



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Simulation von Modellen für thermoelektische Generatoren aus Heusler-Materialien und Verifizierung an einfachen Testaufbauten

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

im Rahmen des Studiums

Technische Physik

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Ernst Bauer
Dipl.-Ing. Bernhard Hinterleitner
Institut für Festkörperphysik, e138

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Physik

von

Michael Parzer
Matrikelnummer 01327393
Michael_parzer@yahoo.de

Wien, am 21. Mai 2019

Kurzfassung

Ziel dieser Diplomarbeit ist die Simulation von verschiedenen Modellen von thermoelektrischen Generatoren, die Verifizierung der Simulationsergebnisse an einem simplen Testaufbau und das Testen der Eignung unterschiedlicher Heusler-Materialien als Thermoelektrika in diesen Modellen. Dazu wurde ein einfacher Testaufbau entwickelt, der die Möglichkeit bietet, die thermoelektrischen Proben schnell auszutauschen und trotzdem reproduzierbare Ergebnisse liefert. An diesem Messaufbau wurden Spannungs- und Leistungsmessungen an verschiedenen Kombinationen von n- und p-leitenden Heusler-Materialien in Bulk- und Schichtform durchgeführt, um diese mit den Simulationsergebnissen zu vergleichen. Zur Simulation des Versuchsaufbaus wurde dieser als 3D-Modell nachmodelliert und Simulationen der gemessenen Materialien mithilfe der Software *AVL FIRE* durchgeführt. Die Differenz zwischen den Ergebnissen der Simulationen und der Messungen wurde auf den thermischen Kontaktwiderstand zurückgeführt und dieser aus dem Abgleich von Simulation und Messung angenähert. So konnte ein allgemeiner Kontaktwiderstand bestimmt werden, sodass die durchschnittliche Differenz zwischen Messergebnissen und Simulation auf rund 3 % reduziert werden konnte. Auf Basis des Abgleichs mit dem Experiment wurden neue Modelle von thermoelektrischen Generatoren erstellt und ihre Leistungsfähigkeit, abhängig von den verwendeten Heusler-Materialien, mithilfe der Simulation mit dem genäherten thermischen Kontaktwiderstand evaluiert. Mit den besten am Testaufbau gemessenen Schichten konnten an dem neuen Modell mit Maßen von $5\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 10\text{ }\mu\text{m}$, mit einem Temperaturgradienten von 70 K, Leistungen im Bereich um $400\text{ }\mu\text{W}$ erzielt werden. Zum Abschluss wurde die Simulation mit einer der besten, innerhalb der Arbeitsgruppe entdeckten, Schichten durchgeführt, welche jedoch zur Vergleichsmessung nicht zur Verfügung stand. Mit der Schicht Cr₂₅ (Fe_{1,6}Cr_{0,4}VAI) konnte am gleichen Modell sogar eine Leistung bis zu $1750\text{ }\mu\text{W}$ erreicht werden.

Abstract

This diploma thesis sets out to accomplish a realistic simulation of the potential voltage and power output of thermoelectric generators using different full Heusler compounds. Therefore, for verification a simple test arrangement of a thermoelectric generator was developed to verify the results of the simulation utilizing the software *AVL FIRE*. In order to compare multiple measurements with the simulation, it was important that the samples could be exchanged without restraining the repeatability of the experiment. The difference between the measurement and the simulation is caused by the thermal contact resistance. Comparing the variations of the single measurements, a mean value for the thermal contact resistance was calculated and integrated in the simulation. This led to a significant reduction of the average mismatch between simulation and reality down to about 3%. The obtained parameters were further used to simulate the power output of new models of thermoelectric generators. Considering a thin film TEG-model holding two films with dimensions of $5\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ at a temperature difference of 70 K, output powers up to $400\text{ }\mu\text{W}$ were simulated, applying different full Heusler compounds. Using the best thermoelectric material, which was not verified at the test arrangement, even greater power output up to $1750\text{ }\mu\text{W}$ could be obtained with the same TEG-model.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	v
Einleitung	1
1 Theorie	3
1.1 Festkörperphysik	3
1.2 Phononen im Festkörper	3
1.3 Elektronen in kristallinen Festkörpern	5
1.3.1 Spezifische Wärme der Elektronen	6
1.3.2 Bloch-Wellen	6
1.3.3 Elektronische Bandstruktur	10
1.4 Elektronische Transporteigenschaften	11
1.5 Elektrische Leitfähigkeit	15
1.5.1 Metalle	16
1.5.2 Halbleiter	16
1.5.3 Isolatoren	18
1.6 Wärmeleitfähigkeit	18
1.7 Thermokraft	19
1.7.1 Thermospannung	21
1.8 Thermoelement	23
1.8.1 Kontaktspannung	24
1.8.2 Thermospannung am Thermoelement	24
1.8.3 Messung der Thermospannung	25
2 Heusler-Verbindungen	27
2.1 Kristallstruktur	28
2.2 Materialeigenschaften und Anwendungszwecke	29
2.3 Halbleitende Heusler-Verbindungen	29
2.4 Verwendete Materialien	31
2.5 Wärmebehandlung	31

3	Anwendung des thermoelektrischen Effekts	33
3.1	Temperaturmessung	33
3.2	Züandsicherung	33
3.3	Bestimmung der Majoritätsladungsträger	33
3.3.1	Peltier-Element	34
3.4	Thermoelektrische Generator	34
3.4.1	Niederleistung	34
3.4.2	Hochleistung	34
3.5	Modell eines thermoelektrischen Generators	35
3.5.1	Materialparameter	36
3.5.2	ZT -Wert	36
3.6	Kontaktwiderstände	38
3.6.1	Thermischer Kontaktwiderstand	38
3.6.2	Elektrischer Kontaktwiderstand	41
3.6.3	Bestimmung der Kontaktwiderstände	42
3.6.4	Auswirkung der Kontaktwiderstände	42
4	Testaufbau	43
4.1	Voraussetzung	43
4.2	Versuchsaufbau	44
4.2.1	Kupferblöcke	44
4.2.2	Heizelement	45
4.2.3	Spannungsquelle	45
4.2.4	Temperaturmessung	46
4.2.5	Spannungsmessung	46
4.3	Steuerung und Auswertung	47
4.4	Leistungsanpassung	47
4.4.1	Theorie der Leistungsanpassung	47
4.4.2	Änderung der Messanordnung	48
4.5	Messergebnisse	48
4.5.1	Spannungsmessung	49
4.5.2	Leistungsmessung	51
5	Simulation und Vergleich mit den Messergebnissen	53
5.1	Einblicke in die Theorie	53
5.2	Simulationen des thermoelektrischen Generators	54
5.2.1	Modulaktivierung	54
5.2.2	Materialparameter	54
5.2.3	Randbedingungen	55
5.2.4	Anfangsbedingungen	55
5.3	Benutzung von AVL FIRE	55
5.4	Spannungssimulation an Bulk-Materialien	56

