

---

Unterschrift des Betreuers



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna | Austria

## Diplomarbeit

# Synthese, Einkristallherstellung und Untersuchung der thermoelektrischen Clathrate $\text{RExBa}_{8-x}\text{AuySi}_{46-y}$ (RE= La, Sm, Yb)

Ausgeführt am

Institut für Festkörperphysik  
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Associate Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Andrey Prokofiev

durch

Andreas Scheicher, BSc

Matrikelnummer: 0827109

Studienkennzahl: 066 461

Degengasse 41 / 3, 1160 Wien

---

Datum

---

Unterschrift Student



# Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden seltenerdhaltige Klathrate  $\text{RE}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Yb}$ ) unter verschiedenen Aspekten untersucht. Das beinhaltet die Einkristallherstellung und in weiterer Folge die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, die Weiterentwicklung der Kristallherstellungstechnik und die Voruntersuchungen einer Dotierung zur kontrollierbaren Modifikation der Eigenschaften.

Ein La-haltiges Klathrat von n-Typ wurde hergestellt und untersucht. Dieses dient als Referenzmaterial zum Klären der Rolle der 4f-Elektronen im erhöhten Seebeckkoeffizienten eines Ce-haltigen Klathrates. An einem  $\text{Ce}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  n-Typ Klathrat wurde ein um 50% erhöhter Seebeck Koeffizient als bei vergleichbaren  $\text{Ba}_8\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Proben gemessen [1]. Um die Behauptung zu überprüfen, dass dies an den 4f-Elektronen liegt, wurde ein  $\text{La}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  n-Typ Klathrat Einkristall hergestellt und seine Transporteigenschaften untersucht. Die Interpretation der Messungen dieser Probe bestärkt die Annahme, dass die Ursache des erhöhten Seebeck Koeffizienten eines  $\text{Ce}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Klathrates an den 4f-Zuständen liegt. Darüber hinaus hat die Probe hohe thermoelektrische Werte gezeigt: einen Power Factor von  $23\mu\text{W K}^{-2}\text{cm}^{-1}$  und einen ZT Wert von 0,52.

An einer Reihe von Klathrateinkristallen, die kurz davor am Münchener Forschungsreaktor untersucht wurden, wurden elektrischer Widerstand, Hall Koeffizient, Hall Mobilität und Ladungsträgerkonzentration von 2 bis 300 K gemessen. Diese Klathrate haben die Zusammensetzungen  $\text{Ba}_8\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$ ,  $\text{La}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  und  $\text{Ce}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$ . Die Messergebnisse wurden mit denen der hergestellten  $\text{La}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Probe verglichen.

Durch Dotieren mit Al und Zn soll eine Möglichkeit um mehr Kontrolle über den Klathrat-herstellungsprozess zu erlangen getestet werden. Basierend auf dem hergestellten La-haltigen Klathrat, wurde ein Al-dotiertes Klathrat synthetisiert. Dies führte zur Ausbildung von zwei koexistierenden Klathratphasen: eine mit höherem Au-Gehalt  $\text{La}_{0,3}\text{Ba}_{7,5}\text{Al}_{5,5}\text{Au}_{2,6}\text{Si}_{38}$  und eine mit höherem Al-Gehalt  $\text{La}_{0,3}\text{Ba}_{7,5}\text{Al}_{10,2}\text{Au}_{1,2}\text{Si}_{35}$ . Der Versuch hat gezeigt, dass die Al-

Konzentration keinen unabhängigen Parameter zur Steuerung der Ladungsträgerkonzentration darstellt. Eine Dotierung mit Zn führte zu keiner ausreichenden Aufnahme von Zn in das Klathrat.

Mit der bisherigen Methode der Klathratherstellung konnten bereits Klathrate mit hohem Seltenerdgehalt hergestellt werden, die für Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften gut geeignet waren. Dieser Gehalt ist jedoch über den Verlauf des Kristallwachstums nicht konstant. Um große Kristalle mit homogener Zusammensetzung herzustellen, wurde eine neue Technik in der Klathratherstellung getestet. Durch eine Modifikation der Einkristallherstellung im Zonenschmelzverfahren konnte ein Klathrat mit vergleichsweise konstantem Seltenerdgehalt hergestellt werden. Der Kristall beinhaltet allerdings Einschlüsse von Nebenphasen, sodass er sich nicht zum Ausschneiden einer reinen Klathratprobe eignete.

Verbindungen der Seltenerdelemente Sm und Yb zeigen oft interessante Eigenschaften aufgrund der großen Rolle der 4f-Elektronen. Diese Elemente können in Valenz 2 oder 3 vorkommen. Darüber hinaus zeigte eine mikroskopische  $\text{Sm}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Probe in einer früheren Voruntersuchung einen um 300% erhöhten Seebeck Koeffizienten [2]. Ein makroskopischer  $\text{Sm}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Einkristall und zwei  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Kristalle wurden erstmals hergestellt. Die magnetische Suszeptibilität wurde von 2 bis 300 K gemessen, um in erster Linie eine Aussage über die Valenz von Sm im Klathrat zu machen.



# Abstract

In the process of this diploma thesis, different aspects of rare earth containing Clathrates  $\text{RE}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Yb}$ ) were investigated. That includes the single crystal growth and subsequently, the investigation of physical properties, the development of the crystal growth technique and the preliminary investigation of doping in order to modify the crystals properties.

A La-containing Clathrate of n-Type was produced and investigated. It serves as a reference material to clarify the role of the 4f-electrons of the enhanced Seebeck coefficient of a Ce-containing Clathrate. A  $\text{Ce}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Clathrate of n-type was shown to have a 50% enhanced Seebeck coefficient compared to  $\text{Ba}_8\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  samples [1]. To validate the statement, that the reason for this lies in the 4f-electrons, a  $\text{La}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Clathrate was synthesized and its transport properties were investigated. The interpretation of the measurements of this sample confirms the assumption, that the reason for the enhanced Seebeck coefficient of the  $\text{Ce}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  n-type Clathrate lies in the 4f-states. Furthermore, the sample showed good thermoelectric properties: a power factor of  $23 \mu\text{WK}^{-2}$  and a ZT value of 0.52.

Of a series of Clathrate single crystals, that were previously investigated at a research reactor in Munich, the electric resistivity, Hall coefficient, Hall mobility and charge carrier concentration were investigated in a temperature range of 2 to 300 K. These Clathrates consist of  $\text{Ba}_8\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$ ,  $\text{La}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  and  $\text{Ce}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  and were compared with the  $\text{La}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  n-type sample.

By doping a Clathrate with Al or Zn, a method for gaining more control over the Clathrate production was tested. Based on the La-containing Clathrate an Al-doped Clathrate was synthesized. It resulted in the formation of two coexisting Clathrate phases: one has an increased Au content  $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{7.5}\text{Al}_{5.5}\text{Au}_{2.6}\text{Si}_{38}$ , the other one has an increased Al content  $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{7.5}\text{Al}_{10.2}\text{Au}_{1.2}\text{Si}_{35}$ . The experiment showed, that the Al-doping does not lead to an in-

dependent parameter for influencing the charge carrier concentration. A Zn-doped Clathrate showed no significant absorption of Zn into the Clathrate.

With the previous way of producing Clathrates, high amounts of rare earth metals could be incorporated into the Clathrate, which led to good measurements of thermoelectric properties. However, the rare earth concentration was not evenly distributed throughout the crystal growth. In order to produce large crystals of homogenous concentration, a new technique of the Clathrate production was tested. With the use of a modified version of the melting-zone-technique, a Clathrate with a more continual rare earth concentration was grown. The crystal contained several non-Clathrate phases, therefore no sample could be cut out.

Materials that contain the rare earth elements Sm and Yb often show interesting properties because of their 4f-electrons. Those elements can occur in the valence of 2 or 3. A microscopic  $\text{Sm}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  sample showed a thermopower that was nearly 300% higher than expected [2]. For the first time a macroscopic  $\text{Sm}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  single crystal and two  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  crystals were grown. The magnetic properties were measurement from 2 to 300 K, to find out about the valence of Sm in Clathrates.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>3</b>
2.1 Klathrate . . . . .	3
2.1.1 Aufbau . . . . .	3
2.1.2 Zintl-Konzept . . . . .	4
2.2 Thermoelektrische Größen . . . . .	5
2.2.1 Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	5
2.2.2 Thermische Leitfähigkeit . . . . .	8
2.2.3 Seebeck Effekt . . . . .	9
2.3 Hall Effekt . . . . .	10
2.4 Optimierung des Figure of Merit . . . . .	11
2.5 Magnetismus . . . . .	12
<b>3 Experimentelle Techniken und verwendete Geräte</b>	<b>18</b>
3.1 Materialherstellung . . . . .	18
3.1.1 Synthese von polykristallinem Material . . . . .	18
3.1.2 Einkristallherstellung . . . . .	20
3.2 Laue Methode . . . . .	24
3.3 Strukturanalyse durch Pulverdiffraktometrie und Rietveld-Methode . . . . .	24
3.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung . . . . .	25
3.5 Physical Property Measurement System (PPMS) . . . . .	25
3.6 Seebeck Koeffizient Messung . . . . .	26

3.7	Messung der magnetischen Suszeptibilität . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung und Diskussion</b>	<b>28</b>
4.1	Details zur Bandstruktur von Ce-BAS . . . . .	28
4.1.1	Motivation . . . . .	28
4.1.2	Kristallherstellung . . . . .	31
4.1.3	Elektrische Transporteigenschaften von La-BAS I und La-BAS II . . .	34
4.2	Transporteigenschaften weiterer Klathratproben . . . . .	41
4.2.1	Motivation . . . . .	41
4.2.2	Messergebnisse . . . . .	42
4.3	Dotierung von La-BAS . . . . .	47
4.3.1	Motivation . . . . .	47
4.3.2	Versuchsdurchführung und Messergebnisse . . . . .	47
4.3.3	Fazit . . . . .	51
4.4	Modifikation der Einkristallherstellung . . . . .	51
4.4.1	Motivation . . . . .	51
4.4.2	Durchführung der modifizierten Methode . . . . .	52
4.4.3	Zusammensetzung des hergestellten Kristalls . . . . .	53
4.4.4	Fazit . . . . .	55
4.5	Sm- und Yb-haltige Klathrate . . . . .	55
4.5.1	Motivation . . . . .	55
4.5.2	Durchführung . . . . .	56
4.5.3	Messung der magnetischen Suszeptibilität . . . . .	59
4.5.4	Fazit . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>67</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>71</b>
<b>A</b>	<b>Zugversuchsprotokolle</b>	<b>74</b>
<b>B</b>	<b>Laue Aufnahmen</b>	<b>79</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Der weltweit steigende Energieverbrauch und die Begrenztheit fossiler Energieträger erfordern sowohl die Entwicklung erneuerbarer Energiequellen als auch einen effizienten Umgang mit der vorhandenen Energie. In Maschinen, bei denen viel Energie als Abwärme verloren wird (z.B. bei Verbrennungsmotoren), könnten thermoelektrische Materialien elektrische Energie aus der Abwärme gewinnen.

Der Mechanismus, durch den eine Temperaturdifferenz in eine Spannung umgewandelt wird, wurde 1821 von J.T. Seebeck entdeckt und wird Seebeck Effekt genannt. Er wurde erstmals bei Metallen festgestellt, bei denen der Seebeck Koeffizient meist im Bereich von wenigen  $\mu$  V/K liegt. Wesentlich effizientere Materialien stellen Halbleiter dar, wie A.F. Ioffe 1932 entdeckte. Ihr Seebeck Koeffizient liegt meist im Bereich von mehreren  $100 \mu$  V/K. Das Vorzeichen des Seebeck Koeffizienten, und somit der erzeugten Spannung, hängt vom Ladungsträgertyp ab. Deswegen kann durch geeignetes Zusammenschalten von n- und p-Typ Halbleitern eine höhere Spannung erzeugt werden [3]. Auch Halbmetalle sind gute Kandidaten für Thermoelemente.

Klathrate sind aufgrund ihrer thermischen Leitfähigkeit gut als thermoelektrische Materialien geeignet. Sie bestehen aus Käfigen, in deren Mittelpunkt sich ein großes Atom bzw. Molekül befindet. In der Natur findet man Klathrate zum Beispiel in Gletschern oder am Meeresboden, wo sie durch hohen Druck gebildet werden. Ihre Käfige werden aus Wassermolekülen gebildet. In ihrem Zentrum befindet sich ein Luft- oder Methanmolekül.

Die Klathrate für thermoelektrische Materialien sind intermetallische Klathrate und basieren größtenteils auf Elementen der vierten Hauptgruppe als Käfigatome. Als Gastatome dienen hauptsächlich große elektropositive Atome wie z.B. schwere Alkali- oder Erdalkalime-

## Kapitel 1. *Einleitung*

talle.

Der Wirkungsgrad von Thermoelementen ist vom materialspezifischen „figure of merit“  $ZT$ , sowie den Temperaturen des warmen und kalten Bereichs  $T_{hot}$  und  $T_{cold}$  und der Durchschnittstemperatur  $T_{avg}$  abhängig.

$$\eta = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} \frac{\sqrt{1 + ZT_{avg}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{avg}} + \frac{T_{cold}}{T_{hot}}} \quad (1.1)$$

Die „figure of merit“ hängt von der thermischen Leitfähigkeit, dem Seebeck Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit ab. Diese Größen hängen von der Ladungsträgerkonzentration ab. Durch Änderung der Zusammensetzung kann das Fermilevel verschoben und dadurch die Ladungsträgerkonzentration geändert werden. Eine Substitution mit Seltenerdelementen führt zu einer Änderung der Bandstruktur. So wurde gezeigt, dass die Zugabe von Ce zu einem um 50% erhöhten Seebeck Koeffizienten führt [1].

Klathrate haben „phonon-glass electron-crystal“ Verhalten. Das bedeutet, dass sie eine gute elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig niedriger und oft glasartiger thermischer Leitfähigkeit haben. Beides wirkt sich positiv auf den  $ZT$  Wert aus. Bisher gemessene Klathrate haben einen  $ZT$  von bis zu 1,63 [4]. Sollte ein Material mit  $ZT = 4$  entwickelt werden, so würde das einem Wirkungsgrad von 30% entsprechen [5]. Das ist im Bereich der Wirkungsgrade eines Wärmekraftwerkes oder eines Ottomotors. Der wesentliche Vorteil von Thermoelementen ist, dass diese keine beweglichen Bauteile haben und deshalb langlebiger sind.

Bis zur kommerziellen Verwendung ist es noch ein weiter Weg. Die Versuche und Messungen in dieser Arbeit sollen ein Teil davon sein. So wurden im Lauf in dieser Arbeit Klathrate mit bisher noch nicht dagewesener Zusammensetzung hergestellt und untersucht. Darüber hinaus wurden neue Methoden der Herstellung getestet.

In Kapitel 2 dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen der relevanten thermoelektrischen Größen und der verwendeten Messmethoden dargestellt. In Kapitel 3 werden die Grundlagen des praktischen Teils beschrieben. Es beinhaltet die verwendeten Geräte und Messmethoden. In Kapitel 4 werden die verschiedenen Aufgabenstellungen beschrieben. Es beinhaltet die Motivation für die Aufgabe, den gewählten Lösungsweg, eine Beschreibung der Durchführung, die Messergebnisse und die daraus resultierende Beantwortung der Aufgabenstellung.

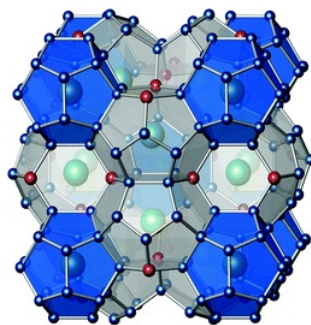
# Kapitel 2

## Theorie

### 2.1 Klathrate

#### 2.1.1 Aufbau

Klathrate sind Käfigverbindungen. Sie bestehen aus Gastatomen (guest atoms - G) und Käfigatomen (host atoms - H). Es gibt mehrere verschiedene Typen von Klathraten, welche sich im Aufbau unterscheiden. Die Klathrate dieser Arbeit sind vom Typ I. Ihre kubische Einheitszelle besteht aus acht Gastatomen und 46 Käfigatomen  $G_8H_{46}$  und hat die Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$ . In Abbildung 2.1 ist die Struktur der Typ I Klathrate dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Struktur von Klathrat Typ I. Quelle: [6]

Die Basis der thermoelektrischen Klathrate bilden Elemente der vierten Hauptgruppe. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Klathrate basieren auf Si. Diese Basis wird zu einem Teil mit Elementen der II. und III. Hauptgruppe bzw. Übergangsmetallen substituiert. Im Klathrat  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$  (BAS) nimmt Si die Positionen 24k und 16i ein (kleine blaue Kugeln in Abbildung 2.1). Zusätzlich besetzt Si einen Teil (6-x) der 6c Positionen (rote Kugeln in

Abbildung 2.1). Die restlichen 6c Positionen werden durch Au besetzt. Die Atome auf den 24k, 16i und 6c Positionen haben eine tetrahedrische kovalente Bindung und bilden das Gerüst.

Dieses Gerüst hat die Form von tetrakaidekahedrischen Käfigen (in Abbildung 2.1 weiß dargestellt), in deren Zentrum sich Ba auf den 6d Positionen befindet, und von pentagonal dodekaedrischen Käfigen (in Abbildung 2.1 blau dargestellt), in deren Zentrum sich Ba auf den 2a Positionen befindet. Diese gehen mit dem Gitter eine ionische Bindung ein. Das Ba auf den 2a Plätzen kann teilweise mit Seltenerdelementen substituiert werden.

### 2.1.2 Zintl-Konzept

Das von Zintl und Klemm entwickelte Konzept erklärt die Stabilität und die Eigenschaften von polaren Phasen. Es werden die zur Verfügung stehenden Elektronen mit den für die Bindungen benötigten Elektronen verglichen. Wenn die vorhandenen Elektronen genau für die Erfordernisse der kovalenten Bindung des Gerüsts ausreichen, so ist die Zintl Bilanz 0. In diesem Fall ist diese Zintl Phase ein intrinsischer Halbleiter. Dieser Zustand, in dem ein Material die höchste Phasenstabilität hat, wäre der Idealfall. Im Realfall sind aufgrund von Defekten jedoch nicht alle Ladungsträger kompensiert. Dies führt zu einem stark dotierten Halbleiter oder einem Halbmetall. Je höher der Überschuss an Elektronen oder Löchern ist, desto höher ist auch die Ladungsträgerkonzentration im Material.

Die Einheitszelle von Typ I Klathraten besteht aus 54 Atomen ( $G_8A_xB_{46-x}$ ). Die 46 Käfigatome (A und B) bilden tetraedisch kovalente Bindungen. Dafür müssen 184 Elektronen pro Einheitszelle bzw. 4 Elektronen pro Käfigatom zur Verfügung stehen. Der Käfig besteht aus vierwertigen Elementen B und Elementen mit niedrigerer Valenz A. Letztere stellen weniger Elektronen zur Verfügung und bilden somit Löcher. Sie verschieben das Klathrat in Richtung p-Typ. Die Gastatome G gehen mit dem Käfignetzwerk eine ionische Bindung ein und geben Elektronen ab. In der Bilanzgleichung 2.1 werden die abgegebenen von den aufgenommenen Elektronen abgezogen. So wird der Ladungsträgertyp theoretisch ermittelt. Die Anzahl der nicht kompensierten Elektronen wird mit  $n_e$  bezeichnet. Wenn  $n < 0$  ist, hat das Klathrat p-Typ. Es wurden stabile  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$  (BAS) Klathrate im Bereich  $4, 1 \leq x \leq 6, 1$  hergestellt [7]. Ba gibt jeweils zwei Elektronen an das Gerüst ab. Ein Teil des Ba wird bei den Klathraten in dieser Arbeit mit La, Sm oder Yb substituiert. Die daraus entstehenden Klathrate werden mit „La-BAS“, „Sm-BAS“ bzw. „Yb-BAS“ bezeichnet. Die Seltenerdelemente geben typischerweise drei Elektronen ab. Manche Seltenerdelemente sind sowohl dreiwertig als auch zweiwertig. Monovalentes Au nimmt jeweils drei Elektronen auf. Si nimmt



als vierwertiges Element keine Elektronen auf. Sollte sich eine Fehlstelle  $\square$  in der Verbindung befinden, so nimmt diese vier Elektronen auf. Die Ladungsträgerbilanzgleichung von  $\text{La}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\square_z\text{Si}_{46-y-z}$  hat die folgende allgemeine Form:

$$n_e = x \cdot 3 + (8 - x) \cdot 2 - y \cdot 3 - z \cdot 4 \quad (2.1)$$

## 2.2 Thermoelektrische Größen

In Thermoelementen entsteht aufgrund des Seebeck Effektes eine elektrische Spannung durch einen Temperaturgradienten. Der Wirkungsgrad  $\eta$  eines Thermoelementes hängt vom Carnot Wirkungsgrad  $(T_{hot} - T_{cold})/T_{hot}$ , der durchschnittlichen Temperatur  $T_{avg}$  und dem material- und temperaturabhängigen Faktor  $ZT$  ab.

$$\eta = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} \frac{\sqrt{1 + ZT_{avg}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{avg}} + \frac{T_{cold}}{T_{hot}}} \quad (2.2)$$

Die dimensionslose Größe  $ZT$  eines Materials wird „figure of merit“ genannt und ist abhängig vom Seebeck Koeffizienten  $S$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$  und der Temperatur  $T$ .

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.3)$$

In Klathraten ist  $\kappa$  intrinsisch niedrig. Der „power factor“  $S^2 \sigma$  ist von der Bandstruktur eines Materials abhängig. Durch Substitution mit Seltenerdelementen soll der „power factor“ der Klathrate vergrößert werden.

### 2.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  wird hier durch das Drude Modell beschrieben. Es wird angenommen, dass sich Elektronen mit Masse  $m$  und Ladung  $-e$  frei mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegen. Durch ein externes  $E$ -Feld werden sie beschleunigt und erhalten zur thermischen Geschwindigkeit zusätzlich die Driftgeschwindigkeit  $v_D$ . Dem wirken Stöße der Elektronen mit der mittleren Stoßzeit  $\tau$  entgegen. Diese setzt sich aus Beiträgen der Elektron-Phonon Streuung  $\tau_{ph}$  und der Streuung an statischen Defekten  $\tau_{def}$  nach der Matthiessenschen Regel

## Kapitel 2. *Theorie*

zusammen.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{def}} \quad (2.4)$$

Die Bewegungsgleichung lautet:

$$m\dot{v} + \frac{m}{\tau}v_D = -eE \quad (2.5)$$

Nach kurzer Zeit stellt sich ein stationärer Zustand ein ( $\dot{v} = 0$ ). Dadurch können die Driftgeschwindigkeit  $v_D$  und in weiterer Folge die Stromdichte  $j$  mit der Ladungsträgerkonzentration  $n$  bestimmt werden.

$$v_D = -\frac{e\tau}{m}E \quad (2.6)$$

$$j = -env_D = \frac{e^2\tau n}{m}E \quad (2.7)$$

Durch das Ohmsche Gesetz in Gleichung 2.8 erhält man aus diesem Zusammenhang die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ .

$$j = \sigma E \quad (2.8)$$

$$\sigma = \frac{e^2\tau n}{m^*} \quad (2.9)$$

Der spezifische Widerstand  $\rho$  ist der Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit und setzt sich entsprechend Gleichung 2.5 aus Beiträgen der Streuung an Gitterdefekten  $\rho_0$  und der temperaturabhängigen Elektron-Phonon Streuung  $\rho_{ph}(T)$  zusammen.

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \quad (2.10)$$

Der Beitrag der Elektron-Phonon Streuung am spezifischen Widerstand wird mit der Debye Temperatur  $\Theta_D$  durch das Bloch-Grüneisen Gesetz beschrieben.

$$\rho_{ph}(T) \propto \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{4x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.11)$$

$$x = \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \quad (2.12)$$

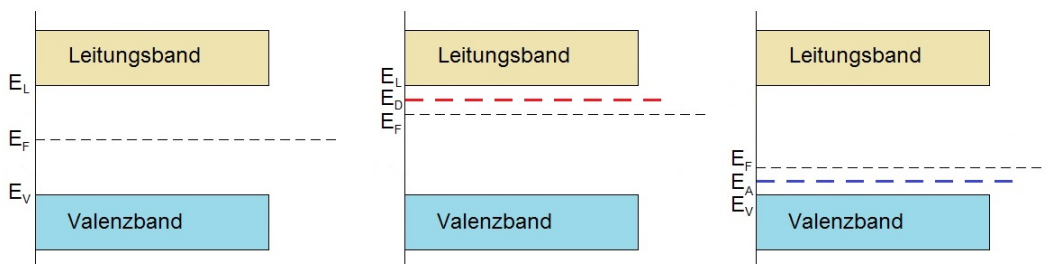
Bei niedrigen Temperaturen geht der spezifische Widerstand durch Elektron-Phonon Streuung gegen eine  $T^5$  Abhängigkeit, während er bei hohen Temperaturen linear wird.

$$\rho_{ph}(T) \propto \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \quad \text{bei } T < \Theta_D \quad (2.13)$$

$$\rho_{ph}(T) \propto \frac{T}{\Theta_D} \quad \text{bei } T > \Theta_D \quad (2.14)$$

Das Drude-Modell beschreibt den Elektronentransport in Metallen. Bei Isolatoren und Halbleitern ist das Energiebändermodell besser geeignet.

Halbleiter haben eine Bandlücke zwischen Leitungsband und Valenzband  $E_L - E_V$  in der Größenordnung von 1 eV (Abbildung 2.2). Das Fermi Niveau befindet sich innerhalb dieser Bandlücke. Bei 0 K befinden sich alle Elektronen im Valenzband. Es stehen somit keine Elektronen zum Ladungstransport zur Verfügung. Bei steigender Temperatur fangen die Elektronen an, das Leitungsband zu besetzen. Die Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband ergeben bei intrinsischen Halbleitern die elektrische Leitfähigkeit. Es können sich Akzeptor- und Donator-Niveaus auf den Energie-Niveaus  $E_A$  und  $E_D$  in der Bandlücke befinden (Abbildung 2.2 Mitte und rechts). Diese haben niedrigere Aktivierungsenergien  $E_L - E_D$  bzw  $E_A - E_V$ . In einem entarteten Halbleiter ist das Fermi-niveau durch Dotierung in die Nähe des Valenz- oder Leitungsbandes verschoben.



**Abbildung 2.2:** Schematische Bandstrukturen: Intrinsischer Halbleiter (links), dotierter Halbleiter mit Donor Niveau  $E_D$  (Mitte), dotierter Halbleiter mit Akzeptor Niveau  $E_A$

Bei verschiedenen Ladungsträgertypen (n für Elektronen- und p für Löcherkonzentration)

muss auch die unterschiedliche Ladungsträgermobilität  $\mu_e$  und  $\mu_p$  berücksichtigt werden.

