die folgende Formel gut beschrieben werden

$$\lambda_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\Theta_D/T} \left[\frac{\tau_c x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{I_1}{I_2} \right] dx \quad (2.52)$$

wobei v_s die Schallgeschwindigkeit ist, mit

$$v_s = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar (6\pi^2 n)^{1/3}}, \quad (2.53)$$

und $x = \hbar\omega/k_B T$. I_1 und I_2 sind Abkürzungen für

$$I_1 = \int_0^{\Theta_D} \frac{\tau_c}{\tau_N} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.54)$$

$$I_2 = \int_0^{\Theta_D} \frac{1}{\tau_N} \left(1 - \frac{\tau_c}{\tau_N}\right) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.55)$$

$1/\tau_c$ ist hier die Summe der reziproken Relaxationszeiten aller beteiligten Prozesse, die an der Phonon-Streuung beteiligt sind.

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_E} \quad (2.56)$$

mit

Symbol	Bedeutung
τ_N	Drei-Phononen-Prozesse (N-Prozesse)
τ_U	Umklapp-Prozesse
τ_D	Streuung an Unreinheiten und Defekten
τ_B	Streuung an Grenzflächen
τ_E	Streuung an Elektronen

Diese Formeln werden später verwendet, um Messergebnisse zu fitten. Es wird allerdings eine Vereinfachung vorgenommen werden und der Ausdruck $\frac{I_1}{I_2}$ vernachlässigt. Das darf gemacht werden, falls die Unreinheiten hinreichend groß sind. Dann wird die Relaxationszeit von N-Prozessen viel größer wird als $\tau_{U,B,E}$. Der erste Term in (2.52) wird dann dominant und man kann den zweiten vernachlässigen.

2.3.4 Berücksichtigung der Strahlungsverluste

Bei der Messung der thermischen Leitfähigkeit gibt es einen störenden Effekt und zwar die thermische Abstrahlung. Diese kann mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben werden:

$$Q = \epsilon \sigma A T^4 \quad (2.57)$$

$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-2}$ ist die Boltzmannkonstante, ϵ ist der Emmissionsgrad, der zwischen 0 und 1 liegt, A die Oberfläche und T die Temperatur der Probe. Da die Probe bei der Messung von einem Strahlungsschild umgeben ist, das sich auf einer Temperatur T_0 befindet, wird die thermische Abstrahlung zu

$$Q = \epsilon \sigma A (T^4 - T_0^4) \quad (2.58)$$

Wenn man diesen Ausdruck mit der verallgemeinerten binomischen Formel entwickelt, erhält man

$$Q = \epsilon \sigma A (T - T_0) (T^3 + T^2 T_0 + T T_0^2 + T_0^3) . \quad (2.59)$$

Unter der Annahme, dass sich die Temperatur des Strahlungsschildes und der Probe nur wenig voneinander unterscheiden, erhält man

$$Q = 4 \epsilon \sigma A \Delta T T^3 . \quad (2.60)$$

Dies bedeutet, dass die thermische Abstrahlung mit einem T^3 -Gesetz in die gemessene thermische Leitfähigkeit eingeht. Dieser Tatsache wird Rechnung getragen, indem man in die Callaway-Formel einen entsprechenden Term einbaut (siehe dazu auch [7]).

$$\lambda_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\Theta_D/T} \left[\frac{\tau_c x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] dx + \boxed{FT^3} \quad (2.61)$$

2.4 Seebeck-Effekt

2.4.1 Abschätzung mittels Drude-Theorie

Der Begriff Seebeck-Effekt beschreibt das Phänomen, dass in einem Stromkreis bestehend aus zwei verschiedenen Materialien, eine Spannung entsteht, wenn an den beiden Kontaktstellen verschiedene Temperaturen herrschen. Er resultiert aus der Tatsache, dass Temperaturgradienten eine Bewegung von Ladungsträgern zur Folge haben. Diesen Effekt nennt man im Allgemeinen auch Thermodiffusion. Eine erste klassische und „naive“ Erklärung für ein ideales Gas ist folgende: Auf ein beliebiges Teilchen treffen andere

Gasteilchen von allen Seiten. Falls jedoch ein Wärmegradient herrscht, treffen von der „heißen“ Seite im Mittel schnellere Teilchen auf als auf der „kälteren“. Daher erfährt das beobachtete Teilchen einen Nettoimpuls in Richtung der kalten Seite. Insgesamt ergibt sich daraus eine ortsabhängige Teilchendichte. Eine solche ortsabhängige Dichte würde bei Elektronen, eine Spannung zwischen dem „kalten“ und dem „warmen“ Ende bewirken. Sind die Ladungsträger nicht Elektronen sondern Löcher, muss sich das Vorzeichen der Seebeck-Spannung natürlich umkehren.

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine einfache elektrische Schaltung, die man zum Messen des Seebeck-Effekts verwenden kann. Die Schaltung besteht aus zwei Leitern A und B, die

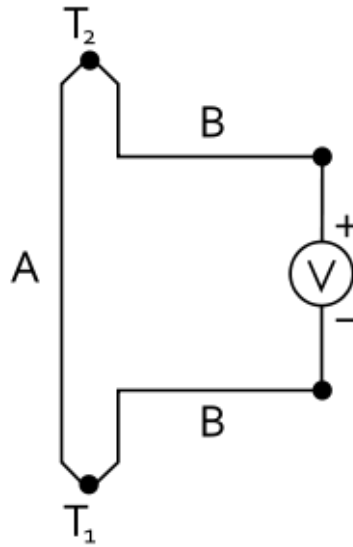


Abbildung 2.6: Eine einfache Schaltung zur Messung der Seebeck-Spannung (entnommen aus [8])

an zwei Kontaktstellen miteinander verbunden sind. Diese haben zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 . Wenn die beiden Leiter unterschiedliche Seebeck-Koeffizienten S_A und S_B (die temperaturabhängig sein können) haben, dann ist die gemessene Spannung

$$U = \int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_A(T)) dT \quad (2.62)$$

Sind diese annähernd konstant, was bei kleinen Temperaturdifferenzen angenommen werden kann, vereinfacht sich diese Formel zu

$$U = (S_B - S_A)(T_2 - T_1) \quad (2.63)$$

Der Seebeck-Effekt kann mit der Drude-Theorie abgeschätzt werden [2]. Nach der obigen Überlegung ist die durch den Temperaturgradienten beeinflusste mittlere Energie eines Elektrons am Ort x gegeben durch

$$v_Q = \frac{1}{2} [v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] = -\tau v \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right) \quad (2.64)$$

Auf drei Dimensionen verallgemeinert ergibt sich

$$\vec{v}_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} (\vec{\nabla} T) \quad (2.65)$$

Die mittlere, durch das elektrische Feld verursachte Geschwindigkeit ist (siehe Kapitel 2.2)

$$\vec{v}_E = -\frac{e\vec{E}\tau}{m} \quad (2.66)$$

Im Gleichgewicht muss die mittlere Geschwindigkeit gleich Null sein daher:

$$\vec{v}_Q + \vec{v}_E = 0 \quad (2.67)$$

Dies ergibt dann schließlich für den Seebeck-Koeffizienten

$$S = -\frac{1}{3e} \frac{d}{dT} \frac{mv^2}{2} = -\frac{c_v}{3ne} \quad (2.68)$$

Nun kann man - wenn man die Annahme aus der klassischen Mechanik annimmt dass $c_v = 3nk_B/2$ - für den Seebeck-Koeffizienten folgenden Ausdruck erhalten

$$S = -\frac{c_v}{3ne} = -\frac{k_B}{2e} \quad (2.69)$$

wobei c_v die spezifische Wärme und n die Elektronendichte ist. Diese Formel ergibt einen Wert von etwa $-43 \mu\text{V/K}$. Typische Werte für Metalle bei Raumtemperatur sind jedoch um einen Faktor von 100 kleiner. Die klassische Beschreibung ist also hier nicht zielführend. Erst die quantenmechanische Beschreibung mittels Fermi-Dirac-Statistik liefert uns bessere Werte.

2.4.2 Quantenmechanische Herleitung

Eine genaue Berechnung des Seebeck-Koeffizienten ergibt (siehe [9])

$$S = \frac{\int (E - E_F) j_x(E) dE}{eT \int j_x(E) dE} \quad (2.70)$$

$j_x(E)dE$ ist der Beitrag der Elektronen mit der Energie zwischen E und $E + dE$ zur elektrischen Stromdichte in x-Richtung. Wenn man diese als $j_x = \sum_i ev_i(x)$ anschreibt, dann erhält man mit der linearisierten Boltzmann-Gleichung für die Stromdichte

$$j_x = \frac{-e^2 \epsilon_x}{4\pi^3 \hbar} \int \int \tau \frac{v_x^2}{v} ds \frac{df_0}{dE} dE . \quad (2.71)$$

Das erste Integral wird hier über eine Fläche konstanter Energie durchgeführt und das zweite über alle Energien. Die partielle elektrische Leitfähigkeit σ_X kann geschrieben werden als

$$\sigma_x = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \tau \frac{v_x^2}{v} ds \quad (2.72)$$

Durch Einsetzen in (2.70) erhält man dann

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^\infty \sigma(E)(E - E_F) \frac{df_0}{dE} dE}{\int_0^\infty \sigma(E) \frac{df_0}{dE} dE} \quad (2.73)$$

Geht man von der berechtigten Annahme aus, dass die Ableitung der Verteilungsfunktion $\frac{df_0}{dE}$ nur in einem kleinen Bereich von der Größenordnung $k_B T$ von Null verschieden ist (siehe Abbildung 2.1), dann wird der Seebeck-Koeffizient

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \quad (2.74)$$

Der Seebeck-Koeffizient setzt sich in magnetischen Materialien aus drei verschiedenen Beiträgen zusammen.

$$S = S_e + S_{ph} + S_{mag} \quad (2.75)$$

S_e ist die vorhin besprochene Themodiffusion. S_{ph} und S_{mag} kommen dadurch zustande, dass Phononen und Magnonen die Elektronen ebenfalls „mitreißen“ können. Allerdings sind diese Effekte sehr klein und können häufig vernachlässigt werden. S_e kommt also durch Streuprozesse zustande welche Elektronen erfahren, während sie sich durch den Temperaturgradient im Material bewegen. Es gibt im wesentlichen drei verschiedene Prozesse, die eine Rolle spielen

Symbol	Bedeutung
$S_{e,0}, \rho_{e,0}$	Streuung von Elektronen an Unreinheiten und Gitterdefekten
$S_{e,ph}, \rho_{e,ph}$	Streuung an Phononen
$S_{e,mag}, \rho_{e,mag}$	Streuung an Magnonen

Mit der Kohler-Regel [10] können diese drei Beiträge addiert werden.

$$S_e \cdot W_e = S_{e,0} \cdot W_{e,0} + S_{e,ph} \cdot W_{e,ph} + S_{e,mag} \cdot W_{e,mag} \quad (2.76)$$

$W_{e,x}$ sind die verschiedenen Beiträge zum thermischen Widerstand.

Aus der Gleichung (2.74) erhält man, wenn für die elektrische Leitfähigkeit σ die Theorie des freien Elektronengases angenommen wird

$$S(T > \Theta_D) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{e E_F} \quad (2.77)$$

$$S(T \ll \Theta_D) = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 k_B^2 T}{e E_F} \quad (2.78)$$

Für die Fermienergie E_F kann aus dem bekannten [2] Ausdruck

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (2.79)$$

und aus der Drude-Formel (2.19) die Beziehung

$$\sigma \propto n \quad (2.80)$$

hergeleitet werden. Damit folgt aus

$$S \propto \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \quad (2.81)$$

und der Ladungsträgerdichte n , die gleich der Anzahl der besetzten Zustände ist, dass

$$\sigma \propto N(E)|_{E=E_F} \quad (2.82)$$

und für den Seebeck-Koeffizienten schließlich

$$S \propto \frac{1}{N(E_F)} \frac{\partial N(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_F} \cdot \quad (2.83)$$

erhalten. Man sieht also, dass S im Wesentlichen von der Zustandsdichte bzw. deren Ableitung $\frac{\partial N(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_F}$ am Fermienergielevel abhängt.

Der Seebeck-Effekt ist nicht bloß eine Eigenschaft, welche uns bei den zu untersuchenden Proben interessieren wird. Er kann auch verwendet werden, um (bei bekannten Koeffizienten) Temperaturdifferenzen zu messen. Dies wird z. B. bei der Messung der thermischen Leitfähigkeit angewandt, wo es darum geht, Temperaturgradienten zu bestimmen. Eine

genauere Beschreibung ist im Abschnitt 3.2 zu finden.

2.5 Hall-Effekt

2.5.1 Metalle

Wenn eine elektrische Spannung an einen Leiter anliegt, baut sich ein elektrischer Strom auf. Wenn nun zusätzlich ein magnetisches Feld normal auf die Stromrichtung angelegt wird, wirkt eine zusätzliche Kraft, die Lorentzkraft, auf die Ladungsträger:

$$\vec{F}_L = e\vec{v} \times \vec{B} \quad (2.84)$$

Sie wirkt so lange, bis sich eine Gegenspannung, die Hallspannung, aufgebaut hat, welche ihr das Gleichgewicht hält.

$$\vec{F}_L = \vec{F}_H \quad (2.85)$$

$$\vec{F}_L = e\vec{E}_H = e\vec{v} \times \vec{B} = e\frac{\vec{U}_H}{w} = \vec{F}_H \quad (2.86)$$

w ist die Breite der Probe, v die durchschnittliche Geschwindigkeit der Ladungsträger und U_H die Hall-Spannung. Wird die Stromdichte $\vec{j} = ne\vec{v}$ gewählt, ergibt sich daraus

$$U_H = w \cdot \vec{v} \times \vec{B} = d\frac{1}{ne}\vec{v} \times \vec{B} = A_H d \cdot \vec{j} \times \vec{B} \quad (2.87)$$

mit

$$A_H = \frac{1}{ne} \quad (2.88)$$

Für einen gegebenen Strom I wird wegen $j = \frac{I}{hd}$ die Hall-Spannung zu

$$U_H = \frac{A_H}{h} \vec{I} \times \vec{B} \quad (2.89)$$

Die Hall-Spannung hängt also vom Magnetfeld, der Breite der Probe und vom Hall-Koeffizienten ab. In diesem steckt schon die Ladungsträgerdichte und auch ihre Ladung. Der Hall-Effekt kann also verwendet werden, um die Dichte und Art der Ladungsträger zu bestimmen. Anhand des Vorzeichens des Hall-Koeffizienten kann man feststellen, ob elektrische Leitung durch Elektronen oder durch Löcher übertragen wird.

Aus dem Hall-Koeffizienten kann noch eine weitere wichtige Größe bestimmt werden, nämlich die Ladungsträgerbeweglichkeit oder Mobilität. Sie ist definiert als

$$\mu = \frac{v_D}{E} \quad (2.90)$$

wobei v_D die durchschnittliche Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger ist und E das elektrische Feld. Aus 2.88 mit 2.17 und 2.18 folgt:

$$\mu = \frac{A_H}{\rho} \quad (2.91)$$

2.5.2 Halbleiter

In Halbleitern bzw. Materialien, in denen der elektrische Strom nicht nur durch eine Ladungsträgerart übertragen wird, wird der Sachverhalt komplizierter. Hier können die Ladungsträger sowohl Elektronen als auch Löcher mit unterschiedlichen Konzentrationen und Beweglichkeiten sein. Für schwache Magnetfelder wird für Halbleiter der Hallkoeffizient [11]

$$A_H = \frac{p\mu_l^2 - n\mu_e^2}{e(p\mu_l + n\mu_e)^2} \quad (2.92)$$

wobei n die Dichte der Elektronen und p die Dichte der Löcher ist. μ_l und μ_e sind die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. der Löcher und e der (positive) Betrag der Einheitsladung.

2.5.3 Messung und Korrektur des Hall-Koeffizienten

Da die Hall-Spannung bei gegebenem I umgekehrt proportional zur Dicke h der Probe ist, wird man bei der Probenpräparation in der Regel darauf achten, dass man möglichst dünne Proben herstellt.

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine typische Kontaktierung einer Probe für eine Hall-Messung. In Gleichung (2.89) spielt die Breite d der Probe zwar keine Rolle, in der Realität wird allerdings die Hall-Spannung nicht am äußersten Rand der Probe abgegriffen. Daher muss noch ein geometrischer Korrekturfaktor (GKF) in die Formel eingebaut werden, welcher das Verhältnis des Abstandes der Hall-Kontakte zur Breite der Probe ist.

$$U_H = \frac{d_H}{d} \frac{A_H}{h} \vec{I} \times \vec{B} = GKF \cdot \frac{A_H}{h} \vec{I} \times \vec{B} \quad (2.93)$$

Idealerweise sitzen die beiden Hall-Kontakte einander genau gegenüber. In der Praxis wird man dies nicht exakt erreichen können, so dass ein weiterer Effekt auftritt. In der obigen Abbildung sieht man auch den Stromverlauf mit den Äquipotentiallinien. Wenn sich die beiden Kontakte nicht auf der selben Linie befinden, tritt auch ohne Magnetfeld eine zusätzliche Spannung auf, die jedoch nichts mit dem eigentlichen Hall-Effekt zu tun hat. Dieser sogenannte Nullfeldbeitrag kann ermittelt werden, indem man zwei Messungen mit umgekehrtem Magnetfeld durchführt und den Mittelwert bildet. Dieser kann dann

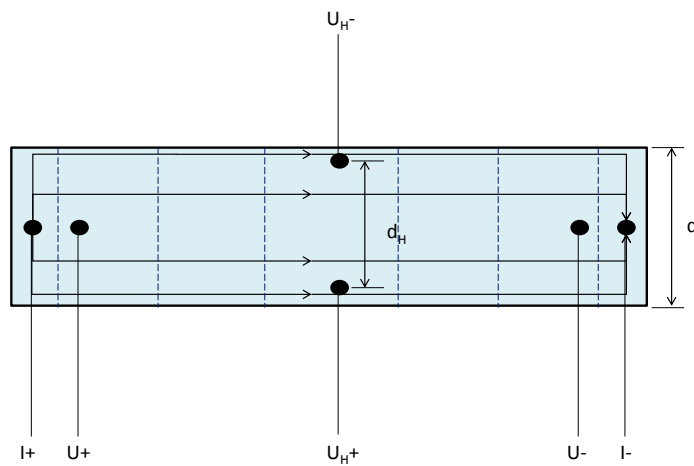


Abbildung 2.7: Hall-Probe mit Kontakten, Stromlinien und Äquipotentiallinien

berücksichtigt bzw. herausgerechnet werden.

2.6 Figure of Merit ZT

Wie in der Einleitung erwähnt, können thermoelektrische Materialien unter anderem in thermoelektrischen Generatoren zur Stromerzeugung oder als Wärmepumpen zur Anwendung kommen. Dafür eignen sich jedoch nicht alle Materialien gleich gut. Die Abbildung 2.8 zeigt wie ein Thermoelement aufgebaut ist.

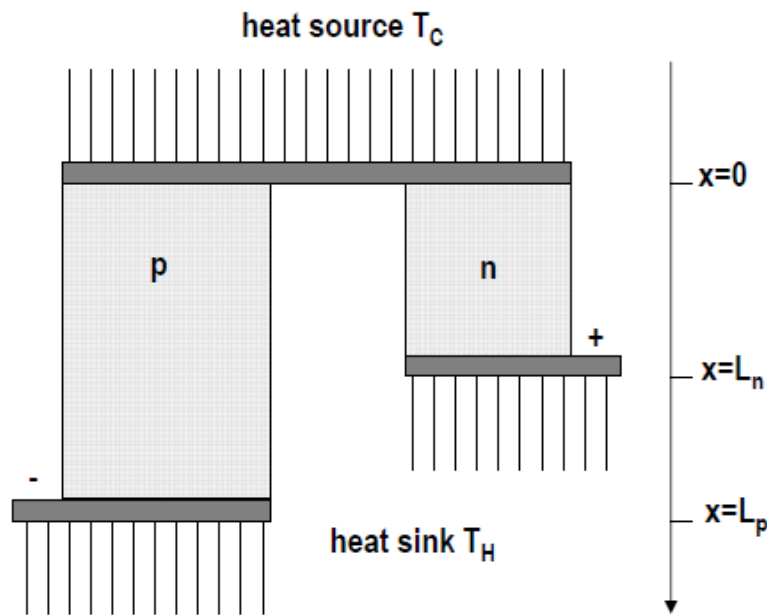


Abbildung 2.8: Ein idealisiertes Thermoelement das als Wärmepumpe oder thermoelektrischer Generator verwendet werden kann (entnommen aus [3])

Es besteht aus einem p-Leiter mit einem positiven und einem n-Leiter mit einem negativen Seebeck-Koeffizienten, d. h. Elektronen (n-Leiter) bzw. Löcher (p-Leiter) sind die jeweiligen Majoritätsladungsträger. Wird ein elektrischer Strom in das Thermoelement eingepreßt, transportiert dieser auch Wärme. Dieser Wärmefluss ändert sich jedoch bei einem Übergang zwischen zwei verschiedenen Materialien (in der Abbildung die Verbindung zwischen dem n- und dem p-Leiter). Hier wird dann entweder Wärme abgegeben oder absorbiert. An der Seite, wo Wärme absorbiert wird (thermoelektrische Kühlung), kann die gesamte Kühlleistung durch

$$Q_C = (S_p - S_n)IT_C - K(T_H - T_C) - I^2R/2 \quad (2.94)$$

ausgedrückt werden. Sie setzt sich aus drei Termen zusammen. Der erste beschreibt die Kühlung, die durch den Peltier-Effekt auftritt. Der zweite Term kommt durch die Wärmeleitung zustande. Hier werden Konvektion und Strahlung vernachlässigt und stattdessen angenommen, dass die Wärmefluss nur über die beiden Zweige des Thermocouples stattfinden kann. Der dritte Term entspricht der Jouleschen Erwärmung aufgrund der Ohm'schen Widerstandes. S_n und S_p sind die Seebeck-Koeffizienten des p- und n-Leiters. K ist die gesamte thermische Leitfähigkeit (engl. Conductance, im Unterschied zur *spezi-*

ischen Wärmeleitfähigkeit λ) der beiden Zweige des Thermocouples

$$K = \frac{\lambda_p A_p}{L_p} + \frac{\lambda_n A_n}{L_n} , \quad (2.95)$$

R ist der gesamte Ohm'sche Widerstand der beiden Zweige.

$$R = \frac{\rho_p L_p}{A_p} + \frac{\rho_n L_n}{A_n} . \quad (2.96)$$

Differenziert man die Gleichung (2.94) erhält man ein Maximum der Kühlleistung bei einem Strom von

$$I_{max} = \frac{(S_p - S_n)T_C}{R} . \quad (2.97)$$

Die Kühlleistung beträgt dann

$$Q_{c,max} = \frac{(S_p - S_n)^2 T_C^2}{2R} - K(T_H - T_C) . \quad (2.98)$$

Wenn die Temperaturdifferenz zwischen T_H und T_C zu groß wird, kann die Kühlleistung nicht aufrechterhalten werden. Die größte erreichbare Temperaturdifferenz erhält man, indem man $Q_{c,max} = 0$ setzt. Man erhält dann

$$(T_H - T_C)_{max} = \frac{(S_p - S_n)^2 T_C^2}{2KR} . \quad (2.99)$$

Nun kann eine neue Größe, die *Figure of Merit* Z eingeführt werden.