5.4.1	Thermische Randbedingungen	57
5.4.2	Einbinden der Kontaktwiderstände	58
5.5	Abgleich der Simulation	59
5.5.1	Simulation der Leistungsanpassung	63
6	Simulation von Modell-TEGs	67
6.1	Dünnschicht-Thermoelektrische Generatoren	67
6.2	Modell des thermoelektrischen Generators	68
6.3	Simulation des Dünnschicht-TEGs	69
6.3.1	Thermische Simulation	70
6.3.2	Materialien	71
6.4	Leistungsberechnung mit aktuellen Materialien	74
7	Conclusio	77
7.1	Zusammenfassung	77
7.2	Ausblick	77
A	3D-Modell des Testaufbaus	79
B	Materialeigenschaften - Bulk	81
C	Materialeigenschaften - Schichten	85
	Abbildungsverzeichnis	87
	Tabellenverzeichnis	89
	Literaturverzeichnis	91

Einleitung

Während sich in den letzten vierzig Jahren der Energieverbrauch der Menschheit fast verdoppelt hat [1], werden fossile Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas immer knapper. Auch aufgrund des Klimawandels müssen dringend Alternativen gefunden und die Effizienz in der Umsetzung der Energie erhöht werden. In vielen Anwendungen machen Wärmeverluste den Großteil des Energieverluste aus. Eine Technologie, die in diesem Blickpunkt vor allem in den letzten Jahren mehr Aufmerksamkeit erhält, ist die Gewinnung von elektrischer Energie aus Abwärme mittels des thermoelektrischen Effekts. Verschiedenste Konzepte von thermoelektrischen Generatoren wurden bereits entwickelt, scheitern größtenteils aber an der niedrigen Effizienz der derzeitigen Materialien. Aufgrund dessen wird in den letzten Jahren auch vor allem an thermoelektrischen Generatoren in der Niederleistungsanwendung geforscht. Diese sind für die Erzeugung geringer Energien nicht auf hohe Effizienzen angewiesen und können für viele Anwendungszwecke, wie etwa autonomen Sensorsystemen, Batterien ersetzen. Trotzdem ist die Güte des thermoelektrischen Materials, aber auch die Verfügbarkeit, für diese Anwendungen von großer Wichtigkeit. In folgender Arbeit sollen daher thermoelektrische Generatoren auf Basis von Heusler-Materialien untersucht werden. Dazu wird zuerst auf die Theorie des thermoelektrischen Effekts und der Heusler-Materialien eingegangen. Darauf folgen erste Anwendungsbeispiele des thermoelektrischen Effekts und die Beschreibung eines einfachen Thermocouples. In Kapitel 4-5 wird der Aufbau eines einfachen TEGs beschrieben, welcher zur Verifikation der thermoelektrischen Simulation mithilfe der Software *AVL FIRE* dient. Aus dem Vergleich von Messung und Simulation wird der thermische Kontaktwiderstand bestimmt. Im Abschluss werden Entwürfe von TEGs als 3D-Modelle erstellt und ihre Leistungsfähigkeit berechnet.

1 Theorie

In diesem Kapitel werden Aspekte der thermischen und elektrischen Phänomene im Festkörper betrachtet und mithilfe gängiger Modelle der Festkörperphysik beschrieben. Die Theorie dahinter stammt größtenteils aus [2–6].

1.1 Festkörperphysik

Die wohl allgemeinste Definition von Festkörpern bezeichnet sie als Materie im festen Aggregatzustand. Die klassische Festkörperphysik beschränkt sich weiter auf die Klasse der kristallinen Festkörper, welche eine periodische Gitterstruktur aufweisen. In den letzten Dekaden sind aber auch amorphe Metalle oder Quasikristalle in den Fokus gerückt.

Aufgrund der großen Anzahl von Atomen in einem Kristall von endlicher Ausdehnung ($\approx 6 \cdot 10^{23}$ Atome/mol) wurden in der Festkörperphysik verschiedene phänomenologische Modelle zur Beschreibung der makroskopischen Effekte entwickelt um quantitative Beschreibungen zu ermöglichen. Dabei müssen für verschiedene Materialklassen (z.B.: Metalle oder Halbleiter) oft verschiedene Modelle zur Beschreibung verwendet werden. Die einzelnen Atome nehmen im Festkörper einen wohldefinierten Platz ein, da sie sich in einem lokalen Minimum der potentiellen Energie befinden. Die Auslenkung eines Atoms regt eine Schwingung an, welche sich durch die Kopplung der Atomkerne im ganzen Festkörper verbreitet. Diese Wellen durch das Atomgitter werden, auch aufgrund ihrer Quantelung, in der Festkörperphysik als Quasiteilchen behandelt, welche als Phononen bezeichnet werden. Sie nehmen einen wichtigen Platz ein in der Beschreibung thermischer, elektrischer und optischer Eigenschaften von kristallinen Festkörpern.

Den zweiten großen Baustein der Festkörperphysik stellt die Beschreibung der Elektronen im Gitter dar. Die Elektronen verhalten sich für verschiedene Bindungstypen sehr unterschiedlich und werden in Abschnitt 1.3 genauer beschrieben.