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_p) \quad (2.15)$$

Im Fall eines freien Elektronengases lautet die Dispersionsrelation unter Annahme eines parabolischen Einbandmodells:

$$E(k) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.16)$$

In diesem Fall entspricht die effektive Masse der Elektronenmasse. Sie lässt sich durch Umformen und zweimaliges Ableiten ausdrücken.

$$m^* = \hbar^2 \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \quad (2.17)$$

In einem Halbleiter mit komplizierterer Zustandsdichte entspricht die effektive Masse nicht mehr der Elektronenmasse. Die d- bzw. f-Zustände haben flachere Bänder als s-Zustände. Dadurch erniedrigt sich  $\partial^2 E / \partial k^2$ , was zu einer höheren effektiven Masse führt.

### 2.2.2 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  im Festkörper setzt sich hauptsächlich aus Elektronenbeiträgen  $\kappa_{el}$  und Gitterbeiträgen  $\kappa_{ph}$  zusammen.

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (2.18)$$

Der Elektronenbeitrag der thermischen Leitfähigkeit hängt mit der elektrischen Leitfähigkeit über das Wiedemann-Franz-Gesetz mit der Lorenz-Zahl  $L$  die zusammen.

$$\kappa_{el} = L\sigma T \quad (2.19)$$

Mit Einsetzen von Gleichung 2.9 ergibt sich die Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration und der effektiven Masse.

$$\kappa_{el} = L \frac{e^2 \tau n}{m^*} T \quad (2.20)$$

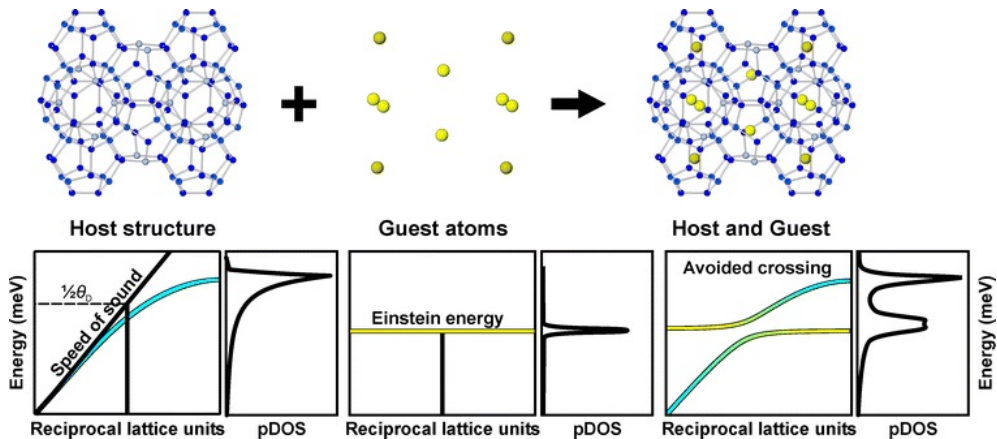
In Halbleitern liefert der Phononenanteil den größten Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit. Dieser ist abhängig von der spezifischen Wärmekapazität  $c$ , der Schallgeschwindigkeit  $v_s$

und der mittleren freien Weglänge  $\lambda$ . Die mittlere freie Weglänge wird durch Streuprozesse beeinflusst.

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} c v_s \lambda \quad (2.21)$$

Die Eigenschaft, die maßgeblich für das Interesse an Klathraten als thermoelektrische Materialien verantwortlich ist, ist die niedrige Phononenleitfähigkeit. Diese liegt am „rattling effect“, der auf eine Strukturbesonderheit der Klathrate zurückzuführen ist. Die Gastatome haben in den Käfigen sehr viel Platz und sind schwach gebunden. Das führt zu tief liegenden optischen Moden der Gastatome.

In Abbildung 2.3 ist links der akustische Phononenast der Dispersionsrelation des Käfigs dargestellt. In der Mitte ist der optische Phononenast der Gastatome. Es kommt zu einer Hybridisierung dieser Äste. Die resultierende Dispersionsrelation wird rechts dargestellt. Aufgrund von „avoided-crossing“ wird der akustische Phononenast stark abgeflacht, was zu einer Reduzierung der Schallgeschwindigkeit und damit der thermischen Leitfähigkeit führt.



**Abbildung 2.3:** „Avoided-crossing“ der optischen und akustischen Phononenzweige. Quelle: [8]

### 2.2.3 Seebeck Effekt

Wenn ein Halbleiter einem Temperaturgradienten  $\Delta T$  ausgesetzt ist, so führt das aufgrund des Seebeck Effektes zu einer elektrischen Spannung  $U$ . Dies ist auf die unterschiedliche Beweglichkeit der Ladungsträger zurückzuführen. Im Bereich höherer Temperatur bewegen sie sich schneller als bei tieferer Temperatur. Es kommt zu einer Drift der Ladungsträger vom warmen zum kalten Gebiet und deshalb zu einer elektrischen Spannung. Das Vorzeichen

dieser Spannung hängt von der Art der Ladungsträger (Elektronen  $e$  und Löcher  $h$ ), ihren Konzentrationen ( $n_e$  und  $n_h$ ) und deren relativen Beweglichkeiten ( $\mu_e$  und  $\mu_h$ ) ab. Der gesamte Seebeck Koeffizient  $S$  ergibt sich aus den Seebeck Koeffizienten von Elektronen und Löchern ( $S_e$  und  $S_h$ ) und deren elektrischer Leitfähigkeit ( $\sigma_e = en_e\mu_e$  und  $\sigma_h = en_h\mu_h$ ).

$$S = \frac{\sigma_e S_e + \sigma_h S_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (2.22)$$

Dadurch entsteht je nach Verhältnis der positiven und negativen Ladungsträger und deren Mobilität eine elektrische Spannung zwischen den Gebieten unterschiedlicher Temperatur. Der Seebeck Koeffizient (Gleichung 2.23) gibt die Spannung an, die in einem Material durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen wird.

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{U}{\Delta T} \quad (2.23)$$

Aus der Boltzmann Transport Gleichung folgt die Mott-Formel, die den Seebeck Koeffizienten in entarteten Halbleitern beschreibt [3].

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left( \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E_F} \quad (2.24)$$

Mit der Annahme eines parabolischen Einbandmodells und einer energieunabhängigen Stoßzeit folgt mit Gleichung 2.9 der Seebeck Koeffizient abhängig von  $m^*$  und  $n$  [9]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (2.25)$$

Durch Modifikation der Bandstruktur kann der Seebeck Koeffizient optimiert werden.

## 2.3 Hall Effekt

Die Messung, mit der die Ladungsträgerkonzentration einer Probe bestimmt werden kann, basiert auf dem Hall Effekt. Dieser beruht auf der Ablenkung der Bewegungsrichtung eines geladenen Teilchens im Magnetfeld. Auf ein Teilchen mit der Ladung  $q$ , das sich in einem elektromagnetischen Feld bewegt, wirkt die Lorentzkraft wie in Gleichung 2.26.

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.26)$$

Bei der Hall Messung wird eine Probe mit der Breite  $b$  und der Dicke  $d$  in ein Magnetfeld  $\vec{B}$

gegeben. Wenn durch die Probe ein elektrischer Strom mit der Stromdichte  $\vec{j} = nq\vec{v}$  fließt, lenkt das Magnetfeld die Bewegungsrichtung der Ladungsträger senkrecht zur Stromrichtung ab. Die Kraft, die durch das Magnetfeld und die Bewegung der Ladungsträger entsteht, wird durch das elektrische Feld  $\vec{E}$  kompensiert. Somit gilt  $\vec{F} = 0$ . Das elektrische Feld führt zur Hall Spannung  $U_H$ .

Bei einer Messung der Hall Spannung werden das Magnetfeld, die Stromrichtung und die Messung der Hall Spannung jeweils im rechten Winkel zueinander gelegt. Zusätzlich wird das Koordinatensystem so gewählt, dass gilt:

$$\begin{aligned}\vec{v} &= (v, 0, 0) \\ \vec{B} &= (0, 0, B) \\ \vec{E} &= (0, E, 0)\end{aligned}$$

Die resultierende Spannung wird parallel zum elektrischen Feld gemessen (hier in  $y$ -Richtung) und ergibt mit eingesetzter Stromstärke  $I = b d j$  die Hall Konstante:

$$R_H = U_H \frac{d}{I B} \quad (2.27)$$

Diese ist abhängig von der Ladungsträgerkonzentration  $n$  und dem Ladungsträgertyp  $q = +e$  oder  $q = -e$ .

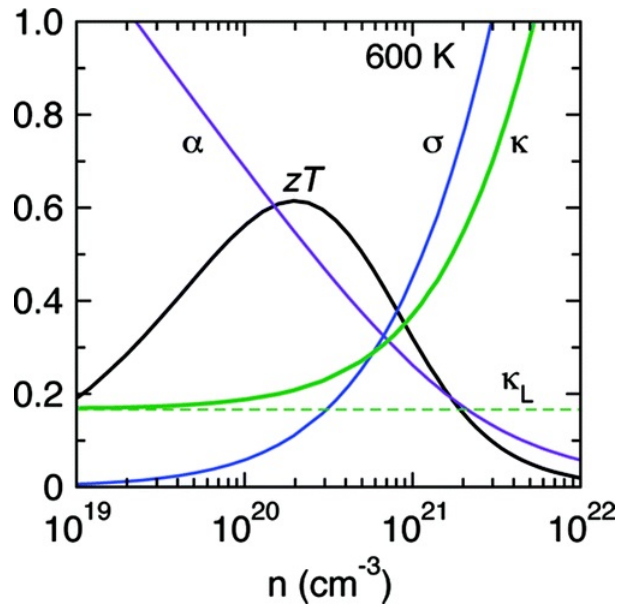
$$R_H = \frac{1}{n q} \quad (2.28)$$

Die gemessene Spannung ist deshalb indirekt proportional zur Ladungsträgerkonzentration.

## 2.4 Optimierung des Figure of Merit

Die Größen, aus denen sich der Figure of Merit in Gleichung 2.3 zusammensetzt, können durch die Ladungsträgerkonzentration verändert werden. In Abbildung 2.4 wird die Abhängigkeit von  $\sigma$ ,  $\kappa$  und  $S$  von der Ladungsträgerkonzentration graphisch dargestellt. Diese Abhängigkeiten haben widersprüchliche Tendenzen.  $\sigma$  und  $\kappa$  steigen mit höherem  $n$ .  $S$  nimmt mit steigendem  $n$  ab. Das führt zu einem Maximum von  $ZT$  bei einem optimalen  $n$ . Am Beispiel in Abbildung 2.4 liegt dieses im Bereich von wenigen  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Die Ladungsträgerkonzentration

tration kann durch Variation der chemischen Zusammensetzung optimiert werden.



**Abbildung 2.4:** Abhängigkeit der thermoelektrischen Größen von der Ladungsträgerkonzentration (Seebeck Koeffizient hier  $\alpha$ ) Quelle: [10]

## 2.5 Magnetismus

Der Magnetismus eines seltenerdhaltigen Klathrates kann genutzt werden um die Valenz der Seltenerdelemente zu bestimmen. In Klathraten gibt es unterschiedliche Arten von Magnetismus, die verschiedene Beiträge zum gesamten Magnetismus liefern. Darauf haben sowohl einzelne Elemente als auch die Struktur von Klathraten einen Einfluss. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  gibt an, wie sich die Magnetisierung  $\vec{M}$  eines Materials bei Anlegen eines externen Magnetfeldes  $\vec{H}$  ändert. Im einfachen, linearen Fall lautet dieser Zusammenhang  $\vec{M} = \chi \vec{H}$ .

Ist  $\chi$  positiv, so bedeutet das, dass die Magnetisierung das externe Magnetfeld verstärkt. Der Körper wird dadurch in Richtung stärkeres Magnetfeld gezogen. Ist sie negativ, so schwächt die Magnetisierung das Magnetfeld ab. Der Körper wird dadurch aus dem Magnetfeld verdrängt.

### Diamagnetismus

Bei Anlegen eines externen Magnetfeldes bilden die Atome magnetische Dipole. Diese induzieren ein Magnetfeld, das dem externen Magnetfeld entgegengesetzt ist. Dieser Effekt tritt bei allen Atomen auf und ist sehr schwach. Er wird durch unterschiedliche Temperaturen



nicht beeinflusst. Die Dipole existieren nicht ohne äußeres Feld.

$$-1 \leq \chi_{Dia} < 0$$

Der Diamagnetismus ist im Vergleich zu den anderen Magnetismen sehr schwach. Supraleiter werden als „ideale Diamagneten“ bezeichnet und haben  $\chi = -1$ .

## Paramagnetismus

Der Paramagnetismus tritt bei Atomen mit unvollständig gefüllten Elektronenschalen auf. Diese haben ein permanentes magnetisches Moment und wechselwirken mit einem äußeren Feld. Ohne äußeres Feld richten sich die Momente statistisch verteilt aus und die Gesamtmagnetisierung verschwindet. Bei Anlegen eines äußeren Feldes richten sich die einzelnen Momente parallel zum Magnetfeld aus. Dem wirken thermische Fluktuationen entgegen. Die magnetische Suszeptibilität ist im Paramagnetismus positiv ( $\chi_{Para} > 0$ ). Sie folgt bei kleinen Magnetfeldern dem Curie Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.29)$$

Die Curie Konstante  $C$  ist abhängig von der Anzahl der magnetischen Momente  $N$  pro Volumen  $V$ , dem gyromagnetischen Faktor  $g$ , der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$ , dem Bohrschen Magneton  $\mu_B$  und der Boltzmann Konstante  $k_B$ .

$$C = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3Vk_B} \quad (2.30)$$

Wenn ferromagnetische Wechselwirkung vorliegt, so folgt die magnetische Suszeptibilität oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  dem Curie-Weiss-Gesetz:

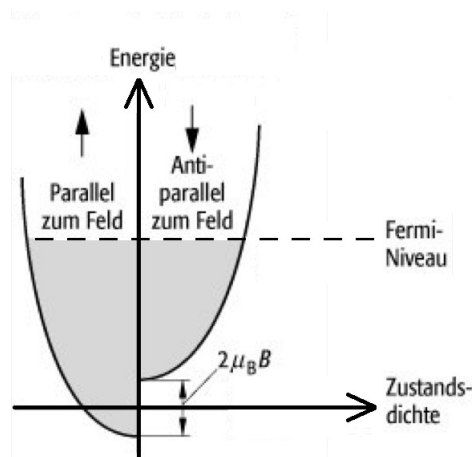
$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.31)$$

Analog dazu gilt für ein Material mit antiferromagnetischer Wechselwirkung oberhalb der Néel-Temperatur  $T_N$ :

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad (2.32)$$

## Pauli-Paramagnetismus

Der Pauli Paramagnetismus beschreibt die Magnetisierung des freien Elektronengases. Ohne externem Magnetfeld sind die Elektronen mit Spin up und down gleich verteilt und haben die gleiche Energie. Die magnetischen Beiträge ihrer Spins kompensiert sich demnach. Sobald ein externes Feld angelegt wird, erniedrigt sich die Energie der Elektronen mit Spin parallel zum Feld. Die Energie der Elektronen antiparallel zum Feld erhöht sich entsprechend. Um die Gesamtenergie im System zu reduzieren, drehen die Elektronen mit antiparallelem Spin und hoher Energie ihren Spin um. Sie füllen das Elektronenband mit parallelem Spin wie in Abbildung 2.5 auf. Da nun mehr Elektronen mit Spin parallel zum Magnetfeld vorhanden sind als antiparallel zum Magnetfeld, kompensieren sich ihre Felder nicht mehr. Der Überschuss an Elektronen mit Spin parallel zum Magnetfeld führt zum Pauli Paramagnetismus.



**Abbildung 2.5:** Pauli-Paramagnetismus: Verteilung der freien Spin-up und Spin-down Elektronen bei angelegtem Magnetfeld Quelle: [11]

## Van Vleck Paramagnetismus

Wenn in einem Atom auf eine halb gefüllte Schale ein Elektron fehlt, ist der Grundzustand  $J = 0$  und es wird kein Paramagnetismus erwartet. Durch Beimischung von höheren Multipletts kann jedoch Van Vleck Paramagnetismus auftreten. Die magnetische Suszeptibilität im Van Vleck Paramagnetismus ist von der Energiedifferenz des Grundzustandes  $E_0$  und des angeregten Zustandes  $E_m$  abhängig.

$$\chi_{VanVleck} = \frac{2\mu_0\mu_B^2 N}{V} \sum_m \frac{|\langle m | L_z + gS_z | 0 \rangle|^2}{E_m - E_0} \quad (2.33)$$

Darin enthalten sind die magnetische Feldkonstante  $\mu_0$ , das Bohrsche Magneton  $\mu_B$ , die Anzahl der magnetischen Momente  $N$ , das Volumen  $V$ , der angeregte Zustand  $m$  und die z-Komponente von Bahndrehimpulsquantenzahl  $L_z$  und Spinquantenzahl  $S_z$ . Die Suszeptibilität im Van Vleck Paramagnetismus ist positiv  $\chi_{VanVleck} > 0$ .

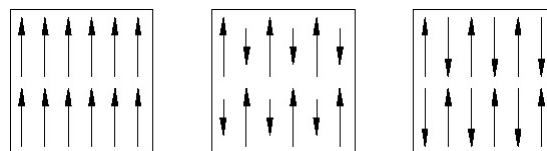
### Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus

Beim Ferromagnetismus richten sich die magnetischen Momente durch Austauschwechselwirkung ohne äußeres Magnetfeld über kleinere Strecken, die Weiss-Bezirke, parallel aus, wie in Abbildung 2.6 links zu sehen ist. Da die Ausrichtung der Vielzahl an Weiss-Bezirken statistisch verteilt ist, ist der Körper in diesem Zustand nach außen nicht magnetisch. Bei Anlegen eines Magnetfeldes richten sich die Bezirke aus, wodurch das Material magnetisch wird. Der Ferromagnetismus ist um ein Vielfaches stärker als Dia- und Paramagnetismus. Die magnetische Suszeptibilität ist positiv. Sie ist jedoch im Vergleich zu Dia- und Paramagnetismus von der Stärke des Magnetfeldes abhängig.

Bei Abschalten des Magnetfeldes bleibt das Material zuerst magnetisiert. Der Einfluss der thermischen Fluktuationen reduziert die Magnetisierung jedoch mit der Zeit. Oberhalb der Curie-Temperatur verschwindet die ferromagnetische Ordnung und das Material wird paramagnetisch.

Beim Ferrimagnetismus sind die magnetischen Momente in zwei antiparallele Subgitter geordnet, wie in Abbildung 2.6 in der Mitte dargestellt ist. Die Beiträge der einzelnen Momente zur Magnetisierung heben sich deshalb teilweise auf.

Beim Antiferromagnetismus sind die einzelnen Momente ebenfalls in zwei antiparallele Subgitter geordnet. Hier heben sie sich jedoch vollständig auf, sodass die gesamte Magnetisierung Null ist. Die Ordnung der magnetischen Momente beim Antiferromagnetismus ist in Abbildung 2.6 rechts zu sehen.



**Abbildung 2.6:** Ordnung der magnetischen Momente bei Ferromagnetismus (links), Ferrimagnetismus (Mitte) und Antiferromagnetismus (rechts). Quelle: [12]

## Landau-Diamagnetismus

Der Landau Diamagnetismus spielt in Metallen mit einem freien Elektronengas eine Rolle. Ein angelegtes Magnetfeld ändert wegen der Lorentzkraft (Gleichung 2.26) die Trajektorie der Elektronen. Die magnetische Suszeptibilität des Landau Diamagnetismus hat ein negatives Vorzeichen und entspricht einem Drittel des Pauli-Paramagnetismus.

$$\chi_{LandauDia} = -\frac{1}{3}\chi_{PauliPara}$$

## Ringströme

Ähnlich wie in Fullerenen und Aromaten treten in Klathraten diamagnetische Ringströme auf. Diese sind auf die Form der Käfige zurückzuführen und verursachen ebenfalls ein magnetisches Moment.

## Atomarer Magnetismus der Seltenerdelemente

Die in dieser Arbeit vorkommenden Seltenerdelemente haben permanente magnetische Momente. Einen großen Beitrag dazu liefert die unvollständig gefüllte 4f Schale, die sich im Inneren der Elektronenhülle befindet.

Sm- und Yb-haltige Klathrate werden in dieser Arbeit auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Sm und Yb können im Klathrat in unterschiedlichen Valenzen auftreten, was einen großen Einfluss auf den Magnetismus hat. In Tabelle 2.1 sind die Elektronenkonfiguration, Spinquantenzahl S, Bahndrehimpulsquantenzahl L, Gesamtdrehimpulsquantenzahl J und die Energiedifferenz  $\Delta$  zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand für die verschiedenen Valenzzustände aufgetragen.

**Tabelle 2.1:** Elektronenkonfiguration in Abhängigkeit der Valenz von Sm und Yb Ionen

Ion	Elektronenkonfiguration	S	L	J	$\Delta(K)$
$Sm^{2+}$	[Xe] $4f^6$	3	3	0	420
$Sm^{3+}$	[Xe] $4f^5$	5/2	5	5/2	1400
$Yb^{2+}$	[Xe] $4f^{14}$	0	0	0	
$Yb^{3+}$	[Xe] $4f^{13}$	1/2	3	7/2	15000

Nach Tabelle 2.1 sind  $Sm^{3+}$  und  $Yb^{3+}$  in ihrem Grundzustand magnetisch.  $Sm^{2+}$  und  $Yb^{2+}$  sind nach den Hundschen Regeln nicht magnetisch. Bei  $Sm^{2+}$  muss der Van Vleck

Magnetismus aufgrund des tief liegenden höheren Multipletts mit  $J = 1$  ( $\Delta = 420K$ ) berücksichtigt werden.

### **Kristallfeldeffekt**

Ein Atom, das im Kristall gebunden ist, wird durch das elektrische Feld der umliegenden Atome beeinflusst. Dieses elektrische Feld entsteht durch die Ladungsverteilung der Atomorbitale. Als Folge wird die Entartung der Multipletts je nach Kristallsystem teilweise aufgehoben. Bei Seltenerdelementen ist dieser Effekt abgeschwächt, da die 4f-Elektronen im Inneren liegen und durch die äußeren Schalen abgeschirmt werden.

In Klathraten besetzen die Seltenerdelemente die 2a Plätze innerhalb der kleineren Käfige. Diese kleineren Käfige haben eine kubische lokale Symmetrie. Der Grundzustand von  $\text{Sm}^{3+}$  mit  $J = 5/2$  ist ohne Kristallfeldeffekt sechsfach entartet. Durch den Kristallfeldeffekt spaltet sich der Grundzustand in ein Dublett und ein Quartett auf. Analog dazu ist der Grundzustand von  $\text{Yb}^{3+}$  mit  $J = 7/2$  achtfach entartet. Im Kristallfeld des kleineren Klathratkäfigs spaltet sich dieser in zwei Dupletts und ein Quartett auf.  $\text{Sm}^{2+}$  und  $\text{Yb}^{2+}$  haben  $J = 0$  und sind deshalb einfach entartet.

## Kapitel 3

# Experimentelle Techniken und verwendete Geräte

### 3.1 Materialherstellung

Die Kristallherstellung beginnt mit der Synthese des Materials. Dabei werden die elementaren Ausgangsmaterialien im gewünschten Verhältnis verschmolzen, sodass intermetallische Verbindungen entstehen. Das Einwiegen findet je nach Element entweder an Luft oder unter Argon Atmosphäre in einer Glovebox statt.

#### 3.1.1 Synthese von polykristallinem Material

##### Lichtbogenschmelzen

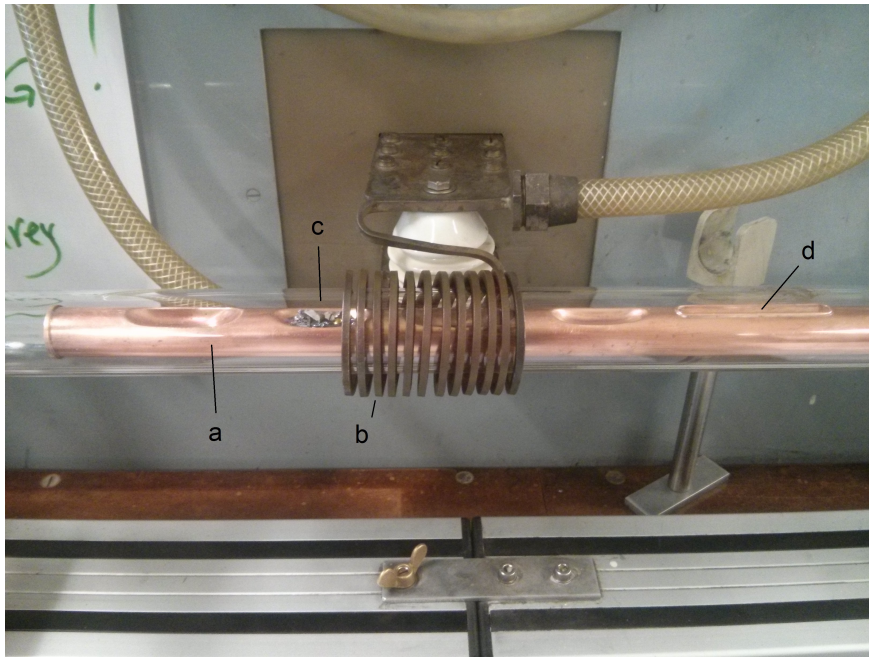
Im Tetra-Arc Furnace geschieht die Synthese durch Lichtbogenschmelzen. Der Tetra-Arc Furnace besteht aus einer Kammer, in der sich das Material auf einem gekühlten Kupfertiegel befindet. Die Kammer wird zuerst evakuiert und dann mit Argon gefüllt. Über vier Wolframelektroden, die auf das Material gerichtet sind, kommt es zu einer Gasentladung und zur Bildung eines Plasmas zwischen Elektrode und Material. Dadurch wird das Material zum Schmelzen gebracht. Es fließt ein Strom von bis zu 20 A pro Elektrode. Der Vorgang wird über mehrere Fenster in der Kammer, sowie eine Kamera beobachtet. Die Position der Elektroden kann während des Schmelzens verändert werden. Sobald ein Großteil des Materials geschmolzen ist, wird der Kupfertiegel langsam zum Rotieren gebracht. Dadurch wird das flüssige Material in eine runde Form gebracht und sichergestellt, dass es vollständig geschmol-

zen wird. Danach wird die Probe umgedreht und erneut geschmolzen, um eine vollständige Durchmischung zu gewährleisten.