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{KR} . \quad (2.100)$$

Mit dieser Definition lautet die Gleichung (2.99)

$$(T_H - T_C)_{max} = \frac{1}{2} Z T_C^2 . \quad (2.101)$$

Den größten Wert von Z erhält man wenn das Produkt KR minimal wird. Dies ist genau dann der Fall, wenn

$$\frac{L_n A_p}{L_p A_n} = \sqrt{\frac{\rho_p \lambda_n}{\rho_n \lambda_p}} \quad (2.102)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, wird die Figure of Merit unabhängig von der Geometrie des Thermocouples

$$\frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\lambda_p \rho_p} + \sqrt{\lambda_n \rho_n})^2} \quad (2.103)$$

Man sieht, dass die verwendeten Materialien große Seebeck-Koeffizienten mit umgekehrten Vorzeichen haben müssen, jedoch möglichst kleine thermische Leitfähigkeiten und elektrische Widerstände. Die Gleichung 2.103 ist unhandlich, da dort die thermoelektrischen Eigenschaften *beider* Materialien vorkommen. Um *ein einzelnes* Material untersuchen zu können, definiert man das Figure of Merit so:

$$Z = \frac{S^2}{\lambda\rho} \quad (2.104)$$

Die Figure of Merit ist also eine Größe, die beschreibt, wie gut ein Material für thermoelektrische Anwendungen geeignet ist. Ein Ziel der aktuellen Forschung ist es daher, Materialien mit einem möglichst hohem Figure of Merit zu finden. Um eine dimensionslose Größe zu erhalten, wird diese manchmal mit der Temperatur multipliziert.

$$ZT = \frac{S^2 T}{\lambda\rho}, \quad (2.105)$$

dabei sollte ZT Werte Größen von mehr als 1 erreichen.

Kapitel 3

Experimentelle Aufbauten

3.1 Widerstand

Für die Widerstandsmessungen wurden zwei Arten von Anordnungen verwendet. Die erste war der sogenannte GUNDI-Probenstab. Hier wird die stäbchenförmige Probe ganz einfach in den Probenhalter gelegt und mit vier Goldnadeln kontaktiert. Durch die beiden äußeren wird ein bekannter Strom durch die Probe geleitet, während an den beiden inneren der Spannungsabfall gemessen wird. Mit dem Ohm'schen Gesetz ($R = U/I$) und bei bekannter Probengeometrie kann daraus der spezifische Widerstand berechnet werden.

Der Vorteil dieser sogenannten Vier-Punkt-Methode ist, dass die Draht- und Kontaktwiderstände keine Rolle spielen.

Die zweite Messanordnung - mit Hilfe des LUBA-Probenstabes - ist anspruchsvoller, was Probenpräparation und Vorbereitung betrifft; sie erlaubt dafür genauere Messungen. Hier wird die Probe auf einen Probenträger befestigt vier Golddrähten werden entweder angeschweißt und/oder mit einem leitenden Klebstoff angeklebt. Das Messprinzip ist dasselbe: je zwei Kontakte sind Stromkontakte, während die anderen zwei Spannungskontakte sind. Der große Vorteil hier ist, dass die Golddrähte viel dünner sind, als die Kontakte der GUNDI-Anlage und daher die Abstände zwischen den Kontakten genauer definiert sind. Bei beiden Anordnungen wird der Probenhalter in einen Badkryostaten fixiert und dieser mit flüssigem Helium auf eine Temperatur von 4.2 K gebracht. Danach lässt man den Kryostaten langsam aufwärmen während man bei verschiedenen Temperaturen den Widerstand misst.

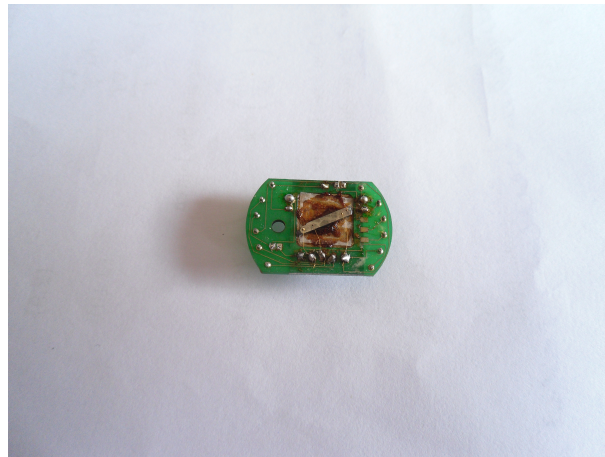


Abbildung 3.1: Eine für Widerstandsmessung präparierte und kontaktierte Probe auf einem Probenträger

3.2 Thermische Leitfähigkeit

Die Messung der thermischen Leitfähigkeit wurde in einem Durchflusskryostaten durchgeführt. Hier wird die zu messende Probe an einem Ende in eine Temperatursenke eingespannt, welche von flüssigem Helium durchflossen wird. Da der Siedepunkt von Helium bei 4.2 K liegt, ist dies auch tiefste auf diese Weise erreichbare Temperatur. Der Heli-

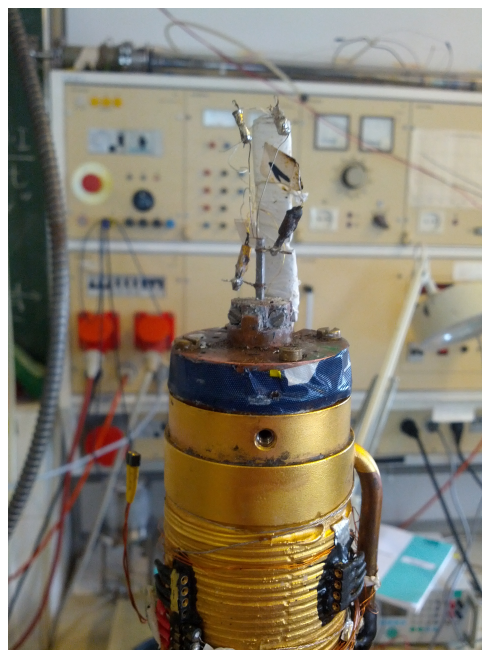


Abbildung 3.2: Eine für Wärmeleitfähigkeit präparierte und eingebaute Probe
umdurchfluss wird während einer Messung nicht verändert, sondern bleibt konstant. Nur

zwischen zwei Messpunkten kann es notwendig sein, diesen anzupassen.

Am anderen Ende der Probe ist ein Dehnungsmessstreifen (DMS) angebracht, der sich sehr gut als Ohm'scher Widerstand eignet. Leitet man einen Strom durch den DMS, kann man ihn auf diese Weise als Heizer verwenden und eine genau kontrollierbare Wärmeleistung bereitstellen.

Zwischen dem DMS und der Senke sind zwei Thermoelemente (Gold-Eisen Thermocouples) angebracht, über die man den Temperaturgradienten bzw. die Temperaturdifferenz zwischen zwei Stellen an der Probe messen kann. Für eine Messung wird in der Wärmesenke eine gewünschte Temperatur eingestellt. Dies wird mit einem in der Senke eingebauten Heizer erreicht. Dieser wird elektronisch mit einem Temperature-Controller der Firma *LakeShore* über eine Feedback-Schleife gesteuert. Dabei wird laufend die Temperatur der Wärmesenke gemessen und die Heizleistung entsprechend angepasst. Die Heizleistung wird vom Controller über folgende Gleichung bestimmt

$$\text{Heizleistung} = P \left(e + I \int edt + D \frac{de}{dt} \right) \quad (3.1)$$

wobei e die Abweichung der gemessenen von der gewünschten Temperatur ist. Die Konstanten P , I und D müssen vom Benutzer manuell für jede Temperatur bzw. für jeden Temperaturbereich eingestellt werden und werden dann ebenfalls vom Programm bereitgestellt. Die optimalen Werte können nur durch Versuche bestimmt werden.

Hat sich die gewünschte Temperatur eingependelt, kann mit der Messung begonnen werden. Über den DMS wird der Probe eine genau definierte Wärmeleistung Q zugeführt während über die beiden Thermocouples der Gradient gemessen wird. Natürlich ist es von Vorteil, wenn diese möglichst weit voneinander entfernt sind, da dann ihre endliche Breite nicht so stark ins Gewicht fällt.

Wenn sich ein stabiler Gradient eingestellt hat, kann mit der Messung begonnen werden. Aus (2.32) folgt

$$Q = \lambda \Delta T \frac{A}{l} \quad (3.2)$$

und daraus für die spezifische Wärmeleitfähigkeit λ

$$\lambda = \frac{Q}{\Delta T} \frac{l}{A} \quad (3.3)$$

Nach der Messung der Temperaturdifferenz kann also daraus bei bekanntem Querschnitt A , Abstand l zwischen den Thermocouples und Heizleistung Q die thermische Leitfähigkeit λ ermittelt werden.

Die Messung wird unter Hochvakuum durchgeführt, da Luft ebenfalls Wärme leitet und dies die Messung stark verfälschen würde.

Ein weiterer störender Einfluss ist die Wärmestrahlung. Diese verhält sich nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$Q \propto T^4 \quad (3.4)$$

und ist somit bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar. Bei höheren Temperaturen macht sie sich bemerkbar und muss mitberücksichtigt werden (siehe Kapitel 2.3.4).

3.3 Seebeck-Effekt

Der Seebeckeffekt konnte leider nicht im Tieftemperaturbereich gemessen werden, da die dafür vorgesehene Anlage nicht betriebsbereit war. Deswegen wurde beschlossen, diesen stattdessen im Hochtemperaturbereich zu messen. Dafür stand eine ULVAC ZEM 3-Anlage zur Verfügung. Diese Anlage misst sowohl den elektrischen Widerstand mittels 4-Punkt-Methode, als auch den Seebeck-Koeffizienten von Raumtemperatur bis auf 1000°C. Die Messung muss - da sie bei so hohen Temperaturen stattfindet - in einer „sterilen“ Atmosphäre (in unserem Fall war das Helium) stattfinden, um chemische Reaktionen mit Sauerstoff zu vermeiden.

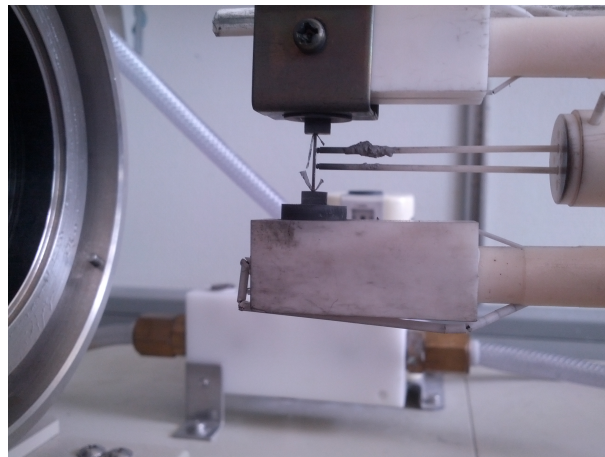


Abbildung 3.3: Eine für Seebeck-Effekt-Messung präparierte und eingebaute Probe

In Abbildung 3.3 ist eine präparierte und bereits eingebaute Probe zu sehen. Nachdem der gewünschte Gradient eingestellt ist, wird mit den beiden Thermocouples (in der Abbildung von rechts auf der Probe anstehend) die Thermospannung gemessen. Die Messung selbst erfolgt bei drei verschiedenen Gradienten und daraus wird der Mittelwert gebildet. Die Probe, die in Abbildung 3.3 zu sehen ist, ist eine unter Hochdruck verformte Probe (mehr dazu in Abschnitt 3.5). Die Messung dieser Proben war sehr problematisch, da diese zum einen nach der Verformung ohnehin sehr zerbrechlich waren. Zum anderen waren sie - wie in der Abbildung zu sehen - sehr dünn (etwa 1 mm Dicke). Da die Probe für die

Messung entlang ihrer Länge eingespannt werden muss und die Thermocouples ebenfalls eine nicht geringe Kraft ausüben, ist die Belastung für die Probe ziemlich hoch. Bei hohen Temperaturen sind die meisten Materialien ohnehin noch biegsamer als bei Raumtemperatur. Daher ist bei keiner von den verformten Proben eine Messung bei Temperaturen über 550°C (etwa 700 K) gelungen. Bei den meisten Proben ist bereits bei 350°C ein Bruch aufgetreten.

3.4 Hall-Effekt

Der Hall-Koeffizient wurde mit dem sogenannten *Physical Property Measurement System* (oder auch kurz: PPMS) bestimmt. Diese Anlage welche von der Firma *Quantum Design* hergestellt wird, ist in der Lage, mehrere verschiedene physikalische Eigenschaften zu messen.

Um den Hall-Effekt zu messen, ist ein Aufsatz nötig, der aus einem Rotator besteht. Auf diesen kann man den Probenträger mit der kontaktierten Probe befestigen. Mit Hilfe des Rotators kann man während der Messung die Ausrichtung der Probe festlegen. Die Messung geschieht in starken Magnetfeldern. Die Abbildung 2.5.3 in Abschnitt 2.5.3 zeigt die Kontaktierung einer Probe für eine Hall-Messung. Durch die beiden äußeren Stromkontakte wird ein bekannter Strom eingepreßt. Über die beiden Spannungskontakte wird im Prinzip genauso wie bei der Widerstandsmessung (siehe Abschnitt 3.1) der Spannungsabfall abgegriffen und somit auch der elektrische Widerstand bestimmt. Über die beiden gegenüber liegenden Kontakte kann die Hall-Spannung gemessen werden. Wie in Kapitel 2.5.3 besprochen, ist die gemessene Hall-Spannung in der Realität immer verfälscht. Denn da die beiden Kontakte nicht genau gegenüber liegen sondern meistens ein wenig versetzt sind, tritt immer eine zusätzliche Spannung auf, die sich aus dem Ohm'schen Widerstand der Probe ergibt. Aus diesem Grund wird die Messung zweimal durchgeführt und dazwischen die Probe um 180° gedreht. Dabei ändert die Hall-Spannung ihr Vorzeichen, bleibt aber vom Betrag her gleich. Der Ohm'sche Spannung ändert sich dagegen nicht und kann daher heraussubtrahiert werden.

Mit der PPMS-Anlage kann der Hall-Koeffizient in einem Temperaturbereich von 2K bis zur Raumtemperatur gemessen werden.

3.5 High Pressure Torsion (HPT)

Eine Verformung von Materialien kann eine Änderung der Gitterstruktur oder zu Kornverfeinerungen führen. Alle acht Proben wurden einer Verformung unter hohem Druck (**H**igh **P**ressure **T**orsion oder HPT) unterzogen. Der Grund, warum hohe Drücke von

Vorteil sind, ist, dass man auf diese Weise sehr hohe Verformungsgrade erreichen kann, denn der Druck verhindert oder unterdrückt die Bildung von Rissen und Brüchen des Materials. Die Kornverfeinerungen sollten sich in den makroskopischen physikalischen Eigenschaften widerspiegeln. [12]

Die Hochdruckverformung wurde an einer Anlage auf der Universität Wien durchgeführt. Die scheibenförmige Probe wird auf einen festen Stempel gelegt. Von oben wird über einen beweglichen Stempel der gewünschte hydraulische Druck aufgebaut. Danach wird der obere Stempel gegenüber dem unteren um einen bestimmten Winkel verdreht, wodurch die Probe einer Torsionsverformung unterworfen wird.



Abbildung 3.4: Die Anlage auf der Universität Wien, die für die Hochdruckverformung verwendet wurde



Abbildung 3.5: Die Probe auf dem Stempel vor der Verformung

Ein wesentlicher Faktor für die HPT-Verformung ist die Temperatur, bei der sie durchgeführt wird. Die Verformung kann entweder bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen erfolgen. Höhere Temperaturen (bis zu 550°C sind möglich) werden mittels induktivem Heizen erreicht. Mit einem Infrarotpyrometer kann die Temperatur gemessen und geregelt werden.

Auf alle acht Proben wurde während der Verformung ein Druck von 4GPa ausgeübt. Es wurde immer genau eine Umdrehung um 360° vollzogen. Die erste Probe (NG4L1) wurde bei einer Temperatur von 300°C verformt. Nachdem sich dabei jedoch mehr Risse gebildet haben als erwartet, wurden die übrigen Proben immer auf 400°C erhitzt. Lediglich bei PG4L8-1 betrug die Temperatur 450°C .

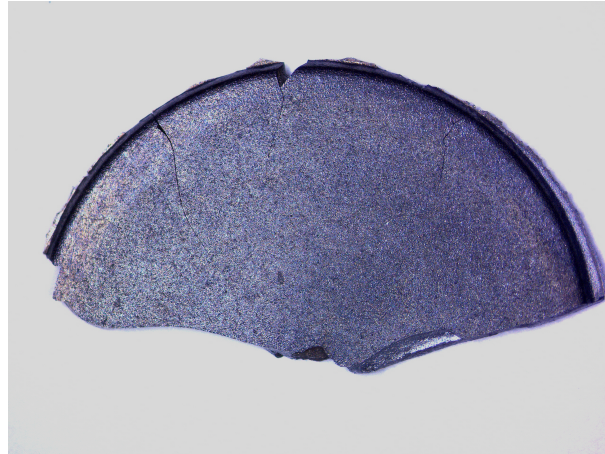


Abbildung 3.6: Eine mikroskopische Aufnahme einer HPT-verformten Probe. Die Risse und Frakturen sind deutlich zu erkennen. Der Durchmesser der Scheibe beträgt 10 mm

Die Abbildung 3.6 zeigt eine verformte Probe. Wie man sieht, ist es nicht zu vermeiden, dass sich Risse und Frakturen bilden. Dies passiert vor allem am Rand, da hier bei einer gegebenen Drehung die Torsionsverformung größer ist als in der Mitte. Die Risse haben - wie im folgenden Kapitel gezeigt wird - natürlich einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf spätere Messergebnisse.

In den folgenden Kapiteln werden die unter Hochdruck verformten Proben mit einem zusätzlichen „HPT“ bezeichnet um sie von nicht verformten Proben zu unterscheiden.

Kapitel 4

Messergebnisse und Auswertung

Die Daten, die im Folgenden diskutiert werden, wurden durch die Anlagen und Messungen, die im vorigen Kapitel beschrieben wurden, erhalten.

Die n-leitenden Proben werden im Folgenden mit den Bezeichnungen *NG4L1*, *NG4L3*, *NG4L4* und *NG4L8* benannt. Ihre Zusammensetzung ist $\text{Ce}_{0.05}\text{Sm}_{0.07}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Die p-Leiter haben die Bezeichnungen *PG4L3-1*, *PG4L6-1*, *PG4L8-1* und *PG4L9-1*. Ihre Zusammensetzung ist $\text{Pr}_{0.20}\text{Nd}_{0.55}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$. Untereinander unterscheiden sich die n- und die p-Leiter nur im industriellen Herstellungsverfahren.