1.2 Phononen im Festkörper

Im Einstein-Modell werden die N Atome des Gitters als ungekoppelte Oszillatoren betrachtet, welche mit der gleichen Frequenz $\omega = \omega_E$ schwingen. Somit ergibt sich

mit der Planckschen Verteilungsfunktion

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1}, \quad (1.1)$$

für die gesamte innere Energie der Phononen die Formel:

$$U = N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{N \hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1}. \quad (1.2)$$

Und daraus für die spezifische Wärme:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N k_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{[e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1]^2} \quad (1.3)$$

Dieses Modell liefert unter Berücksichtigung der drei Freiheitsgrade jedes Atoms, also $N \rightarrow 3N$ für hohe Temperaturen bereits den experimentell bestätigten Wert von $C_V = 3Nk_B$. Für tiefe Temperaturen sinkt jedoch $C_V \propto e^{\frac{-\hbar\omega}{k_B T}}$, während aus zahlreichen experimentellen Daten eine Proportionalität zu T^3 bekannt ist. Dieser Unterschied wird durch das Vernachlässigen der verschiedenen Frequenzen der Phononen verursacht. Das Debye-Modell betrachtet das Atomgitter als N gekoppelte Oszillatoren. Die Gitterschwingungen entsprechen in dieser Näherung Schallwellen. Dabei wird das Medium als isotrop und dispersionsfrei angenommen. Das bedeutet, die Dispersionsrelation lautet: $\omega = c_S k$. Aufgrund der Beschränkung der Moden auf $3N$ sind im Gegensatz zur Kontinuumstheorie nicht alle Frequenzen zwischen 0 und ∞ erlaubt, sondern nur jene Moden bis zur Debye-Frequenz ω_D , deren Anzahl sich aus der Integration über die Zustandsdichte ergibt:

$$3N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 c_S^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 c_S^3} \omega_D^3. \quad (1.4)$$

Die Debye-Frequenz wird auf die Debye-Temperatur Θ_D umgeformt

$$k_B \Theta_D = \hbar\omega_D, \quad (1.5)$$

als Materialparameter angegeben. Sie ist ein Maß für die Bindungsstärke und größer, umso höher die mittleren Schwingungsfrequenzen der Atome sind, also je stärker die Bindungsenergie ist. Durch das Integral über die Zustandsdichte kann wiederum die innere Energie der Phononen

$$U(T) = \int_0^{\omega_D} D(\omega) \frac{\hbar\omega}{2} d\omega + \int_0^{\omega_D} \hbar\omega D(\omega) \langle n \rangle_T d\omega, \quad (1.6)$$

und daraus die spezifische Wärme im Debye-Modell abhängig von der Temperatur berechnet werden:

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1.7)$$

mit $x_D = \hbar\omega_D/k_B T = \Theta_D/T$. Gleichung 1.7 kann nur mehr numerisch gelöst werden. Für Grenzfälle von sehr hoher und sehr tiefer Temperatur können jedoch analytische Lösungen gefunden werden. Für $T \ll \Theta_D$ sind praktisch keine Phononen angeregt, sodass das die obere Integrationsgrenze auf $w_D \rightarrow \infty$ gesetzt werden kann. Somit ist das Integral lösbar und führt zur experimentell bestätigten Proportionalität von T^3 [4]:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \beta T^3. \quad (1.8)$$

Für hohe Temperaturen kann die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickelt werden und die spezifische Wärmekapazität ergibt sich, äquivalent zur Einstein-Näherung, zu

$$C_V = 3Nk_B. \quad (1.9)$$

1.3 Elektronen in kristallinen Festkörpern

Eine erste Beschreibung von Elektronen im Festkörper liefert das Sommerfeld-Modell. Dazu wird die Schrödingergleichung für ein Elektron im Kastenpotential V abhängig von der Position \vec{r} gelöst

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (1.10)$$

wobei \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, E die Energie, m die Masse und ψ die Wellenfunktion des Elektrons sind. Mit periodischen Randbedingungen ergeben sich ebene Wellen als Lösung für die möglichen Zustände des Elektrons:

$$\psi(\vec{r}) \propto e^{i\vec{k}\vec{r}}, \text{ wobei gilt: } k_i = \pm \frac{2\pi}{L} n_i, \quad (1.11)$$

mit den Komponenten des Wellenvektors k_i , der Länge L des Kastenpotentials und $n_i \in \mathbb{N}$. Aufgrund des Pauli-Prinzips für Fermionen kann jeder Zustand maximal von zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin besetzt werden. Die elektronische Zustandsdichte pro Volumen ergibt sich somit zu

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (1.12)$$

Im Zustand der niedrigsten Energie, entspricht der Temperatur $T = 0$ K, füllen die Elektronen alle Zustände bis zu einem maximalen Wellenvektor k_F auf, über den auch die Fermi-Energie definiert ist:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (1.13)$$

Mithilfe der Fermi-Energie lässt sich sofort die Gesamtelektronendichte durch das Integral über die Zustandsdichte pro Volumen definieren:

$$n = \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{2m_e^{3/2}}{3\pi\hbar^3}. \quad (1.14)$$

Für endliche Temperaturen sind nicht alle Zustände besetzt und die Elektronen verteilen sich gemäß der Fermi-Dirac-Verteilung auf die möglichen Zustände

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}, \quad (1.15)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B und dem chemischen Potential μ . Die spezifische Wärmekapazität und auch die Transporteigenschaften von einfachen Metallen können mit dieser grundlegenden Theorie bereits gut beschrieben werden.

1.3.1 Spezifische Wärme der Elektronen

Für Metalle berechnet sich die innere Energie durch Aufintegrieren der Energie E über die Zustandsdichte $D(E)$ multipliziert mit der Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E)$:

$$U = \int_0^\infty dE E D(E) f(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} dE. \quad (1.16)$$

Dieses Integral ist analytisch nicht lösbar, daher wird die Sommerfeld-Entwicklung zur Berechnung angewandt. Mithilfe dieser Näherung ergibt sich für die innere Energie der Elektronen:

$$U = U(T=0) + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} D(E_F), \quad (1.17)$$

und daraus für die spezifische Wärme

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \frac{D(E_F)}{V} T = \gamma T, \quad (1.18)$$

mit dem Sommerfeld-Koeffizienten γ .