### **Induktionsschmelzen**

Das Induktionsschmelzen findet in einem Quarzrohr und ebenfalls unter Argon Atmosphäre statt. In dem Quarzrohr befindet sich ein wassergekühltes Kupferrohr mit verschiedenen Gussformen. In diesen Formen befindet sich das Material. Das Quarzrohr befindet sich innerhalb einer Spule, die an einen Hochspannungsgenerator angeschlossen ist. Das Gerät zum Induktionsschmelzen ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Wenn der Wechselstrom, der durch die Spule fließt, groß genug ist, schmelzen die Metalle. Sie übertragen ihre Wärme auf die Nicht-Metalle, wodurch diese etwas verzögert auch schmelzen. Wenn sich die flüssigen Materialien homogen vermischt haben, wird die Leistung im Generator langsam erniedrigt. Durch den gekühlten Tiegel fließt die Wärme aus dem Material ab. Bei Betrachten des Materials sieht man, dass die Anteile, die sich nahe am Tiegel befanden, oft nicht vollständig geschmolzen sind. Aus diesem Grund wird das Material zerteilt und erneut geschmolzen. Nach drei Schmelzvorgängen ist es ausreichend homogen.

Zum Schluss wird das homogene Material in einem speziell geformten Tiegel (Abbildung 3.1 d) noch einmal geschmolzen, um es für den Spiegelofen in Stabform zu bringen. Bei diesem letzten Schmelzvorgang wird die Leistung der Spule und damit die Temperatur des Stabes sehr langsam reduziert, um ein Brechen durch thermische Spannungen zu verhindern.



**Abbildung 3.1:** a) Wassergekühltes Kupferrohr mit Gussformen, b) Hochfrequenzspule, c) Ausgangsmaterialien zur Synthese, d) stabförmige Gussform

### 3.1.2 Einkristallherstellung

Beim Lichtbogen- bzw. Induktionsschmelzen wird ein Polykristall hergestellt. Dieser besteht aus einer Vielzahl von kleinen Einkristallen mit unterschiedlichen Orientierungen. Diese können auch unterschiedliche Phasen beinhalten. Um die Transporteigenschaften eines Materials zu messen, muss dieses als Einkristall vorliegen. Für die Herstellung der Einkristalle, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurde das tiegelfreie Floating-Zone-Verfahren in einem Spiegelofen benutzt. Dabei wird ein kleiner Bereich des polykristallinen Ausgangsmaterials geschmolzen. Dadurch entsteht die Schmelzzone. Sie befindet sich zwischen Keimstab und Materialstab und wird durch die Oberflächenspannung in Form gehalten.

Das optische System des Spiegelofens ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Es besteht aus vier innen verspiegelten Ellipsoiden. Im Mittelpunkt des Spiegelofens ist ihr gemeinsamer Brennpunkt. Wenn der Materialstab auf der optischen Achse steht und die Lampen eingeschaltet sind, bildet sich dort die Schmelzzone. In den anderen Brennpunkten befinden sich Halogenlampen. Ein Bild des Spiegelofens ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Der Materialstab befindet sich in einer Argonatmosphäre bei etwa 1,5 bar.

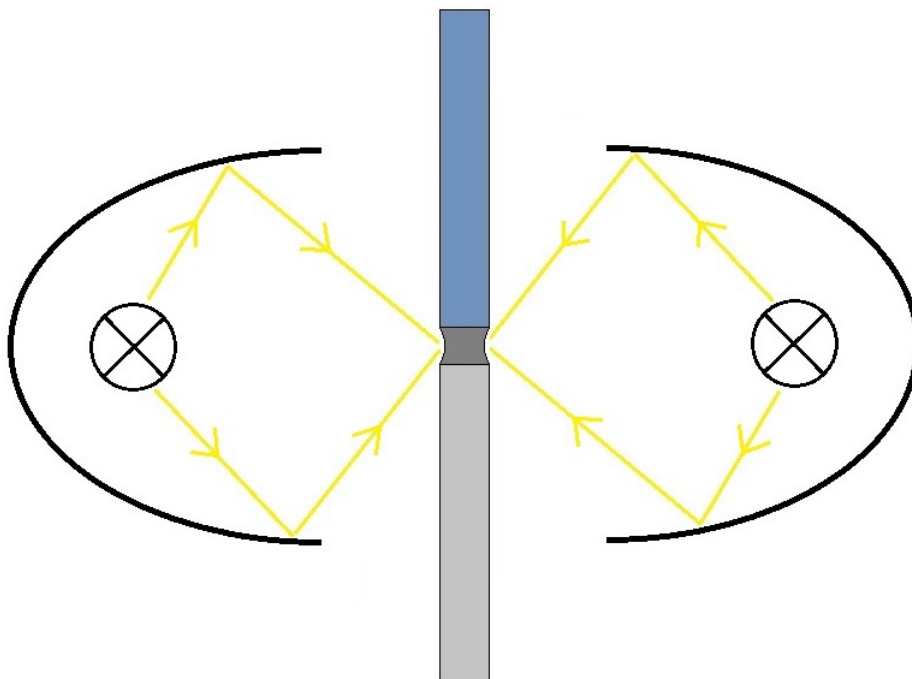
Als Keimstab dient üblicherweise ein vorher gezüchteter Einkristall. Dieser ist direkt unter dem Brennpunkt des Spiegelofens angebracht. Seine vertikale Position wird durch einen



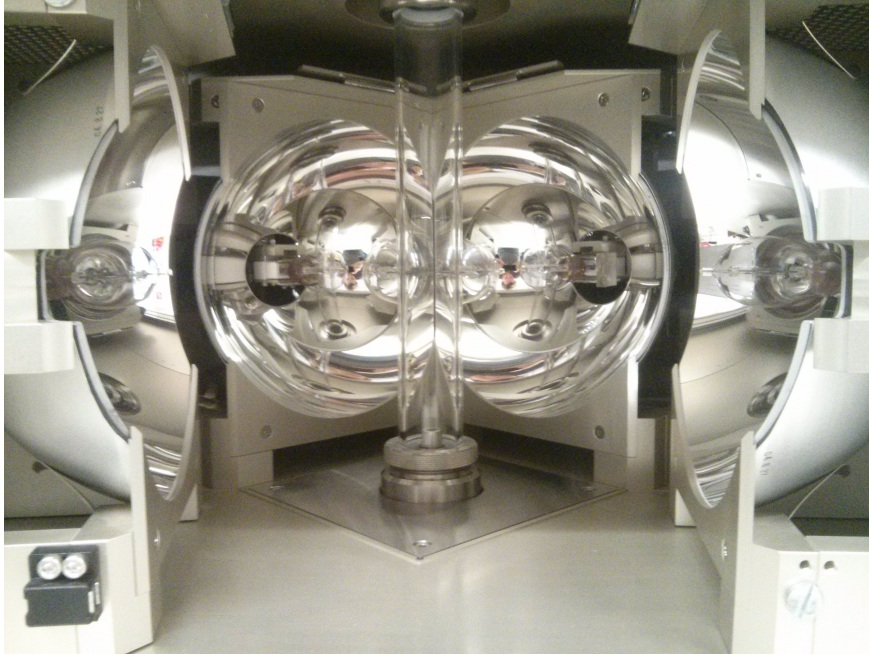
Motor variiert. Der Materialstab mit dem synthetisierten Material ist über der Schmelzzone aufgehängt. Seine vertikale Position wird ebenfalls über einen Motor verstellt. Über eine Kamera wird der Schmelzvorgang beobachtet. Dadurch können Position und Bewegung der Stäbe kontrolliert und angepasst werden.

Zu Beginn werden die beiden Stäbe im Brennpunkt in Kontakt gebracht. Der obere Stab wird rotiert. Danach wird die Leistung der Lampen langsam erhöht, bis die Stäbe am Berührungspunkt zu schmelzen beginnen. Ein flüssiger Bereich beginnt sich um den Brennpunkt zu bilden. Wenn die Zone zwischen den beiden Stäben vollständig geschmolzen ist und die Rotation ohne ruckartige Bewegungen gleichmäßig läuft, wird die Lampenleistung konstant gehalten. Würde die Leistung zu hoch werden, so würde die Schmelzzone zu groß werden und die Oberflächenspannung könnte sie nicht mehr in Position halten.

Beide Stäbe werden langsam nach unten bewegt, sodass sich die Schmelzzone ständig nach oben verschiebt und der Kristall am unteren Keimstab wächst. Am Anfang besteht der gezüchtete Kristall aus Körnern mit verschiedenen Orientierungen. Nach einiger Zeit setzt sich eine Orientierung durch und es entsteht ein Einkristall. Durch ständiges Rotieren der Probe wird sichergestellt, dass der Stab innen vollständig geschmolzen ist.



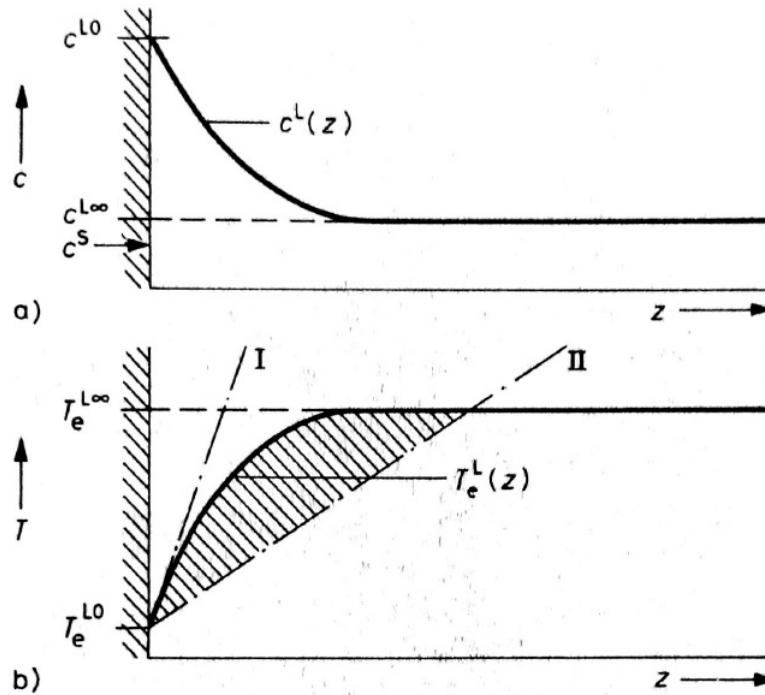
**Abbildung 3.2:** Spiegelofen, schematische Darstellung: Keimstab, an dem der Kristall wächst (hellgrau), Schmelzzone (dunkelgrau), Materialstab (blau), Halogenlampen ( $\otimes$ ), ellipsoidische Spiegelflächen (schwarze Linien), Strahlengang (gelbe Linien)



**Abbildung 3.3:** Optisches System des Spiegelofens

### **Verteilungsinhomogenitäten und konstitutionelle Unterkühlung**

Das Phänomen der „konstitutionellen Unterkühlung“ muss beachtet werden, um bei der Kristallzucht die richtige Geschwindigkeit zu wählen. Es wurde festgestellt, dass sich ein seltenerdhaltiges Klathrat nur aus einer Schmelze mit Seltenerd- und Au-Überschuss bildet [1]. Um die Klathrate herzustellen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wird ein Stab mit einer Ausgangszusammensetzung verwendet, die die gewünschte Klathratphase und ein Flux beinhaltet. Das führt dazu, dass die Zusammensetzung in der Schmelzzone von der Zusammensetzung des fertigen Einkristalls abweicht. Am Beispiel des  $\text{Ba}_{8-x}\text{La}_x\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Klathrates, wird ein Überschuss an Au und La in der Schmelze benötigt. Die Konzentration von Au und La in der Schmelze steigt beim Kristallwachstum in der Nähe des gezüchteten Einkristalls an, was zu einer Veränderung der Schmelztemperatur in diesem Bereich führt.



**Abbildung 3.4:** a) Anstieg der Konzentration  $c^L(z)$  in der Nähe des gezüchteten Einkristalls. b) Veränderte Schmelztemperatur  $T_e^L(z)$ , Temperaturgradient ohne Unterkühlung I, Temperaturgradient mit Unterkühlung II. Quelle [13]

Abbildung 3.4 a) zeigt den Anstieg der Konzentration in der Nähe des gezüchteten Einkristalls am linken Rand. Die Konzentration zeigt am Rand der Schmelze ein konkaves Profil. In Abbildung 3.4 b) wird die daraus resultierende Senkung der Schmelztemperatur gezeigt. Am Rand des wachsenden Kristalls entspricht die Temperatur der Schmelztemperatur. In der Schmelzzone hat die Schmelztemperatur am linken Rand ein konvexes Profil. Ist der Temperaturgradient in der Schmelze groß genug (I), so bleibt die Schmelze im Inneren der Schmelzzone flüssig. Wenn der Temperaturgradient in der Schmelze zu gering ist (II), kommt es zur konstitutionellen Unterkühlung. Dabei ist die Temperatur in der Schmelze unter der lokalen Schmelztemperatur (strichliertes Gebiet). Ein kleiner Vorsprung in der Kristalloberfläche kann in dieses unterkühlte Gebiet eintauchen und dann sehr schnell wachsen. Es führt zur Entwicklung von makroskopischer Rauigkeit bzw. Vergrößerungen [13].

Um eine konstitutionelle Unterkühlung zu verhindern, muss die Differenz zwischen  $c^{L0}$  und  $c^{L\infty}$  klein genug sein. Durch eine sehr langsame Kristallzucht haben das überschüssige Au und La bzw. die Verunreinigungen mehr Zeit um in das Gebiet niedrigerer Konzentration zu diffundieren. Die optische Heizung im Spiegelofen führt zu einem sehr hohen Temperaturgradienten im Kristall. Dennoch wird meist eine Zuchtgeschwindigkeit von

0,3 mm/h gewählt.

## 3.2 Laue Methode

Bei der Laue Methode wird Röntgenstrahlung auf einen unbeweglichen Einkristall gerichtet und die gebeugte Strahlung mit einer Fotoplatte oder CCD-Kamera aufgezeichnet. Es wird nicht-monochromatische „weiße“ Bremsstrahlung verwendet. Für jede Gitterebene ist die Bragg Bedingung  $n\lambda = 2d \sin \theta$  bei einer bestimmten Wellenlänge erfüllt.

Anschließend wurde mit der Software Orient Express das Laue-Bild simuliert und durch vom Programm vorgeschlagene Drehoperationen wurden die gewünschten Kristallorientierungen erreicht. Um festzustellen, ob die Probe ein Einkristall ist, wurde für die erste Aufnahme eine Drehung um  $180^\circ$  simuliert. Dann wurde die Probe um  $180^\circ$  gedreht und eine neue Aufnahme gemacht. Die Aufnahme der gedrehten Probe wurde mit dem Simulationsbild verglichen. Wenn die beiden Bilder übereinstimmen, kann daraus geschlossen werden, dass es sich um einen Einkristall handelt. Es wurden mehrere Laue-Bilder an unterschiedlichen Punkten derselben Oberfläche aufgenommen um auszuschließen, dass die Probe kleine Domänen mit anderen Orientierungen enthält.

## 3.3 Strukturanalyse durch Pulverdiffraktometrie und Rietveld-Methode

Die Pulverdiffraktometrie wird zur Struktur- und Phasenanalyse einer polykristallinen Probe verwendet. Das Probenmaterial wird zunächst zu einem Pulver verrieben, sodass die Kristallorientierungen statistisch verteilt sind. Dieses Pulver wird auf der Oberfläche einer Glasplatte verstreut. Eine Röntgenröhre mit Cu-Anode bestrahlt das Pulver aus dem Winkel  $\theta$  mit überweicher Röntgenstrahlung ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Wenn eine Netzebenenschar in beugungsfähiger Position liegt und die Bragg Bedingung  $n\lambda = 2d \sin \theta$  erfüllt ist, kommt es zu einer Beugung. Ein Detektor misst die Intensität der Beugung. Röntgenröhre und Detektor stehen im Winkel  $2\theta$  zueinander. Dieser Winkel wird nun variiert, wodurch das Diffraktogramm entsteht. Im Diffraktogramm wird die Intensität der Beugung über den Winkel aufgetragen. Die darin auftretenden Peaks werden auf die auftretenden Haupt- und Fremdphasen analysiert. Um die kristallographische Information der gefundenen Phasen aus dem gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm zu gewinnen, wird die Rietveld-Methode verwendet.

Bei der Rietveld-Methode werden die Diffraktogramme der auftretenden Phasen simuliert und mit dem gemessenen Diffraktogramm verglichen. Anschließend wird das simulierte Diffraktogramm schrittweise an das gemessene angepasst, indem die Parameter der Simulation angepasst werden.

### 3.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Nach der Herstellung wurde eine Seite des Einkristalles entlang der Wachstumsrichtung abgeschliffen und poliert. Anschließend wurde ein Image der polierten Oberfläche gemacht. So wurde das Zusammensetzungsprofil im Einkristall gemessen. Poren, Risse, sowie Einschlüsse von fremden Phasen konnten so sichtbar gemacht werden. Die lokale Zusammensetzung wurde an gezielten Punkten durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bei einer Betriebsspannung von 30 kV gemessen. So wurde festgestellt, welche Bereiche des gezüchteten Kristalls für eine weitere Untersuchung geeignet sind.

### 3.5 Physical Property Measurement System (PPMS)

Elektrischer Widerstand und Hallwiderstand der Proben wurden durch Messung im PPMS in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K gemessen. Durch Sechselektromessungen wurden jeweils der elektrische Widerstand  $\rho$  und der Hall-Widerstand  $R(B)$  gemessen. Daraus konnten Hall Koeffizient  $R_H$ , Ladungsträgerkonzentration  $n$  und Ladungsträgermobilität  $\mu$  bestimmt werden. Die Messungen beruhen auf dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Hall Effekt.

$$R_H = \frac{R(B) \cdot d}{B} \quad (3.1)$$

$$n = \frac{1}{e \cdot R_H} \quad (3.2)$$

$$\mu = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (3.3)$$

Die Größe  $n$  beinhaltet Beiträge von Elektronen und Löchern. In Gleichung 3.4 ist  $R_H$  in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration  $n_e$ , der Löcherkonzentration  $n_h$  und ihren jeweiligen Mobilitäten  $\mu_e$  und  $\mu_h$  gegeben. Die unterschiedlichen Ladungsträger können durch diese Messmethode nicht festgestellt werden. Deshalb kann nur eine Aussage über die gesamte

Größe  $n$  gemacht werden.

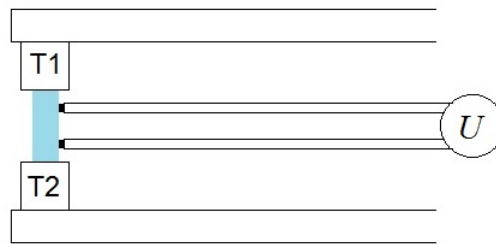
$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)} \quad (3.4)$$

Da in dotierten Halbleitern jedoch eine Art von Ladungsträgern überwiegt ( $n_e \gg n_h$  für n-Typ oder  $n_h \gg n_e$  für p-Typ), reicht eine Messung der gesamten Ladungsträgerkonzentration aus. Für Messung wurden zunächst Stücke mit der Größe von etwa 2 mm x 3 mm x 1 mm aus dem Kristall geschnitten und geschliffen. Anschließend wurden sechs Goldkontakte (je zwei für Stromversorgung, Widerstandsmessung und Hall-Widerstandsmessung) an die Proben geschweißt. Danach wurde die Probe auf einen Chip geklebt und die Goldkontakte wurden an die Kontakte des Chips gelötet. Dieser Chip wurde im PPMS montiert.

Um Messfehler durch leicht verschobene Kontakte zu eliminieren, wurde die Messung zweimal bei um 180° gedrehter Orientierung durchgeführt. Das Magnetfeld für die Messung des Hallwiderstandes betrug 9 T. Zusätzlich wurde bei verschiedenen Temperaturen überprüft, ob der Hall-Widerstand linear mit dem Magnetfeld zusammenhängt und damit der Hall Koeffizient unabhängig vom Magnetfeld ist.

### 3.6 Seebeck Koeffizient Messung

Die Messung des Seebeck Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit zwischen 300 und 625 K wurde im ZEM-3 der Firma Ulvac durchgeführt. Durch Vierleitermessung werden diese unabhängig von Kontakt- und Leiterwiderständen gemessen. Abbildung 3.5 enthält eine schematische Darstellung des Messgerätes. Die Probe wird zwischen zwei Metallblöcke gespannt. Über diese Blöcke fließt der Strom  $I$  durch die Probe. Zusätzlich wird die Temperatur der Blöcke variiert, sodass in der Probe ein Temperaturgradient  $\Delta T$  entsteht. So werden Messungen bei unterschiedlichen Durchschnittstemperaturen und Temperaturdifferenzen gemacht. Entlang dem Stromfluss messen zwei Messkontakte den Spannungsabfall und die Temperaturdifferenz. Der temperaturabhängige Seebeck Koeffizient wird aus der Änderung der Spannung, bei Variation der Temperatur, bestimmt.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der Seebeck Koeffizient- und Widerstandsmessung: Probe (blau) zwischen Kontakten mit unterschiedlichen Temperaturen (T1 und T2) und seitlich angelegten Messkontakten

### 3.7 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität einer Probe wurde in einem Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) gemessen. Dieses besteht aus einem supraleitenden Ring, der durch zwei Josephson Kontakte unterbrochen wird. Wenn die Probe in den Ring geführt wird, führt das zu einer Änderung des magnetischen Feldes und damit zu einer Änderung des Stromflusses. Dieser kann nur ein ganzzahliges Vielfaches des magnetischen Flussquantums  $\phi_0$  sein. Durch die Änderung des Stromflusses kann auf die magnetische Suszeptibilität der Probe geschlossen werden.

# Kapitel 4

## Versuchsdurchführung und Diskussion

### 4.1 Details zur Bandstruktur von Ce-BAS

#### 4.1.1 Motivation

Das erste Ce-haltige Klathrat wurde 2013 hergestellt und seine Eigenschaften wurden untersucht [1]. Das im Temperaturbereich von 100 bis 700 K unterdrückte magnetische Moment wurde als Zeichen der Kondo Wechselwirkung interpretiert. Als weiterer Hinweis darauf diente der erhöhte Seebeck Koeffizient von Ce-BAS, der als eine Anomalie auf dem Pisarenko-Plot ersichtlich war.

Der Seebeck Koeffizient hängt nach Formel 2.25 unter Annahme eines parabolischen Einbandmodells von der effektiven Masse, der Temperatur und der Ladungsträgerkonzentration ab.

$$S \propto \frac{m^* T}{n^{2/3}} \quad (4.1)$$

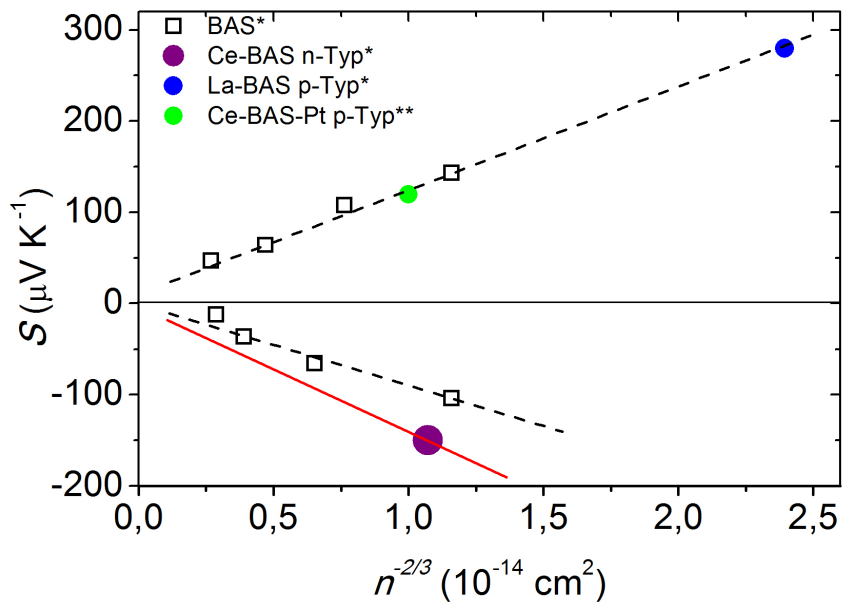
Durch Plotten von  $S$  in Abhängigkeit von  $n^{-2/3}$  bei gleicher Temperatur kann deshalb der Seebeck Koeffizient unterschiedlicher Proben verglichen werden. Alle Materialien mit gleicher Bandstruktur, die sich nur durch die Ladungsträgerkonzentration unterscheiden, sollen auf einer Geraden liegen. In Abbildung 4.1 wurde  $S$  von unterschiedlichen Klathraten bei 300 K über  $n^{-2/3}$  aufgetragen. In Klathraten mit positivem  $S$  überwiegen die positiven Ladungsträger und das Klathrat hat p-Typ, während Klathrate mit negativem  $S$  n-Typ haben. Die



aus [7] entnommenen Werte für die seltenerdfreien BAS Proben liegen auf einer Geraden. In [1] wurden eine La-BAS p-Typ und eine Ce-BAS n-Typ Probe mit diesen BAS Proben verglichen. Die La-BAS p-Typ Probe liegt auf einer Geraden mit den BAS Proben, während die Ce-BAS n-Typ Probe einen 1,5-fach erhöhten Seebeck Koeffizienten hat. Im selben Artikel wird schlussgefolgert, dass dies durch den Kondo-Effekt aufgrund der 4f Elektronen hervorgerufen wird. Später wurde im Rahmen der Diplomarbeit von R. Kastner eine Pt-dotierte Ce-BAS p-Typ Probe hergestellt und ihr  $S$  in den Graphen eingefügt [14]. Dieser liegt auf einer Geraden mit den BAS Proben und La-BAS p-Typ. Dieses Ergebnis hat gezeigt, dass das Valenzband der 3 Proben gleich ist. Dies war zu erwarten, da es hauptsächlich durch die bindenden Orbitale von Au und Si gebildet wird, was von den Bandstrukturechnungen bestätigt wurde [15]. Eine Substitution mit Seltenerdelementen hat deshalb bei Klathraten von p-Typ keine Auswirkung auf den Seebeck Koeffizienten.

Bei der Bildung des Leitungsbandes hingegen nehmen die 6s- und 5d-Orbitale von Ba und den Seltenerdelementen teil. Weil das Substituieren mit Ce bei n-Typ zu einem erhöhten Seebeck Koeffizienten führt, kann darauf geschlossen werden, dass die 4f-Zustände von Ce ebenfalls im Leitungsband liegen.