4.1 Widerstand

4.1.1 Temperaturabhängiger Widerstand der n-Leiter-Serie

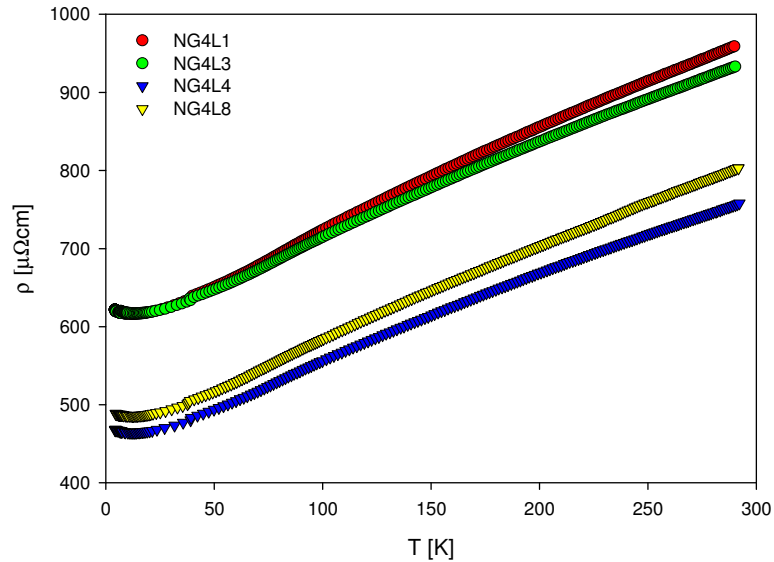


Abbildung 4.1: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand ρ für die unbearbeitete n-Leiter-Serie

In der Abbildung 4.1 sind die Widerstände jener vier Proben, die n-leitend sind dargestellt. Alle vier Proben zeigen ein typisch metallisches Verhalten, sowohl bei tiefen Temperaturen, als auch bei Raumtemperatur. Unterhalb von etwa 12 K steigt der Widerstand jedoch zu tieferen Temperaturen hin wieder leicht an.

Um die Daten zu beschreiben, wird das Bloch-Grüneisen-Modell verwendet. Es wird die Methode kleinster Fehlerquadrate verwendet um die Daten mit Hilfe dieser Modelle zu fitten.

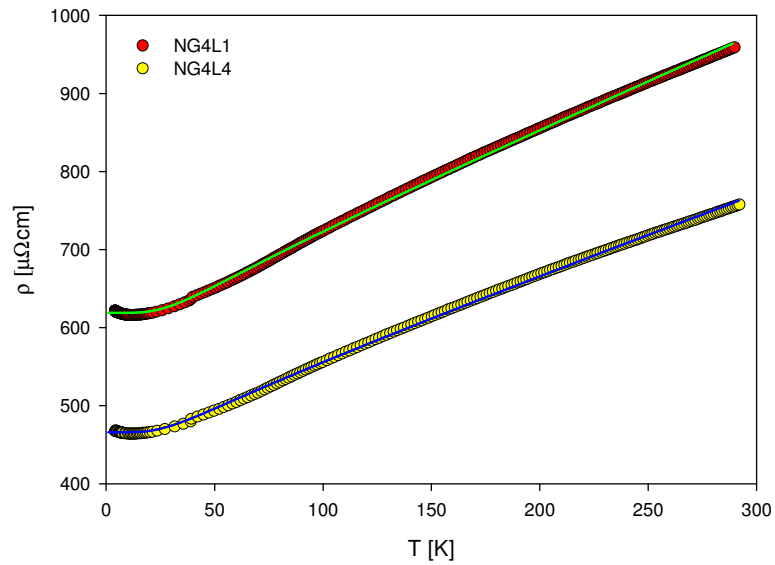


Abbildung 4.2: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand von NG4L1 und NG4L4 mit den dazugehörigen Bloch-Grüneisen-Fits (durchgezogene Linie)

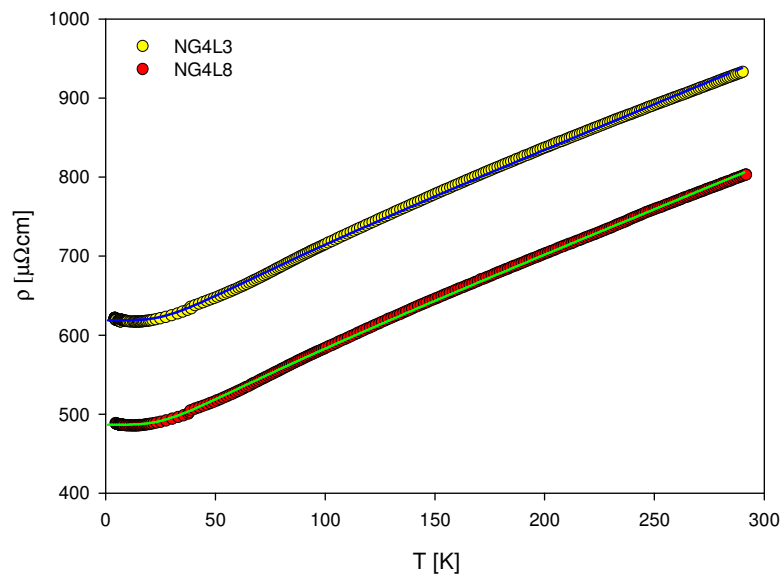


Abbildung 4.3: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand von NG4L3 und NG4L8 mit den dazugehörigen Bloch-Grüneisen-Fits

Das Verhalten des temperaturabhängigen elektrischen Widerstandes der verformten Proben können ist in der Abbildung 4.4 dargestellt.

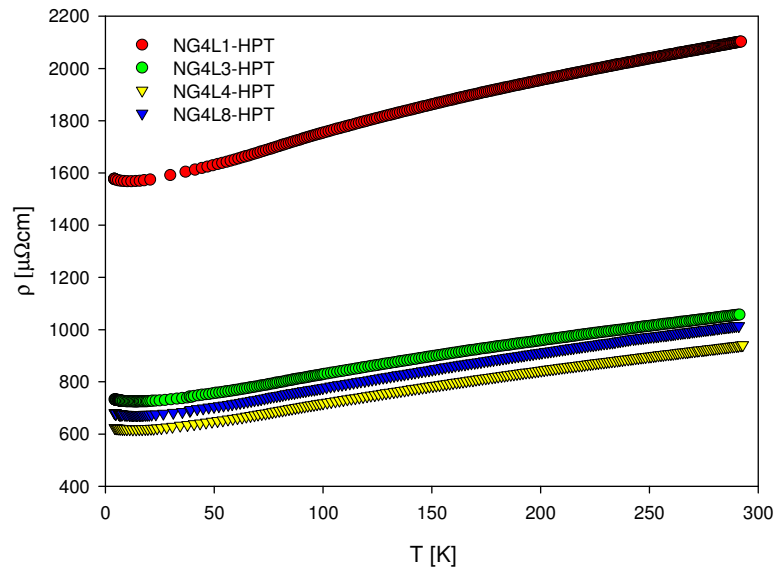


Abbildung 4.4: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten n-Leiter-Serie

Wie erwartet, hat sich das Widerstandsverhalten zwar qualitativ nicht verändert, jedoch ist der elektrische Widerstand jeder verformten Probe höher als vor der Verformung. Dies liegt vor allem an Mikrofrakturen und Rissen, die während der Verformung entstehen und bei einigen Proben sogar mit freiem Auge erkennbar sind. Diese verringern die effektive Querschnittsfläche durch die der Strom fließen kann und erhöhen daher den elektrischen Widerstand.

Bei probe NG4L1 hat sich der Widerstand nach der Verformung am stärksten erhöht. Das liegt daran, dass bei dieser Probe während der Verformung besonders viele Risse entstanden sind.

In Abbildung 4.5 und 4.6 ist das Widerstandsverhalten der verformten Proben mit den entsprechenden Bloch-Grüneisen-Fits dargestellt.

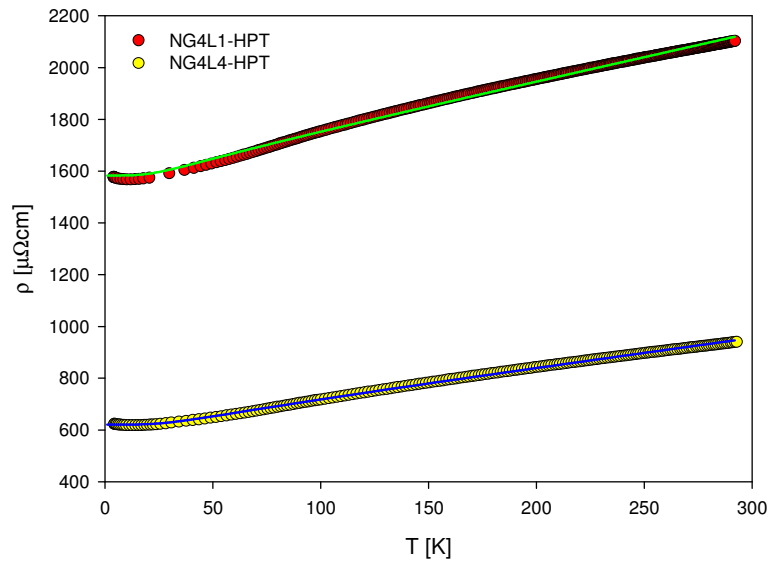


Abbildung 4.5: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand von den verformten NG4L1 und NG4L4 mit den dazugehörigen Bloch-Grüneisen-Fits

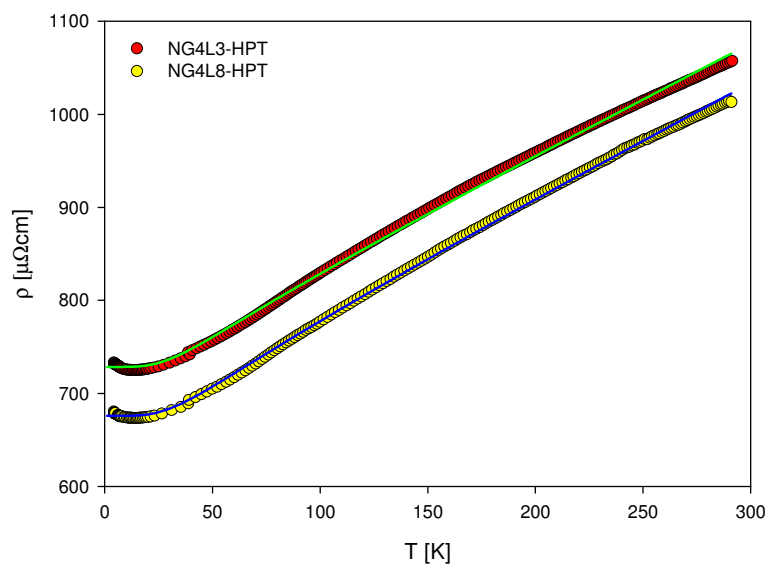


Abbildung 4.6: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand von den verformten NG4L3 und NG4L8 mit den dazugehörigen Bloch-Grüneisen-Fits

Auf Grund der vielen Risse und Mikrofrakturen, die während der Verformung entstehen, ist der absolute Wert des elektrischen Widerstands nicht mehr so aussagekräftig. Um den Widerstand besser qualitativ vergleichen zu können wurde dieser in den folgenden Abbildungen sowohl für die verformte, als auch für die ursprünglichen Proben bei Raumtemperatur auf den gleichen Wert skaliert. So kann die Änderung der Kurvenverläufe besser erkannt werden.

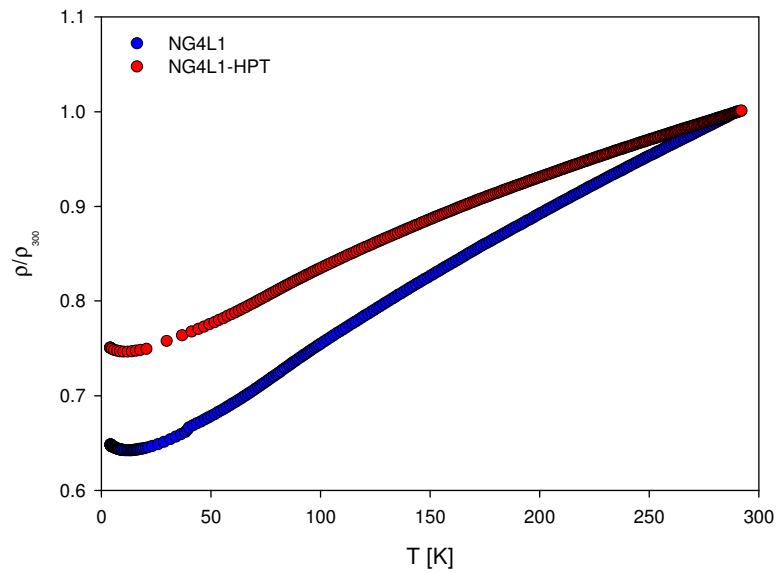


Abbildung 4.7: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten sowie der nicht verformten NG4L1-Probe bei Raumtemperatur auf 1 skaliert

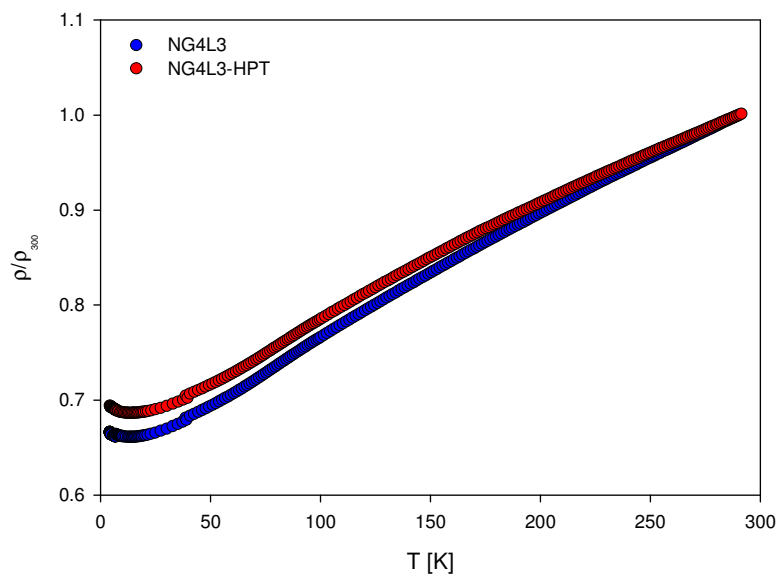


Abbildung 4.8: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten sowie der nicht verformten NG4L3-Probe bei Raumtemperatur auf 1 skaliert

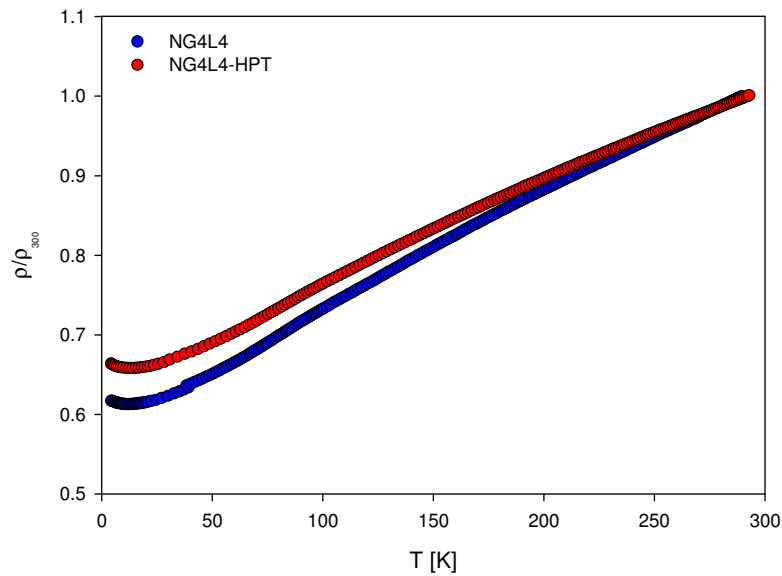


Abbildung 4.9: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten sowie der nicht verformten NG4L4-Probe bei Raumtemperatur auf 1 skaliert

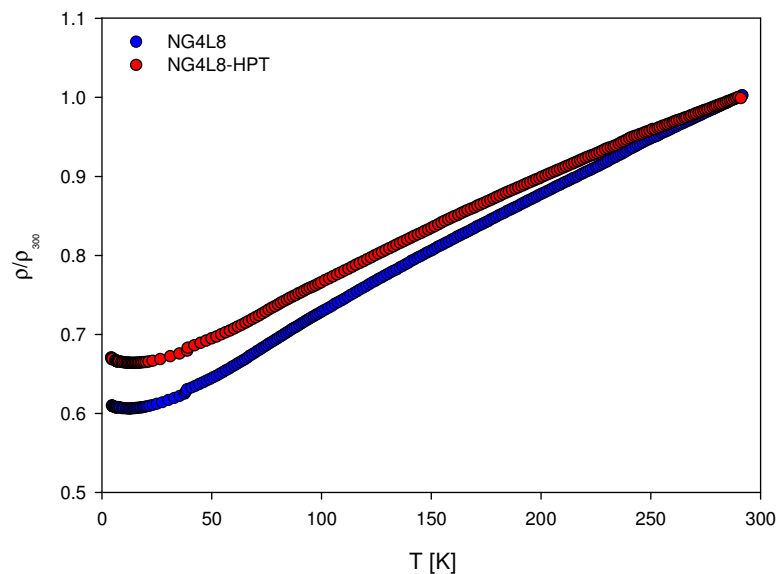


Abbildung 4.10: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten sowie der nicht verformten NG4L3-Probe bei Raumtemperatur auf 1 skaliert

Bei sämtlichen Proben sieht man ein „klassisches“, metallisches Verhalten, das vernünftigerweise mit dem Bloch-Grüneisen-Modell zufriedenstellend beschrieben werden kann. Was jedoch bei allen Proben auffällt ist, dass der Widerstand bei der nicht verformten Probe zu tiefen Temperaturen hin immer stärker abfällt als bei der entsprechenden verformten Probe. Bei der verformten Probe ist aber der leichte Anstieg, der unterhalb

von etwa 12 K auftritt, stärker.

4.1.2 Temperaturabhängiger Widerstand der p-Leiter-Serie

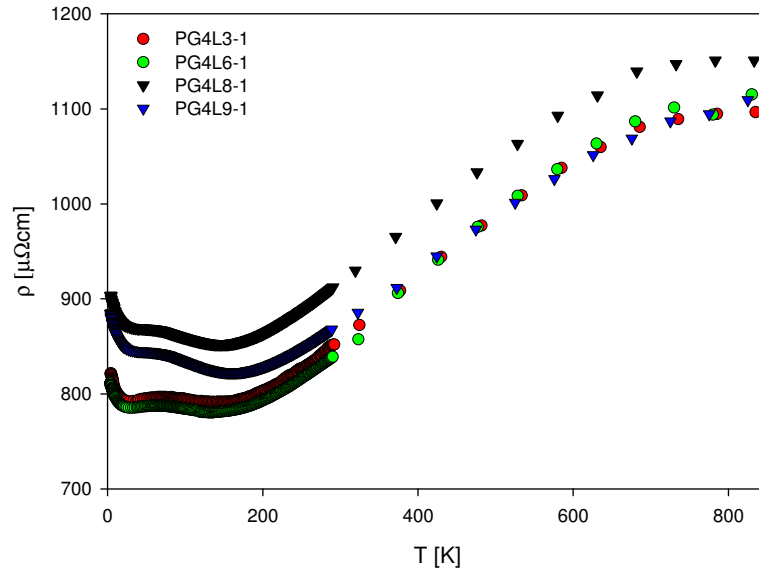


Abbildung 4.11: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand für die unbearbeitete p-Leiter-Serie

In Abbildung 4.11 sind die Widerstandsverläufe der unbearbeiteten p-Leiter-Serie dargestellt. Bei allen vier Proben hat die Widerstandskurve zwei Minima - einen bei etwa 25 K und einen bei etwa 125 K. Um diese zu erklären, wird die Bloch-Grüneisen-Formel mit einer temperaturabhängigen Ladungsträgerkonzentration verwendet. Das Drei-Band-Modell (siehe Kapitel 2.2.2) schien dafür am besten geeignet zu sein. Unter der Annahme, dass die Fermi-Energie knapp unterhalb der oberen Bandkante liegt, würde sich das Material bei tiefen Temperaturen wie ein Halbleiter verhalten. Daher der Anstieg zu tiefen Temperaturen hin. Bei höheren Temperaturen verbreitert sich die Fermi-Verteilung der Elektronen und ab einer gewissen Temperatur erreicht die Verteilungsfunktion das Störstellenband. Nun stehen den Elektronen zusätzliche Zustände zur Verfügung und da somit mehr Elektronen (bzw. eigentlich Löcher) an der Leitung beteiligt sind, erhöht sich die Ladungsträgerdichte (und der elektrische Widerstand sinkt) bis das Band voll ist. Nun nimmt der Widerstand wieder zu bis bei noch höherer Temperatur das unterste Band erreicht ist. Nun stehen den Elektronen wieder neue Zustände zur Verfügung, in die sie gestreut werden können und es gibt daher einen weiteren Abfall im elektrischen Widerstand.

Simuliert man den Widerstand mit diesen Annahmen, stellt sich heraus, dass nur das

erste Minimum erklärbar ist. Sobald die Verteilungsfunktion das unterste Band erreicht, nimmt der Widerstand zwar auch ab, allerdings stehen dort den Elektronen beliebig viele Zustände zur Verfügung, so dass es nicht mehr zu einem weiteren Anstieg kommen kann. Daher wurde das bestehende Modell um ein weiteres Störstellenband erweitert, so dass in der Bandlücke nun zwei Störstellenbänder liegen. Fitversuche zeigen, dass der Widerstandsverlauf mit diesem Modell sehr gut erklärbar ist. Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Anzahl der Minima im Widerstandsverlauf gleich der Anzahl der Störstellenbänder ist.

In den Abbildungen 4.12 bis 4.15 sind die Widerstandsverläufe für die einzelnen Proben aufgetragen. Die grüne Linie stellt einen Fit mithilfe des 4-Band-Modells dar. Die relevanten Parameter sind in der Tabelle im Anhang A.1.2 dargestellt.