1.3.2 Bloch-Wellen

Um die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern und Isolatoren zu erklären, muss das positive Potential der Atomkerne berücksichtigt werden. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander kann aber auch für diese Materialien großteils

vernachlässigt werden. In der Schrödingergleichung wird das Kastenpotential $V(\vec{r})$ durch das periodische Potential $\tilde{V}(\vec{r})$ ersetzt. Aufgrund der Translationsymmetrie des Gitters kann dieses in eine Fourier-Reihe nach dem reziproken Gittervektor \vec{G} entwickelt werden:

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{V}_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}. \quad (1.19)$$

Für die Wellenfunktion des Elektrons wird wieder der Ansatz der ebenen Welle gewählt

$$\psi(\vec{r}) = c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (1.20)$$

wobei die c_k Entwicklungskoeffizienten sind, welche im Laufe der Rechnung bestimmt werden. Die Lösung dieser Schrödingergleichung im reziproken Raum in der Ein-Elektron-Näherung

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) + \sum_{\vec{G}} \tilde{V}_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0, \quad (1.21)$$

führt so zu den Bloch-Wellen:

$$\psi_k(\vec{r}) = \left(\sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}}\right) e^{i\vec{k}\vec{r}} = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (1.22)$$

Somit ergeben sich ebene Wellen, multipliziert mit der gitterperiodischen Bloch-Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, für die mit dem Gittervektor \vec{R} gilt:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}). \quad (1.23)$$

Auch die Bloch-Wellen sind bezüglich der Verschiebung um einen reziproken Gittervektor invariant und somit wiederholen sich auch die Energieeigenwerte der Schrödingergleichung $E_{\vec{k}}$ periodisch im reziproken Raum:

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \text{ bzw. } E_{\vec{k}+\vec{G}} = E_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.24)$$

Aufgrund dieser diskreten Translationsymmetrie kann die Einschränkung der Lösungen auf die erste Brillouin-Zone getroffen werden, da in dieser alle Informationen über die Struktur des Gitters und der Elektronen stecken. Dies wird als Betrachtung im reduzierten Zonenschema bezeichnet (Abbildung 1.1). Im reduzierten Zonenschema werden die Ausläufe der Wellenfunktion sozusagen in die erste Brillouin-Zone zurückgeklappt. So können die Wellenfunktionen der benachbarten Elektronen, welche in die Brillouin-Zone hineinreichen, berücksichtigt werden und es existieren für jedes \vec{k} innerhalb der ersten Brillouin-Zone mehrere Energieeigenwerte $E_i(\vec{k})$. Jede Funktion $E_i(\vec{k})$ überdeckt dabei nur einen endlichen Energiebereich und die E_i

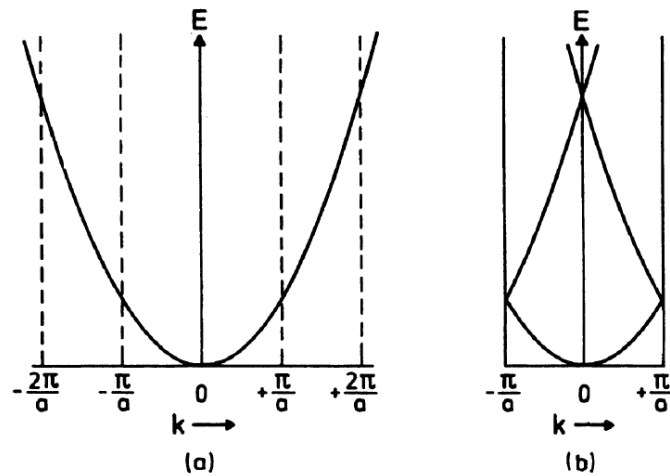


Abbildung 1.1: Ausgedehntes (a) und reduziertes Zonenschema (b); die erste Brillouin-Zone erstreckt sich von $(-\pi/a) - (+\pi/a)$, mit dem Gitterabstand der Atome a [6].

überschneiden sich im Allgemeinen nicht. So kann jedem E_n eindeutig ein bestimmtes Energieintervall zugewiesen werden, was die Betrachtung als Energiebänder mit dem Index i und mit bestimmter Bandbreite ΔE nahelegt.

Zur genaueren Betrachtung des hier beschriebenen Elektronensystems und zur Berücksichtigung der Wechselwirkungen mit dem periodischen Potenzial der Atomkerne existieren verschiedene Näherungen. Die Näherung der quasi-freien Elektronen liefert eine sehr anschauliche Beschreibung der Entstehung von stehenden Wellen und der Bandlücke am Rand der Brillouin-Zone durch die Bragg-Reflexion. Im Folgen-

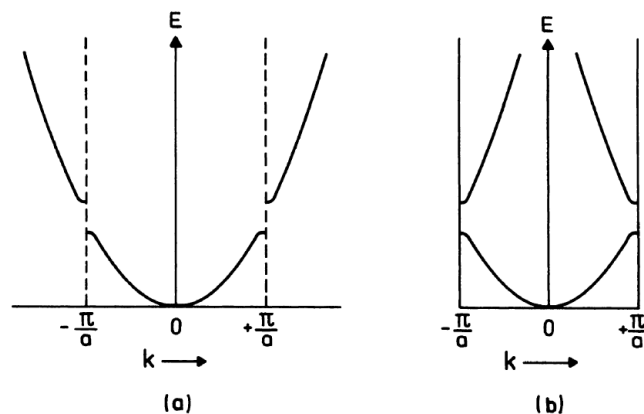


Abbildung 1.2: Ausgedehntes (a) und reduziertes Zonenschema (b) in der Näherung der quasi-freien Elektronen; durch die Bragg-Reflexion am Rand der Brillouin-Zone bildet sich eine Energielücke zwischen den Bändern [6].

den soll aber die Tight-Binding-Näherung beschrieben werden, da diese das Auftreten der Bandstruktur für stark gebundene Elektronen und damit die Existenz von Halbleitern und Isolatoren besonders gut beschreibt. Die Herleitung wurde großteils [2] und [3] entnommen.