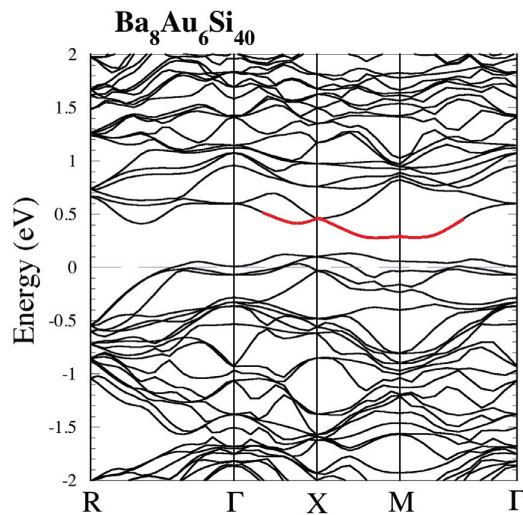
Allerdings gibt es für den erhöhten Seebeckkoeffizienten auch eine alternative Interpretation. Die Substitution von Ce, sowie von La, die im Unterschied zum zweiwertigen Ba dreiwertige Elemente sind, kann beträchtliche Änderungen im Leitungsband hervorrufen, wie etwa dem Abflachen der Bänder. In Abbildung 4.2 ist die errechnete Bandstruktur von BAS zu sehen. Der rot markierte Bereich soll durch die Zugabe von Seltenerdelemente abgeflacht werden. Das führt zu einer höheren effektiven Masse  $m^*$  und gemäß der Gleichung 2.25 zu einem höheren Seebeck Koeffizienten. Tatsächlich wurde in theoretischen Arbeiten durch den Ersatz von La eine höhere  $m^*$  berechnet. Ein  $\text{Ba}_8\text{Au}_4\text{Si}_{40}$  Klathrat hat darin  $m^* = 1.26$  und ein  $\text{La}_2\text{Ba}_6\text{Au}_6\text{Si}_{40}$  hat  $m^* = 1.42$  [16]. Das entspricht einer Steigerung der effektiven Masse um 13% durch die Zugabe von La.



**Abbildung 4.1:** Zusammenhang von Seebeck Koeffizient und Ladungsträgerkonzentration bei 300K.

\* Daten von [1]

\*\* Daten von [14]



**Abbildung 4.2:** Errechnete Bandstruktur von  $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ . Quelle: [15]

Um festzustellen, ob der erhöhte Seebeck Koeffizient an einem DOS-Peak aufgrund der hybridisierten 4f-Zuständen liegt, oder ob der Effekt der Abflachung der Bänder dafür verantwortlich ist, soll ein La-BAS n-Typ Klathrat mit Ce-BAS n-Typ verglichen werden. La hat keine 4f-Elektronen. Wenn eine La-BAS n-Typ Probe in Abbildung 4.1 auf der Geraden der BAS Proben liegt, so würde das die Annahme bestärken, dass der erhöhte Seebeck Koeffizient

von Ce-BAS n-Typ an den 4f Elektronen liegt. Sollte La-BAS n-Typ ebenfalls einen erhöhten Seebeck Koeffizienten haben, so muss der allgemeine Seltenerdsubstitutionseffekt zutreffen.

Für die Lösung dieser Aufgabe musste eine La-BAS n-Typ Probe hergestellt werden. Zuerst wurde in Rahmen dieser Diplomarbeit eine früher hergestellte La-BAS Probe mit unbekanntem Ladungsträgertyp untersucht. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass sie p-Typ hat. Die Transporteigenschaften dieser Probe zusammen mit einer BAS und einer Ce-BAS Probe werden in Kapitel 4.2 diskutiert. Weil alle bisher hergestellten La-BAS Proben von p-Typ waren, stellte die Synthese einer La-BAS Probe mit dem n-Typ eine Herausforderung dar.

#### 4.1.2 Kristallherstellung

Als Ausgangsmaterial für den La-BAS n-Typ Kristall wurde 8,48g einer polykristallinen Probe mit der Zusammensetzung aus Tabelle 4.1 verwendet. In bisherigen Versuchen erwies sich diese Menge als ausreichend für die Herstellung des Keimstabes und des Materialstabes. Bei der Wahl der Zusammensetzung des Materialstabes wurde die Herstellung des Ce-BAS n-Typ Klathrates [1] zur Orientierung genommen um ebenfalls ein Klathrat mit n-Typ herzustellen. Die Au-Konzentration wurde im Vergleich zu Ce-BAS erniedrigt um die Akzeptorkapazität zu erniedrigen und so das Klathrat in Richtung n-Typ zu verschieben.

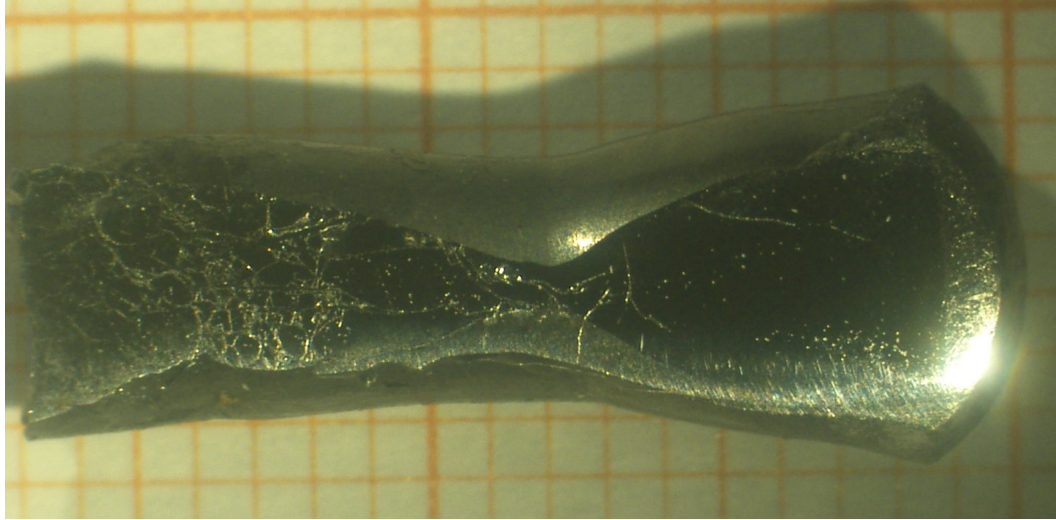
**Tabelle 4.1:** Ausgangszusammensetzung La-BAS n-typ

Element	Formeleinheiten
La	2,04
Ba	5,82
Au	6,48
Si	39,66

Die Vorsynthese wurde im Tetra Arc durchgeführt. Danach wurde das Material in der Kupferrinne in Stabform gebracht. Im Spiegelofen wurde der Einkristall gezogen. Das Zugversuchsprotokoll befindet sich im Anhang A1.

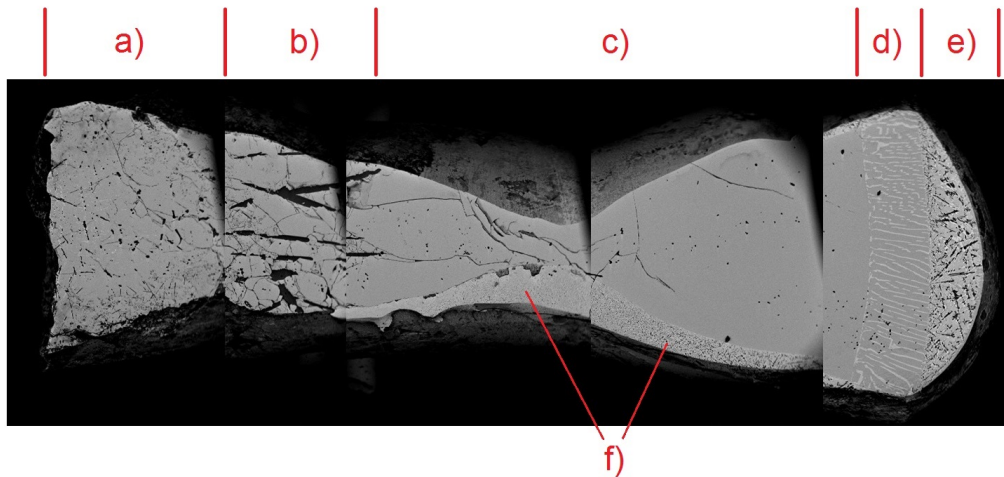
Nach 30 bis 45 Stunden des Kristallwachstums überhitzte die Schmelzzone, woraufhin der Kontakt zwischen dem oberen und unteren Teil abriss und ein Tropfen nach unten floss. Die Ablagerung des Tropfens ist in Abbildung 4.3 und 4.4 am unteren Rand zu sehen. Der Rest der Schmelzzone kristallisierte daraufhin sehr schnell aus, da über die verkleinerte Oberflä-

che nicht mehr ausreichend Lampenleistung aufgenommen werden konnte. In den Abbildungen 4.3 und 4.4 ist dieser Bereich rechts zu sehen.

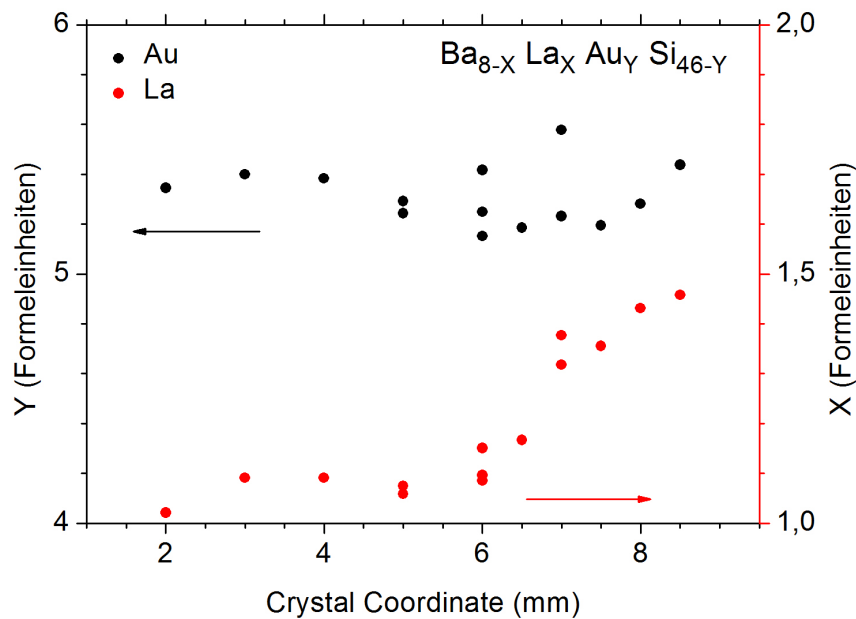


**Abbildung 4.3:** Foto des La-BAS Kristalls, Wachstum von links nach rechts

In Abbildung 4.4 sieht man im Kristall vor der plötzlich erstarrten Schmelzzone (e) einen Bereich, in dem sich zusätzliche Phasen ausbilden (d). Die Ausgangszusammensetzung hatte einen Überschuss an La und Au. Dies ist notwendig, um ein Klathrat mit ausreichend La und Au zu bilden. Im Laufe des Wachstums sammelt sich dieser Überschuss in der Schmelzzone und die Konzentrationen an La und Au steigen auch im Kristall entsprechend an. Es kommt im späteren Wachstumsstadium zu einer Zusammensetzung mit hohem La-Gehalt im Klathrat, die nur bei höheren Temperaturen stabil ist. Beim Abkühlen des Kristalls zerfällt diese in ein Klathrat mit geringerer La-Konzentration und die Phasen  $\text{La}_2\text{AuSi}_3$  sowie  $\text{LaAu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ , die den Überschuss aufnehmen.



**Abbildung 4.4:** Aufnahme des La-BAS Kristalls im Elektronenmikroskop: a) Keimstab, b) polykristallines auskristallisiertes Material, c) Einkristall, d) Einkristall mit Ausscheidungen, e) erstarrte Schmelzzone, f) geronnene Schmelze



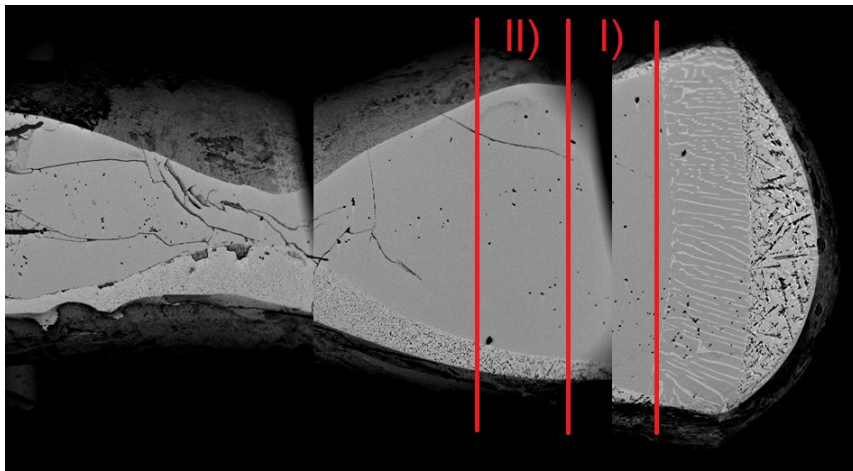
**Abbildung 4.5:** Änderung der Zusammensetzung von  $La_xBa_{8-x}Au_ySi_{46-y}$  im Laufe des Kristallwachstums (Wachstum von links nach rechts)

In Abbildung 4.5 werden die Änderungen der La- und Au-Konzentrationen über das Kristallwachstum angezeigt. Die Wachstumsrichtung ist von links nach rechts. Der letzte Messpunkt bei 8,5 mm ist an der Stelle, wo sich nach Abkühlen des Kristalls die ersten Nebenphasen ausbilden. Wegen der inhomogenen Zusammensetzung ist eine Modifikation

der Einkristallherstellung erforderlich. Ein Versuch dazu wird in Kapitel 4.4 beschrieben.

Der Kristall wurde mit der Laue Methode untersucht. Dabei wurde zunächst bestätigt, dass es sich um einen Einkristall handelt. Danach wurde der Kristall entlang der [100] Richtung ausgerichtet. Die Laue Aufnahmen sind in Anhang B dargestellt.

Aus dem Kristall wurden zwei Proben ausgeschnitten und im PPMS und Ulvac vermessen. Die Bereiche aus denen die Proben ausgeschnitten wurden sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Probe I stammt vom oberen Teil des Kristalls kurz vor der Bildung der zweiten Phase. Probe II stammt aus dem Bereich direkt darunter.



**Abbildung 4.6:** Bereiche der La-BAS Probe aus denen Probe I und II ausgeschnitten wurden

### 4.1.3 Elektrische Transporteigenschaften von La-BAS I und La-BAS II

Die beiden La-BAS Proben wurden im PPMS (2 - 300 K) und Ulvac (300 - 600 K) auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht.

Die spezifischen Widerstände der beiden Proben sind in Abbildung 4.7 und 4.8 dargestellt. Bei 600 K hat La-BAS I  $2,4 \text{ m}\Omega\text{cm}$  und La-BAS II  $1,1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ . Bis 300 K steigt La-BAS I auf  $11,2 \text{ m}\Omega\text{cm}$  an, während La-BAS II annähernd konstant bleibt. Beide Proben zeigen in diesem Temperaturbereich die Widerstandswerte der gleichen Größenordnung wie die La-BAS p-Typ Probe in [1]. Bei tiefen Temperaturen steigen die spezifischen Widerstände beider Proben an und zeigen damit typisches Verhalten für Halbleiter. La-BAS I steigt bei tiefen Temperaturen deutlich stärker an. Während Ce-BAS [1] ebenfalls typisches Halbleiterverhalten hat, zeigt La-BAS [1] ein eher metallisches Verhalten.

Aus dem Arrhenius Graphen in Abbildung 4.9 können aus dem Niedertemperaturbereich die Aktivierungsenergien der Defekte ermittelt werden. Für La-BAS I und La-BAS II sind die

#### Kapitel 4. Versuchsdurchführung und Diskussion

Aktivierungsenergien jeweils 0,6 meV. Im Hochtemperaturbereich ist der Arrhenius Graph der beiden Proben nicht linear. In diesem Bereich findet noch der Übergang von der intrinsischen Aktivierung statt. Gemäß der Bandstrukturrechnungen in [15] ist die Bandlücke in  $\text{La}_2\text{Ba}_6\text{Au}_6\text{Si}_{40}$  159 meV.

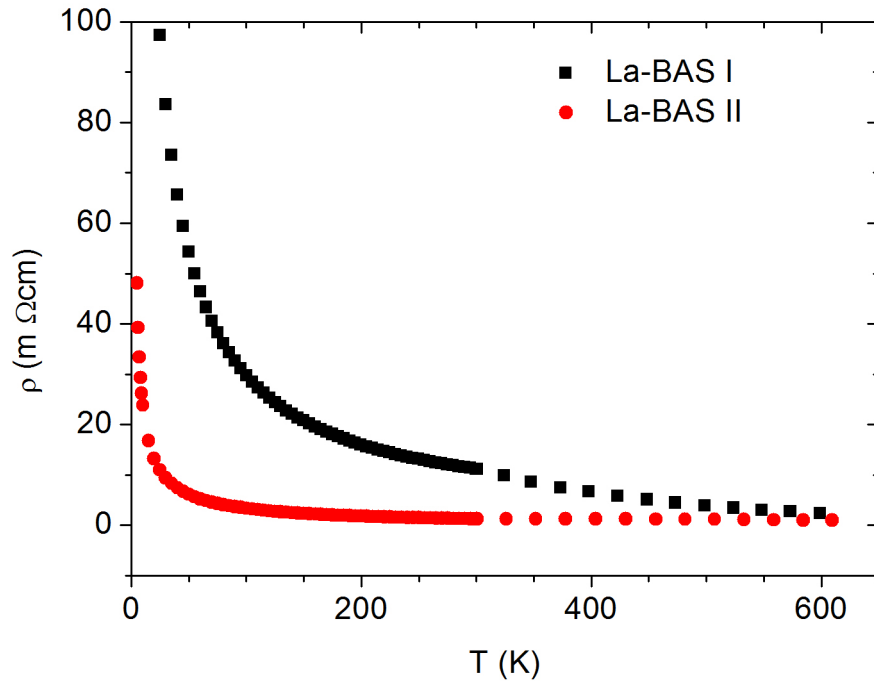


Abbildung 4.7: Elektrischer Widerstand von La-BAS I und II

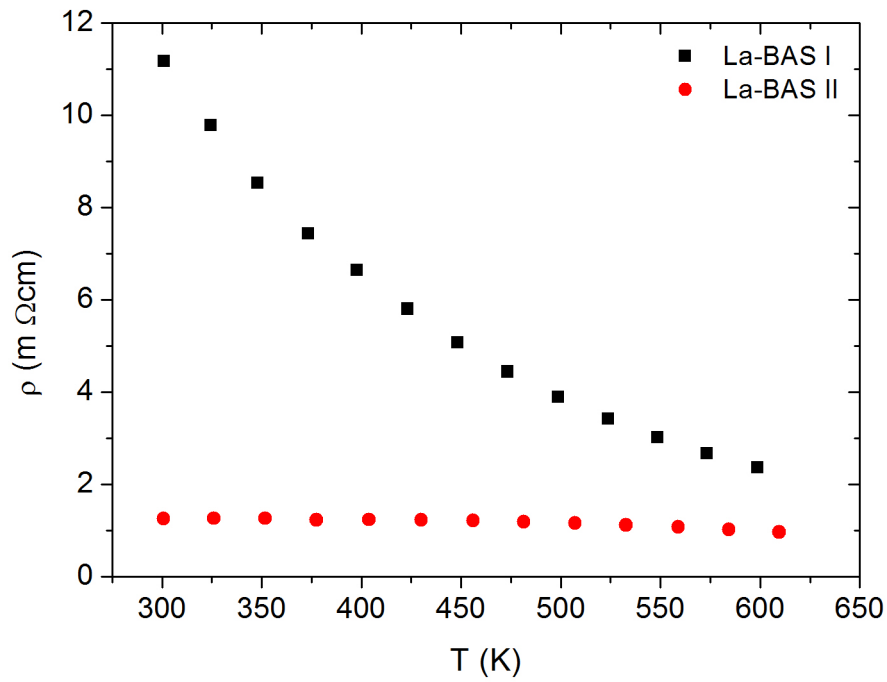


Abbildung 4.8: Elektrischer Widerstand von La-BAS I und II im Hochtemperaturbereich

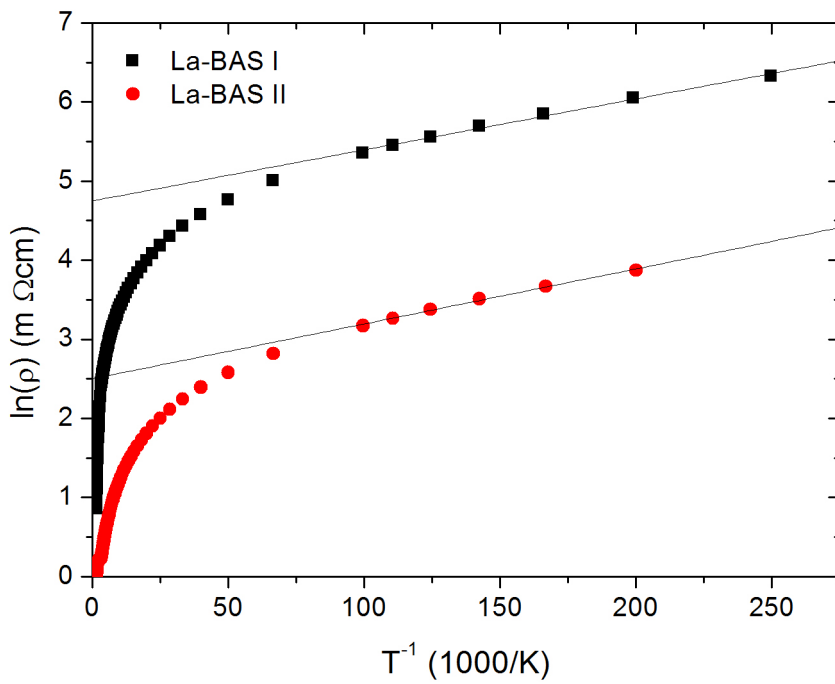


Abbildung 4.9: Arrhenius Graph von La-BAS I und II



Der Hall Koeffizient der La-BAS Probe II in Abbildung 4.10 liegt im gleichen Bereich wie die Messwerte der La-BAS p-Typ Probe und bei der Ce-BAS n-Typ Probe [1] und zeigt gleiches Verhalten. Die Messpunkte des Hall Koeffizienten der Probe I sind gestreut und die Größe wechselt bei 230 K das Vorzeichen. Das deutet darauf hin, dass bei tiefen Temperaturen zuerst negative Ladungsträger angeregt werden. Bei höheren Temperaturen werden dann zusätzlich positive Ladungsträger angeregt. Dieses Verhalten eignet sich nicht für die Lösung der in Kapitel 4.1.1 formulierten Aufgabe. Für die weiteren Messungen wurde Probe II verwendet, da ihr Hall Koeffizient einen glatten Verlauf hat und die Probe über den Bereich von 2 bis 300 K n-Typ hat. Die Ladungsträgerkonzentration der Probe II in Abbildung 4.11 steigt mit der Temperatur konstant an.

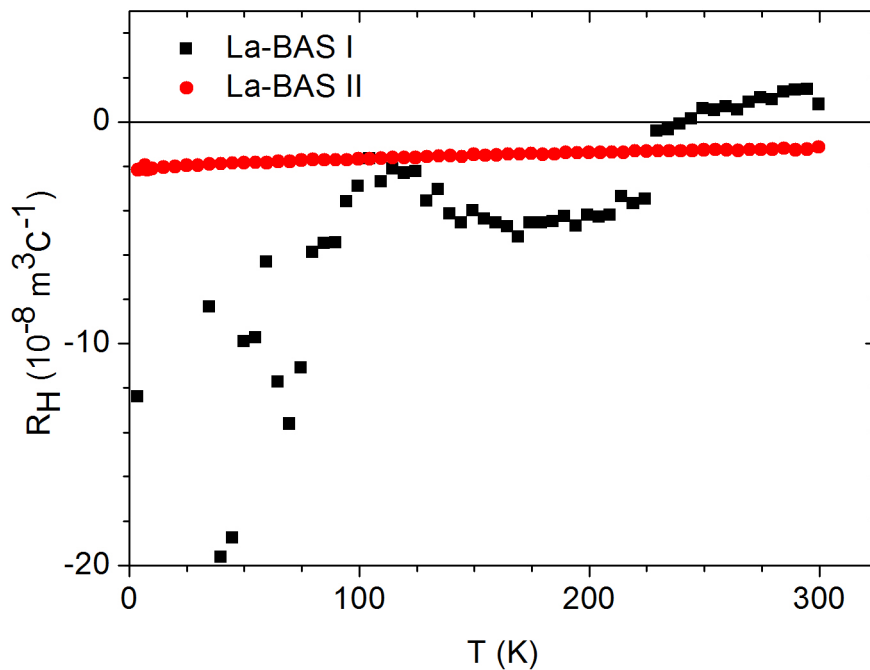


Abbildung 4.10: Hall Koeffizienten von La-BAS I und II

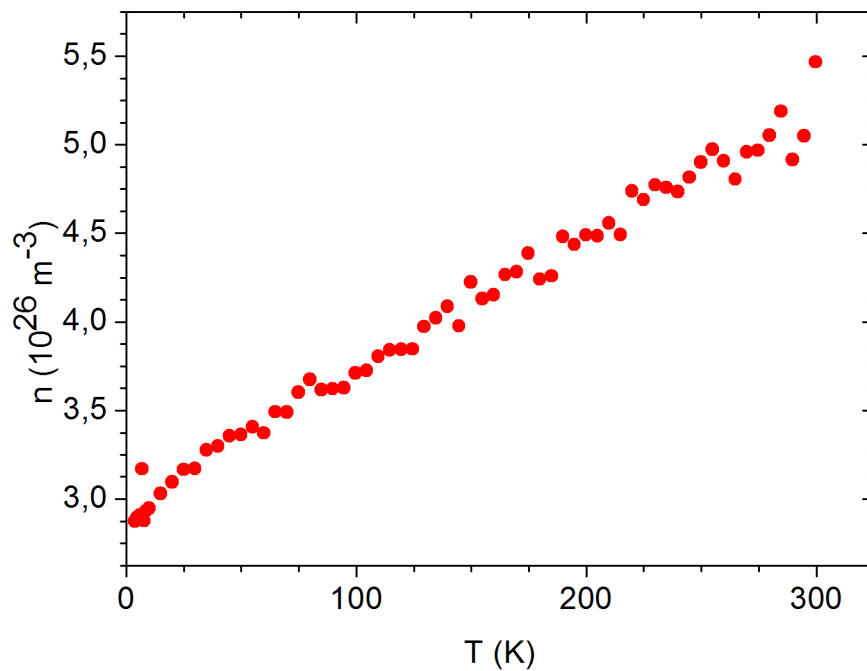


Abbildung 4.11: Ladungsträgerkonzentration von La-BAS II

Bei La-BAS n-Typ ist der Absolutwert des Seebeck Koeffizienten  $|S|$  in Abbildung 4.12 im gleichen Bereich wie die Werte von La-BAS p-Typ und Ce-BAS n-Typ [1] und hat ein Maximum von  $168 \mu\text{V/K}$  bei 430 K. Die Abnahme von  $|S|$  bei hohen Temperaturen ist auf die Anregung von positiven Ladungsträgern bei höheren Temperaturen zurückzuführen. In Abbildung 4.13 wurde der errechnete „Power Faktor“  $S^2\sigma$  der La-BAS II n-Typ Probe im Hochtemperaturbereich gezeigt und mit den Maximalwerten von La-BAS p-Typ und Ce-BAS n-Typ aus [1] verglichen. Dieser ist um den Faktor zwei höher als bei La-BAS p-Typ und fast viermal höher als bei Ce-BAS. Die Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Probe weist demnach eine Verbesserung der thermoelektrischen Leistung gegenüber den bisherigen Proben auf.