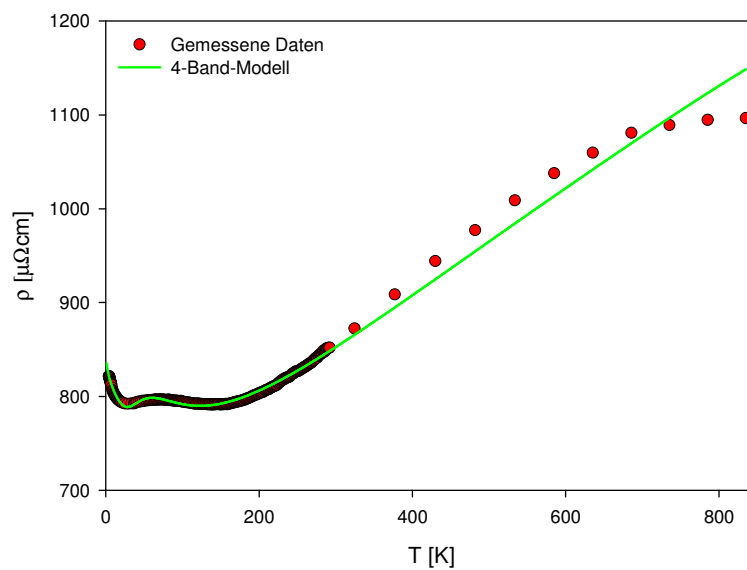


Abbildung 4.12: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand von PG4L3 mit dem dazugehörigen Fit mithilfe des 4-Band-Modells

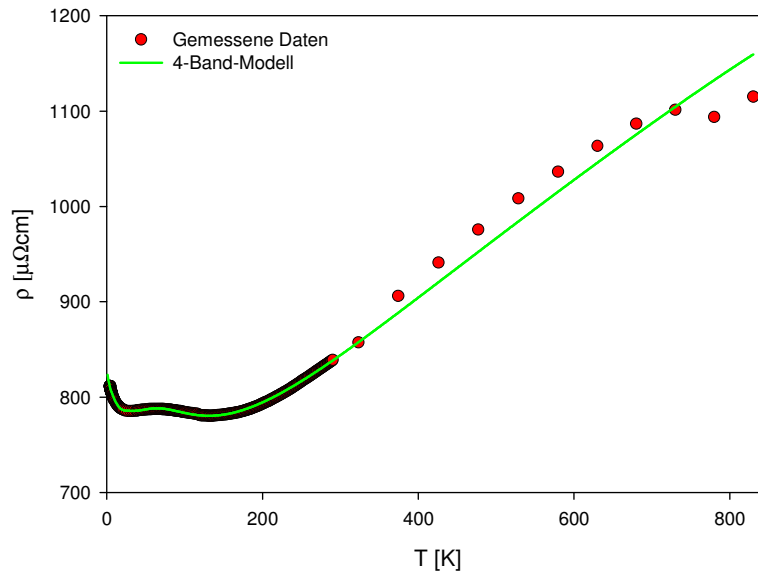


Abbildung 4.13: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand von PG4L6 mit dem dazugehörigen Fit mithilfe des 4-Band-Modells

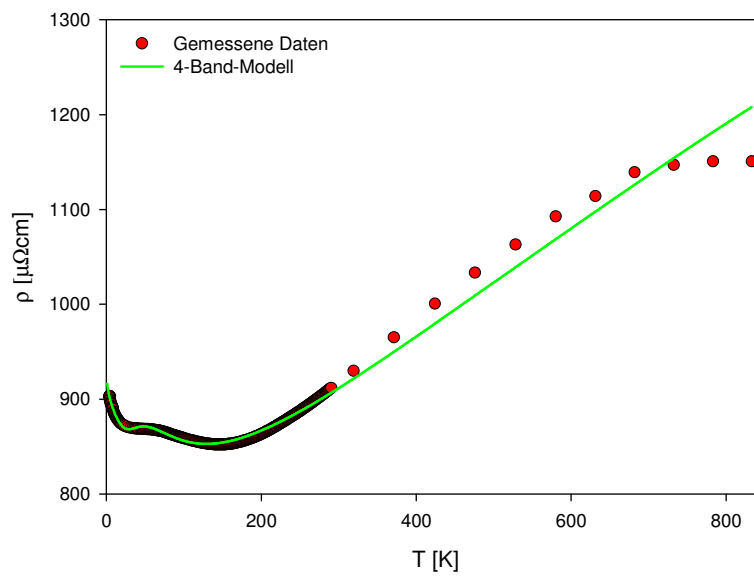


Abbildung 4.14: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand von PG4L8 mit dem dazugehörigen Fit mithilfe des 4-Band-Modells

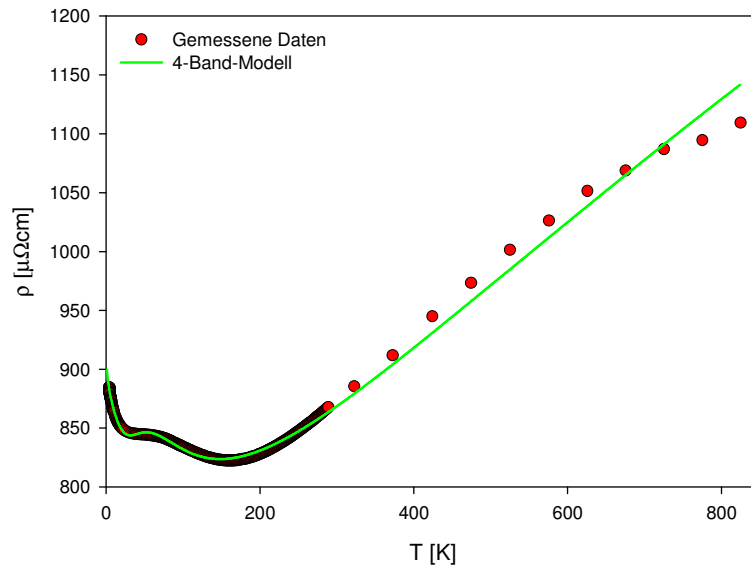


Abbildung 4.15: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand von PG4L3 mit dem dazugehörigen Fit mithilfe des 4-Band-Modells

Nun soll untersucht werden, wie sich die Proben der p-Leiter-Serie nach der Verformung verhalten. Auch hier ist natürlich zu erwarten, dass der Widerstand im Allgemeinen auf Grund von Rissen und Mikrofrakturen zunimmt. In der Abbildung 4.16 ist das Widerstandsverhalten der verformten p-Leiter aufgetragen.

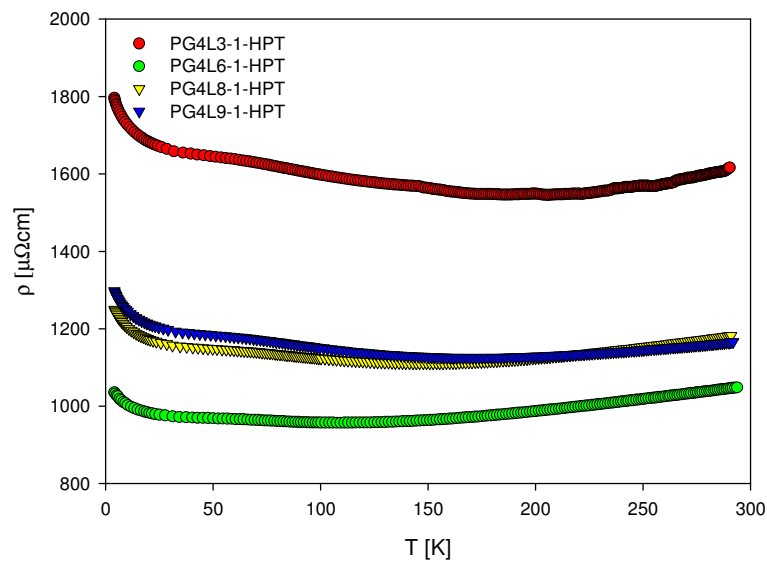


Abbildung 4.16: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand für die verformte p-Leiter-Serie

Außer, dass der elektrische Widerstand offensichtlich - wie erwartet - tatsächlich zugenommen hat, sieht man, dass das untere Minimum nicht mehr so ausgeprägt ist, sondern

zu einem Sattelpunkt geworden ist. In den Abbildungen 4.17 bis 4.20 sind die Widerstandsverläufe der verformten p-Leiter mit den Fits, die sich aus dem 4-Band-Modell ergeben aufgetragen.

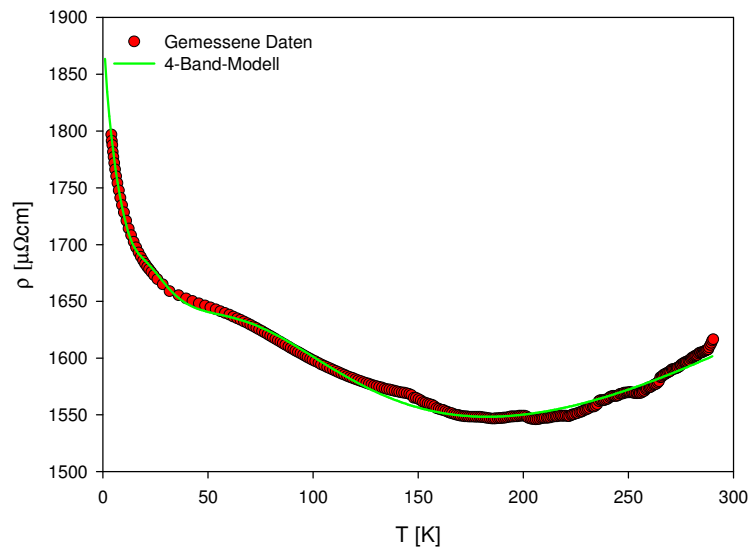


Abbildung 4.17: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten PG4L3 mit dem dazugehörigen Fit mithilfe des 4-Band-Modells

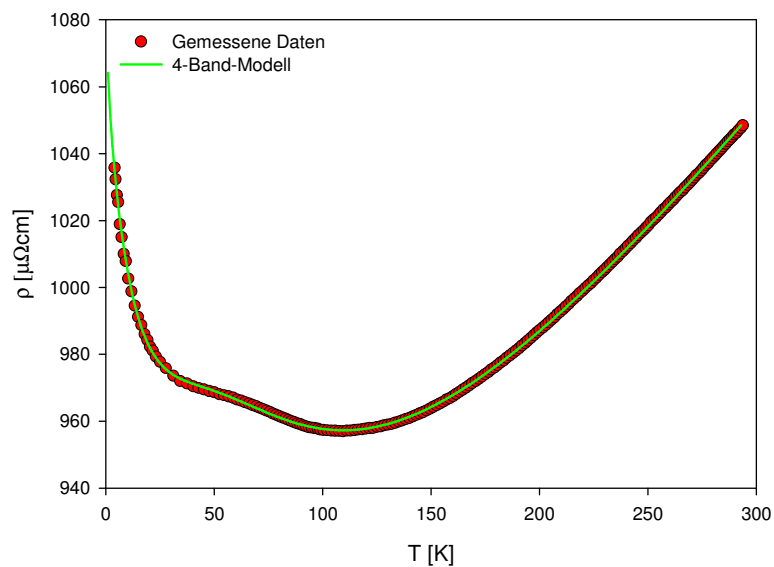


Abbildung 4.18: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten PG4L6 mit dem dazugehörigen Fit mithilfe des 4-Band-Modells

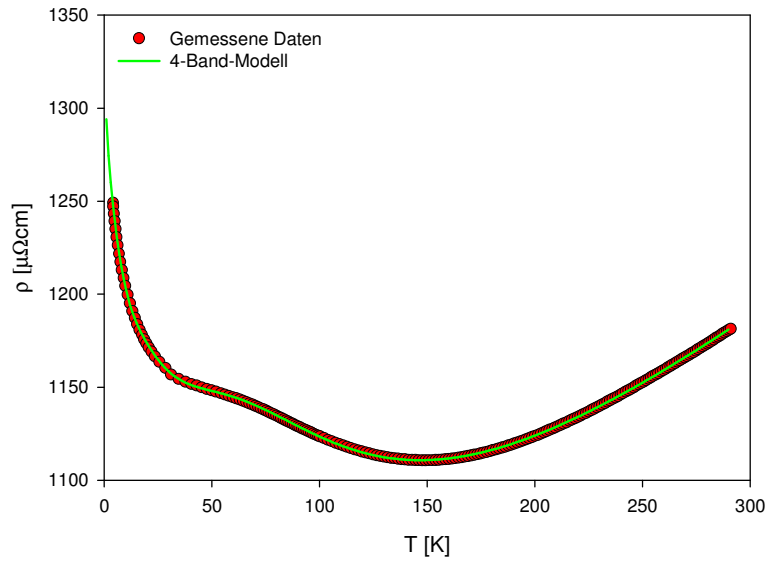


Abbildung 4.19: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten PG4L8 mit dem dazugehörigen Fit mithilfe des 4-Band-Modells

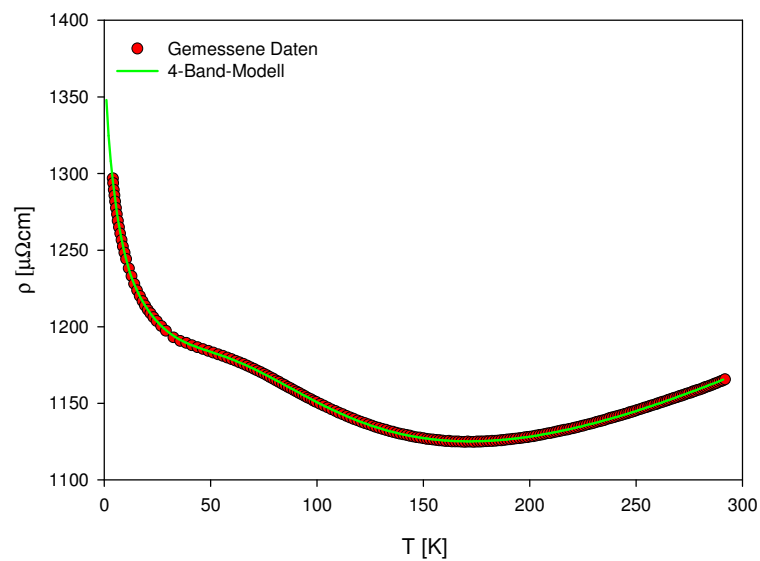


Abbildung 4.20: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten PG4L9 mit dem dazugehörigen Fit mithilfe des 4-Band-Modells

Um die Änderung des Widerstandsverhaltens qualitativ besser vergleichen zu können, wurden auch hier in den Abbildungen 4.21 bis 4.24 die Widerstandsverläufe der verformten sowie der nicht verformten Proben bei Raumtemperatur auf 1 skaliert und in demselben Graphen dargestellt.

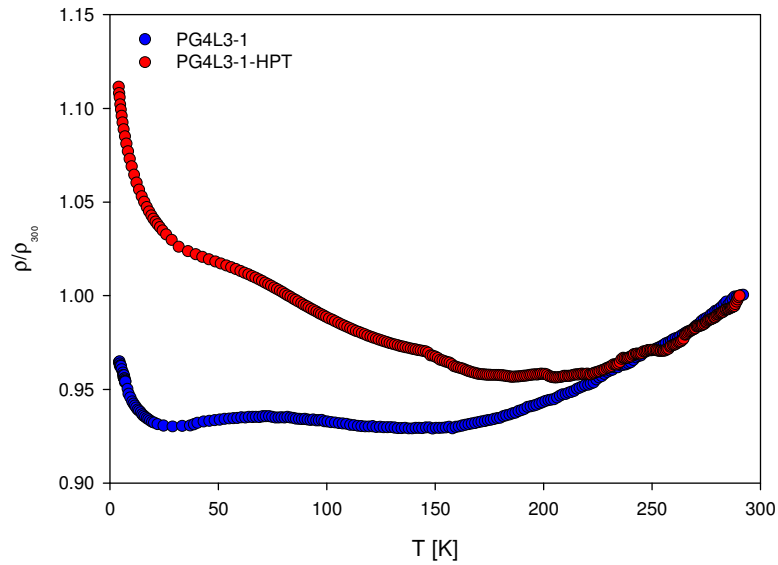


Abbildung 4.21: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten und nicht verformte PG4L3-1-Probe bei Raumtemperatur auf 1 skaliert

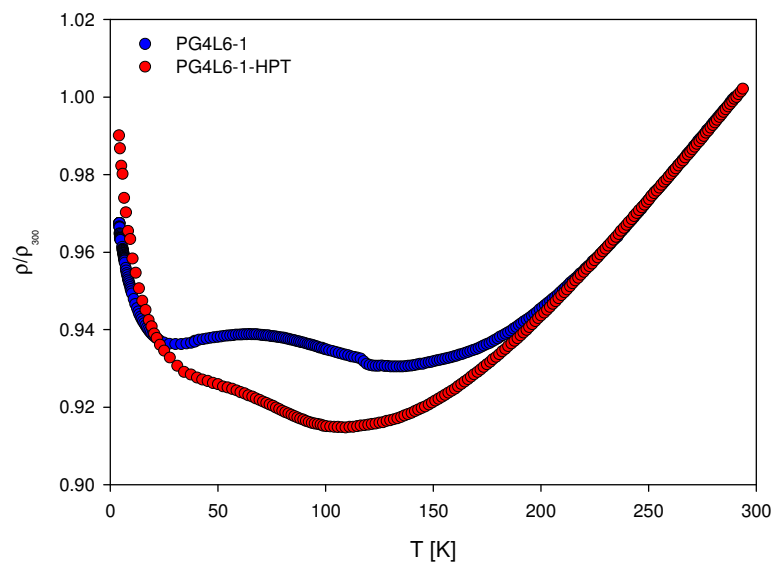


Abbildung 4.22: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten und nicht verformte PG4L6-1-Probe bei Raumtemperatur auf 1 skaliert

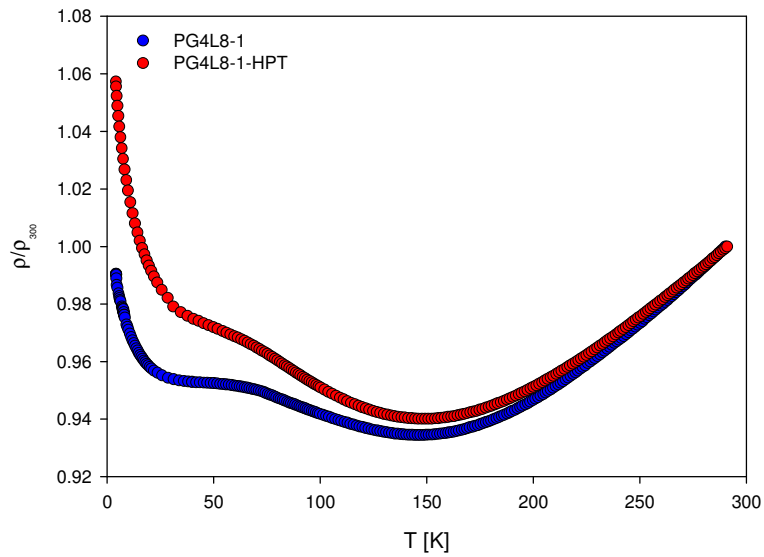


Abbildung 4.23: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten und nicht verformte PG4L6-1-Probe bei Raumtemperatur auf 1 skaliert

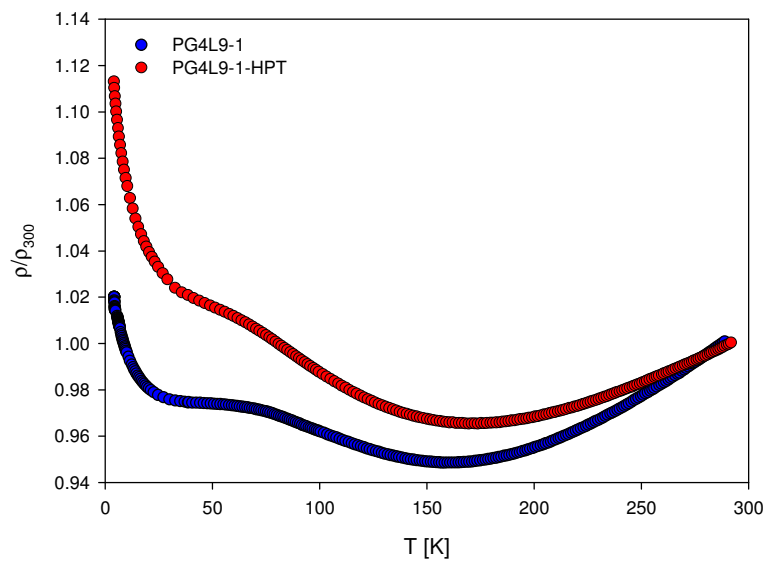


Abbildung 4.24: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand der verformten und nicht verformte PG4L6-1-Probe bei Raumtemperatur auf 1 skaliert

Wie bei der n-Leiter-Serie fällt hier bei allen Proben außer PG4L6-1 auf, dass die nicht verformte Probe zu tiefen Temperaturen hin stärker abfällt. Bei allen vier Proben gibt es beim Widerstand bei tiefen Temperaturen nach der Verformung einen stärkeren Anstieg und das erste Minimum ist nicht mehr so ausgeprägt bzw. wird zu einem Sattelpunkt. Die Position der beiden Minima - die auch den Positionen der Störstellenbänder entspricht - ändert sich jedoch nach der Verformung nicht. Aus dem 4-Band-Modell ergeben sich

folgende Energien für die beiden Störstellenbänder:

Probe	1. Störstellenband [E/k_B]	2. Störstellenband [E/k_B]
PG4L3-1	98.2 K	217.0 K
PG4L6-1	160.0 K	311.9 K
PG4L8-1	85.6 K	195.2 K
PG4L9-1	93.0 K	231.5 K
PG4L3-1-HPT	116.6 K	352.0 K
PG4L6-1-HPT	80.8 K	223.0 K
PG4L8-1-HPT	78.8 K	277.4 K
PG4L9-1-HPT	60.0 K	268.8 K

Diese Werte sind allerdings auf alle Fälle mit Vorsicht zu betrachten. Denn da das zugrunde liegende Modell sehr viele Fit-Parameter hat, sind die Werte, die bei der Simulation herauskommen mit Unsicherheit behaftet.