Tight-Binding-Modell

Im Tight-Binding-Modell wird angenommen, dass das bindende Potential der Atomrümpfe sehr stark im Gegensatz zur Störung durch die Nachbaratome ist. Damit kann die Überlappung der Atomwellenfunktionen als gering angenommen werden. Der Hamiltonoperator lässt sich daher in den Hamilton des freien Atoms und der Störung durch die Nachbaratome aufteilen:

$$H = H_A + H_S = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \tilde{V}_A(\vec{r} - \vec{R}_m) + \sum_{n \neq m} \tilde{V}_A(\vec{r} - \vec{R}_n). \quad (1.25)$$

Da im Fall dieser Näherung die Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}$ unbekannt ist, muss sie durch die lineare Superposition $\phi_{\vec{k}}$ der einzelnen Atomeigenfunktionen $\tilde{\psi}_{\vec{k}}$ angenähert werden. Nach Normierung und Bestimmung des Phasenfaktors ergibt sich für die Wellenfunktion folgender Lösungsansatz:

$$\phi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \tilde{\psi}(\vec{r} - \vec{R}_m) e^{i\vec{k}\vec{R}_m}. \quad (1.26)$$

Die Berechnung des Energieeigenwertes erfolgt über die Berechnung des quantenmechanischen Erwartungswertes des Hamiltonoperators des Tight-Binding-Modells und ergibt:

$$E_{\vec{k}} \approx \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \int \tilde{\psi}^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [H_A + H_S(\vec{r} - \vec{R}_m)] \tilde{\psi}(\vec{r} - \vec{R}_m) dV. \quad (1.27)$$

Zum besseren Verständnis kann dieses Integral in drei Hauptkomponenten unterteilt werden:

Das Integral über den atomaren Teil des Hamiltonoperators gibt den Eigenwert E_0 eines isolierten Atoms ohne Störung an

$$E_0 = \int \tilde{\psi}^* H_A \tilde{\psi} dV. \quad (1.28)$$

Der zweite Teil des Integrals wird mit α bezeichnet und beschreibt die Energieabsenkung des betrachteten Eigenwertes des Elektrons durch die Wechselwirkung mit den Potentialen der Nachbaratome

$$\alpha = - \int \tilde{\psi}^*(\vec{r} - \vec{R}_m) H_S(\vec{r} - \vec{R}_m) \tilde{\psi}(\vec{r} - \vec{R}_m) dV. \quad (1.29)$$

Den letzten Beitrag liefert die Überlagerung der Wellenfunktion des betrachteten Atoms mit den Wellenfunktionen der übrigen Atome

$$\beta_n = - \int \tilde{\psi}^*(\vec{r} - \vec{R}_n) H_S(\vec{r} - \vec{R}_m) \tilde{\psi}(\vec{r} - \vec{R}_m) dV. \quad (1.30)$$

Da die Überlappung der Wellenfunktionen nur für den letzten Teil des Integrals eine Rolle spielt, lässt sich die Berechnung der Energieeigenwerte folgendermaßen vereinfachen, wobei der Index i wieder das jeweilige Energieband bezeichnet:

$$E_{k,i} \approx E_{0,i} - \alpha_i - \sum_n \beta_{i,n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}. \quad (1.31)$$

Der $\beta_{i,n}$ -Term führt zur Bandaufspaltung und bestimmt die Breite des Bandes, wobei die Anzahl an nächsten Nachbarn wesentlich ist. Diese hängt vom Bindungstyp des Festkörpers ab. Je lokalisierter die Elektronen sind, desto geringer ist auch die Überlappung der benachbarten Wellenfunktionen und dementsprechend schmaler ist das Elektronenband. Zwischen den Bändern ergeben sich auch in dieser Näherung Bandlücken, also verbotene Bereiche, in denen keine besetzbaren Energiezustände für Elektronen existieren. Die Elektronen im Band können, abgesehen von ihrer Nullpunktsenergie, als freie Elektronen mit veränderter Masse betrachtet werden. Über das Überlappungsintegral $\beta_{i,n}$ wird dazu die sogenannte effektive Masse m^* der Bandelektronen definiert, welche zu $\beta_{i,n}$ umgekehrt proportional ist. Für ein primitives kubisches Gitter im s-Orbital ergibt sich für m^* :

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta_i a^2}, \quad (1.32)$$

wobei a hier den Gitterabstand der Atome bezeichnet und β_i das Überlappungsintegral der Wellenfunktion eines einzelnen Nachbarn. Da β_i sowohl negativ, als auch positiv, sein kann, ergeben sich unter anderem negative effektive Massen für die Elektronen am oberen Energiebereich des Elektronenbandes. Da sich diese wie positive Teilchen verhalten, werden sie in der Festkörperphysik als Elektronenlöcher bezeichnet. Diese Löcher haben vor allem für die Beschreibung von Halbleitern eine wichtige Bedeutung.

Für genauere Berechnung der elektrischen Bandeneigenschaften innerhalb eines Festkörpers wird am heutigen Stand der Physik zum Beispiel die *Dynamical Mean Field Theory (DMFT)* verwendet.

1.3.3 Elektronische Bandstruktur

Jedes Band beinhaltet N mögliche \vec{k} -Werte, wobei N gleich der Anzahl an Atomen im Kristall ist. Aufgrund des Pauli-Prinzips und der Spin-Entartung der Elektronen kann jedes Band somit bis zu $2N$ Elektronen aufnehmen. Die Art eines Leiters

hängt nun von der Verteilung der Elektronen auf die Bänder ab. Zur elektrischen Leitfähigkeit können nur jene Elektronen im höchsten ungefüllten Band beitragen. Dieses wird daher auch als Leitungsband bezeichnet, das darunterliegende Band als Valenzband. Wie im vorherigen Abschnitt besprochen, dient die Fermi-Energie als Grenze für das höchste befüllte Energieniveau. Liegt E_F innerhalb eines Bandes, ist dieses also teilgefüllt und Elektronen können problemlos Strom leiten. Diese Materialien werden als Metalle bezeichnet. Für Halbleiter und Isolatoren liegt die Fermi-Energie genau zwischen zwei Elektronenbändern. Das Valenzband ist also voll befüllt, während das darüber liegende Leitungsband leer ist. Damit können keine Elektronen angeregt werden und somit auch kein Strom geleitet werden. Der Unterschied zwischen Halbleitern und Isolatoren liegt in der Breite der Bandlücke. Bei Halbleitern liegt E_F sehr nahe am Leitungsband, sodass aufgrund von thermischen Anregungen Elektronen in das Leitungsband gehoben werden können. Als Isolatoren werden jene Materialien bezeichnet, für die die Bandlücke bei üblichen Temperaturen kaum überwunden werden kann.