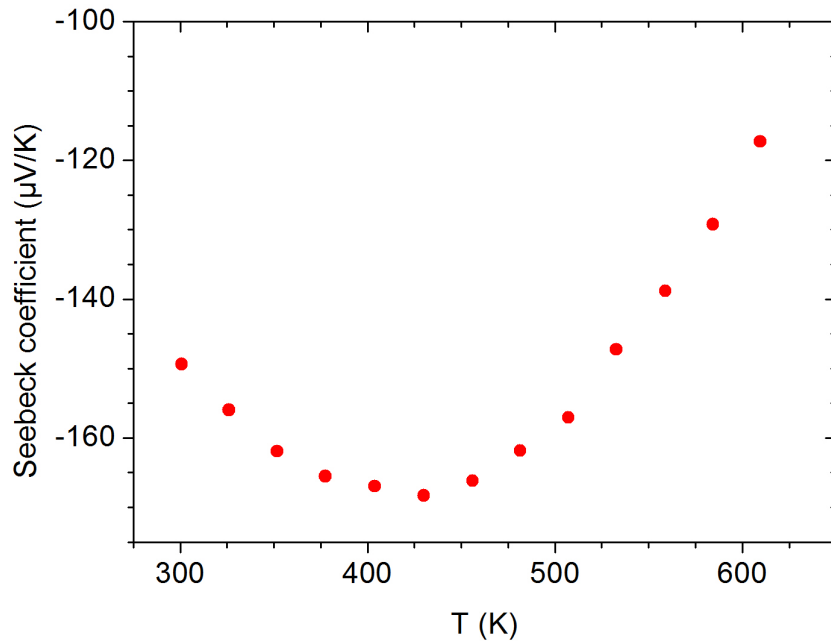


Abbildung 4.12: Seebeck Koeffizient der La-BAS II Probe

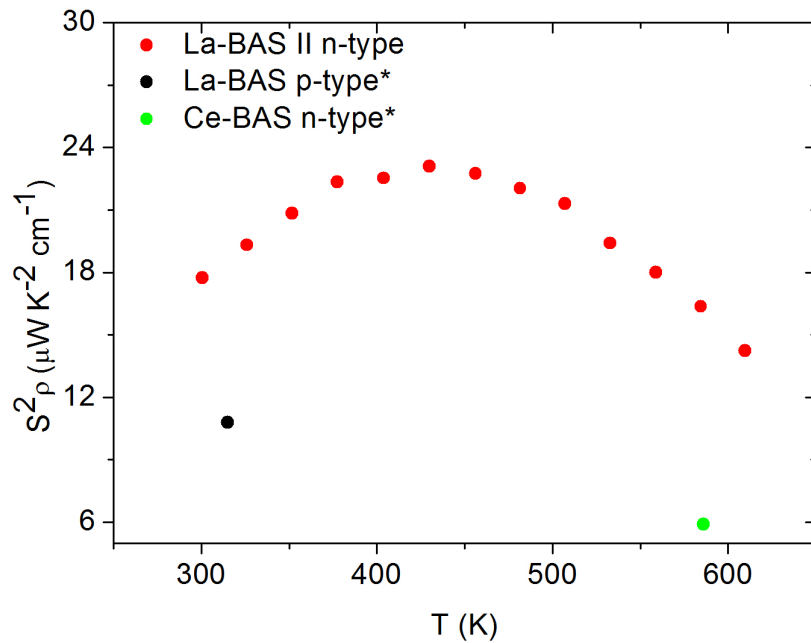
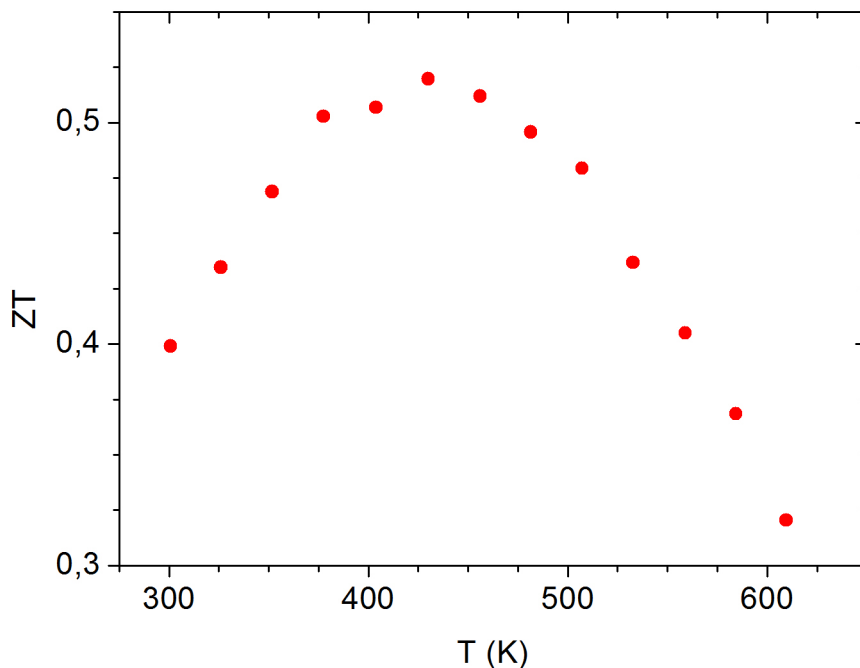


Abbildung 4.13: Power Faktor von La-BAS II. Die Maximalwerte von La-BAS p-Typ und Ce-BAS n-Typ sind zum Vergleich gezeigt.

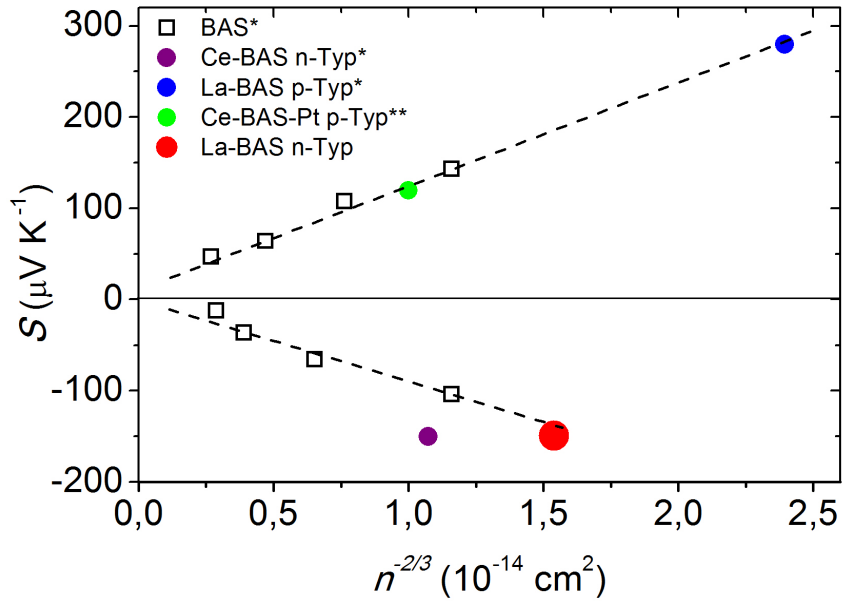
\* Daten von [1]

In Abbildung 4.14 wird ein errechneter ZT-Wert für La-BAS n-Typ dargestellt. Die thermische Leitfähigkeit der hergestellten Proben wurde nicht gemessen. Für die Abschätzung von ZT wurde der typische Wert der thermischen Leitfähigkeit für Klathrate in diesem Temperaturbereich von  $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  verwendet [1]. Der ZT-Wert hat ein Maximum von 0,52 bei 430 K. Im Vergleich dazu haben alle bisher synthetisierten BAS Klathrate und Klathrate mit Dotierung von Seltenerdelementen einen Wert unter 0,22 [7][1].



**Abbildung 4.14:** Figure of Merit von La-BAS II

Abbildung 4.15 ist der Pisarenko-Plot in dem der Seebeck Koeffizient  $S$  als Funktion von  $n^{-2/3}$  dargestellt. Darin werden die Messwerte der La-BAS n-Typ Probe mit denen der bisherigen Proben in Bezug auf die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen verglichen. La-BAS n-Typ liegt hier auf der Geraden der BAS Proben. Das lässt darauf schließen, dass der erhöhte Seebeck Koeffizient von Ce-BAS n-Typ an Effekten liegt, die von 4f-Elektronen hervorgerufen werden. Dieses Ergebnis bekräftigt die Schlussfolgerungen des Artikels [1].



**Abbildung 4.15:** Seebeck Koeffizienten der verschiedenen Proben über  $n^{-2/3}$

\* Daten von [1]

\*\* Daten von [14]

TZustandsdichte im Leitungsband durch 4f-Elektronen vermutet. Um das zu überprüfen war eine La-BAS n-Typ Probe erforderlich, da diese keine 4f-Elektronen hat und da der Einfluss der Seltenerdelemente nur im Leitungsband deutlich ausgeprägt ist. Eine bereits hergestellte La-BAS Probe wurde auf ihre Transporteigenschaften untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass diese Probe, wie schon eine in [1] untersuchte La-BAS Probe, wieder p-Typ hat. Die Messergebnisse dieser Probe sind in Kapitel 4.2 dargestellt.

Daraufhin wurde eine neue La-BAS Probe hergestellt, deren Ausgangszusammensetzung speziell für die Herstellung eines n-Typ Klathrates modifiziert wurde. Beim Messen der Transporteigenschaften wurde bestätigt, dass die Probe n-Typ hat. Beim Eintragen des S als Funktion von  $n^{-2/3}$  in Abbildung 4.15 stellte sich heraus, dass die Messwerte der Probe auf der Gerade der BAS Proben liegen. Der Grund für den erhöhten Seebeck Koeffizienten der Ce-BAS n-Typ Probe liegt demnach am Effekt der 4f-Zustände.

## 4.2 Transporteigenschaften weiterer Klathratproben

### 4.2.1 Motivation

Die Klathrate (BAS, La-BAS und Ce-BAS), deren Eigenschaften im folgenden Kapitel behandelt werden, wurden (nicht im Rahmen dieser Arbeit) am Institut für Festkörperphysik

hergestellt. Um den „rattling effect“ in seltenerdhaltigen Klathraten zu untersuchen, wurde ihr Phononenspektrum am FRM II der Technischen Universität München mit Anregung durch Neutronen gemessen. Für die Vollständigkeit der Untersuchung sind die elektrischen Transporteigenschaften notwendig. In diesem Kapitel werden die Transporteigenschaften dieser drei Klathrate mit dem in Kapitel 4.1 behandelten verglichen.

#### 4.2.2 Messergebnisse

Das Ergebnis der Widerstandsmessung in Abbildung 4.16 zeigt für La-BAS p-Typ und BAS n-Typ ein metallisches Verhalten. La-BAS p-Typ steigt von  $2,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$  bei 2 K auf  $5,8 \text{ m}\Omega\text{cm}$  bei 300 K. Sie zeigt damit ein sehr ähnliches Verhalten wie die La-BAS Probe in [1]. BAS n-Typ hat ein Minimum von  $0,5 \text{ m}\Omega\text{cm}$  bei 10 K. Von 10 bis 50 K steigt  $\rho$  stärker an und flacht bei höheren Temperaturen ab. Bei 300 K erreicht  $\rho$   $3,2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ . Unter 10 K ist ein sehr starker Anstieg zu erkennen.

Bei 300 K hat La-BAS n-Typ  $1,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$  und Ce-BAS p-Typ hat  $11,6 \text{ m}\Omega\text{cm}$ . Bei tieferen Temperaturen steigen die Widerstände dieser beiden Klathrate an. Sie zeigen damit typisches Verhalten für Halbleiter. Die Ce-BAS Probe aus [1] zeigt ein ähnliches Verhalten und ist im hohen Temperaturbereich in der gleichen Größenordnung wie La-BAS n-Typ und Ce-BAS p-Typ. Bei niedrigen Temperaturen haben La-BAS n-Typ und Ce-BAS p-Typ jedoch einen deutlich größeren Anstieg des Widerstandes. In Abbildung 4.17 ist der Arrhenius Graph für die beiden Klathrate zu sehen. Im Tieftemperaturbereich geht aus dem linearen Bereich des Arrhenius Graphen die Aktivationsenergie der Donor- bzw. Akzeptorlevels hervor. Das Akzeptorlevel in Ce-BAS p-Typ hat eine Aktivationsenergie von  $1,23 \text{ meV}$ . Das Donorlevel in La-BAS n-Typ hat eine Aktivationsenergie von  $0,6 \text{ meV}$ . In den Messwerten im höheren Temperaturbereich von bis zu 300 K konnte kein linearer Bereich gefunden werden. Der Temperaturbereich dieser Messung ist nicht ausreichend um die Bandlücke zu ermitteln.

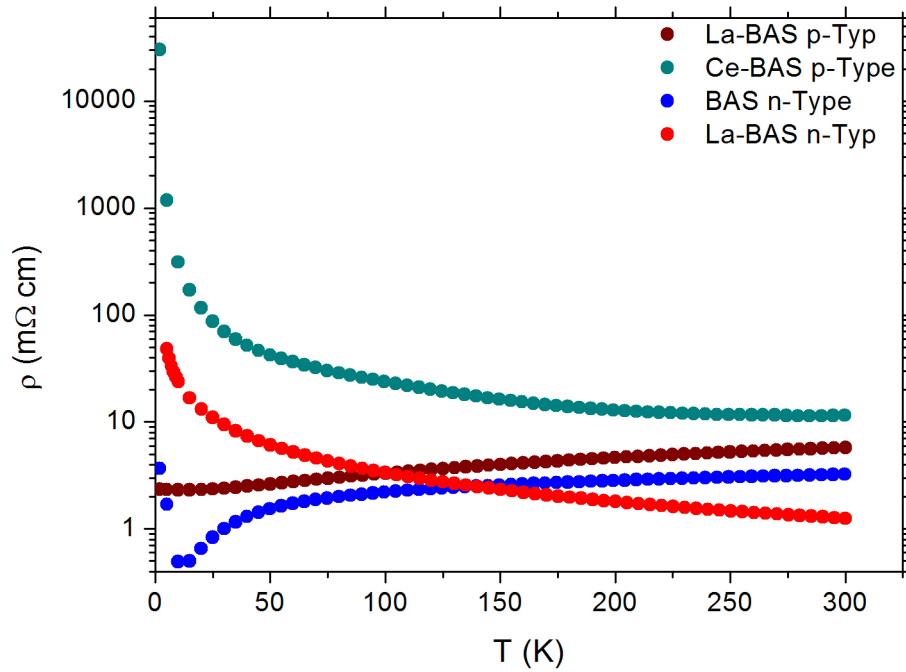


Abbildung 4.16: Elektrischer Widerstand

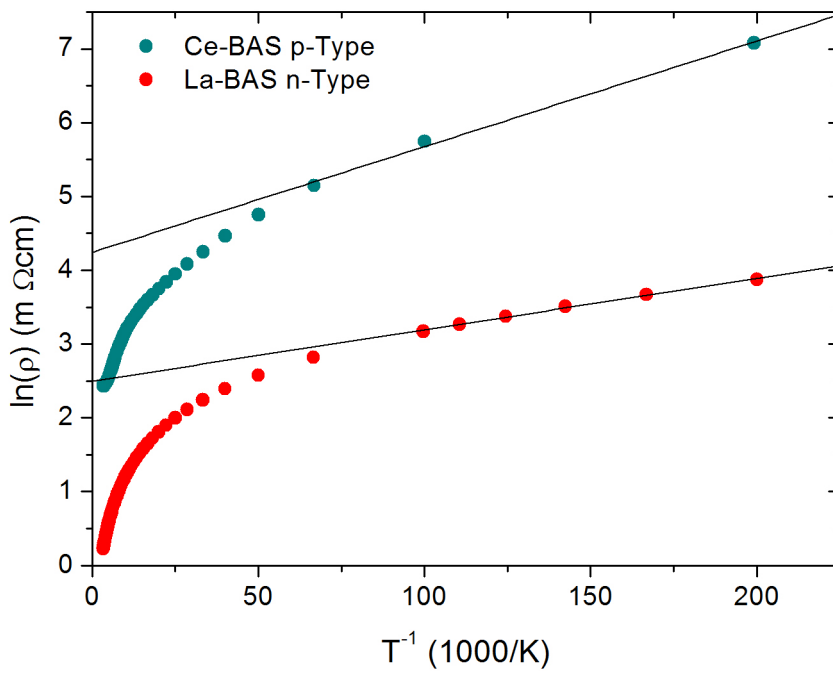


Abbildung 4.17: Arrhenius Graph

#### Kapitel 4. Versuchsdurchführung und Diskussion

Die Absolutwerte der Hall Konstanten aller Proben werden in Abbildung 4.18 verglichen. Durch die Hall Konstante kann nach Gleichung 2.28 direkt auf die Ladungsträgerkonzentration geschlossen werden. Dabei wird angenommen, dass die Leitung nur von einem dominierenden Ladungsträgertyp bestimmt wird. Die Absolutwerte der Ladungsträgerkonzentrationen sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

Der Hall Koeffizient von La-BAS n-Typ sinkt von  $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$  bei 4 K auf  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$  bei 300 K. Das entspricht einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration von  $2,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bei 4 K auf  $5,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bei 300 K.  $R_H$  von La-BAS p-Typ sinkt von  $4,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$  bei 2 K auf  $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$  bei 2 K. Die Ladungsträgerkonzentration steigt entsprechend von  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bei 2 K auf  $2,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bei 300 K. Dieses Verhalten ist sehr ähnlich wie das von Ce-BAS [1].

Bei 300 K hat Ce-BAS p-Typ ein  $|R_H|$  von  $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$  und eine Ladungsträgerkonzentration von  $3,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Bis 100 K steigt  $|R_H|$  auf  $3,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$  an,  $n$  sinkt entsprechend auf  $1,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Unter 100 K steigt  $|R_H|$  sehr stark an. Das entspricht einem starken Abfall der Ladungsträgerkonzentration.

$|R_H|$  von BAS n-Typ befindet sich über dem Bereich 45 bis 300 K zwischen  $0,4$  und  $0,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$  und liegt damit deutlich niedriger als  $|R_H|$  der anderen Proben. Die Ladungsträgerkonzentration befindet sich in diesem Bereich zwischen  $10$  und  $15 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .



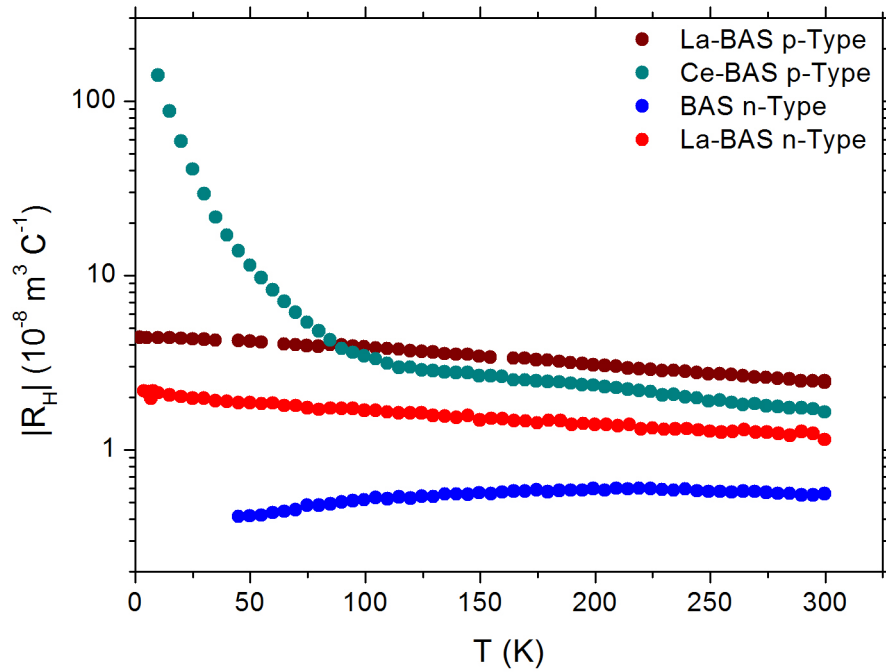


Abbildung 4.18: Hall Koeffizient

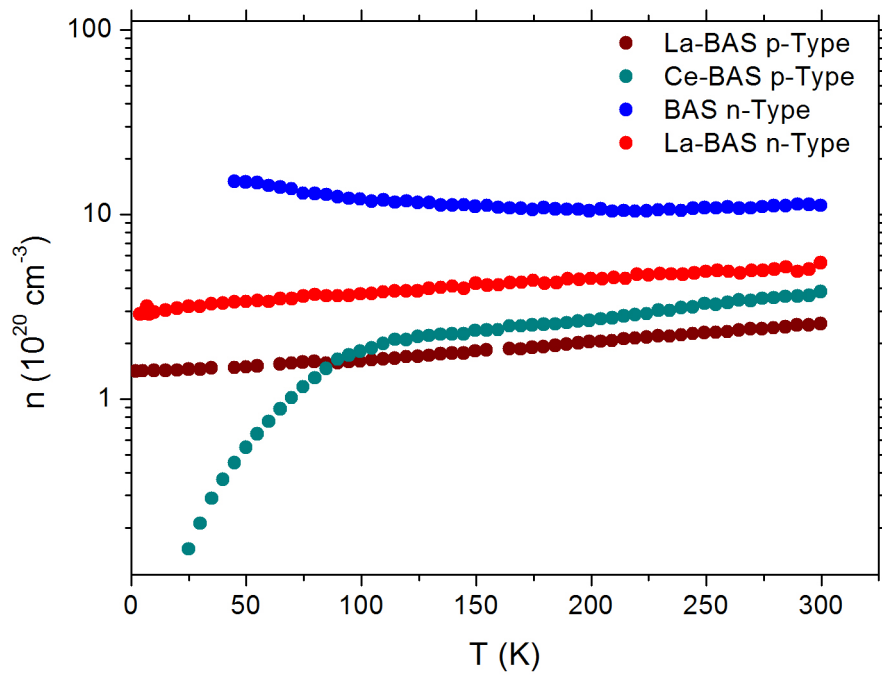


Abbildung 4.19: Ladungsträgerkonzentration

#### Kapitel 4. Versuchsdurchführung und Diskussion

In Abbildung 4.20 werden die Hall Mobilitäten der Proben verglichen. Bei 2 K hat La-BAS p-Typ eine  $\mu_H$  von  $19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert fällt bis 300 K auf  $4,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Diese Messwerte liegen sehr nahe an denen von La-BAS [1]. Bei La-BAS n-Typ liegt  $\mu_H$  über den gesamten Bereich von 2 bis 300 K zwischen 0,9 und  $1,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieses Verhalten ist sehr ähnlich wie das von Ce-BAS [1].

Die Hall Mobilität von BAS n-Typ fällt von  $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 20 K auf  $1,7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 300 K und hat damit einen ähnlichen Verlauf wie La-BAS p-Typ.

Die Hall Mobilität von Ce-BAS hat zwischen 2 und 300 K drei Extrema. Nach einem sehr starken Anstieg von 2 bis 15 K hat  $\mu_H$  das höchste Maximum bei 15 K mit  $5,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Darauf folgen ein Minimum von  $1,4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 115 K und ein weiteres Maximum von  $1,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 210 K. Bis 300 K fällt  $\mu_H$  weiter auf  $1,4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ab. Die Messwerte von Ce-BAS sind damit in der selben Größenordnung wie die von La-BAS n-Typ und BAS n-Typ. Der Verlauf ist jedoch sehr unterschiedlich.

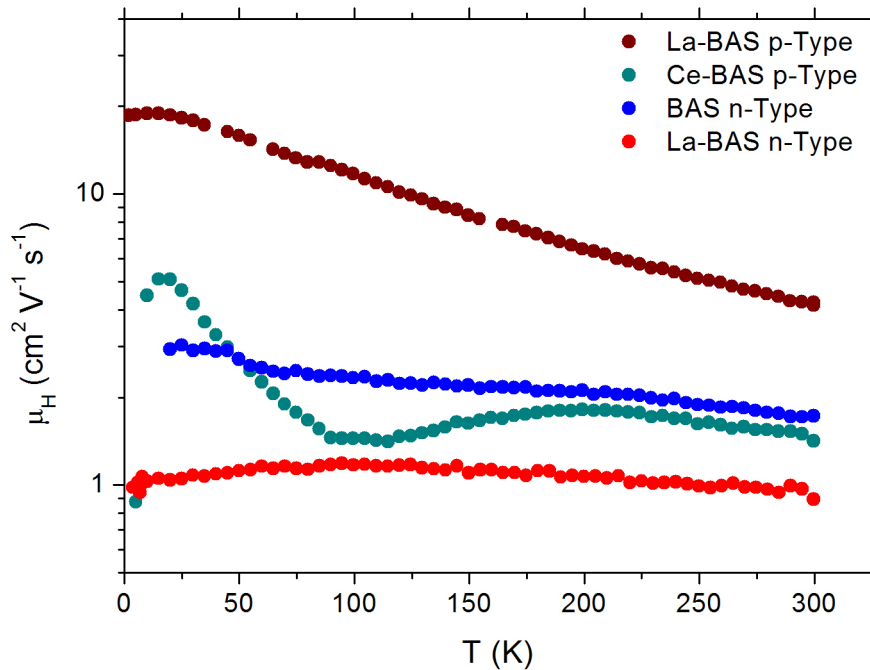


Abbildung 4.20: Hall Mobilität

## 4.3 Dotierung von La-BAS

### 4.3.1 Motivation

Um den Einfluss von Cer im Klathrat zu untersuchen, war ein Klathrat mit n-Typ notwendig. Nach dem Zintl Konzept ist das Klathrat  $\text{Ba}_8\text{Au}_{5,3}\text{Si}_{40,7}$  elektronisch kompensiert. Jedes dreiwertige Seltenerdatom, das ein Ba Atom ersetzt, gibt ein zusätzliches Elektron an das Gitter ab und verschiebt das Klathrat in Richtung n-Typ. Jedes Au Atom, das ein Si Atom ersetzt, nimmt drei Elektronen auf und verschiebt so das Klathrat in Richtung p-Typ. Eine höhere Zugabe von Elektronenakzeptoren kann zu einer höheren Aufnahme von Seltenerdelementen führen, da nach dem Zintl Konzept diese beiden Tendenzen ausgeglichen werden. Eine kleine Abweichung in der Zintl Bilanz ergibt jedoch eine n- oder p-Dotierung.