4.2 Thermische Leitfähigkeit

4.2.1 Thermische Leitfähigkeit der n-Leiter-Serie

In der Abbildung 4.25 sind die gemessenen thermischen Leitfähigkeiten der Proben der n-Leiter-Serie aufgetragen.

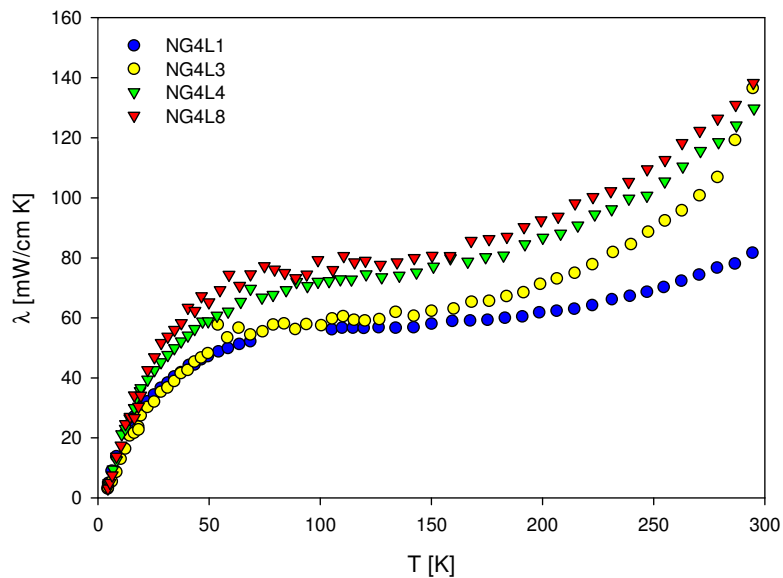


Abbildung 4.25: Thermische Leitfähigkeit der n-Leiter-Serie unterhalb der Raumtemperatur

Wir sehen, dass alle vier Proben qualitativ ein ähnliches Verhalten zeigen und sich vor allem bei tiefen Temperaturen ($T < 30\text{K}$) auch quantitativ sehr wenig voneinander unterscheiden. Alle Proben haben im Allgemeinen ziemlich kleine Werte, was bei Skutteruditen auch zu erwarten ist. Mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz (2.46) kann man den elektronischen Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit ausrechnen. Dieser ist für unsere Proben, die einen hohen Widerstand zeigen, eher klein. Nachdem dieser Beitrag abgezogen ist, kann als nächstes der phononische Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit mit dem Callaway-Modell gefittet werden (siehe Kapitel 2.3.3)

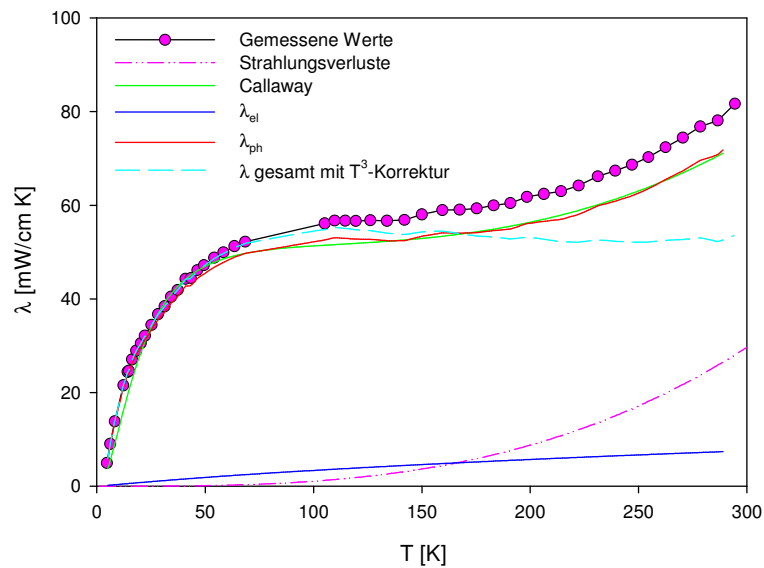


Abbildung 4.26: Temperaturabhängigkeit der Thermischen Leitfähigkeit von NG4L1

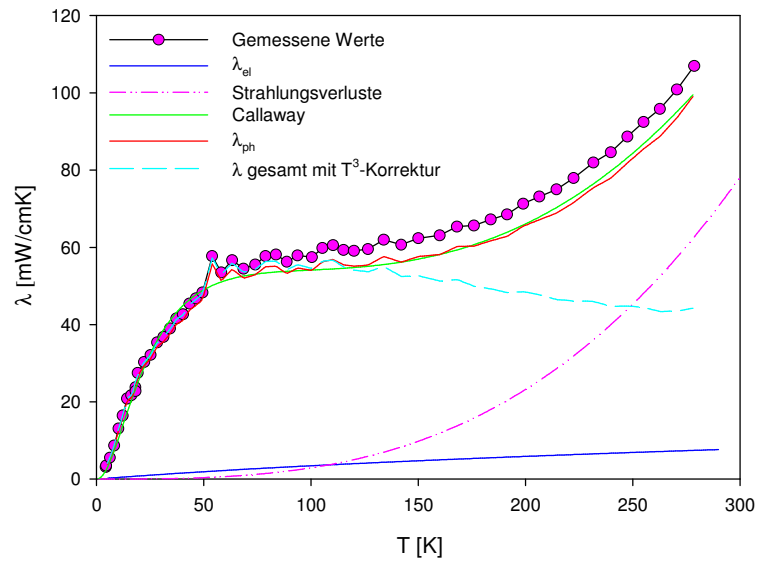


Abbildung 4.27: Temperaturabhängigkeit der Thermischen Leitfähigkeit von NG4L3

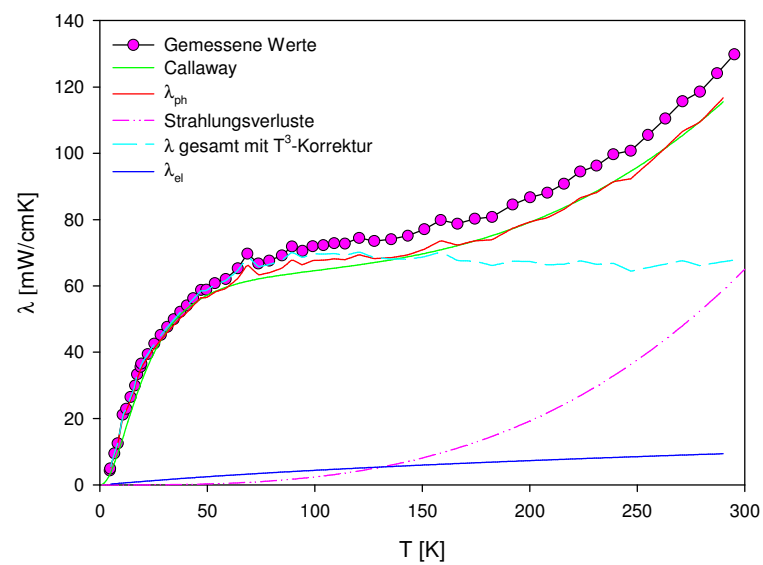


Abbildung 4.28: Temperaturabhängigkeit der Thermischen Leitfähigkeit von NG4L4

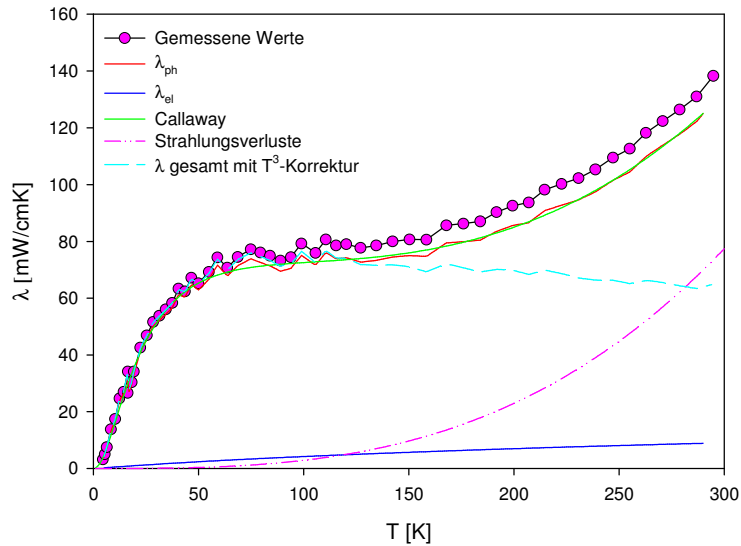


Abbildung 4.29: Temperaturabhängigkeit der Thermischen Leitfähigkeit von NG4L8

Es zeigt sich, dass der phononische Anteil der Wärmeleitung sehr gut mit dem Callaway-Modell beschrieben werden kann. Sowohl für tiefe als auch für hohe Temperaturen, stimmt die aus dem Modell errechnete Kurve sehr gut mit den gemessenen Daten überein. Lediglich für die Probe NG4L1 fällt auf, dass der Parameter $\#F$, der die Abstrahlungsverluste beschreibt mit $\#F = 1.010 \cdot 10^{-6}$ weniger als die Hälfte von dem beträgt, was bei anderen Proben erhalten wurde. Das bedeutet, dass die thermische Abstrahlung bei dieser Probe viel mehr betrug als bei den anderen drei. Eine Auflistung aller relevanten Parameter, welche für die Fits eingesetzt wurden findet sich in der Tabelle im Anhang A.2.

4.2.2 Thermische Leitfähigkeit der p-Leiter-Serie

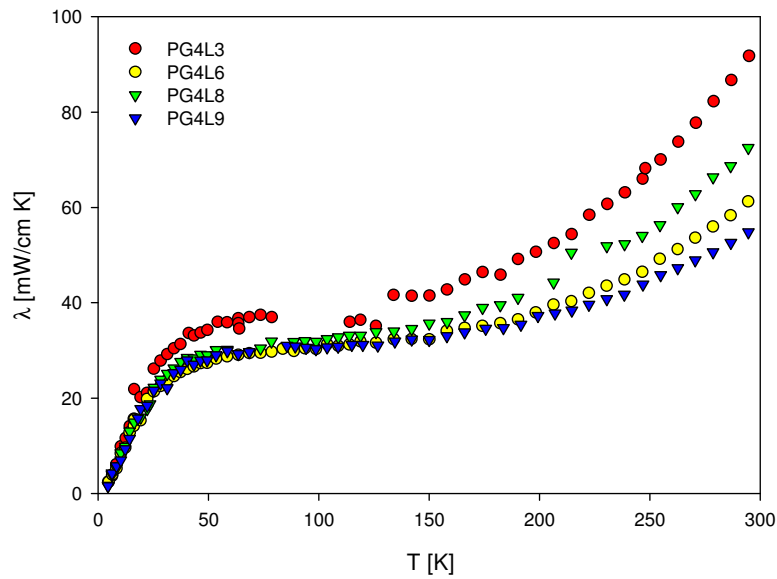


Abbildung 4.30: Thermische Leitfähigkeit der p-Leiter-Serie unterhalb der Raumtemperatur

In der Abbildung 4.30 sind die thermischen Leitfähigkeiten der p-Leiter-Serie dargestellt. Auch hier sind die Kurvenverläufe zumindest qualitativ ähnlich, obwohl die absoluten Werte der Leitfähigkeiten kleiner sind als bei der n-Leiter Serie.

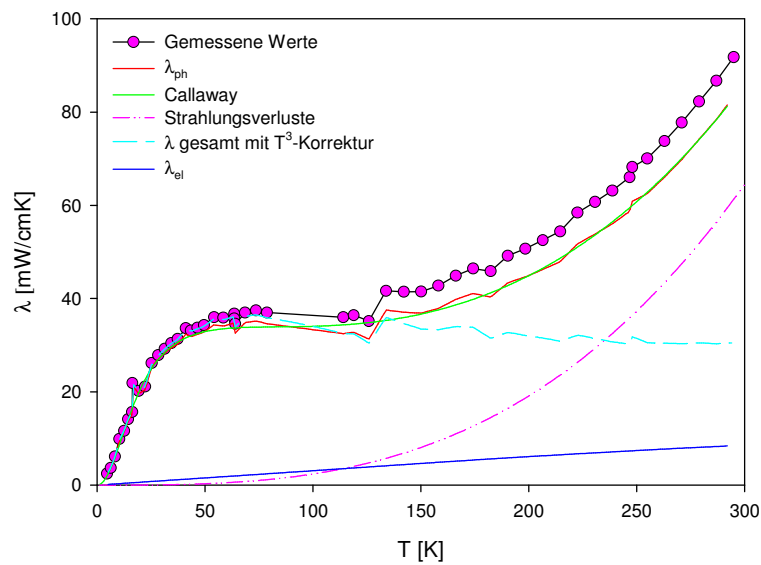


Abbildung 4.31: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von PG4L3

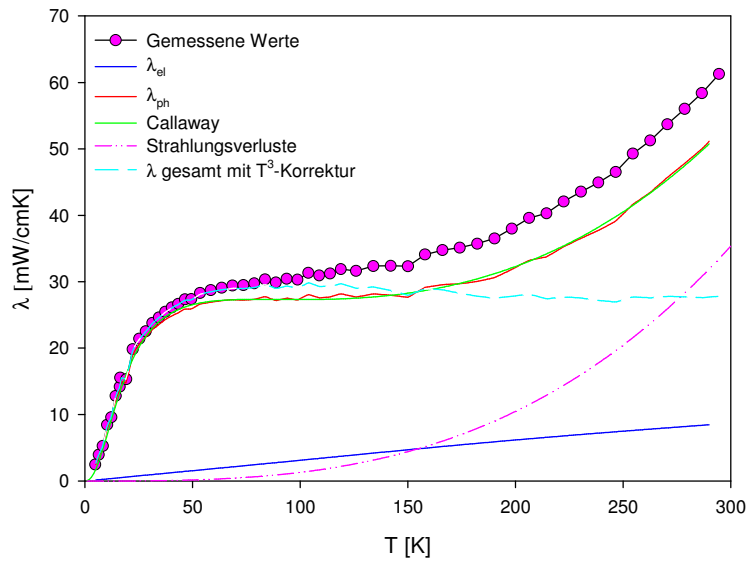


Abbildung 4.32: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von PG4L6

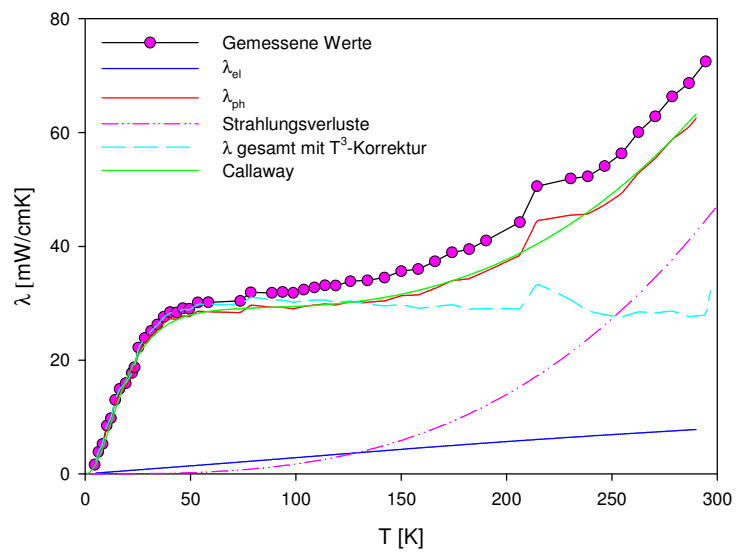


Abbildung 4.33: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von PG4L8

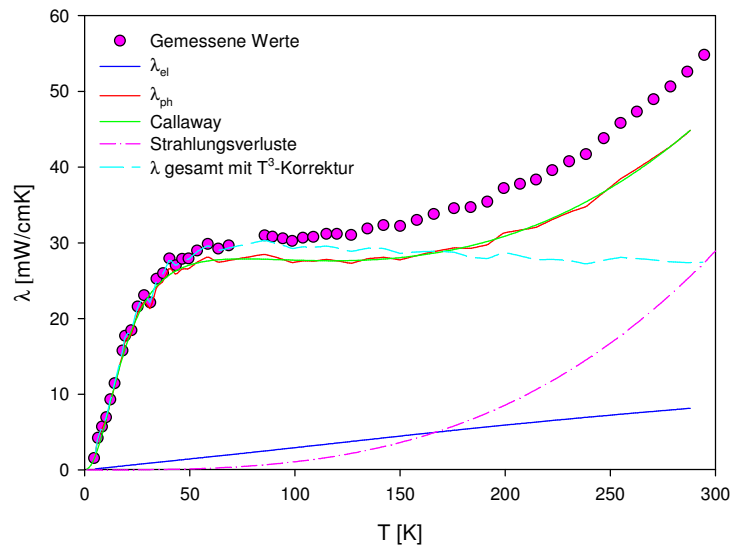


Abbildung 4.34: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von PG4L9

Auch bei der p-Leiter-Serie lassen sich alle vier Proben ausgezeichnet durch das Callaway-Modell beschreiben, sowohl bei Temperaturen nahe dem Nullpunkt als auch in der Nähe der Raumtemperatur.

4.2.3 Thermische Leitfähigkeit der verformten Proben

Gleich zu Beginn muss gesagt werden, dass sich die Messung der verformten Proben als sehr schwierig herausgestellt hat. Ein Grund ist, dass sich - wie schon erwähnt - bei der Verformung viele kleine Risse und Mikrofrakturen bilden, die in manchen Fällen schon mit freiem Auge sichtbar sind. In jedem Fall aber führte die Bearbeitung der Proben dazu, dass sie sehr spröde wurden, was eine große Herausforderung später bei der Präparation und Messung darstellte. In einem Fall zum Beispiel ist eine Probe beim Anlöten der Kupferdrähte einfach gebrochen.

Um die Proben zu „schonen“, wurden die Kupferdrähte daher vor dem Anlöten nicht um die Probe herumgewickelt sondern einfach draufgelegt. Außerdem musste besonders darauf geachtet werden, dass die Probe nicht zu fest eingespannt wird, da hier auch die Gefahr eines Bruchs gegeben war. Natürlich hatte dies einen schlechteren Wärmekontakt zur Folge, der allerdings in Kauf genommen werden musste.

Eine weitere Schwierigkeit war, dass die Proben sehr klein waren. Ihre Länge betrug höchstens einen 1 cm. Da es für eine gute Messung von Vorteil ist, wenn die Thermocouples eher weiter voneinander entfernt sind, war das ein nicht unbedeutender Störfaktor. Die Höhe der Probe und (da mit dem Probenmaterial sparsam umgegangen werden

musste) auch deren Dicke waren ebenfalls sehr klein, was einerseits einen viel kleineren Wärmedurchgang zur Folge hatte (der ja proportional zur Querschnittsfläche ist). Andererseits konnte der Dehnungsmessstreifen nicht immer perfekt raufgeklebt werden. Aus den eben angeführten Gründen sind bei den verformten Proben vor allem die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit Vorsicht zu betrachten.

Die vielen Mikrofrakturen sollten im Allgemeinen den Wärmefluss stören und zu einer Verminderung der Wärmeleitfähigkeit führen.

Eine weitere Fehlerquelle, die bei der Auswertung unvermeidlich ist, ist die Tatsache, dass viele eben angeführten Fehler auch bei der Messung des elektrischen Widerstands passieren. Da deswegen auch dieser nicht so genau gemessen werden konnte, wie bei den unverformten Proben, ist auch der daraus mittels Wiedemann-Franz'schem Gesetz ermittelte elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit nicht so genau. Da der elektrische Widerstand verhältnismäßig groß und der elektronische Anteil daher klein im Vergleich zur gesamten Wärmeleitfähigkeit ist, ist der begangene Fehler nicht groß.

In Abbildung 4.35 sind die Verläufe der Wärmeleitfähigkeit der verformten n-Leiter aufgetragen.