1.4 Elektronische Transporteigenschaften

Die thermischen und elektrischen Transporteigenschaften von Elektronen im Festkörper können allgemein mit der Boltzmann-Transportgleichung beschrieben werden. Diese beschreibt die Abweichung der Zustandsverteilung der Elektronen aus dem Gleichgewichtszustand $f_0(E(\vec{k}))$ der oben besprochenen Fermi-Verteilung. Die drei wesentlichen Phänomene sind:

- **Diffusion:** Elektronen werden durch Schwankungen der räumlichen Elektronendichte beschleunigt.
- **Treibende Kräfte:** Durch extern angelegte elektrische oder magnetische Felder werden die Elektronen im Band beschleunigt.
- **Dissipation:** Stoßprozesse im Festkörper bremsen die Elektronenbewegung.

Durch Anlegen eines Feldes und eines Temperaturgradienten stellt sich also aufgrund dieser Phänomene eine stationäre Nicht-Gleichgewichtsverteilung $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ ein, die in allgemeiner Form in Gleichung 1.33 dargestellt ist:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Diff}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Kraft}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Diss}}. \quad (1.33)$$

Im Rahmen des semi-klassischen Modells für die Bewegung der Bandleitonen im Festkörper kann die Nicht-Gleichgewichtsverteilung berechnet werden. Dieses Modell ist gültig, wenn die mittlere freie Weglänge l des Elektrons zwischen zwei Stößen groß gegenüber der Fermi-Wellenlänge $\lambda_F = 2\pi/k_F$ ist. Unter der Bedingung

$\vec{k}l \gg 1$ können die Elektronen zwischen den Stößen als ebene Wellen betrachtet werden, sodass sich die Boltzmann-Transportgleichung ergibt zu:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = -\vec{v}\nabla_{\vec{r}}f + \frac{e}{\hbar}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_{\vec{k}}f + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Diss}}. \quad (1.34)$$

Der erste Term entspricht dabei der Diffusion, der zweite Term der hervorgerufenen Kraft durch angelegte Felder.

Werden das chemische Potential $\mu(\vec{r}, t)$ und die Temperatur $T(\vec{r}, t)$ als räumlich wohldefiniert angenommen, so kann eine neue Verteilungsfunktion $g(\vec{k}, \vec{r}, t)$ definiert werden, welche die Abweichung vom lokalen Gleichgewichtszustand angibt:

$$g(\vec{k}, \vec{r}, t) = f(\vec{k}, \vec{r}, t) - f_0(\vec{k}, \mu(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t)) = f(\vec{k}, \vec{r}, t) - f_0^{\text{loc}}(\vec{k}, \vec{r}, t). \quad (1.35)$$

Unter der Annahme, dass die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung $f_0(\vec{k})$ und damit $g(\vec{k}, \vec{r}, t)$ sehr klein sind, kann Gleichung 1.35 in die Boltzmann-Transportgleichung eingesetzt werden, wobei hier der stationäre Fall ($\frac{\partial f}{\partial t} = 0$) betrachtet wird. In den folgenden Gleichungen werden die Abhängigkeiten der Größen nicht mehr angegeben, um die Lesbarkeit der Herleitung zu erhöhen:

$$0 = -\vec{v}\nabla_{\vec{r}}(g + f_0) + \frac{e}{\hbar}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_{\vec{k}}(g + f_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Diss}}. \quad (1.36)$$

Da die Energie $E(\vec{k})$ nur vom Kristallimpuls \vec{k} abhängt und das chemische Potential $\mu(\vec{r}, t)$ und die Temperatur $T(\vec{r}, t)$ näherungsweise wohldefiniert und damit unabhängig von \vec{k} sind, lässt sich die Gleichung weiter vereinfachen. Aufgrund der Orthogonalität des Kreuzproduktes, gilt auch $\vec{v} \cdot \vec{v} \times \vec{B} = 0$. Somit ergibt sich die linearisierte Boltzmann-Gleichung im stationären Fall zu:

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E}\vec{v} \cdot \left(e\vec{E} - \nabla\mu - \frac{E - \mu}{T}\nabla T\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Diss}} - v \cdot \nabla_{\vec{r}}g + \frac{e}{\hbar}(\vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_{\vec{k}}g, \quad (1.37)$$

wobei der Term $e\vec{E}g$ in zweiter Ordnung von \vec{E} vernachlässigt wurde, da dieser dem Ohmschen Gesetz widerspricht. Um im Rahmen dieser Theorie eine analytische Lösung für den Dissipationsterm zu finden, wird die Relaxationszeits-Näherung verwendet:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Diss}} = -\frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0}{\tau(\vec{k})} = \frac{g(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\tau(\vec{k})}. \quad (1.38)$$

Die Stärke der Dissipationskraft wird also linear proportional zur Abweichung der Nichtgleichgewichtsverteilung angenommen, wobei $\tau(\vec{k})$ für die Relaxationszeit steht. Damit wirken Stöße ausnahmslos als Relaxation des Elektronensystems hin zum Gleichgewicht. Für räumlich inhomogene Festkörper muss auch die Ortsabhängigkeit von $\tau(\vec{k}, \vec{r})$ beachtet werden, hier wird aber im Folgenden von homogenen

Festkörpern ausgegangen. Mit der Anfangsbedingung $f(t = 0, \vec{k}) = f_{\text{stat}}(\vec{k})$ ergibt sich damit als Lösung für die Differentialgleichung:

$$g(\vec{k}, t) = g(\vec{k}, 0)e^{-t/\tau(\vec{k})}. \quad (1.39)$$

Die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung nimmt durch den Dissipations-term also exponentiell mit der Zeit ab.

Zur Herleitung der allgemeinen Transportgleichungen für homogene Festkörper wird die Relaxationszeitnäherung in die linearisierte Boltzmann-Gleichung eingesetzt. Im homogenen Fall ($\nabla_{\vec{r}}g = 0$) und ohne den Einfluss von Magnetfeldern zu berücksichtigen ($\vec{B} = 0$) ergibt sich damit:

$$g(\vec{k}) = -\frac{\partial f_0}{\partial E}\tau(\vec{k})\vec{v}(\vec{k}) \cdot \left(e\vec{E} - \nabla\mu - \frac{E - \mu}{T}\nabla T \right) = -\frac{\partial f_0}{\partial E}\tau(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})\mathcal{A}, \quad (1.40)$$

mit $\mathcal{A} = \left[e\left(\vec{E} - \frac{\nabla\mu}{e}\right) - \frac{E - \mu(\vec{k})}{T}\nabla T \right]$.