Au kann nur die 6c Plätze besetzen und hat deshalb mit 6 Atomen pro Einheitszelle eine obere Grenze. Andere Elektronenakzeptoren können auch die 16i und 24k Plätze besetzen. Fehlstellen im Gitter können formal als vier-Elektronen-Akzeptoren betrachtet werden. Auf eine vermehrte Zugabe von einem Seltenerdelement bei der Klathratherstellung kann das System auf unterschiedliche Arten reagieren. Es können mehr Au Atome aufgenommen werden. Es kann zur Bildung von Fehlstellen kommen. Das Klathrat kann in Richtung p-Typ verschoben werden.

In diesem Kapitel soll herausgefunden werden, wie sich die Zugabe von einem weiteren Elektronenakzeptor auf ein Klathrat auswirkt. Speziell soll analysiert werden, ob dieses Element bevorzugt Au oder Si substituiert.

### 4.3.2 Versuchsdurchführung und Messergebnisse

In diesem Kapitel wird untersucht, ob eine kontrollierbare Dotierung erreicht werden kann, indem man das Gitter mit weiteren Elementen substituiert. Trotz der Vielzahl an Elementen im Periodensystem gibt es nur wenige Varianten für eine n-Dotierung, da alle Elemente links von Au noch stärkere p-Akzeptoren sind. Für die Versuche wurden Al und Zn ausgewählt, da mit beiden bereits Klathrate hergestellt wurden ( $\text{Ba}_8\text{Al}_{6,9}\text{Si}_{39,1}$  [17] und  $\text{Ba}_8\text{Zn}_7\text{Si}_{39}$  [18]). Al nimmt ein Elektron auf und ist damit ein schwächerer Akzeptor als Au. Dies folgt aus der Existenz des Klathrats  $\text{Ba}_8\text{Al}_{16-x}\text{Si}_{30+x}$ . Al kann die Gitterplätze 6c, 16i und 24k einnehmen und es wird angenommen, dass es statistisch über diese verteilt ist. Wenn Al bevorzugt Au ersetzt, so verschiebt sich das Klathrat in Richtung n-Typ. Wenn es bevorzugt Si ersetzt, so verschiebt es das Klathrat in Richtung p-Typ. Zn kann zwei Elektronen aufnehmen. Von Zn

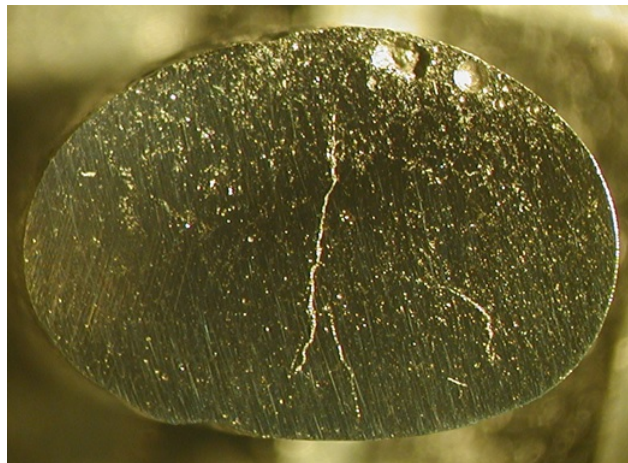
wird deshalb ein ähnlicher Effekt erwartet.

### **Al Substitution**

Das Material wurde nach der Zusammensetzung in Tabelle 4.2 synthetisiert. Die Zusammensetzung stellt eine equimolare Mischung von  $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$  und  $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$  dar. Die Al-Konzentration ist damit sehr hoch gewählt. Nach der Schmelzsynthese im Induktionsofen (wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben) wurde der Polykristall in der Mitte durchgeschnitten und poliert (Abbildung 4.21).

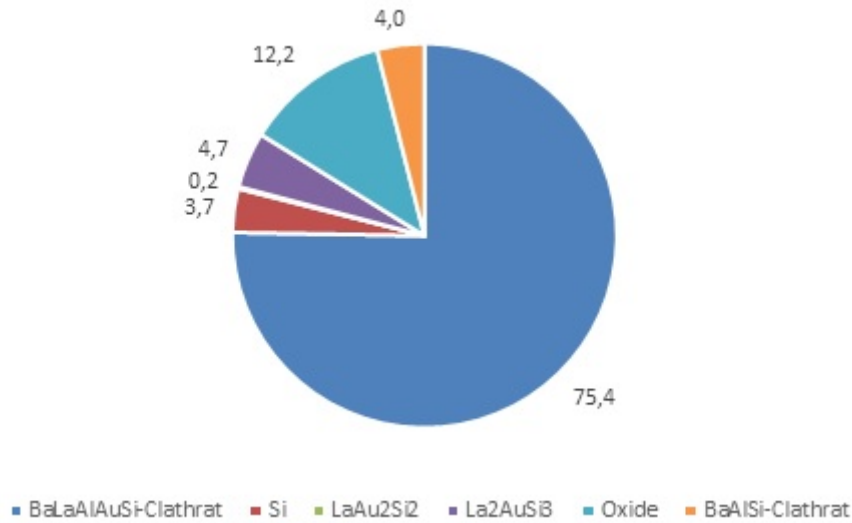
**Tabelle 4.2:** Ausgangszusammensetzung La-Al-BAS

Element	Formeleinheiten
La	2,04
Al	8,00
Ba	5,99
Au	3,01
Si	34,97



**Abbildung 4.21:** Polierter Querschnitt der La-Al-BAS Probe

Im Elektronenmikroskop wurden die enthaltenen Phasen festgestellt und ihre genaue Zusammensetzung mit EDX bestimmt. Die EDX Analyse wurde in Zusammenarbeit mit R. Svagera und M. Waas durchgeführt. Diese Information war notwendig um mit der Rietveld-Methode das Röntgendiffraktogramm zu analysieren [19]. Die Rietveld Analyse wurde von T. Himmelbauer durchgeführt. Das Verhältnis der Phasen ist in Abbildung 4.22 dargestellt.



**Abbildung 4.22:** Phasenzusammensetzung der Probe in Vol.%

Die Klathratphasen machen 75,4% des Polykristalls aus. Es wurden zwei Klathratphasen mit unterschiedlicher Zusammensetzungen gefunden. Eine enthält mehr Au, während die andere mehr Al enthält. Die genauen Zusammensetzungen der Klathrat-Phasen sind in Tabelle 4.3 abgebildet. Im La-BAS n-Typ Klathrat wurde ein Au-Gehalt von bis zu 5,5 Formeleinheiten erreicht. Die beiden Klathratphasen mit Al Substitution haben lediglich einen Goldgehalt von 2,6 bzw. 1,2 Formeleinheiten. Das deutet darauf hin, dass Al in beiden Fällen dazu tendiert, die 6c Plätze einzunehmen, und damit Au verdrängt. Der negative Nebeneffekt dieser Dotierung ist, dass beide Al-haltigen Klathrate einen sehr niedrigen La-Gehalt haben. Deshalb wurde die Probe nicht weiter untersucht. Zudem war es nicht möglich den Leitungstyp an solch einer mehrphasigen Probe zu messen. Nach dem Zintl Konzept haben beide Klathratphasen einen Überschuss an negativen Ladungsträgern. Die Klathrate sollen demnach n-Typ haben.

**Tabelle 4.3:** Zusammensetzung der beiden La-Al-BAS Klathrate

	Au-haltigeres	Klathrat	Al-haltigeres	Klathrat
La	0,31	$\pm 0,06$	0,27	$\pm 0,07$
Al	5,53	$\pm 1,17$	10,19	$\pm 1,21$
Ba	7,54	$\pm 0,07$	7,48	$\pm 0,22$
Au	2,61	$\pm 0,29$	1,23	$\pm 0,25$
Si	38,02	$\pm 0,89$	34,82	$\pm 0,82$
Zintl	-2,7		-1,9	

### Zn Substitution

Für die Herstellung des Klathrates mit Zn Substitution wurde die Zusammensetzung in Tabelle 4.4 gewählt.

**Tabelle 4.4:** Ausgangszusammensetzung La-Zn-BAS

Element	Formeleinheiten
La	2,04
Zn	8,03
Ba	6
Au	3,03
Si	34,9

Der hergestellte Polykristall wurde anschließend wie die La-Al-BAS Probe geschnitten, poliert und im Elektronenmikroskop analysiert. Der Zn-Gehalt im Klathrat betrug maximal 0,1 Formeleinheiten. Die Nebenphasen enthalten ebenfalls nur sehr geringe Mengen an Zn. Es wird deshalb angenommen, dass der Großteil des Zn-Gehaltes beim Erhitzen der Probe verdampft ist. Diese Vermutung wird auch dadurch bestärkt, dass beim Schmelzvorgang eine höhere Dampfentwicklung als üblich festgestellt wurde. Es gab auch deutlich mehr sichtbare Rückstände in der Schmelzrinne als bei anderen Versuchen. Die Herstellung durch Induktionsschmelzen ist demnach für diese Zusammensetzung nicht geeignet.

### 4.3.3 Fazit

Das Dotieren mit Al führte zur Bildung von zwei unterschiedlichen Klathratphasen. Während die Zugabe von Al einen weiteren Parameter darstellt, mit dem die Klathratherstellung beeinflusst werden kann, entsteht dadurch ein zusätzlicher Freiheitsgrad des Systems. Es wird also keine zusätzliche Kontrolle über die Bildung des Klathrates gewonnen. Der Au-Gehalt ist in beiden Klathratphasen deutlich niedriger als im La-BAS Klathrat. Al ersetzt demnach einen Teil von Au. Der La-Gehalt der Probe ist mit 0,3 Formeleinheiten sehr gering. Mit den bisherigen Verfahren und La-BAS Klathraten konnte ein etwa 5 mal höherer La-Gehalt im Klathrat erreicht werden. Das Dotieren mit Al bietet also in dieser Form keinen Vorteil in der Klathrat Herstellung.

In dem Klathrat, das mit Zn substituiert wurde, wurde keine nennenswerte Aufnahme von Zn gemessen. Da sich jedoch auch keine Zn-haltigen Nebenphasen bildeten, wird darauf geschlossen, dass das Zn bei der Synthese aus dem Material ausgetreten ist. Für zukünftige Versuche könnte die Herstellung in einer abgeschlossenen Ampulle zu einem besseren Ergebnis führen.

## 4.4 Modifikation der Einkristallherstellung

### 4.4.1 Motivation

Die in Kapitel 4.1 verwendete Technik der Einkristallherstellung führte zu einer steigenden La-Konzentration im Laufe des Kristallwachstums. Aus dem Kristall wurden in einem kleinen Bereich zwei Proben ausgeschnitten, an denen deutlich unterschiedliche Transporteigenschaften gemessen wurden. Das Material des polykristallinen Ausgangsstabes war eine Mischung aus der gewünschten Klathratphase und dem Flux. Das Flux enthält einen Überschuss an La und Au. Dies ist notwendig, um eine möglichst hohe La-Konzentration im Klathrat zu erreichen. Das so hergestellte Klathrat hat eine andere Zusammensetzung als der Ausgangsstab. Bei dieser Methode sammelt sich der Überschuss im Laufe des Kristallwachstums immer weiter in der Schmelze an. Zu Beginn führt das zu einem steigenden La-Gehalt. Dieser erreicht jedoch nach einer gewissen Zeit einen Wert, an dem das gebildete Klathrat nur noch bei hohen Temperaturen stabil ist. Es bildet sich ein Klathrat mit sehr hoher La-Konzentration. Beim Abkühlen zerfällt es in ein Klathrat mit geringerem La-Gehalt und weitere Phasen ( $\text{La}_2\text{AuSi}_3$  und  $\text{LaAu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$ ).

Einerseits ist die Inhomogenität des Klathrates positiv, da viele kleine Proben ausgeschnitten werden können. Ihre Eigenschaften können dann in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht werden. Andererseits werden für manche Messungen große Proben benötigt. In diesem Fall spielt die Inhomogenität eine negative Rolle, weil die Ergebnisse schlecht interpretierbar sind.

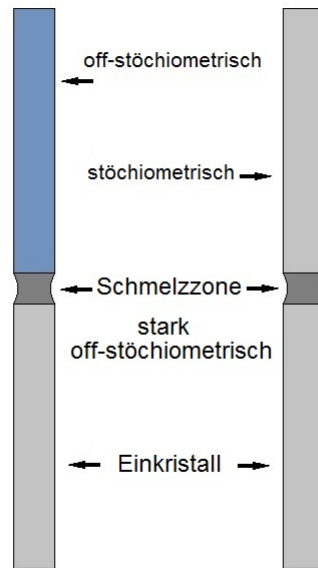
Um einen Kristall mit homogener Konzentration zu erzeugen, wird in diesem Kapitel eine modifizierte Methode in der Klathratherstellung getestet.

#### **4.4.2 Durchführung der modifizierten Methode**

Bei der modifizierten Methode befindet sich das Flux nicht mit dem Klathrat vermischt im Ausgangsstab. Stattdessen sind Flux und Klathrat im Ausgangsstab räumlich getrennt. Wie in Abbildung 4.23 rechts zu sehen ist, hat der obere Teil des Stabes die Zusammensetzung, die der erwarteten Zusammensetzung des Einkristalls entspricht. Die erwartete Zusammensetzung ist diejenige von La-BAS n-Typ, gemessen an der Stelle der höchsten La-Konzentration ohne Ausbildung weiterer Phasen.

Klathrat und Flux wurden nach Tabelle 4.5 synthetisiert und in Stabform gebracht. Der Materialstab für diese Methode wurde mit einem kleinen Stück des Flux durch Schmelzen verbunden. Der Materialstab wurde so im Spiegelofen angebracht, dass sich das Flux im Brennpunkt befindet. Der Keimstab wurde wie bei der bisherigen Methode von unten an den Materialstab angenähert. Das Flux wurde zuerst geschmolzen und bildete die Schmelzzone, die eine Lösung des Klathrat im Flux darstellt. Die Zusammensetzung der Schmelzzone sollte bei dieser Methode während des ganzen Zuchtvorgangs konstant bleiben. So sollte ein Einkristall mit homogener Konzentrationsverteilung entstehen.





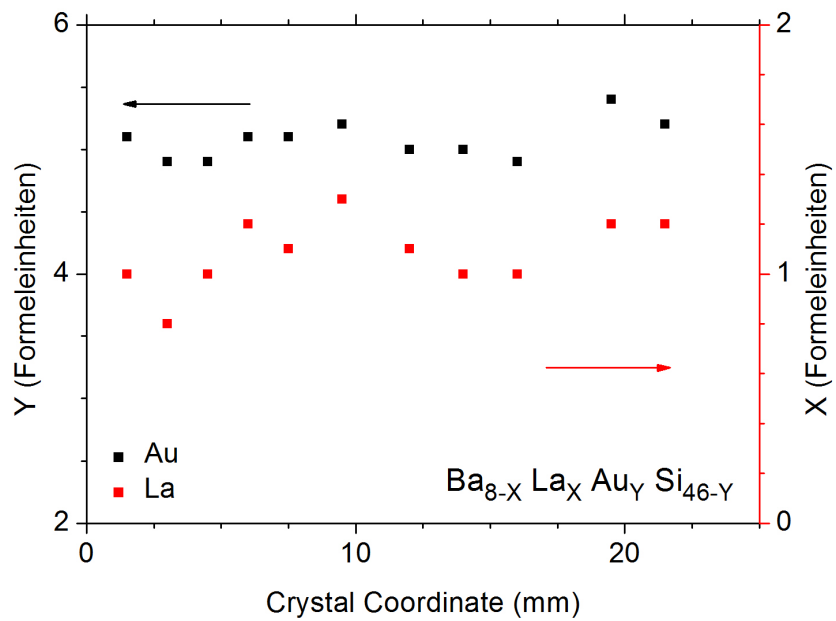
**Abbildung 4.23:** Vergleich der bisherigen Klathratherstellungstechnik (links) und der neuen Methode (rechts)

**Tabelle 4.5:** Zusammensetzung Ausgangsstab und Flux

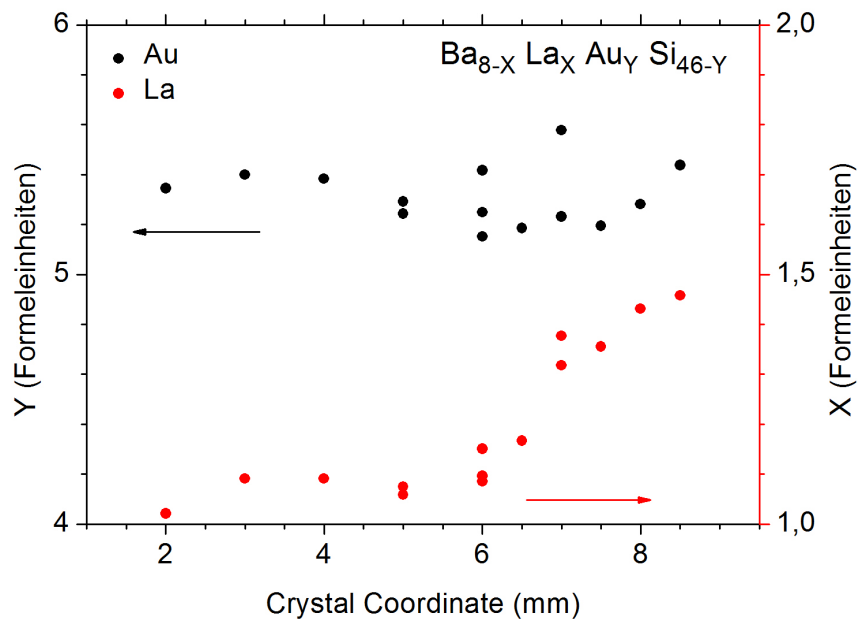
	Ausgangsstab	Flux
La	1,47	2,21
Ba	6,37	5,65
Au	5,46	6,61
Si	40,71	39,54

#### 4.4.3 Zusammensetzung des hergestellten Kristalls

Der hergestellte Kristall wurde entlang der Wachstumsrichtung poliert und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die La- und Au-Konzentrationen werden in Abbildung 4.24 über den Wachstumsverlauf aufgetragen. Sie sind im Vergleich zur bisherigen Methode konstanter. Das Klathrat hat einen La-Gehalt von  $1,1 \pm 0,3$  Formeleinheiten. Das La-BAS n-Typ Klathrat, das mit der bisherigen Methode hergestellt wurde, hat einen maximalen La-Gehalt von annähernd 1,5 Formeleinheiten. Der Au-Gehalt vom Klathrat mit der modifizierten Methode ist mit  $5,1 \pm 0,3$  Formeleinheiten im selben Bereich wie im La-BAS n-Typ Klathrat. Zum Vergleich ist die Änderung der Au- und La-Konzentration des Einkristalles mit bisheriger Herstellungsart in Abbildung 4.25 dargestellt.



**Abbildung 4.24:** Zusammensetzung des Klathrates  $La_xBa_{8-x}Au_ySi_{46-y}$  mit modifizierter Herstellungsart im Laufe des Kristallwachstums (Wachstum von links nach rechts)



**Abbildung 4.25:** Zusammensetzung des Klathrates  $La_xBa_{8-x}Au_ySi_{46-y}$  mit bisheriger Herstellungsart im Laufe des Kristallwachstums (Wachstum von links nach rechts)

#### 4.4.4 Fazit

Mit der modifizierten Methode konnte ein Klathrat hergestellt werden, das eine deutlich konstantere Zusammensetzung hat als ein vergleichbares Klathrat, das mit der bisherigen Methode hergestellt wurde. Das übliche Ansteigen der Seltenerdkonzentration in der Schmelze im Verlauf des Kristallwachstums konnte mit der modifizierten Methode erfolgreich minimiert werden. Die Konzentrationen von La und Au sind nahe am erwarteten Wert.

Die modifizierte Methode bringt jedoch auch Schwierigkeiten mit sich. Der durch die Vorphase hergestellte Klathratstab war sehr brüchig, was die Bearbeitung erschwerte. Das ist ein bekanntes Problem der Klathratpräparation. Die mechanische Stabilität der stöchiometrischen Klathratproben ist sehr niedrig. Der Grund dafür sind große thermische Spannungen in einem Material mit sehr niedriger thermischer Leitfähigkeit. Bei der bisherigen Methode könnte das Flux im Materialstab als Bindemittel dienen. Im Spiegelofen kam es mehrmals zum Bruch der Schmelzzone, was zu einem teilweisen Verlust des Flux führte. In bisherigen Versuchen kam ein Bruch der Schmelzzone jedoch nur selten vor. Das mit modifizierter Methode hergestellte Klathrat hatte Einschlüsse von fremden Phasen und sichtbare Risse. Es konnte keine Probe zur weiteren Untersuchung der Transporteigenschaften ausgeschnitten werden.

Obwohl diese neue Technik einige Schwierigkeiten in der Handhabung mit sich bringt, ist die vergleichsweise konstante Zusammensetzung im hergestellten Klathrat ein wesentlicher Vorteil. Durch Variation der Zusammensetzung von Flux und Ausgangsstab könnte die mechanische Belastbarkeit erhöht werden. Auch das Ausbilden von fremden Phasen könnte dadurch minimiert werden. Durch eine höhere off-stöchiometrie des Flux könnten höhere La-Konzentrationen erreicht werden.

Eine Weiterentwicklung dieser Herstellungsmethode könnte es in Zukunft ermöglichen, Klathrate mit großen homogenen Bereichen mit gewünschter Zusammensetzung herzustellen.

## 4.5 Sm- und Yb-haltige Klathrate

### 4.5.1 Motivation

Sm und Yb sind für thermoelektrische Materialien von besonderem Interesse. Ihre unvollständig gefüllte 4f Schale kann zu einem Heavy-Fermion Verhalten oder einer gemischten Valenz führen. In Sm<sup>3+</sup>-haltigen Skutteruditen wurden eine erhöhte effektive Masse und ein erhöhter

ZT-Wert festgestellt [20]. In Klathraten führt die Zugabe von Yb zu einer höheren effektiven Masse [21] und einem höheren ZT-Wert [22].

Eine grob polykristalline Probe eines Sm-BAS Klathrates wurde früher am IFP hergestellt und mit einem Focused Ion Beam ausgeschnitten. Eine Mikromessung der thermoelektrischen Eigenschaften dieser Probe zeigte einen Seebeck Koeffizienten, der um 300% höher war als der eines vergleichbaren BAS Klathrates mit gleicher Ladungsträgerkonzentration [2]. Bisher wurden schon Versuche gemacht, einen Yb-BAS Einkristall herzustellen. Ein größerer reiner Yb-BAS Kristall konnte jedoch noch nicht hergestellt werden [14].

In diesem Kapitel werden die Versuche beschrieben, erstmals einen makroskopischen Sm-BAS Einkristall und einen Yb-BAS Einkristall mit ausreichend großem homogenen Bereich herzustellen. Von ausgeschnittenen Proben aus diesen Kristallen soll die magnetische Suszeptibilität gemessen werden, um in erster Linie eine Aussage über die Valenz von Yb und Sm im Klathrat zu machen.

#### 4.5.2 Durchführung

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Sm-BAS Probe wurde nach Tabelle 4.6 abgewogen. Im Vergleich zur La-BAS Probe in Kapitel 4.1 wurde der Seltenerdgehalt deutlich geringer gewählt. Da noch kein  $\text{Sm}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Klathrat mit hohem x hergestellt wurde, kann nicht davon ausgegangen werden, dass Sm-BAS einen Seltenerdgehalt in der Höhe von La-BAS hat. Der Au-Gehalt wurde ebenfalls im Vergleich zum La-BAS Kristall niedriger gewählt. Der Zugversuch der Sm Probe lief über 52 Stunden. Nach einem Bruch der Schmelzzone am Beginn des Kristallwachstums verlief der restliche Zugversuch sehr stabil [Zugversuchsprotokoll: Anhang A Abbildung A.2]. Aus dem Kristall konnte die einphasige Probe in Abbildung 4.26 ausgeschnitten werden. Bei der REM Untersuchung wurde die Zusammensetzung  $\text{Sm}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  mit  $x = 0,3$  gemessen. Die REM Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit R. Svagera und M. Waas durchgeführt.

**Tabelle 4.6:** Ausgangszusammensetzung Sm-BAS

Element	Formeleinheiten
Sm	1,08
Ba	6,21
Au	6,05
Si	40,66

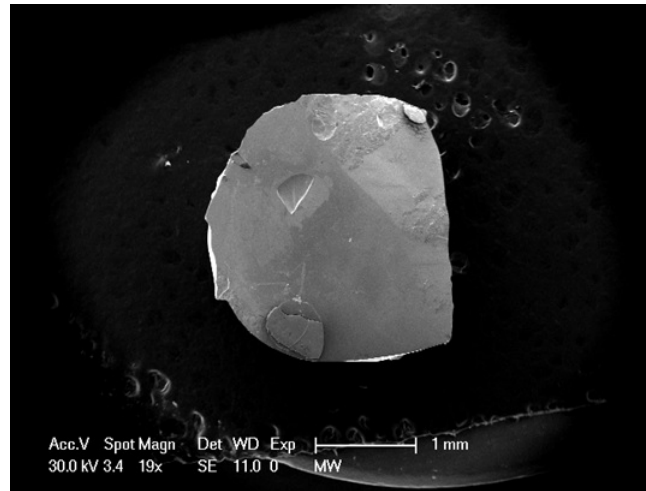


Abbildung 4.26: Sm-BAS Kristall: Bereich mit reiner Klathrat Phase

Der Si-Gehalt in den Yb-BAS Proben wurde aufgrund der Ergebnisse der bisherigen Versuche in [14] sehr niedrig gewählt. Das Ausgangsmaterial für Yb-BAS I wurde nach Tabelle 4.7 synthetisiert. Die Kristallzucht lief über 48 Stunden [Zugversuchsprotokoll: Anhang A Abbildung A.4]. Der Kristall hatte einen relativ großen Bereich an reinem  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Au}_y\text{Si}_{46-y}$  Klathrat, wie in Abbildung 4.27 zu sehen ist. Der Yb-Gehalt ist jedoch mit  $x = 0,1 \pm 0,1$  sehr gering, sodass sich dieses Klathrat nicht für eine Messung eignet, die Rückschlüsse über den Yb-Valenzzustand ziehen lässt.