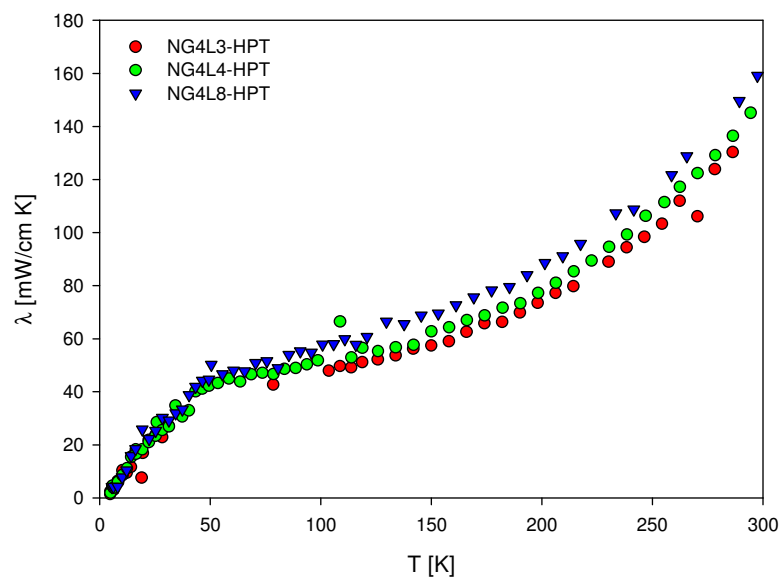


Abbildung 4.35: Thermische Leitfähigkeit der verformten n-Leiter-Serie unterhalb der Raumtemperatur

Bei tiefen Temperaturen ($T < 100\text{K}$) verhalten sich die Proben tatsächlich wie erwartet. Die thermische Leitfähigkeit ist hier tatsächlich höher als bei den unverformten Proben. Bei höheren Temperaturen überwiegt aber offensichtlich die Abstrahlung, so dass sich beim Verlauf nicht mal ein Sattelpunkt bilden kann wie das bei den unbearbeiteten Proben der Fall ist. Der Grund dafür ist der kleinere Querschnitt der Proben. Die gesamte

Wärmeleitung ist zwar proportional zum Querschnitt A_q (siehe (2.32)), der Beitrag der störenden Strahlungsverluste zur Wärmeleitung hängt dagegen von der gesamten Oberfläche A_{ges} ab. Geht man von Quader- bzw. prismaförmigen Proben aus, so ist diese

$$A_{ges} = 2A_q + M \approx M \quad (4.1)$$

wobei M der Mantel ist. Diese Näherung kann für Proben mit kleinem Querschnitt gemacht werden da

$$M = Ul \propto \sqrt{A_q} \quad (4.2)$$

und somit für einen kleinen Querschnitt A_q dieser klein im Vergleich zu M ist. Somit sieht man, dass die Abstrahlung im Vergleich zur Wärmeleitung bei kleineren Querschnitten mehr ausmacht

$$\frac{Q_{Strahlung}}{Q_{Wärmeleitung}} = \frac{4\epsilon\sigma A_{ges}\Delta T T^3}{\lambda A_q \vec{\nabla} T} \propto \frac{4\epsilon\sigma \sqrt{A_q}\Delta T T^3}{\lambda A_q \vec{\nabla} T} = \boxed{\frac{1}{\sqrt{A_q}}} \frac{4\epsilon\sigma \Delta T T^3}{\lambda \vec{\nabla} T} \propto \frac{1}{\sqrt{A_q}} \quad (4.3)$$

Es folgt die Auswertung der thermischen Leitfähigkeiten der einzelnen Proben mittels Callaway-Modell.

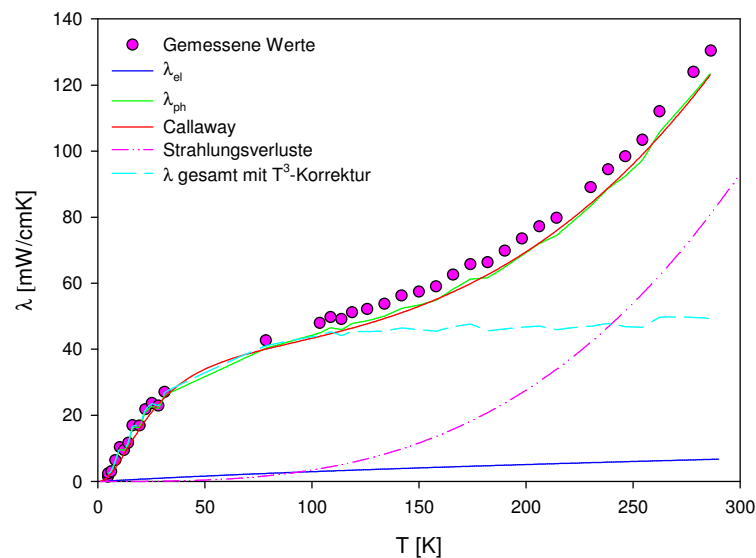


Abbildung 4.36: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von NG4L3-HPT

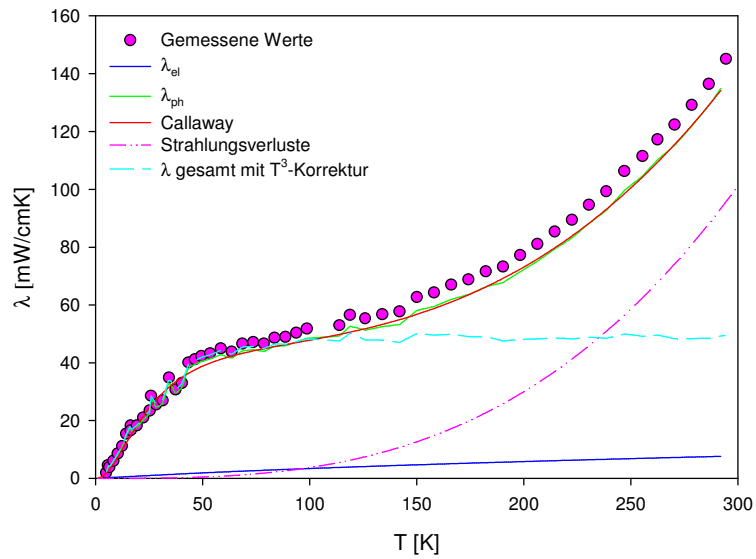


Abbildung 4.37: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von NG4L4-HPT

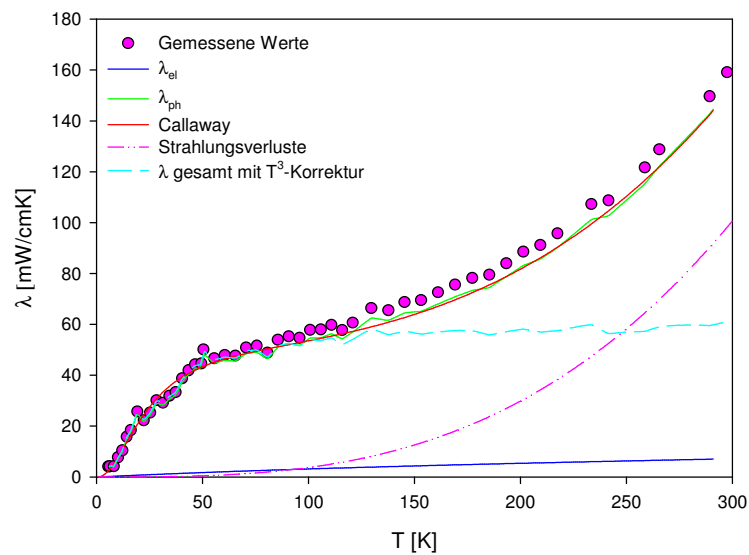


Abbildung 4.38: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von NG4L8-HPT

Bei der p-Leiter-Serie verhält sich die thermische Leitfähigkeit nach der Verformung ähnlich. Leider ist es lediglich gelungen zwei Proben zu vermessen, da die anderen in einem zu schlechten Zustand waren. Deswegen ist hier nicht mehr so deutlich zu sehen, dass die Leitfähigkeit - auch für tiefe Temperaturen - gegenüber den nicht verformten Proben abgenommen hat.

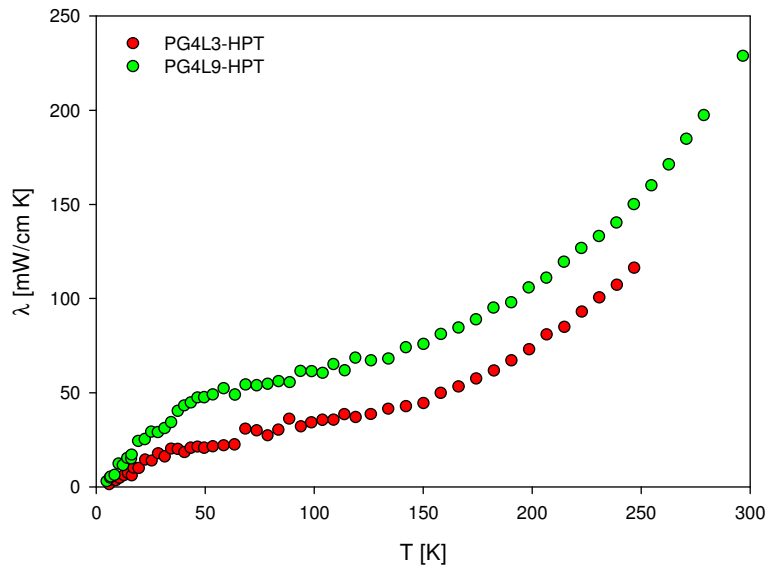


Abbildung 4.39: Thermische Leitfähigkeit der verformten n-Leiter-Serie unterhalb der Raumtemperatur

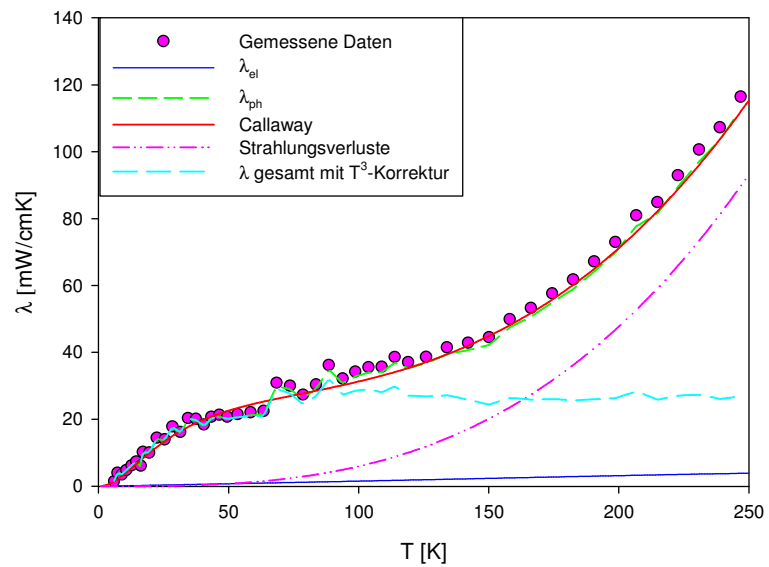


Abbildung 4.40: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von PG4L3-HPT

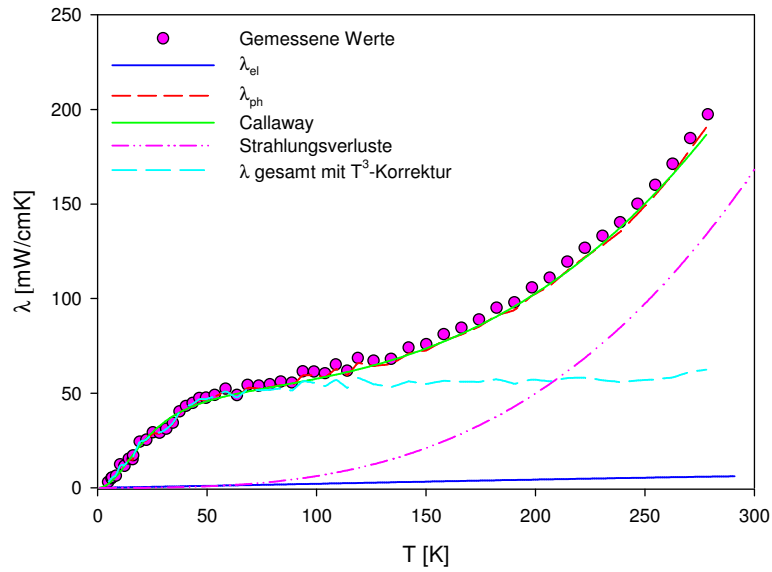


Abbildung 4.41: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von PG4L9-HPT

4.3 Seebeck-Koeffizient

4.3.1 Seebeck-Koeffizient der n-Leiter-Serie

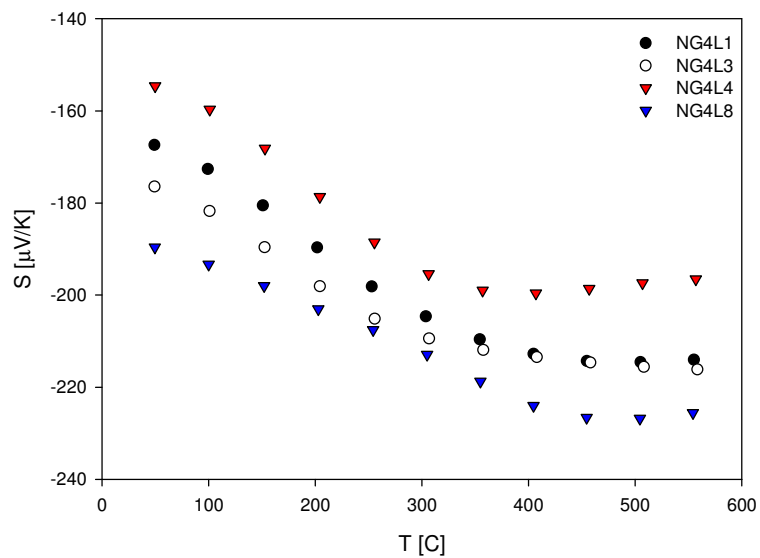


Abbildung 4.42: Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient der unverformten n-Leiter-Serie

In Abbildung 4.42 ist der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten der unverformten n-Leiter-Serie zu sehen. Leider konnte der Seebeck-Effekt nur im Hochtemperaturbereich gemessen

werden. Die Anlage, mit der man bei tiefen Temperaturen messen kann, stand während dieser Diplomarbeit nicht zur Verfügung.

Wie für n-Leiter zu erwarten, ist der Koeffizient S im gesamten Temperaturbereich negativ. Alle vier Proben zeigen ein ähnliches Verhalten. Der Betrag des Koeffizienten $|S|$ steigt von $150 \mu\text{V/K}$ - $190 \mu\text{V/K}$ bei Raumtemperatur bis zu $200 \mu\text{V/K}$ - $220 \mu\text{V/K}$ bei etwa 450°C .

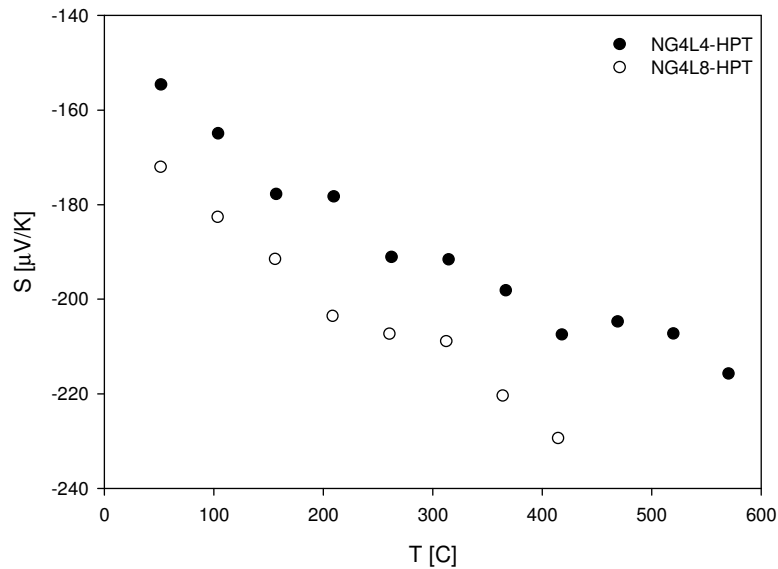


Abbildung 4.43: Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient der verformten n-Leiter-Serie

Von den verformten n-Leitern ist die Messung des Seebeck-Koeffizienten lediglich bei zwei Proben gelungen. In Abbildung 4.43 ist der Verlauf abgebildet. Für die beiden gemessenen Proben hat sich durch die Verformung der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten nicht geändert.

4.3.2 Seebeck-Koeffizient der p-Leiter-Serie

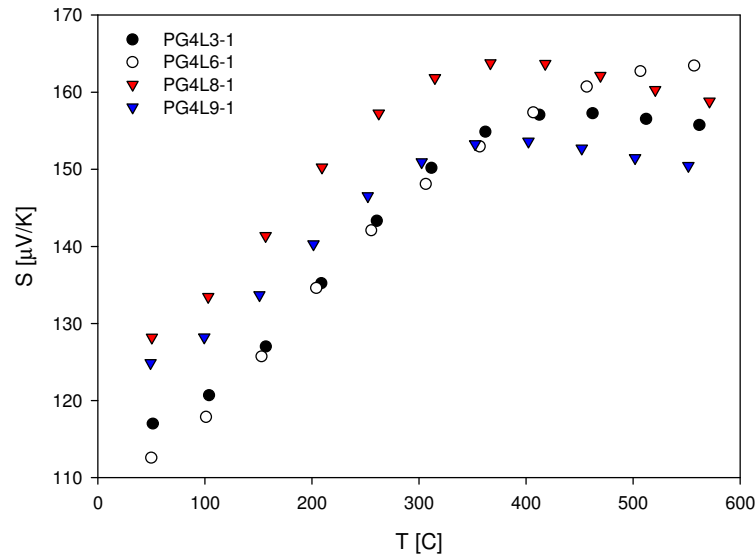


Abbildung 4.44: Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient der unverformten p-Leiter-Serie

In Abbildung 4.44 ist der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten für die p-Leiter-Serie dargestellt. Auch hier konnte nur im Hochtemperaturbereich gemessen werden.

Wie erwartet, ist der Seebeck-Koeffizient im gesamten gemessenen Bereich positiv. Bei Raumtemperatur liegt dieser bei 110 bis 130 $\mu\text{V}/\text{K}$ und erreicht für die Proben PG4L3-1, PG4L8-1 und PG4L9-1 ein Maximum bei etwa 400°C mit Werten von 150 bis 165 $\mu\text{V}/\text{K}$. Die Probe PG4L6-1 steigt im gesamten gemessenen Bereich bis 550°C auf 160 $\mu\text{V}/\text{K}$.

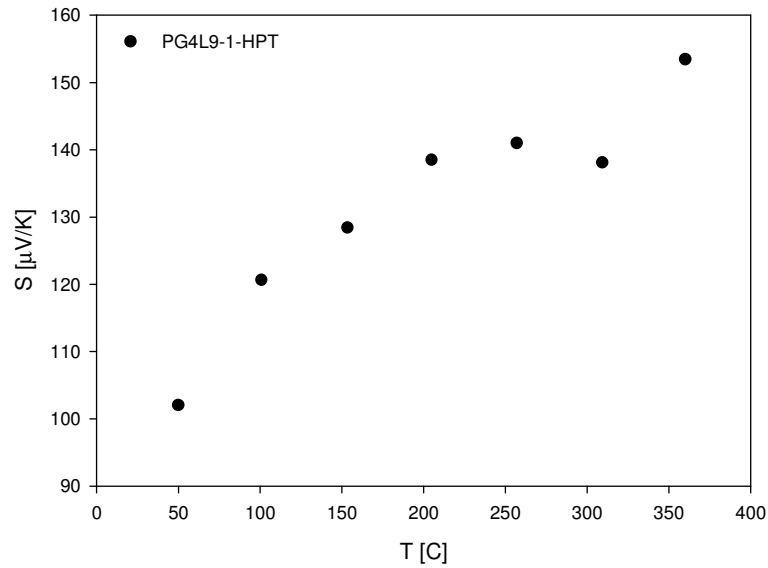


Abbildung 4.45: Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient der plastisch verformten PG4L9-1

Von den plastisch verformten p-Leitern wurde nur die Probe PG4L9-1 gemessen. In der Abbildung 4.45 ist der Verlauf abgebildet. Die Messung wurde nur bis 350°C durchgeführt. Danach ist die Probe gebrochen und war nicht mehr messbar. Im gemessenen Bereich ist jedoch keine Änderung im Vergleich zu den ursprünglichen Proben festzustellen. Der Anstieg von 102 $\mu\text{V}/\text{K}$ bei Raumtemperatur bis 153 $\mu\text{V}/\text{K}$ bei 350°C ist etwas steiler als bei der nicht verformten Probe. Diese kleine Änderung ist jedoch noch innerhalb der Messunsicherheit und daher nicht signifikant.

Das Maximum des Seebeck-Koeffizienten eines Materials hängt mit der Bandlücke E_g über folgende Beziehung zusammen (siehe [13] und [14]):

$$S_{max} = \frac{E_g}{2eT_{max}} \quad (4.4)$$

Durch Umformen ergeben sich aus den obigen Messungen folgende für die Bandlücken der einzelnen Materialien:

Probe	Größe der Bandlücke ($E_g/k_B T$)
<i>NG4L1</i>	3969 K
<i>NG4L3</i>	4167 K
<i>NG4L4</i>	3146 K
<i>NG4L8</i>	4089 K
<i>PG4L3 – 1</i>	2680 K
<i>PG4L6 – 1</i>	3146 K
<i>PG4L8 – 1</i>	2427 K
<i>PG4L9 – 1</i>	2404 K

Für die plastisch verformten Proben kann leider keine Aussage gemacht werden, da die Messungen nicht bis zu einer Temperatur durchgeführt werden konnten, bei der man ein Maximum des Seebeck-Koeffizienten hätte sehen können.

4.4 Hall-Effekt

Bei der Messung des Hall-Effekts ist nicht der Hall-Koeffizient das eigentlich Interessante, sondern die Ladungsträgerdichte und die Beweglichkeit. Diese kann aus den Messungen mit der Gleichung (2.88) und (2.91) ausgerechnet werden. In diesem Kapitel wird in den Abbildungen daher immer die Ladungsträgerdichte dargestellt.

4.4.1 Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit der n-Leiter-Serie

In den Abbildungen 4.46 bis 4.49 ist die temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit der unbearbeiteten n-Leiter-Serie dargestellt. Man beachte, dass der Hall-Koeffizient negativ ist, da die vorherrschenden Ladungsträger Elektronen sind.

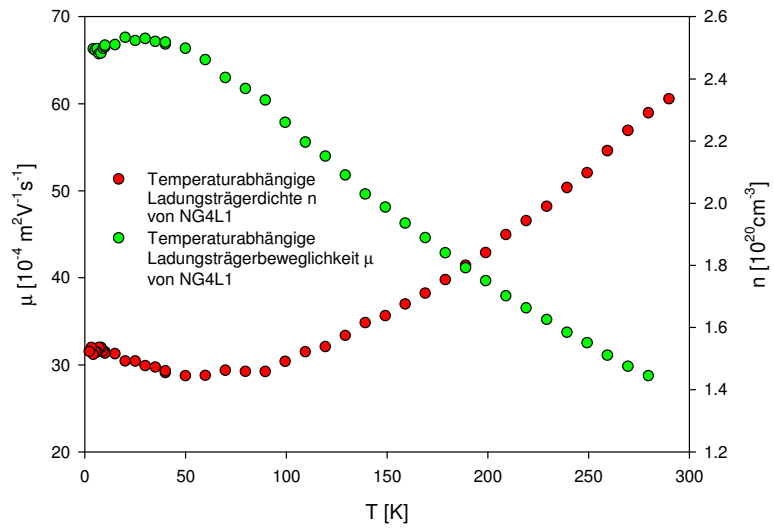


Abbildung 4.46: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit von NG4L1

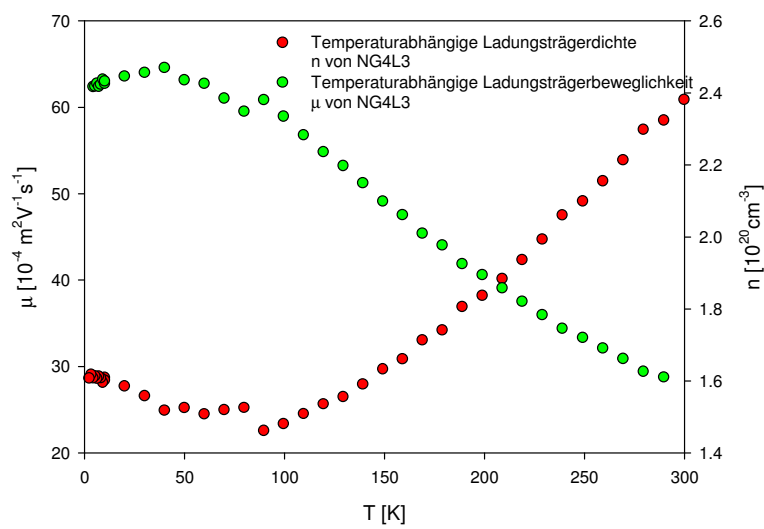


Abbildung 4.47: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit von NG4L3

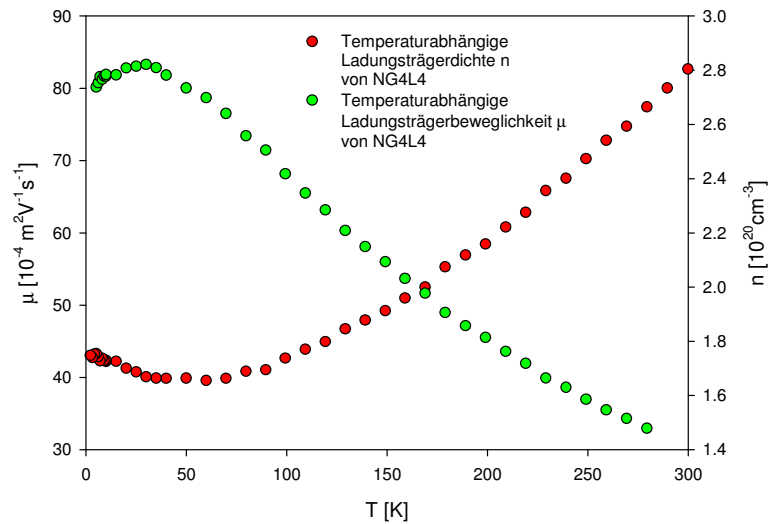


Abbildung 4.48: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit von NG4L4

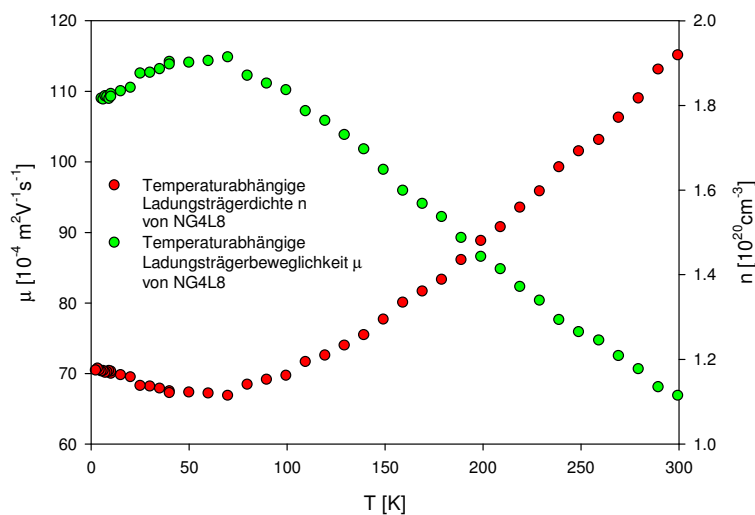


Abbildung 4.49: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit von NG4L8

Alle vier Proben verhalten sich ähnlich. Die Ladungsträgerdichte fällt bei tiefen Temperaturen, um bei 50 K ein Minimum zu erreichen und steigt dann bis zur Raumtemperatur stetig an. Die Probe NH4L8 zeigt zwar einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die anderen drei, der absolute Wert ist jedoch kleiner.

In den Abbildungen 4.50 bis 4.52 sind die temperaturabhängigen Ladungsträgerdichten und -beweglichkeiten der verformten n-Leiter dargestellt.

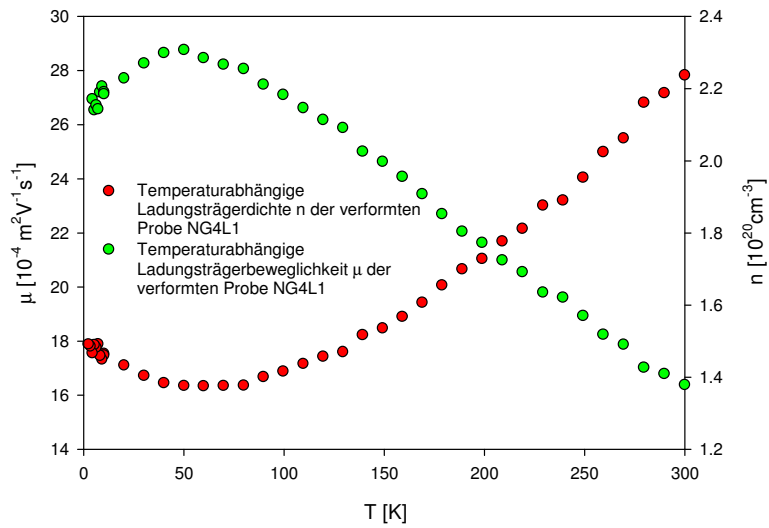


Abbildung 4.50: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit der verformten NG4L1

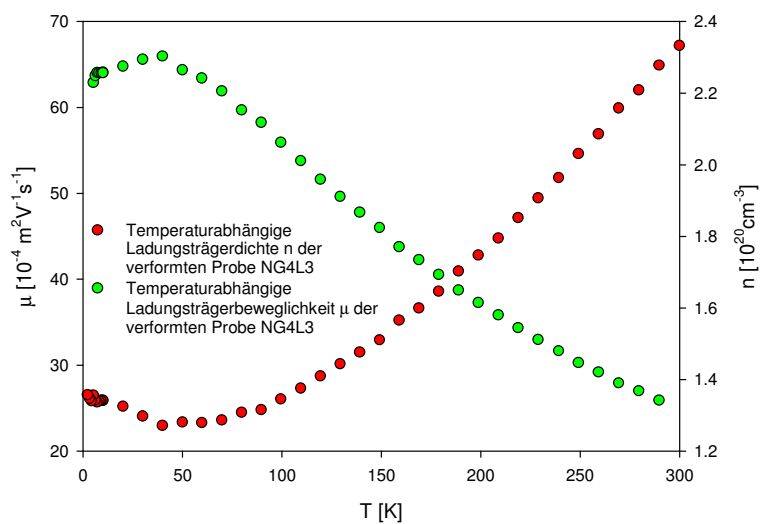


Abbildung 4.51: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit der verformten NG4L3

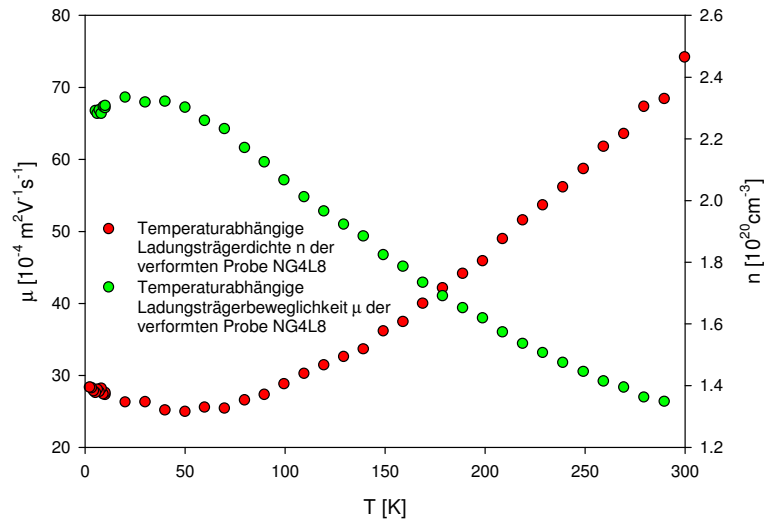


Abbildung 4.52: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit der verformten NG4L8

Die plastische Verformung scheint hier keinen Einfluss auf die Ladungsträgerdichte zu haben, denn diese ändert sich vor und nach der Verformung nur wenig. Um dies besser zu verdeutlichen, werden nun die Ladungsträgerdichten vor und nach der Verformung in der gleichen Abbildung dargestellt.

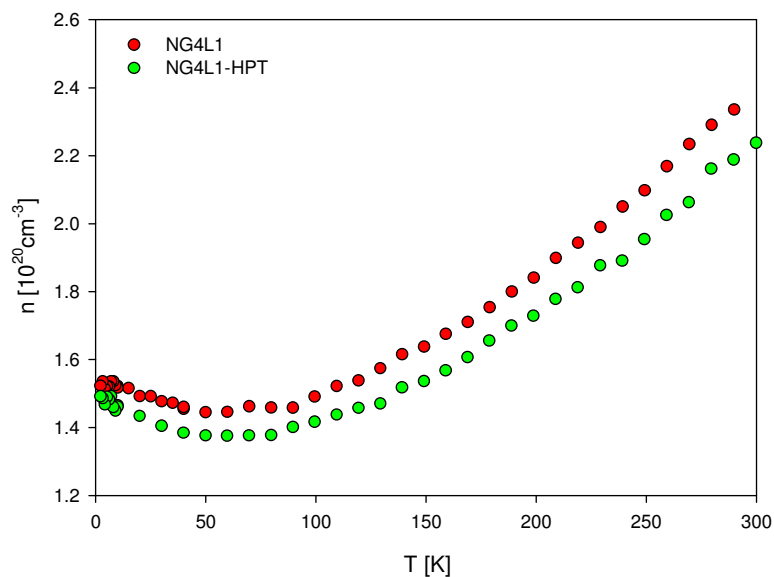


Abbildung 4.53: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte der Probe NG4L1 vor und nach der plastischen Verformung

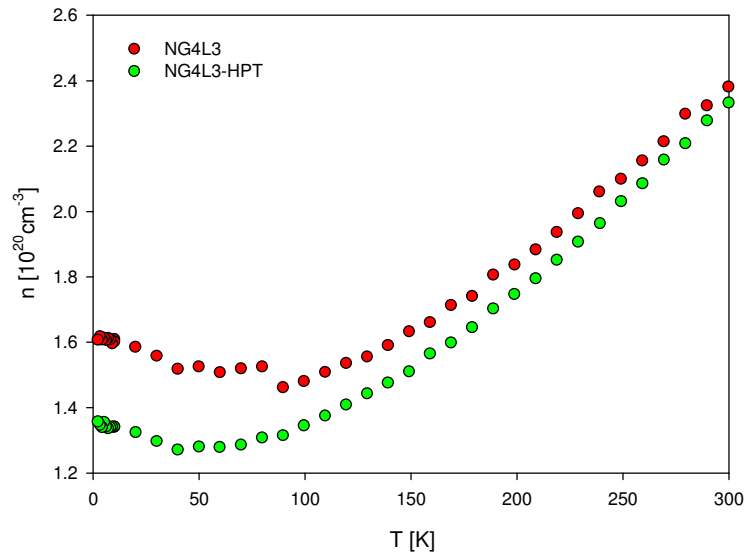


Abbildung 4.54: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte der Probe NG4L3 vor und nach der plastischen Verformung

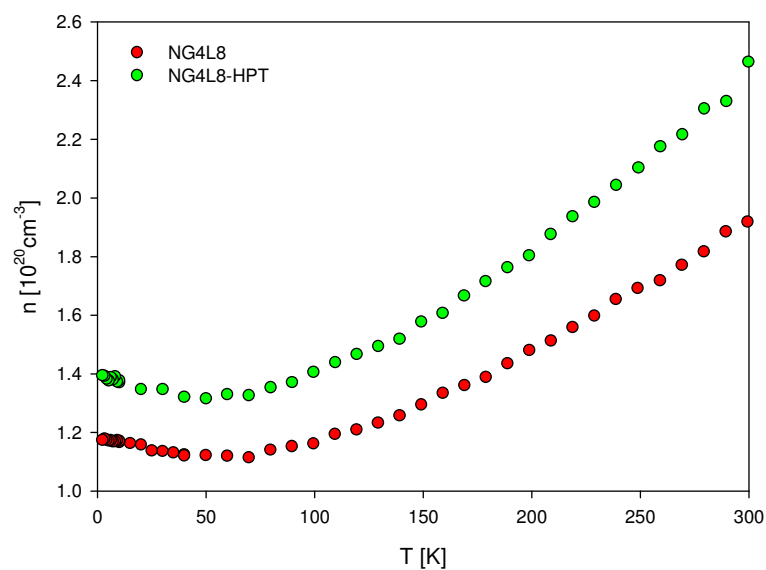


Abbildung 4.55: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte der Probe NG4L8 vor und nach der plastischen Verformung

4.4.2 Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit der p-Leiter-Serie

In den Abbildungen 4.56 bis 4.57 ist die temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit der p-Leiter-Serie dargestellt.

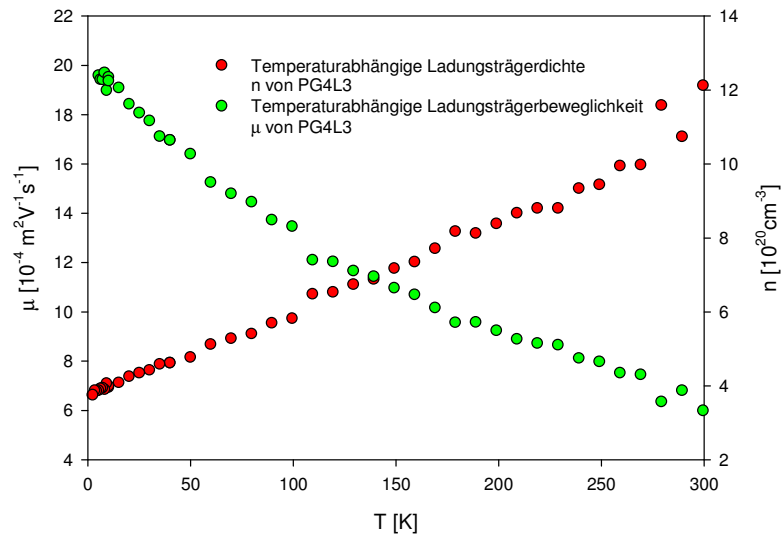


Abbildung 4.56: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit von PG4L3

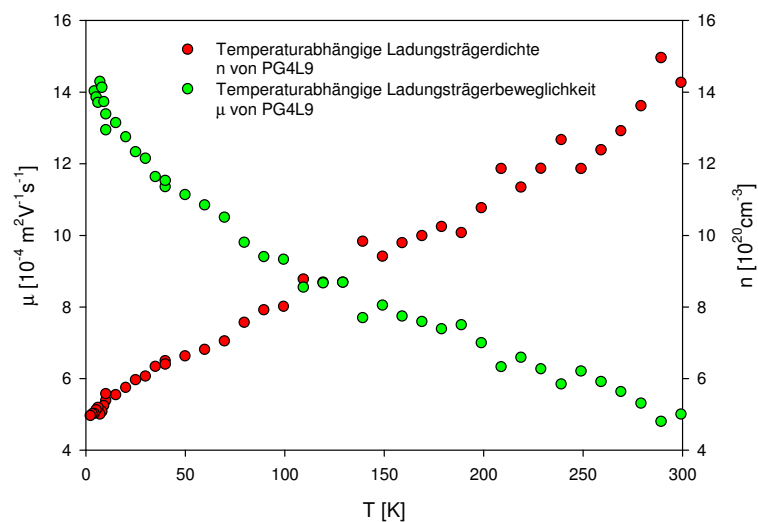


Abbildung 4.57: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit von PG4L9

Die Proben zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Ladungsträgerdichte mit etwa $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei 2,2 K bis $15 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur.

Das 4-Band-Modell, das im Abschnitt 4.1.2 verwendet wurde, um den Widerstandsverlauf der p-Leiter zu erklären, konnte durch die Hall-Messungen nicht bestätigt werden. Wenn man nämlich mit den Fit-Parametern, welche für die Probe PG4L3-1 mit dem 4-Band-Modell erhalten wurden, die Dichte der Löcher $n_p(T)$ bzw. die gesamte Ladungs-

trägerdichte berechnet, erwartet man einen zweistufigen Anstieg, und zwar dann wenn die Fermi-Verteilung der Elektronen das erste bzw. das zweite Störstellenband erreicht. Dies ist bei den Messungen jedoch nicht zu erkennen gewesen.

Allerdings sieht man auch bei der p-Leiter-Serie - wenn man diese mit den plastisch verformten Proben vergleicht - dass die Verformung keinen Einfluss auf die Ladungsträgerdichte hatte. Die Abbildungen 4.58 bis 4.59 zeigen die Ladungsträgerdichte der verformten Proben. Auch hier ist diese linear abhängig von der Temperatur und geht von $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei 2.2 K bis etwa $25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur.

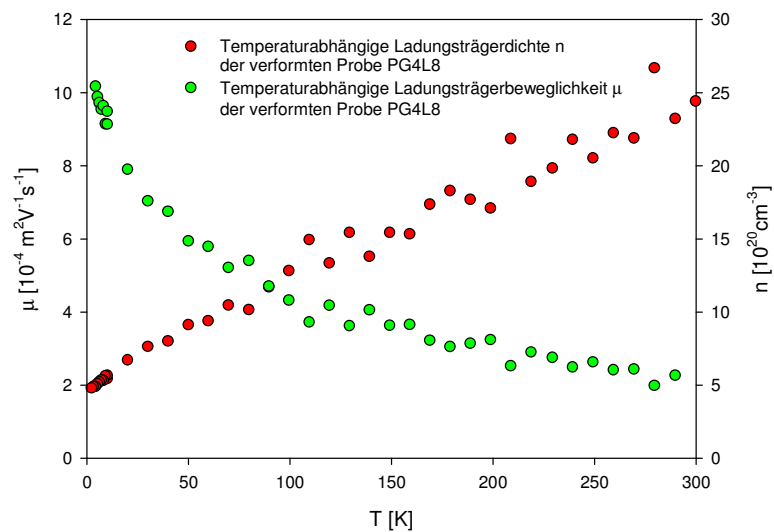


Abbildung 4.58: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte der verformten PG4L8

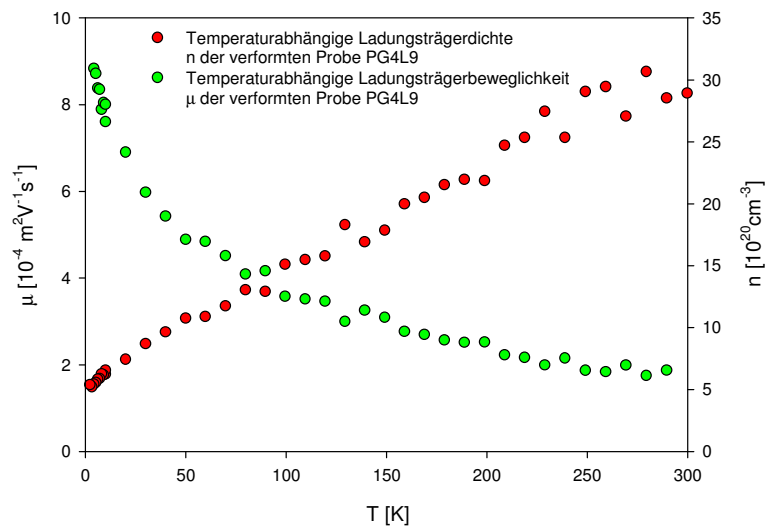


Abbildung 4.59: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte der verformten PG4L9

Bei der Probe PG4L9-1 zeigte sich allerdings eine deutliche Erhöhung der Ladungsträgerdichte zu hohen Temperaturen hin. Da die verformten Proben im Allgemeinen kleiner und in einem schlechten Zustand waren, könnte der Anstieg durch einfache Messfehler verursacht worden sein.