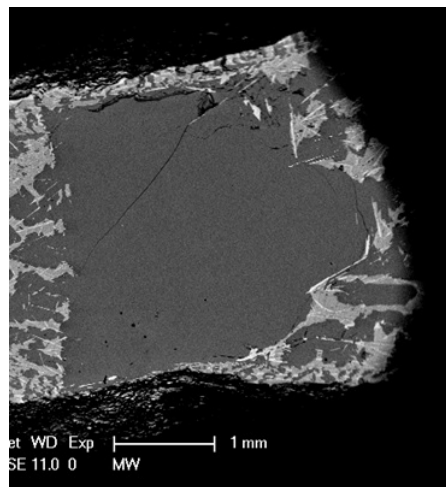
Für den zweiten Zugversuch wurden deshalb der Yb- und Au-Gehalt der Ausgangszusammensetzung (Tabelle 4.8) erhöht. Das Kristallwachstum mit dieser Zusammensetzung erwies sich als sehr instabil. Es kam zu mehreren Brüchen der Schmelzzone [Zugversuchsprotokoll: Anhang A Abbildung A.5]. Am Ende des gezüchteten Kristalls bildete sich ein Bereich mit hohem Anteil an Yb-BAS und wenigen Nebenphasen aus. Dieser Bereich enthält viele Risse, wie in Abbildung 4.28 zu sehen ist. Aus diesem Kristall konnte eine Probe mit  $x = 0,4$  ausgeschnitten werden. Die Größe der Probe war nicht ausreichend für eine Transportmessung, eine Messung der magnetischen Suszeptibilität konnte jedoch durchgeführt werden. Eine SEM Aufnahme des Kristalles ist in Abbildung 4.28 dargestellt.

**Tabelle 4.7:** Ausgangszusammensetzung Yb-BAS I

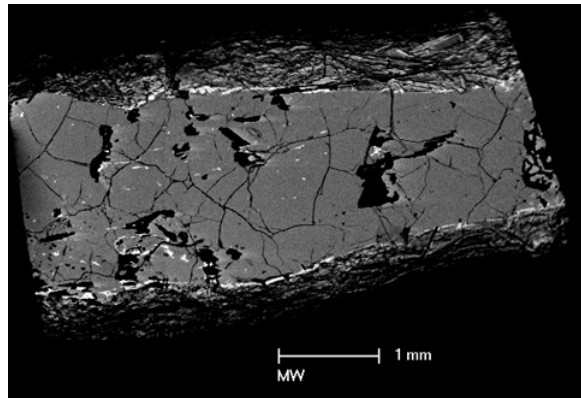
Element	Formeleinheiten
Yb	1,62
Ba	9,18
Au	6,49
Si	36,71

**Tabelle 4.8:** Ausgangszusammensetzung Yb-BAS II

Element	Formeleinheiten
Yb	2,60
Ba	5,14
Au	10,78
Si	35,48



**Abbildung 4.27:** Yb-BAS I Kristall: Bereich mit einphasigem Yb-BAS



**Abbildung 4.28:** Yb-BAS II Kristall: Oberer Bereich mit hohem Anteil an Yb-BAS

### 4.5.3 Messung der magnetischen Suszeptibilität

#### Sm-BAS

Die magnetische Suszeptibilität von Sm-BAS wurde zwischen 2 und 300 K gemessen. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde in Zusammenarbeit mit Dr. A. Sidorenko durchgeführt. Von den Messwerten wurden die Messwerte einer La-BAS Referenzprobe [1] abgezogen. Dadurch wurden die diamagnetischen Beiträge der einzelnen Elemente sowie Pauli-Paramagnetismus, Landau-Diamagnetismus und der magnetische Beitrag der Ringströme abgezogen, sodass nur die Beiträge von Sm übrig bleiben. Pauli-Paramagnetismus und Landau-Diamagnetismus sind von der Ladungsträgerkonzentration abhängig. Da an der Sm-BAS Probe aufgrund ihrer Abmessungen keine Hall Messung durchgeführt werden konnte, sind die Absolutwerte der resultierenden magnetischen Suszeptibilität mit einer Unsicherheit behaftet. Dabei ist zu beachten, dass die Absolutwerte des abgezogenen Beitrages (La-BAS) in einer vergleichbaren Größenordnung sind wie Messwerte. Eine weitere Unsicherheit ergibt sich durch die Messunsicherheit des geringen Sm-Gehalts. In Abbildung 4.29 sind die reinen Sm-BAS Messwerte und die Sm-BAS Messwerte mit Abzug der La-BAS Referenzprobe dargestellt.

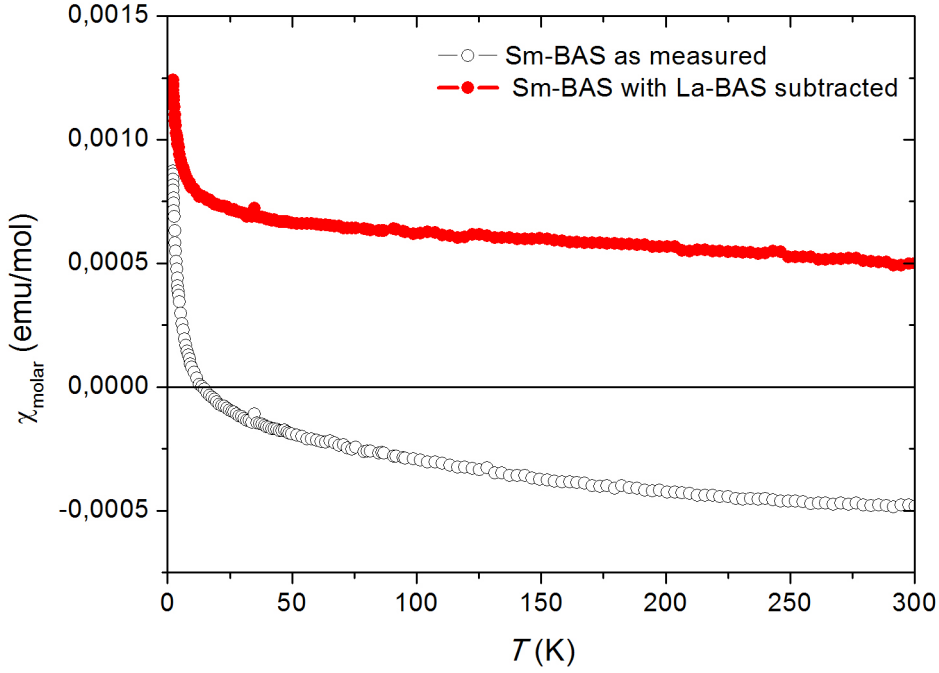


Abbildung 4.29: Magnetische Suszeptibilität von Sm-BAS

Zum Vergleich dazu sind in Abbildung 4.30 die gemessene magnetische Suszeptibilität von Sm-interkalierten Fullerenen  $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$  und die errechnete magnetische Suszeptibilität von  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  sowie einer Kombination aus 70%  $\text{Sm}^{2+}$  und 30%  $\text{Sm}^{3+}$  dargestellt [23]. Die Suszeptibilität von  $\text{Sm}^{2+}$  ist bei niedrigen Temperaturen annähernd konstant. In diesem Temperaturbereich überwiegt der Grundzustand von  $\text{Sm}^{2+}$ . Dieser hat nach den Hundschen Regeln  $J = 0$  (Tabelle 2.1) und ist deshalb unmagnetisch. Bei höheren Temperaturen findet eine Beimischung des ersten höher liegenden Multipletts statt. Dieses hat  $E_1 = 420 \text{ K}$  (Tabelle 2.1) und  $J = 1$ . Dieses Multiplett verursacht einen Beitrag des Van Vleck Magnetismus zur magnetischen Suszeptibilität. Die magnetische Suszeptibilität als Mischung des Grundzustandes und des ersten höheren Multipletts ist dargestellt durch [24]:

$$\chi_{\text{Sm}^{2+}} = \frac{\chi_0}{1 + 3e^{-\frac{E_1 - E_0}{k_B T}}} \quad (4.2)$$

Nach den Hundschen Regeln hat der Grundzustand von  $\text{Sm}^{3+}$   $J = 5/2$ . Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Sm}^{3+}$  setzt sich ebenfalls aus Beiträgen des Grundzustandes und des nächsten Multipletts zusammen.  $\text{Sm}^{3+}$  folgt deshalb nicht dem Curie-Gesetz (Gleichung 2.29).



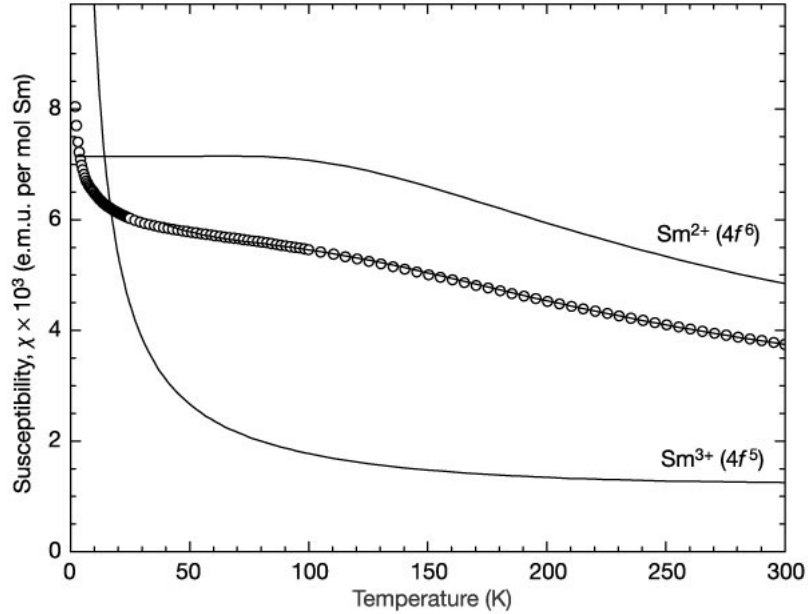
#### Kapitel 4. Versuchsdurchführung und Diskussion

Das nächste Multiplett mit  $J = 7/2$  liegt 1400 K über dem Grundzustand Tabelle 2.1 und hat einen merkbaren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften [25] [26]. Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Sm}^{3+}$  wird mit  $\Delta = E_1 - E_0$  ausgedrückt als:

$$\chi_{\text{Sm}^{3+}} = \left( \frac{N_A}{k_B} \right) \left[ \frac{\mu_{eff}^2}{3(T - \Theta_{CW})} + \frac{20\mu_B^2}{7\Delta} \right] \quad (4.3)$$

In Gleichung 4.4 wird die magnetische Suszeptibilität als Mischung der Beiträge von  $\text{Sm}^{2+}$  und  $\text{Sm}^{3+}$  mit dem Mischungsparameter  $\alpha$  dargestellt [23] [27].

$$\chi_{\text{Sm-BAS}} = (1 - \alpha)\chi_{\text{Sm}^{2+}} + \alpha\chi_{\text{Sm}^{3+}} \quad (4.4)$$



**Abbildung 4.30:** Gemessene magnetische Suszeptibilität von  $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$  (Kreise), Errechnete magnetische Suszeptibilität von  $\text{Sm}^{2+}$  und  $\text{Sm}^{3+}$  (Linien), Fit der Messwerte durch Annahme von 70%  $\text{Sm}^{2+}$  und 30%  $\text{Sm}^{3+}$  [23]

Die reziproke magnetische Suszeptibilität von  $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$  [23] ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Der Beitrag von  $\text{Sm}^{2+}$  ist im Tieftemperaturbereich konstant, während der Beitrag von  $\text{Sm}^{3+}$  in diesem Bereich stark temperaturabhängig ist. Bei Temperaturen über 120 K ist aufgrund des Van Vleck Paramagnetismus von  $\text{Sm}^{2+}$  eine Änderung in der Steigung von  $1/\chi$  zu sehen. Es kommt zu zwei linearen Bereichen. Bei 120 K ist ein sichtbarer „Knick“. Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine Mischung aus  $\text{Sm}^{2+}$  und  $\text{Sm}^{3+}$ .

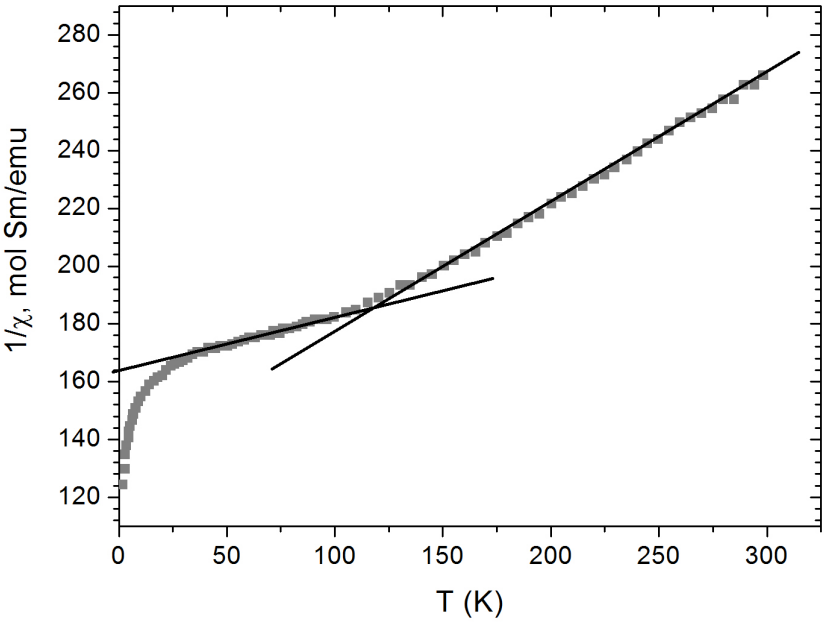


Abbildung 4.31: Reziproke magnetische Suszeptibilität von  $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$  [23]

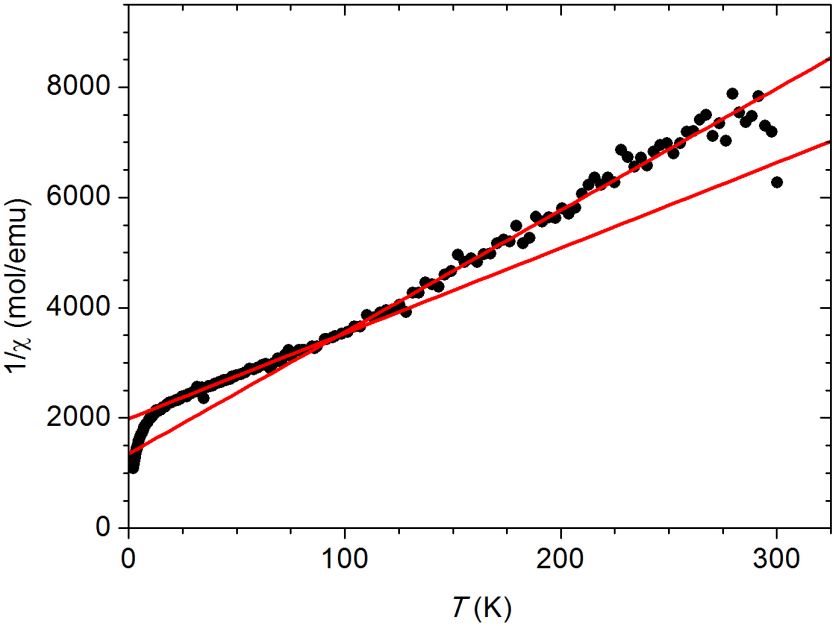


Abbildung 4.32: Reziproke magnetische Suszeptibilität von Sm-BAS

In der reziproken magnetischen Suszeptibilität von Sm-BAS in Abbildung 4.32 sind ebenfalls zwei lineare Bereiche erkennbar. Bei etwa 100 K ist zwischen diesen Bereichen ein „Knick“ sichtbar. Daraus kann darauf geschlossen werden, dass  $\text{Sm}^{2+}$  in Sm-BAS enthalten ist. Wenn in Sm-BAS ausschließlich  $\text{Sm}^{2+}$  vorhanden wäre, so müsste der Bereich unter 100 K konstant sein. Da in Abbildung 4.32 jedoch eine Steigung in diesem Bereich erkennbar ist, wird darauf geschlossen, dass  $\text{Sm}^{3+}$  ebenfalls in Sm-BAS enthalten ist. Die Temperaturabhängigkeit von  $\chi$  hat demnach charakteristische Merkmale von sowohl zweiwertigen als auch dreiwertigen Sm-Substanzen. Das Verhältnis  $\alpha$  von Sm im Klathrat weicht aufgrund der unterschiedlichen Steigung von dem Verhältnis in  $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$  ab. Aufgrund der Messunsicherheiten kann ein genaues Verhältnis nicht bestimmt werden.

Durch den Kristallfeldeffekt ist der sechsfachentartete Grundzustand von  $\text{Sm}^{3+}$  im kubischen Kristallsystem der kleineren Käfige in ein Duplett und ein Quartett aufgespalten [28]. Diese Aufspaltung wurde bei der Analyse der Messergebnisse in erster Näherung vernachlässigt.

### **Yb-BAS**

Die gemessene magnetische Suszeptibilität von Yb-BAS im Bereich 2 bis 300 K ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Die Messung wurde in Zusammenarbeit mit Dr. A. Sidorenko durchgeführt. Von dieser Messung wurde die magnetische Suszeptibilität der Referenzprobe La-BAS [1] abgezogen. Diese beinhaltet die diamagnetischen Beiträge, sowie Pauli-Paramagnetismus, Landau-Diamagnetismus und Ringströme. Dadurch bleibt nur der Beitrag von Yb übrig. Da die Beiträge von Pauli-Paramagnetismus und Landau-Diamagnetismus von  $n$  abhängig sind, und  $n$  aufgrund der Abmessungen der Probe nicht gemessen werden konnte, bleibt bei diesen Daten eine Unsicherheit. Die Messung des Yb-Gehaltes hat aufgrund des geringen Gehaltes eine hohe Unsicherheit.

Die gemessene Suszeptibilität hat einen, für paramagnetische Materialien typischen, Temperaturverlauf.  $\text{Yb}^{2+}$  hat eine vollständig gefüllte 4f-Schale und ist somit diamagnetisch (Tabelle 2.1). Ein Betrag von  $\text{Yb}^{2+}$  Ionen wäre sehr klein und negativ. Der Einfluss von  $\text{Yb}^{2+}$  auf die magnetische Suszeptibilität kann deshalb ausgeschlossen werden.

$\text{Yb}^{3+}$  hat nach den Hundschen Regeln Grundzustand  $J = 7/2$  (Tabelle 2.1) und ist magnetisch. Das nächste Multipllett liegt bei  $E_1 = 15000$  K und hat deshalb keinen Einfluss auf das magnetische Moment im gemessenen Temperaturbereich. Für ein System mit  $\text{Yb}^{3+}$  kann bei höheren Temperaturen ein Curie-Weiss Verhalten erwartet werden. Die reziproke

magnetische Suszeptibilität der Messwerte mit Abzug von La-BAS zeigt jedoch kein Curie-Weiss Verhalten. Es kann deshalb ausgeschlossen werden, dass Yb ausschließlich als  $\text{Yb}^{3+}$  im Klathrat vorliegt.

Erst nach weiterem Abzug einer Konstante  $\chi_0^* = 0,0025 \text{ emu/mol}$  von den Messwerten in Abbildung 4.33, ist in der reziproken Suszeptibilität in Abbildung 4.34 ein lineares Verhalten zu erkennen.

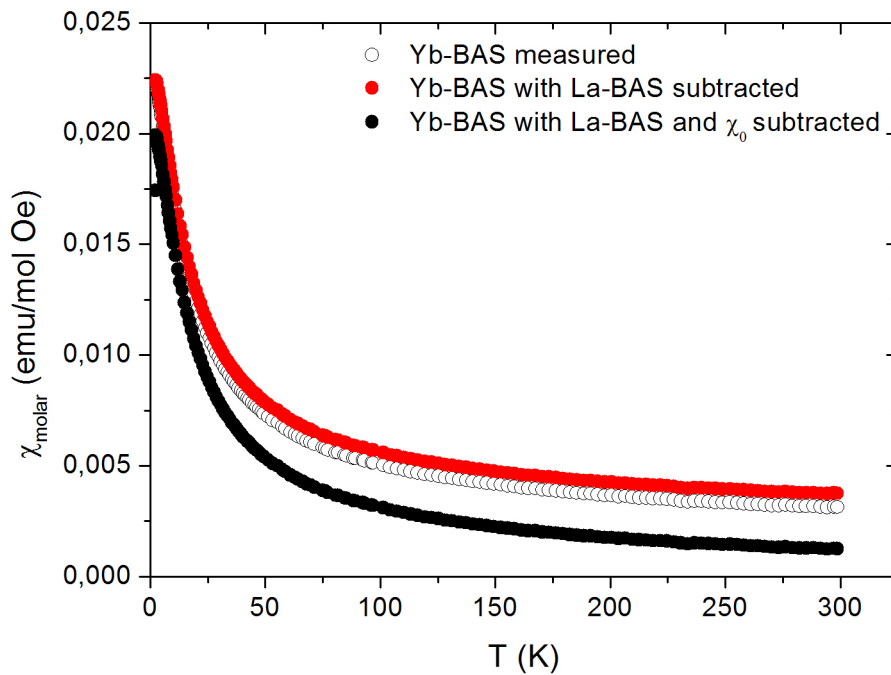


Abbildung 4.33: Magnetische Suszeptibilität von Yb-BAS

Sollte  $\chi_0^*$  am Pauli-Paramagnetismus liegen, so wäre dafür eine Ladungsträgerkonzentration nötig, die in der Größenordnung von Metallen liegt. Aufgrund der Phasenanalyse durch EDX Messung und dem Zintl Konzept kann dies ausgeschlossen werden. Sollte  $\chi_0^*$  an Störstellen liegen, so würde dieser Effekt auch bei der La-BAS Referenzprobe auftreten. Diese Erklärung kann demnach auch ausgeschlossen werden.

Mit der Annahme, dass Yb als gemischte Valenz  $\text{Yb}^{2+\delta}$  vorliegt, kann die Größenordnung und Temperaturunabhängigkeit von  $\chi_0^*$  erklärt werden. Dieser Ansatz wurde auch in [29] verwendet, wo bei  $\text{Yb}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{Cu}_2$  ein etwa dreimal größeres  $\chi_0 = 0,0075 \text{ emu/mol}$  vorkommt. Der Betrag von  $\chi_0$  ist von  $\delta$  und dem Gehalt an  $\text{Yb}^{2+}$  Ionen abhängig. Bei  $\text{Yb}^{2+\delta}$  im Yb-BAS ist  $\delta$  demnach kleiner als in [29].

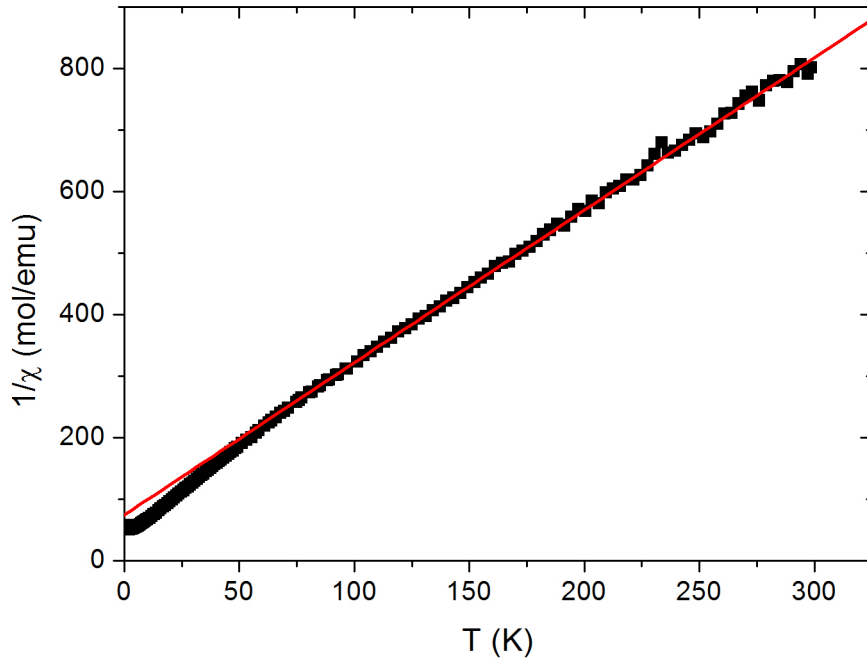


Abbildung 4.34: Reziproke magnetische Suszeptibilität von Yb-BAS

Die Yb-Ionen liegen als Gemisch aus der Valenz  $\text{Yb}^{2+\delta}$  und  $\text{Yb}^{3+}$  vor und die magnetische Suszeptibilität setzt sich aus Beiträgen dieser beiden Valenzen zusammen. Das Verhältnis der Konzentrationen der Valenzen im Klathrat wird durch den Parameter  $\alpha$  und  $\chi_0^* = (1 - \alpha)\chi_0$  ausgedrückt.

$$\chi(T) = (1 - \alpha)\chi_0 + \alpha \frac{C}{T - \Theta} \quad (4.5)$$

Aus der Steigung der Gerade in Abbildung 4.34 ergibt sich ein effektives magnetisches Moment von  $0,626 \mu_B$ . Das erwartete effektive magnetische Moment von  $\text{Yb}^{3+}$  bei hohen Temperaturen ist  $4,5 \mu_B$ . Aus dem Vergleich von dem gemessenen und erwarteten effektiven magnetischen Moment wird  $\alpha = 0,14$  bestimmt.

Durch den Kristallfeldeffekt ist die Entartung der  $\text{Yb}^{3+}$  Multipletts teilweise aufgehoben. Im kubischen Kristallsystem der kleinen Käfige wird der Grundzustand von  $\text{Yb}^{3+}$  in zwei zweifach- und ein vierfach-entartetes Multiplett aufgespalten [28]. Dabei ist eine Zunahme oder eine Abnahme des magnetischen Moments möglich. Der Kristallfeldeffekt wird für die Analyse der Messergebnisse in erster Näherung vernachlässigt.

#### 4.5.4 Fazit

In der reziproken magnetischen Suszeptibilität von Sm-BAS ist ein „Knick“ zu erkennen. Das ist typisches Verhalten für  $\text{Sm}^{2+}$  und es wird darauf geschlossen, dass  $\text{Sm}^{2+}$  in Sm-BAS enthalten ist. Aufgrund der Steigung des linearen Bereichs im Niedertemperaturbereich kann auch auf die Existenz von  $\text{Sm}^{3+}$  geschlossen werden. Sm ist demnach in beiden Valenzen im Klathrat enthalten.

Die magnetische Suszeptibilität von Yb-BAS setzt sich aus dem Beitrag von  $\text{Yb}^{3+}$ , der dem Curie-Weiss-Gesetz folgt, und einer Konstanten  $\chi_0$  zusammen.  $\text{Yb}^{2+}$  ist unmagnetisch und kann deshalb nicht  $\chi_0$  erklären. Am Pauli-Paramagnetismus kann  $\chi_0$  wegen der zu geringen Ladungsträgerkonzentration nicht liegen. Eine Erklärung von  $\chi_0$  wurde in einer gemischten Valenz  $\text{Yb}^{2+\delta}$  gefunden.