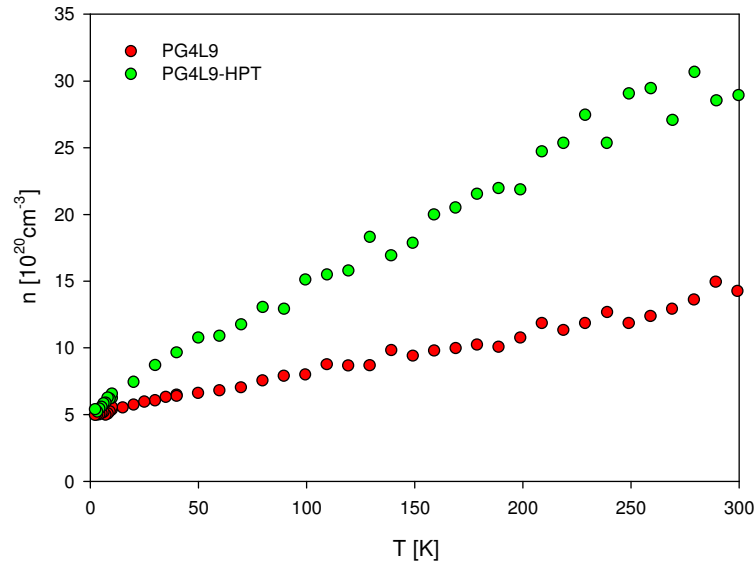


Abbildung 4.60: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte der Probe PG4L9 vor und nach der plastischen Verformung

4.5 Figure of Merit

Die eigentlich interessante Größe, die Figure of Merit, kann in dieser Arbeit nicht für einen größeren Temperaturbereich dargestellt werden, da die Seebeck-Messungen nur bei Temperaturen über der Raumtemperatur durchgeführt werden konnten, während die anderen Größen bei tiefen Temperaturen gemessen wurden. Nur bei Raumtemperatur wurden alle drei Größen und folglich kann auch nur hier die Figure of Merit bestimmt werden. In der folgenden Tabelle ist diese für die Proben vor und nach der plastischen Verformung aufgelistet.

Probe	ZT vor Verformung	ZT nach Verformung
NG4L1	0.160	nicht bestimmt
NG4L3	0.227	nicht bestimmt
NG4L4	0.147	0.154
NG4L8	0.208	0.144
PG4L3-1	0.158	nicht bestimmt
PG4L6-1	0.163	nicht bestimmt
PG4L8-1	0.167	nicht bestimmt
PG4L9-1	0.196	0.043

Wie man sieht, ist bei keiner Probe eine wesentliche Verbesserung aufgetreten. Bei Probe PG4L9-1 hat sich der ZT-Wert sogar deutlich verringert. Dies liegt vor allem an der erhöhten thermischen Leitfähigkeit nach der Verformung. Da bei Raumtemperatur allerdings die Strahlungsverluste vor allem bei der verformten Probe einen Großteil der gemessenen thermischen Leitfähigkeit ausmachten, für die Berechnung der Figure of Merit diese allerdings abgezogen werden musste, ist es sehr wahrscheinlich, dass hier ein relativ großer Fehler passiert ist.

Kapitel 5

Conclusio

Es zeigt sich, dass für die untersuchten Proben durch die Hochdruckverformung keine oder nur geringe Änderung der thermoelektrischen Eigenschaften erfolgt ist.

Lediglich beim elektrischen Widerstand konnten Unterschiede zwischen den verformten und den ursprünglichen Proben festgestellt werden. Abgesehen von leichten Änderungen im Verlauf, hat sich vor allem der absolute Wert erhöht. Dies ist jedoch auf die Mikrofrakturen und Risse, die während der Verformung entstanden sind, und wahrscheinlich nicht auf eine veränderte Gitterstruktur, zurückzuführen.

Ähnlich verhält es sich mit der thermischen Leitfähigkeit. Die Risse führten - wie im Abschnitt 4.2.3 ausgeführt - zu einer leichten Abnahme der thermischen Leitfähigkeit. Diese liegt aufgrund von schlechten Messbedingungen noch innerhalb der Messunsicherheit.

Beim Seebeck- und Hall-Effekt führte die Hochdruckverformung ebenfalls zu keinen wesentlichen Änderungen.

Anhang A

Fit-Prozedur

Die Daten, welche durch Messungen erhalten wurden, wurden mit Hilfe von Fit-Formeln interpretiert, welche aus theoretischen Modellen gewonnen wurden. Die Fit-Parameter, die man erhält haben physikalische Bedeutung und aus diesen können Rückschlüsse auf Eigenschaften der untersuchten Materialien gezogen werden. Das Programm, welches dafür hauptsächlich verwendet wurde, war *TableCurve 2D v5.01*. Hier können sogenannte *User Defined Functions* (UDFs), die eine fixe Zahl an variablen Parametern haben, definiert werden. Das Programm kann diese Parameter variieren und unter der so definierten Klasse von Funktionen, diejenige Funktion finden, welche die Messergebnisse am besten beschreibt.

Die Ergebnisse müssen nicht immer sinnvoll sein oder gar die physikalische Realität gut beschreiben. Insbesondere bei Funktionen mit vielen Parametern (zum Beispiel das Drei- oder das Vier-Band Modell) gibt es immer mehrere Sätze von Parameter-Werten, welche die gut zu den Messergebnissen passen. Hier ist Erfahrung gefordert. Man muss sehen, welche Werte überhaupt sinnvoll sein können und eventuell das Intervall in welchem das Programm einen Parameter variieren kann, einschränken.

Dennoch konnten in den vorliegenden Arbeit mit dieser Methode gute Ergebnisse erzielt werden.

A.1 Widerstand

A.1.1 Bloch-Grüneisen-Modell

Der temperaturabhängige elektrische Widerstand ist nach dem Bloch-Grüneisenmodell

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \quad (\text{A.1})$$

$$\rho_{ph}(T) = c\Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{z^5}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} dz \quad (\text{A.2})$$

User Defined Function für das Bloch-Grüneisen-Modell

```
#F1=$^5/(EXP($)-1)/(1-EXP(-$));
```

```
Y=#A+4*#B*(X/#C)^5*AI(1,1E-10,#C/X)
```

Variablen und Fit-Parameter für das Bloch-Grüneisen-Modell

- #F1 ... Integrand der Bloch-Grüneisen-Formel
- \$... Integrationsvariable
- #A ... Restwiderstand ρ_0
- #B ... Elektron-Phonon-Wechselwirkung
- #C ... Debye-Temperatur Θ_D

Die UDF unterscheidet sich von der Gleichung A.2 um einen Faktor von 4. Dies ändert allerdings nichts an den Ergebnissen.

Die Werte, die für die Fit-Parameter erhalten wurden, sind:

Probe	#A	#B	#C
NG4L1	618.9	206.1	169.3
NG4L3	618.9	194.7	173.3
NG4L4	465.9	167.7	162.0
NG4L8	486.8	185.6	166.2
NG4L1-HPT	675.8	222.4	182.6
NG4L3-HPT	728.4	206.3	174.6
NG4L4-HPT	621.0	192.8	169.7
NG4L8-HPT	1583	244.0	131.5

A.1.2 4-Band-Modell

Da für die p-Leiter-Serie ein Fit mit dem 2- oder 3-Band-Modell nicht gelungen ist (siehe Abschnitt 4.1.2), wurde dem Modell ein zweites Störstellenband hinzugefügt. Wenn man die Überlegung aus dem Abschnitt 2.2.1 weiterführt, erhält man für Elektronen-Dichte $n_n(T)$

$$\begin{aligned} n_n(T) = & -T \cdot N_1 \cdot \left(\ln \left[e^{\frac{E_{g1} + \Delta_1}{T}} + 1 \right] - \ln \left[e^{\frac{E_{g1}}{T}} + 1 \right] \right) + N_1 \Delta_1 - \\ & -T \cdot N_2 \cdot \left(\ln \left[e^{\frac{E_{g2} + \Delta_2}{T}} + 1 \right] - \ln \left[e^{\frac{E_{g2}}{T}} + 1 \right] \right) + N_2 \Delta_2 + \\ & + T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_{g3}}{T}} + 1 \right) - E_{g3} - T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_1}{T}} + 1 \right) + E_1 + T \cdot \ln(2) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Die erste Zeile der Gleichung ist das Ergebnis der Integration über das erste Störstellenband, die zweite Zeile entspricht dem zweiten Störstellenband und die dritte das letzte Band. E_{g1} und E_{g2} sind die Positionen der Störstellenbänder und Δ_1 und Δ_2 deren Breiten. N_1 und N_2 sind Multiplikationsfaktoren und für diese Bänder und entsprechen deren Höhen.

Man macht nun eine wichtige Vereinfachung. Die beiden Störstellenbänder werden als Δ -Distributionen angenommen. Dies vereinfacht die obige Formel hat außerdem den Vorteil, dass pro Störstellenband ein Parameter wegfällt und nur noch die Fläche unter dem Band berücksichtigt wird. Die Annahme darf deswegen gemacht werden, weil die Störstellenbänder tatsächlich sehr schmal sind und die Fermi-Verteilung sich in diesem kleinen Bereich nicht oder nur wenig ändert. Der Ausdruck für die Elektronendichte wird dann zu

$$\begin{aligned} n_n(T) = & \frac{N_1}{e^{\frac{E_{g1}}{T}} + 1} + \frac{N_2}{e^{\frac{E_{g2}}{T}} + 1} + T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_{g3}}{T}} + 1 \right) - \\ & - E_{g3} - T \cdot \ln \left(e^{\frac{E_1}{T}} + 1 \right) + E_1 + T \cdot \ln(2) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

N_1 und N_2 sind nun die Flächen unter den Störstellenbändern.

User Defined Function für das 4-Band-Modell

```
K=1.381*10^(-23);
#F1=$^5/(EXP($)-1)/(1-EXP(-$));
#F2=4*#F*(X/#G)^5*AI(1,1E-10,#G/X);
#F3=X*LN(2);
#F4=#C/(EXP(#B/X)+1)+#E/(EXP(#D/X)+1)+X*LN(EXP(10000/X)+1)-10000-
X*LN(EXP(#A/X)+1)+#A+X*LN(2);
#F5=K*#H*SQRT(#F3*#F4)+#I;
```

$$Y = (\#I * \#J / \#F5) + (\#F2) / \#F5;$$

Variablen und Fit-Parameter für das 4-Band-Modell

K	...	Boltzmannkonstante
#F1	...	Integrand der Bloch-Grüneisen-Formel
\$...	Integrationsvariable
#F2	...	ρ_{ph}
#F3	...	Dichte der Löcher $n_p(T)$
#F4	...	Dichte der Elektronen $n_n(T)$
#F5	...	Totale Ladungsträgerdichte $n(T)$
#A	...	Untere Bandkante E_1
#B	...	Position des ersten Störstellenbandes E_{g1}
#C	...	N_1
#D	...	Position des zweiten Störstellenbandes E_{g2}
#E	...	N_2
#F	...	Elektron-Phonon-Wechselwirkung
#G	...	Debye-Temperatur Θ_D
#H	...	Ladungsträgerdichte N
#I	...	Restladungsträgerdichte n_0
#J	...	Restwiderstand ρ_0

Die Energien sind in Kelvin angegeben und immer auf die Fermi-Energie bezogen, welche $E_F = 0$ gesetzt wurde. Für die obere Bandkante wurde einfach ein fixer Wert von 10000 K eingesetzt da sie sich im gemessenen Temperaturbereich noch nicht auszuwirken schien. Man sieht zwar in Abbildung 4.11, dass sich die Widerstandskurve ab ca. 600 K wieder nach unten zu krümmen beginnt. Da es jedoch nicht möglich war, über 850 K zu messen reichten die Daten nicht aus, um daraus auf die obere Bandkante zu schließen.

Die Werte, die für die Fit-Parameter erhalten wurden, sind:

Probe	#A	#B	#C	#D	#E
PG4L3-1	0.0726	98.2	5.6709e-4	217.0	1.9286
PG4L6-1	0.0112	160.01	0.8697	311.9	1.6722
PG4L8-1	0.1445	85.56	0.0171	195.3	2.8516
PG4L9-1	0.2504	92.99	1.0167	231.5	4.732
PG4L3-1-HPT	0.0714	116.6	3.5786	352.0	9.5871
PG4L6-1-HPT	1.1720	80.77	6.590	223.0	11.78
PG4L8-1-HPT	0.5088	78.79	6.082	277.4	14.92
PG4L9-1-HPT	1.9340	60.00	6.863	268.8	20.93

Probe	#F	#G	#H	#I	#J
PG4L3-1	1087.4765	226.1	1.0054e+22	1.3259	849.0806
PG4L6-1	1090.5	214.3	1.0069e+22	0.5565	836.3
PG4L8-1	1183.4	204.6	9.2407e+21	1.8194	930.5357
PG4L9-1	1210.4	166.5	9.0276e+21	1.966	915.9
PG4L3-1-HPT	1086.9	151.3	3.5262e+21	0.1947	1936.3
PG4L6-1-HPT	926.5	125.1	3.9782e+21	1.2975	1088.6
PG4L8-1-HPT	917.0	111.5	4.0222e+21	0.6350	1338.5
PG4L9-1-HPT	842.8	88.40	4.2042e+21	1.2536	1386.9

A.2 Wärmeleitfähigkeit

Die Auswertung des thermischen Leitfähigkeit ist in mehreren Schritten erfolgt. Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, geht man von der Annahme aus, dass der elektronische λ_{el} und der phononische Beitrag λ_{ph} voneinander unabhängig sind. Zunächst wurde der elektronische Beitrag ermittelt. Wenn der Widerstand $\rho(T)$ bekannt ist, erhält man daraus den elektronischen Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit aus dem Wiedemann-Franz'schem Gesetz

$$\lambda_{el} = \frac{L_0 T}{\rho} \quad (\text{A.5})$$

mit

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2} \quad (\text{A.6})$$

Dieser elektronische Beitrag wird dann von der gesamten Wärmeleitfähigkeit abgezogen und man erhält den phononischen Beitrag. Ein Problem, das dabei auftritt ist, dass der elektrische Widerstand und die thermische Leitfähigkeit mit unterschiedlichen Anlagen bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen werden. Deshalb mussten entweder mit einer

Spline- oder mit linearer Interpolation die Werte zwischen den Messpunkten berechnet werden, um die beiden Messungen bei gleicher Temperatur vergleichen zu können.

Der so erhaltene phononische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit λ_{ph} wurde nun mit der Callaway-Formel analysiert.

$$\lambda_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\tau_c x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{A.7})$$

Die Relaxationszeit τ_c wird mit der Matthiessenschen Regel ausgedrückt

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_E} \quad (\text{A.8})$$

mit

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (\text{A.9})$$

$\tau_N, \tau_U, \tau_D, \tau_B, \tau_E$ bezeichnet die Drei-Phononen-Prozesse, Umklapp-Prozesse, Streuung an Unreinheiten, Streuung an Grenzflächen und die Streuung an Elektronen. Diese einzelnen Beiträge können ausgedrückt werden durch

$$\tau_N^{-1} = B_N T^3 \omega^2 \quad (\text{A.10})$$

$$\tau_U^{-1} = B_U T^3 \omega^2 \quad (\text{A.11})$$

$$\tau_D^{-1} = A \omega^4 \quad (\text{A.12})$$

$$\tau_B^{-1} = \frac{v_s}{L} \quad (\text{A.13})$$

$$\tau_E^{-1} = B_E \omega \quad (\text{A.14})$$

B_N, B_U und B_E sind materialabhängige Faktoren, welche als Fit-Parameter verwendet werden können. L ist eine charakteristische Länge, die ebenfalls materialabhängig ist. Die Schallgeschwindigkeit v_s lautet

$$v_s = \omega_D \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{A.15})$$

User Defined Function für das Callaway-Modell

K=4.6729E-02

N=17

V=(0.911E-09)^3

F=10*K*(N/V)^(1/3)

```

F1=#A*$^4*X^4;
F2=#B*$^2*X^3*EXP(-#E/(3*X));
F3=#C;
F4=#D*X*$;
F5=1/(F1+F2+F3+F4)
F9= ($^4*EXP($)/(EXP($)-1)^2)*F5
Y=(F*X^3/#E)*AI(9, 0, (#E/X))+#F*X^3

```

Variablen und Fit-Parameter für das Callaway -Modell

K	...	Boltzmannkonstante
N	...	Anzahl der Atome pro Einheitszelle
V	...	Volumen der Einheitszelle
\$...	Integrationsvariable
#F1	...	Streuung an Unreinheiten τ_D
#F2	...	Umklapp-Prozesse τ_U
#F3	...	Streuung an Grenzflächen τ_B
#F4	...	Streuung an Elektronen τ_E
#F5	...	Inverse Relaxationszeit τ^{-1}
#F9	...	Integrand der Callaway-Formel
#A	...	Fit-Parameter für die Streuung an Unreinheiten
#B	...	Fit-Parameter für Umklapp-Prozesse
#C	...	Fit-Parameter für die Streuung an Grenzflächen
#D	...	Fit-Parameter für die Streuung an Elektronen
#E	...	Debye-Temperatur Θ_D
#F	...	Strahlungsverluste

Folgende Werte wurden für die Fit-Parameter erhalten:

Probe	#A	#B	#C	#D	#E	#F
NG4L1	2523.6	20418	72681068	445419808	134.09	1.0997e-6
NG4L3	1413.7	58247	114102075	413597641	185.08	2.8969e-6
NG4L4	1621.6	13918	64851838	455771530	133.0	2.4101e-6
NG4L8	1384.8	27468	76811034	256029026	181.8	2.8667e-6
PG4L3	2621.0	97787	127197721	872915394	109.6	2.3881e-6
PG4L6	3597.5	99990	3166588818	959894056	106.6	1.3089e-6
PG4L8	2018.1	81626	612024247	1304162762	100.1	1.7444e-6
PG4L9	2791.4	99996	305085160	1159945277	107.2	1.0708e-6
NG4L1-HPT	1921.7	4.2280	1526672296	747789182	168.7	3.4523e-6
NG4L4-HPT	1642.1	18969	132682218	698443175	165.6	3.7471e-6
NG4L8-HPT	1607.1265	29.70	2565444392	640528139	143.1	3.7268e-6
PG4L3-HPT	2233.0	67976	339954960	1085065594	206.0	5.9651e-6
PG4L9-HPT	1286.0	2174.9	101591932	807197167	128.7	6.2289e-6

Literaturverzeichnis

- [1] Fermi-Verteilung. URL: <http://lp.uni-goettingen.de/get/text/6779>.
- [2] N.W. Ashcroft and D.N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012.
- [3] Berger Stefan. *Novel thermoelectric materials*. PhD thesis, Technische Universität Wien, 2003.
- [4] T.M. Tritt. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*. Physics of Solids and Liquids. Springer, 2004.
- [5] Umklapp-prozess. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Phonon_nu_process.png.
- [6] Joseph Callaway. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Phys Rev*, 113:1046, 1959.
- [7] Lackner Robert. *The effect of substitution and doping on the thermoelectric properties of CePd3 (Cer Palladium 3)*. PhD thesis, Technische Universität Wien, 2007.
- [8] Umklapp-prozess. URL: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Seebeck_effect_circuit_2.svg.
- [9] Royanian Esmail. *Phase instabilities in strongly correlated Ce-Pt-Si materials and superconductivity in novel Ge-based skutterudites {Ba,Sr,Th}Pt₄Ge₁₂*. PhD thesis, Technische Universität Wien, 2008.
- [10] Bauer Ernst. The lecture on the physics on highly correlated electron systems, the kondo problem to heavy fermions. 2007.
- [11] S.O. Kasap. *Hall Effect in Semiconductors*. 2001.
- [12] Sladjana Kahofer. Pulverkonsolidierung zu nanostrukturierten Werkstoffen mittels Hochdruck-Verformung. Master's thesis, Universität Wien, 2011.

-
- [13] Matthias Falmbigl. *Thermoelectric Clathrates*. PhD thesis, Universität Wien, 2008.
- [14] G.S. Nolas, J. Sharp, and J. Goldsmid. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. Springer Series in Materials Science. Springer, 2001. URL: <http://books.google.at/books?id=0q5mi2XKbFAC>.
- [15] Bednar Ingeborg. Thermoelectric properties of novel clathrates $ba_8t'_y ge_{46-x-y}$ ($t=cu,si,pd$; $t'=zn$) and $ba_8ag_z ge_{46-z}$ ($z=2, 3, 4, 5$). Master's thesis, Technische Universität Wien, 2009.