Aus der Messung wurde das effektive magnetische Moment ermittelt und mit dem erwarteten verglichen. Daraus wurde geschlossen, dass Yb in Yb-BAS als Mischung aus 86%  $\text{Yb}^{2+\delta}$  und 14%  $\text{Yb}^{3+}$  vorliegt.

## Kapitel 5

# Schlussfolgerungen

Der Seebeck Koeffizient eines Ce-BAS n-Typ Klathrates stellte sich bei einer Messung als 1,5-fach höher als erwartet heraus [1]. Um eine Aussage über den Einfluss der f-Elektronen auf diesen Effekt zu machen, musste eine La-BAS n-Typ Referenzprobe mit der Ce-BAS n-Typ Probe verglichen werden. Bei einem synthetisierten La-BAS n-Typ Klathrat wurde dieser Effekt nicht festgestellt. Es wird deshalb darauf geschlossen, dass der anomal erhöhte Seebeck Koeffizient an den 4f-Zuständen liegt.

Die Transporteigenschaften von insgesamt vier neuen Klathratkristallen (La-BAS p-Typ, Ce-BAS p-Typ, BAS n-Typ und La-BAS n-Typ) wurden gemessen und mit Messungen der bisherigen Klathratkristalle verglichen. Die Daten werden als Ergänzung einer komplexen neutronenspektroskopischen Untersuchung von Phononenanregungen in Klathraten verwendet.

Eine schwere Dotierung von La-BAS mit Al führte zur Ausbildung von zwei Klathratphasen, die sich in ihren Al-, Au-, und Si-Konzentrationen wesentlich unterschieden. Das Dotieren mit Al führte nicht zu mehr Kontrolle in der Klathratherstellung. Eine Dotierung von La-BAS mit Zn führte zu keiner signifikanten Aufnahme von Zn in das Klathrat.

Eine Modifikation in der Klathratherstellung, bei der Klathratphase und Flux im Materialstab nicht wie bisher vermischt sondern räumlich getrennt vorlagen, führte zu einer konstanteren La-Aufnahme über den Verlauf des Kristallwachstums. Die Bildung von Rissen und Nebenphasen im Kristall erfordert jedoch eine Weiterentwicklung dieser Technik, bis ein

#### Kapitel 4. *Versuchsdurchführung und Diskussion*

Einkristall mit reinem Klathrat hergestellt werden kann.

Aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilität von Sm-BAS konnte geschlossen werden, dass Sm im Klathrat sowohl als  $\text{Sm}^{2+}$  als auch als  $\text{Sm}^{3+}$  vorhanden ist. Aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität von Yb-BAS konnte geschlossen werden, dass Yb im Klathrat zu 86% in der gemischten Valenz  $\text{Yb}^{2+\delta}$  und zu 14% in der Valenz  $\text{Yb}^{3+}$  vorkommt.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich im Laufe dieser Diplomarbeit entweder fachlich oder persönlich unterstützt haben:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Andrey Prokofiev für die Möglichkeit, an diesem spannenden und aussichtsreichen Thema mitzuarbeiten, für die großartige Betreuung der Arbeit und für die vielen fachlichen Gespräche, in denen mir das Themengebiet dieser Arbeit näher gebracht wurde.

Weiters danke ich:

Frau Prof. Silke Bühler-Paschen für die finanzielle Unterstützung während der Arbeit.

Matthias Ikeda für die Betreuung bei den Ulvac Messungen, die kreative Bestimmung des Ladungsträgertyps und die fachlichen Gespräche.

Petr Tomeš für die Betreuung bei den PPMS Messungen.

Andrey Sidorenko für die SQUID Messungen.

Robert Svagera und Monika Waas für die SEM Analysen.

Thomas Himmelbauer für die Rietveld Analyse.

Vanda Peter für die Betreuung bei der Probenpräparation.

Vielen Dank auch an Jonathan Hänel, Diana Geiger, Lukas Prochaska, Gaku Eguchi und Sami Dzsaber für die Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Inge und Rudi, die mir dieses Studium ermöglicht und mich dabei unterstützt haben.

Herzlichen Dank an meine Schwester Ruth und meine Freundin Ana für ihre Unterstützung.

Vielen Dank an meinen Mitbewohner Gaspard für die Hilfe bei der Formatierung.

Danke, Andreas

# Literaturverzeichnis

- [1] Prokofiev, A., Sidorenko, A., Hradil, K., Ikeda, M., Svagera, R., Waas, M., Winkler, H., Neumaier, K., and Paschen, S. „Thermopower enhancement by encapsulating cerium in clathrate cages“. *Nature Materials* 6.12 (Dec. 2013), pp. 1096–1101.
- [2] Prokofiev, A. and Buehler-Paschen, S. „Patentanmeldung“. 112095/PCT271.
- [3] Takabatake, T., Suekuni, K., Nakayama, T., and Kaneshita, E. „Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory“. *Rev. Mod. Phys.* 86 (2 June 2014), pp. 669–716.
- [4] Saramat, A., Svensson, G., Palmqvist, A. E. C., Stiewe, C., Mueller, E., Platzek, D., Williams, S. G. K., Rowe, D. M., Bryan, J. D., and Stucky, G. D. „Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>“. *Journal of Applied Physics* 99.2, 023708 (2006).
- [5] Sootsman, J. R., Chung, D. Y., and Kanatzidis, M. G. „New and Old Concepts in Thermoelectric Materials“. *Angewandte Chemie International Edition* 48.46 (2009), pp. 8616–8639.
- [6] Jung, W., Kessens, H., Ormeci, A., Schnelle, W., Burkhardt, U., Borrmann, H., Nguyen, H. D., Baitinger, M., and Grin, Y. „Synthesis, crystal structure and physical properties of the clathrate-I phase Ba<sub>8</sub>Rh<sub>x</sub>Si<sub>46-x-y</sub>[square]<sub>y</sub>“. *Dalton Trans.* 41 (45 2012), pp. 13960–13968.
- [7] Candolfi, C., Aydemir, U., Baitinger, M., Oeschler, N., Steglich, F., and Grin, Y. „High temperature thermoelectric properties of the type-I clathrate Ba<sub>8</sub>AuxSi<sub>46-x</sub>“. *Journal of Applied Physics* 111.4, 043706 (2012).
- [8] „Thermoelectric materials: an introduction“. *Dalton Trans.* 39 (4 2010), pp. 977–977.
- [9] Toberer, E. S., May, A. F., and Snyder, G. J. „Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials“. *Chemistry of Materials* 22.3 (2010), pp. 624–634.

- [10] Snyder, J. *Electronic Strategies for High Thermoelectric ZT in Bulk Materials*. [Web. Stand 10. Mai 2016]. URL: <http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f13/snyder.pdf>.
- [11] Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. *Pauli Paramagnetismus*. Web, 14 März 2016. URL: <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/pauli-paramagnetismus/10965>.
- [12] Solinus, V. „Photoemissionsmikroskopie bei Anregung mit ultravioletter Strahlung“. Diplomarbeit. Institut für Angewandte Physik der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1996.
- [13] Wilke, K.-TH. *Kristall Züchtung*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1988.
- [14] Kastner, R. „Einkristallherstellung und physikalische Eigenschaften seltenerdhaltiger Clathrate“. Diplomarbeit. TU Wien, 2014.
- [15] Akai, K., Zhao, G., Koga, K., Oshiro, K., and Matsuura, M. „Electronic structure and thermoelectric properties on transition-element-doped clathrates“. In: *Thermoelectrics, 2005. 24th International Conference*. June 2005, pp. 230–233.
- [16] Yamada. Patent 118296,A. 2002.
- [17] Bobnar, M., Bohme, B., Wedel, M., Burkhardt, U., Ormeci, A., Prots, Y., Drathen, C., Liang, Y., Nguyen, H. D., Baitinger, M., and Grin, Y. „Distribution of Al atoms in the clathrate-I phase  $Ba_8Al_xSi_{46-x}$  at  $x = 6.9$ “. *Dalton Trans.* 44 (28 2015), pp. 12680–12687.
- [18] Nasir, N., Grytsiv, A., Melnychenko-Koblyuk, N., Rogl, P., Bauer, E., Lackner, R., Royanian, E., Giester, G., and Saccone, A. „Clathrates  $Ba_8Zn_xCd_{4-x}Si_{46-x}$ ,  $x = 7$ : synthesis, crystal structure and thermoelectric properties“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.38 (2009), p. 385404.
- [19] Himmelbauer, T. „Röntgendiffraktion an  $Ba_{8-x}RE_xAu_ySi_{46-y}$ -Clathraten“. Projektarbeit. TU Wien, 2015.
- [20] Yuhasz, W. M., Frederick, N. A., Ho, P.-C., Butch, N. P., Taylor, B. J., Sayles, T. A., Maple, M. B., Betts, J. B., Lacerda, A. H., Rogl, P., and Giester, G. „Heavy-fermion behavior, crystalline electric field effects, and weak ferromagnetism in  $SmOs_4Sb_{12}$ “. *Phys. Rev. B* 71 (10 Mar. 2005), p. 104402.

- [21] Koga, K., Anno, H., Akai, K., Matsuura, M., and Matsubara, K. „First-Principles Study of Electronic Structure and Thermoelectric Properties for Guest Substituted Clathrate Compounds  $Ba_8R_2Au_6Ge_{40}$  ( $R=Eu$  or  $Yb$ )“. *MATERIALS TRANSACTIONS* 48.8 (2007), pp. 2108–2113.
- [22] Liu, L., Li, F., Wei, Y., Chen, N., Bi, S., Qiu, H., Cao, G., and Li, Y.. „Synthesis and thermoelectric properties of rare earth Yb-doped  $Ba_{8-x}Yb_xSi_{30}Ga_{16}$  clathrates“. *Journal of Alloys and Compounds* 588 (2014), pp. 271–276.
- [23] Arvanitidis, J., Papagelis, K., Margadonna, S., Prassides, K., and Fitch, A. N. „Temperature-induced valence transition and associated lattice collapse in samarium fulleride“. *Nature*. 425.6958 (Oct. 2003), pp. 599–602.
- [24] Borovik-Romanov, A. S. and Kreines, N. M. „Magnetic Properties of Trivalent Ions of Europium and Samarium“. *Soviet Physics JETP* 2.4 (1956).
- [25] Araj, S. „Paramagnetic Behavior of Polycrystalline Samarium from 300°K to 1400°K“. *Phys. Rev.* 120 (3 Nov. 1960), pp. 756–759.
- [26] Valiska, M., Pospisil, J., Prokleska, J., Divis, M., Rudajevova, A., Turek, I., and Sechovsky, V. „Influence of symmetry on Sm magnetism studied on  $SmIr_2Si_2$  polymorphs“. *Journal of Alloys and Compounds* 574 (2013), pp. 459–466.
- [27] Uporova, N. S., Uporov, S. A., and Sidorov, V. E. „High-temperature studies of the magnetic susceptibility of samarium and the  $Al_2Sm$  compound“. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 114.2 (2012), pp. 281–287.
- [28] Fluegge, S. *Spektroskopie II*. Handbuch der Physik Encyclopedia of Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [29] Felner, I. and Nowik, I. „First-order valence phase transition in cubic  $Yb_xIn_{1-x}Cu_2$ “. *Phys. Rev. B* 33 (1 Jan. 1986), pp. 617–619.

# Anhang A

## Zugversuchsprotokolle

Abbildung A.1: La-BAS sc4-La, am 21.04.2015

Kommentar	Zeit	Leistung (%)	Rotationsrate (rpm)	Zugrate (mm/h)		Länge (mm)		Druck (bar)	
				oben	unten	oben	unten		
Start	09:30	34,4	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,61	
	09:50	35,2	5,0	1,0	1,0	0,0	0,0	1,62	
	10:20	35,2	5,0	1,0	1,0	0,5	0,4	1,63	
	10:55	35,2	4,9	5,0	0,6	0,6	1,1	0,9	1,63
	11:30	35,2	5,0	5,0	0,6	0,6	1,5	1,3	1,63
	12:00	35,2	5,0	5,0	0,3	0,3	1,8	1,7	1,63
	12:40	35,2	5,0	5,0	0,3	0,3	2,0	1,9	1,63
	13:20	35,2	5,0	5,0	0,3	0,3	2,1	2,1	1,63
	14:00	35,2	5,0	5,0	0,3	0,3	2,3	2,2	1,63
	14:30	35,2	5,0	5,0	0,3	0,3	2,5	2,4	1,62
	15:00	35,2	5,0	5,0	0,3	0,3	2,6	2,6	1,62
	15:30	35,2	5,0	5,0	0,3	0,3	2,8	2,8	1,62
	16:00	35,2	5,0	5,0	0,3	0,3	3,0	2,9	1,62
Nacht	08:20	35,1	5,0	0,3	0,3	7,8	7,7	1,55	
	09:00	35,0	5,0	0,3	0,3	8,0	7,9	1,55	
	09:30	35,0	5,0	0,3	0,3	8,1	8,1	1,54	
	10:00	35,0	5,0	0,3	0,3	8,3	8,2	1,54	
	10:30	35,0	5,0	0,3	0,3	8,5	8,4	1,54	
	11:00	35,0	5,0	0,3	0,3	8,6	8,5	1,54	
	11:30	35,0	5,0	0,3	0,3	8,8	8,7	1,54	
	13:30	34,9	5,0	0,3	0,3	9,4	9,2	1,53	
	14:30	34,9	5,0	0,3	0,3	9,8	9,6	1,53	
	15:00	34,8	5,0	0,3	0,3	9,8	9,8	1,53	
	15:30	34,8	5,0	0,3	0,3	10,0	9,9	1,53	
	16:00	34,8	5,0	0,3	0,3	10,1	10,0	1,52	
	Nacht Bruch								

Appendix A. Zugversuchsprotokolle

Abbildung A.2: Sm-BAS, am 11.05.2015

Kommentar	Zeit	Leistung (%)	Rotationsrate (rpm)	Zugrate (mm/h)		Länge (mm)		Druck (bar)
				oben	unten	oben	unten	
Start	10:10	36,0	4,4	1,0	1,0			1,57
	10:40	36,1	4,5	1,0	1,0	0,5	0,4	1,58
	11:15	36,2	4,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,59
	12:10	36,1	4,5	0,66	0,66	2,0	2,0	1,59
	12:45	36,1	4,5	0,66	0,66	2,2	2,3	1,58
	13:10	36,1	4,5	0,66	0,66	2,5	2,5	1,58
	13:40	35,9	4,5	0,3	0,3	2,7	2,7	1,58
Bruch	14:15	35,4	4,5	0,7	0,7	5,8	1,5	1,58
	14:50	36,1	4,5	0,7	0,7	6,2	1,7	1,58
	15:20	36,0	4,5	0,7	0,7	6,6	2,0	1,58
	15:45	36,0	4,5	0,3	0,3	6,8	2,2	1,58
	16:15	35,9	4,5	0,3	0,3	6,9	2,3	1,58
Nacht	08:30	35,9	4,5	0,3	0,3	12,0	7,2	1,51
	09:00	35,8	4,5	0,3	0,3	12,2	7,3	1,51
	09:30	35,7	4,5	0,3	0,3	12,3	7,3	1,51
	10:00	35,6	4,5	0,3	0,3	12,5	7,6	1,50
	10:55	35,5	4,5	0,3	0,3	12,7	8,0	1,50
	13:15	35,4	4,5	0,3	0,3	13,4	8,6	1,49
	14:00	35,4	4,5	0,3	0,3	13,7	9,0	1,49
	14:30	35,4	4,5	0,3	0,3	13,8	9,0	1,49
	15:00	35,3	4,5	0,3	0,3	14,0	9,2	1,49
	15:30	35,2	4,5	0,3	0,3	14,1	9,4	1,48
Nacht	08:15	34,5	4,5	0,3	0,3	19,1	14,3	1,42
	09:00	34,4	4,5	0,3	0,3	19,3	14,5	1,42
	10:30	34,4	4,5	0,3	0,3	19,8	15,0	1,41
	11:50	34,2	4,5	0,3	0,3	20,2	15,4	1,41
	13:30	34,1	4,5	0,3	0,3	20,7	15,9	1,41
Abbruch	14:00						16,0	

Appendix A. Zugversuchsprotokolle

Abbildung A.3: La-BAS sc4-La, am 23.06.2015

Kommentar	Zeit	Leistung (%)	Rotationsrate (rpm)	Zugrate (mm/h)		Länge (mm)		Druck (bar)
				oben	unten	oben	unten	
Start	13:00		5,0					1,50
	13:30	35,0	5,0	1,5	1,5			1,56
	14:00	34,5	5,0	2,0	2,0	1,0	0,8	1,57
	14:45	34,5	5,0	2,0	1,5	2,4	2,3	1,58
	16:15	34,3	5,0	2,0	1,5	5,3	4,5	1,57
	16:35	34,3	5,0	1,5	1,0	6,0	5,0	1,57
	17:15	34,3	5,0	1,5	1,0	7,0	5,6	1,57
	17:40	34,7	5,0	0,4	0,4	7,5	6,1	1,57
Nacht	08:30	35,2	5,0	0,3	0,3	13,1	11,8	1,51
	10:45	35,2	5,0	0,3	0,3	13,8	12,4	1,50
	12:45	35,2	5,0	0,3	0,3	14,4	13,0	1,49
	15:00	35,4	5,0	0,3	0,3	15,0	13,7	1,49
	16:00	35,4	5,0	0,3	0,3	15,3	14,0	1,49
	17:00	35,4	5,0	0,3	0,3	15,6	14,3	1,48
Nacht	08:30	35,4	5,0	0,6	0,3	20,8	18,9	1,44
	10:00	35,4	5,0	0,6	0,3	21,7	19,4	1,43
	11:00	35,4	5,0	0,6	0,3	22,3	19,7	1,43
	13:15	35,3	5,0	0,3	0,3	23,7	20,3	1,43
	14:10	35,1	5,0	0,3	0,3	24,0	20,6	1,43
	15:15	35,0	5,0	0,3	0,3	24,3	20,9	1,42
	15:45	34,8	5,0	1,0	0,3	24,4	21,0	1,42
	16:20	34,7	5,0	1,0	0,3	25,0	21,2	1,42
	16:50	34,5	5,0	0,3	0,3	25,4	21,4	1,42
	Nacht	08:40	34,2	5,0	0,5	0,3	31,5	26,1
Trennung Getrennt	10:20	33,0	5,0	-6,0	6,0			1,38



Appendix A. Zugversuchsprotokolle

Abbildung A.4: Yb-BAS sc1-Yb, am 20.07.2015

Kommentar	Zeit	Leistung (%)	Rotationsrate (rpm)	Zugrate (mm/h)		Länge (mm)		Druck	
				oben	unten	oben	unten		
Verschieben der Schmelzzone Länge zurückgesetzt Start	09:45	29,9	5		-8,0	-8,0	0,0	0,0	1,55
	10:00	30,2	5				-2,1	-1,5	1,56
	10:00	30,2	5	1,0		1,0	0,0	0,0	1,56
	10:30	30,2	5	1,0		1,0	0,5	0,5	1,57
	11:00	30,2	5	0,7		0,7	1,1	1,1	1,57
	11:30	30,2	5	0,7		0,7	1,4	1,4	1,57
	12:00	30,2	5	0,3		0,3	1,7	1,8	1,56
	13:00	30,2	5	0,3		0,3	2,0	2,1	1,56
	13:30	30,3	5	0,3		0,3	2,2	2,2	1,56
	14:00	30,5	5	0,3		0,3	2,3	2,4	1,56
	14:30	30,7	5	0,3		0,3	2,5	2,5	1,56
	15:00	30,7	5	0,3		0,3	2,7	2,7	1,56
	15:30	30,7	5	0,3		0,3	2,8	2,8	1,55
	16:00	30,7	5	0,3		0,3	3,0	3,0	1,55
	16:30	30,7	5	0,3		0,3	3,1	3,1	1,55
	17:00	30,7	5	0,3		0,3	3,2	3,2	1,55
	Nacht	08:30	30,7	5	0,4		0,3	8,0	7,8
09:00		30,7	5	0,4		0,3	8,2	8,0	1,47
09:30		30,7	5	0,2		0,2	8,3	8,1	1,47
10:00		30,7	5	0,2		0,2	8,5	8,2	1,47
10:30		30,7	5	0,2		0,2	8,5	8,3	1,47
11:00		30,7	5	0,2		0,2	8,7	8,4	1,46
11:30		30,7	5	0,2		0,2	8,8	8,5	1,46
12:00		30,7	5	0,2		0,2	8,9	8,6	1,46
13:00		30,7	5	0,2		0,2	9,2	8,9	1,46
13:30		30,7	5	0,2		0,2	9,2	8,9	1,46
14:00		30,7	5	0,2		0,2	9,3	9,0	1,45
14:30		30,7	5	0,2		0,2	9,5	9,1	1,45
15:00		30,7	5	0,2		0,2	9,5	9,2	1,45
15:30		30,7	5	0,2		0,2	9,7	9,3	1,45
16:00		30,6	5	0,15		0,15	9,8	9,4	1,45
Nacht Stop	07:00			0,0		0,0			
Trennen	09:10	30,4	5	0,0		5,0	11,8	11,8	1,39
Getrennt	09:47	26,8	5	0,0		5,0	11,8	14,8	1,38

Appendix A. Zugversuchsprotokolle

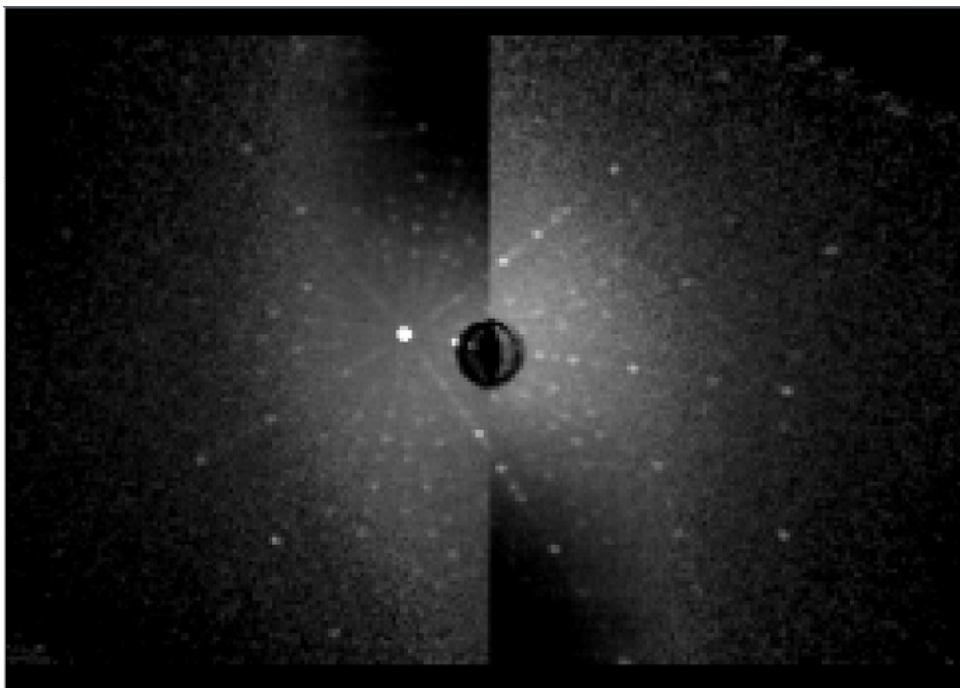
Abbildung A.5: Yb-BAS sc2-Yb, am 24.08.2015

Kommentar	Zeit	Leistung (%)	Rotationsrate (rpm)	Zugrate (mm/h)		Länge (mm)		Druck (bar)
				oben	unten	oben	unten	
Start	10:30	33,1	5	1,0		1,0		1,59
	11:00	33,1	5	1,0		1,0	0,5	1,60
	11:30	33,1	5	1,0		1,0	1,0	1,59
	12:00	33,1	5	0,6		0,6	1,5	1,60
Bruch, Neustart	12:06							
Zurücksetzen	12:10	32,4	5	1,0		1,0	4,8	1,60
Lower Length	13:00	35,0	5	1,0		1,0	6,4	1,61
Verchieben der	13:10	35,0	5	5,0		5,0	6,6	1,61
Schmelzzone und Untere	13:45	28,9					14,0	1,60
Länge	14:05	34,8					14,0	1,60
zurücksetzen	14:15	35,0	5	1,0		1,0	14,0	1,60
	14:30	34,9	5	1,0		1,0	14,2	0,2
	15:00	34,8	5	1,0		1,0	14,9	0,8
Bruch, Neustart	15:10	34,7	5	1,0			16,9	0,8
	17:00	34,3	5				19,7	0,8
2. Tag Bruch, Neustart	07:00	33,4	5	0,7		0,7	25,2	1,55
Zurücksetzen	08:00	33,6	5	0,4		0,4	25,9	0,7
Lower Length	09:00	33,6	5	0,4		0,4	26,2	1,1
	09:30	33,6	5	0,4		0,4	26,5	1,3
	10:00	33,5	5	0,4		0,4	26,7	1,5
	10:30	33,4	5	0,4		0,4	26,9	1,7
	11:00	33,4	5	0,4		0,4	27,1	1,9
	11:30	33,3	5	0,4		0,4	27,2	2,1
	11:45	33,2	5	0,3		0,3	27,4	2,2
	12:00	33,2	5	0,3		0,3	27,4	2,2
	13:00	33,0	5	2,0		0,3	27,8	2,6
	13:30	32,9	5	0,3		0,3	28,6	2,7
	14:00	32,9	5	0,3		0,3	28,8	2,9
	14:30	32,8	5	0,3		0,3	28,9	3,0
	15:00	32,8	5	0,4		0,2	29,0	3,1
	15:30	32,8	5	0,4		0,2	29,0	3,2
	16:00	32,8	5	0,4		0,2	29,4	3,2
	16:30	32,8	5	0,4		0,2	29,6	3,4
	17:00	32,8	5	0,4		0,2	29,8	3,5
	17:30	32,8	5	0,3		0,2	30,0	3,6
3. Tag	08:00	33,9	5	0,2		0,2	34,3	6,4
	08:30	34,4	5	0,2		0,2	34,4	6,5
	09:00	34,8	5	0,2		0,2	34,5	6,6
	09:30	34,6	5	0,2		0,2	34,7	6,8
	10:00	34,8	5	0,2		0,2	34,7	6,9
	10:30	35,6	5	0,2		0,2	34,8	7,0
Stop, Trennen	11:00	35,6	5	-5,0		5,0	35,0	7,2
Getrennt	11:10	34,7						1,46

## Anhang B

# Laue Aufnahmen

Abbildung B.1: La-BAS sc4-La: Aufnahme 1



**Abbildung B.2:** La-BAS sc4-La: Aufnahme 2, ausgerichtet