Aus dieser vereinfachten Form der Boltzmann-Gleichung folgen die allgemeinen Transportgleichungen aus der Berechnung der elektrischen und der thermischen Stromdichte. Die elektrische Stromdichte \vec{J}_e erhält man durch das Integral der Ladungsdichte, Ladungsträgersgeschwindigkeit und der Besetzungswahrscheinlichkeit $f(\vec{k})$ über alle Zustände k innerhalb der ersten Brillouin-Zone

$$\vec{J}_e = \frac{1}{4\pi^3} \int e\vec{v}(\vec{k})f(\vec{k})d^3k. \quad (1.41)$$

Da im Gleichgewicht $f_0(\vec{k})$ kein elektrischer Strom fließt, kann für $f(\vec{k})$ direkt $g(\vec{k})$ eingesetzt werden. Weiters kann das Integral über $d^3k = dS_E \frac{dE}{\hbar v(\vec{k})}$ in ein Integral über Kugelschalen $dS_E dE$ konstanter Energie übergeführt werden:

$$\vec{J}_e = \frac{1}{4\pi^3} \int \int e\tau(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})[\vec{v}(\vec{k}) \cdot \mathcal{A}] \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dS_E \frac{dE}{\hbar v(\vec{k})} dE \quad (1.42)$$

Wird die Verschmierung durch die Fermi-Verteilung an E_F (Gleichung 1.15) als gering angenommen, kann die partielle Energieableitung der Gleichverteilung f_0 durch die Delta-Funktion $\delta(E - E_F)$ ausgedrückt werden. Für \mathcal{A} eingesetzt ergibt sich somit für die elektrische Stromdichte:

$$\begin{aligned} \vec{J}_e &= \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int dS_{E_F} \frac{\tau(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})}{v(k)} \cdot \left(\vec{E} - \frac{\nabla\mu}{e} \right) + \\ &\frac{1}{4\pi^3} \frac{e}{\hbar} \int dS_{E_F} \frac{\tau(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})}{v(k)} \cdot \frac{E(\vec{k}) - \mu}{T} \cdot (-\nabla T). \end{aligned} \quad (1.43)$$

Der Einfluss des Gradienten des chemischen Potentials $\nabla\mu$ wird im Folgenden vernachlässigt, in der Annahme, dass die Auswirkung bereits im beobachteten elektrischen Feld \vec{E} steckt. Der in Gleichung 1.43 berechnete Ausdruck und der nach

ähnlicher Rechnung für den Wärmestrom erhaltene Term zeigen, dass die Stromdichten kompakt mit den allgemeinen Transportkoeffizienten L^{ij} dargestellt werden können:

$$\vec{J}_e = L^{11}\vec{E} + L^{12}(-\nabla T/T), \quad (1.44)$$

$$\vec{J}_h = L^{21}\vec{E} + L^{22}(-\nabla T/T). \quad (1.45)$$

Die Transportkoeffizienten L^{ij} berechnen sich aus dem Integral $\mathcal{L}^{(\alpha)}$

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int \int dS_E \frac{\tau(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})[E(\vec{k}) - \mu]^\alpha}{v(k)} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right), \quad (1.46)$$

das mit der elektrischen Leitfähigkeit

$$\sigma(E) = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int_{E(\vec{k})=\text{const.}} dS_E \frac{\tau(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})\vec{v}(\vec{k})}{v(k)}, \quad (1.47)$$

vereinfacht werden kann zu

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = \int dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) [E(\vec{k}) - \mu]^\alpha \sigma(E). \quad (1.48)$$

Damit ergeben sich die einzelnen Transportkoeffizienten zu:

$$L^{11} = \mathcal{L}^{(0)} = \sigma(E_F), \quad (1.49)$$

$$L^{21} = L^{12} = \frac{1}{e} \mathcal{L}^{(1)} = \frac{\pi^2}{3} \frac{(k_B T)^2}{e} \sigma'(E_F), \quad (1.50)$$

$$L^{22} = \frac{1}{e^2} \mathcal{L}^{(2)} = \frac{\pi^2}{3} \frac{(k_B T)^2}{e^2} \sigma(E_F), \quad (1.51)$$

mit

$$\sigma'(E_F) = \left. \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F}. \quad (1.52)$$

Aus den allgemeinen Transportgleichungen können die wichtigsten Transporteigenschaften direkt abgeleitet werden. Die L^{ij} sind auch direkt mit den bekannten Größen der Transporttheorie verknüpft. Daher können Gleichung 1.44 und Gleichung 1.45 unter der Verwendung des spezifischen Widerstands ρ , der thermischen Leitfähigkeit κ , des Seebeck-Koeffizienten S und des Peltierkoeffizienten Π auch folgendermaßen dargestellt werden:

$$\vec{E} = \rho \vec{J}_e + S \nabla T. \quad (1.53)$$

$$\vec{J}_h = \Pi \vec{J}_e - \kappa \nabla T. \quad (1.54)$$

1.5 Elektrische Leitfähigkeit

Setzt man in Gleichung 1.53 den Temperaturgradienten $\nabla T = 0$, so ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit in x -Richtung σ_x direkt zu:

$$\sigma_x = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int \frac{v_x^2(\vec{k}_F)}{v(\vec{k}_F)} \tau(\vec{k}_F) dS_{E_F}. \quad (1.55)$$

Unter der Bedingung eines isotropen Mediums kann die Fermi-Geschwindigkeit mit $v_x^2 = v^2/3$ angenähert werden. Da auch $\tau(\vec{k}_F)$ keine Richtungsabhängigkeit aufweist, können die beiden Größen vor das Integral gezogen werden. Das Integral ergibt sich dann zu $\int dS_{E_F} = 4\pi k_F^2$. Mit $m^*v(\vec{k}_F) = \hbar k_F$ und $k_F^3 = 3\pi^2 n$ ergibt sich damit die Formel für die elektrische Leitfähigkeit in x -Richtung:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \tau = ne\mu_{\text{mob}}, \quad (1.56)$$

mit der Ladungsträgerdichte n , der effektiven Masse m^* und der Beweglichkeit der Ladungsträger $\mu_{\text{mob}} = \frac{e\tau}{m^*}$. Die Relaxationszeit τ hängt dabei von den verschiedenen Streuprozessen der Leitungselektronen im Festkörper ab:

- Streuung an Defekten τ_D
- Streuung an Phononen τ_P
- Elektron-Elektron-Streuung τ_{EE}

Die gesamte Stoßzeit ergibt sich nach der empirischen Matthiessenschen Regel aus der Addition der einzelnen Streuraten $1/\tau$ der unterschiedlichen Prozesse, da diese voneinander unabhängig wirken:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_{EE}}. \quad (1.57)$$

Damit ergibt sich für den spezifischen Widerstand $\rho = 1/\sigma$, nach Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung¹:

$$\rho = \rho_D + \rho_P = \frac{m^*}{ne^2\tau_D} + \frac{m^*}{ne^2\tau_P(T)}, \quad (1.58)$$

wobei nur die Elektron-Phonon-Streuung von der Temperatur abhängig ist.

¹ Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird in der verwendeten Einelektron-Näherung nicht berücksichtigt. Dass die Theorie trotzdem gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt liegt einerseits an Abschirmeffekten zwischen den Elektronen, die die Reichweite des Coulombpotenzials reduzieren, andererseits am Pauli-Prinzip.

1.5.1 Metalle

Mit dieser Beschreibung können viele temperaturabhängige Widerstandsverläufe von Metallen richtig vorausgesagt werden.

Für Metalle in denen die phononischen Streuprozesse überwiegen ergibt sich mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz folgende Temperaturabhängigkeit für den Widerstand

$$\rho = C \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \quad (1.59)$$

mit der Debye-Temperatur Θ_D und der Konstanten C , welche den Faktor der temperaturunabhängigen Elektron-Phonon Wechselwirkung beschreibt. Daraus resultiert eine Temperaturabhängigkeit von $\rho_P \propto (T/\Theta)^5$ für $T \rightarrow 0$ und $\rho_P \propto (T/\Theta)$ für hohe Temperaturen. Dies stimmt auch mit den Experimenten überein, welche an solchen Materialien durchgeführt wurden.

1.5.2 Halbleiter

Während die Bandstruktur, wie in Unterabschnitt 1.3.3 gezeigt, für Metalle nur eine untergeordnete Rolle spielt und in erster Näherung vernachlässigt werden kann, ist sie für die Beschreibung der elektronischen Phänomene in Halbleitern essentiell.

Intrinsische Halbleiter

In intrinsischen Halbleitern liegt die Fermi-Energie E_F zwischen Valenz- und Leitungsband, sodass bei $T = 0$ K kein Strom geleitet werden kann. Für Temperaturen über 0 K existiert jedoch die Möglichkeit, dass Elektronen durch thermische Anregungen $\propto k_B T$ vom Valenzband in das Leitungsband gehoben werden und so als Ladungsträger zur Verfügung stehen. Die Ladungsträgerdichte $n = n(T)$ ist damit stark von der Temperatur abhängig und dominiert den Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit. Da in Halbleitern die Elektronenlöcher wichtig für die Beschreibung der elektronischen Transporteigenschaften sind, muss auch die Dichte der Löcher $p(T)$ miteinbezogen werden. Die Ladungsträgerdichten ergeben sich aus dem Integral über die Besetzungswahrscheinlichkeit, welche über die Fermi-Verteilung $f(E)$ (Gleichung 1.15) gegeben ist und den Zustandsdichten des Leitungsbandes D_L für die Elektronen und des Valenzbandes für die Elektronenlöcher D_V :

$$n(T) = \int_{E_L}^{\infty} D_L(E) f(E, T) dE, \quad (1.60)$$

$$p(T) = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) [1 - f(E, T)] dE. \quad (1.61)$$

Da die Fermi-Verteilung stark abfällt können die Integralgrenzen auf unendlich gesetzt werden anstatt nur bis zur oberen bzw. unteren Bandkante. Mit der parabolischen Näherung ($m^* = \text{konst.}$) können die Zustandsdichten durch das Modell des freien Elektronengases, mit den effektiven Massen m_n^* der Elektronen und m_p^* der Löcher, beschrieben werden:

$$D_L(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_L}, \quad (1.62)$$

$$D_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_V - E}. \quad (1.63)$$

Unter der Näherung, dass die Bandlücke $E_g = E_L - E_V$ deutlich größer ist, als die thermische Anregung $k_B T$ kann die Fermi-Verteilung zu

$$f(E, T) \approx e^{-(E-E_L)/k_B T}, \quad (1.64)$$

vereinfacht werden. Somit können die Integrale aus Gleichung 1.60 und Gleichung 1.61 analytisch gelöst und die Ladungsträgerdichten berechnet werden zu

$$n = 2 \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right) e^{-(E_L - E_F)/k_B T} = N_L e^{-(E_L - E_F)/k_B T}, \quad (1.65)$$

$$p = 2 \left(\frac{m_p^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right) e^{(E_V - E_L)/k_B T} = N_V e^{(E_V - E_F)/k_B T}, \quad (1.66)$$

mit den effektiven Zustandsdichten N_L und N_V . Für intrinsische Halbleiter ergibt sich damit eine gemittelte Ladungsträgerdichte n_i von

$$n_i = \sqrt{np} = \sqrt{N_L N_V} e^{-E_g/2k_B T}, \quad (1.67)$$

woraus sich eine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\rho(T) \propto e^{1/T}$ ergibt.

Dotierte Halbleiter

Durch gezieltes Einbauen von elektrisch aktiven Störstellen in Halbleiterkristallen, tritt neben den Band-Band-Übergängen (Eigenleitung), die sogenannte Störstellenleitung auf. Dadurch kann die elektrische Leitfähigkeit des Halbleiters um mehrere Größenordnungen erhöht werden und gleichzeitig durch die Wahl des Fremdatoms die Art der Majoritätsladungsträger festgelegt werden. In einem dotierten Halbleiter stehen auch bei 0 K Ladungsträger zur Verfügung. Für endliche Temperaturen überlagern sich die Eigenleitung und die Störleitung, sodass sich die Berechnung der Ladungsträgerdichte komplex gestaltet. Der Verlauf der Ladungsträgerdichte $n_D(T)$ in einem dotierten Halbleiter ist in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt.

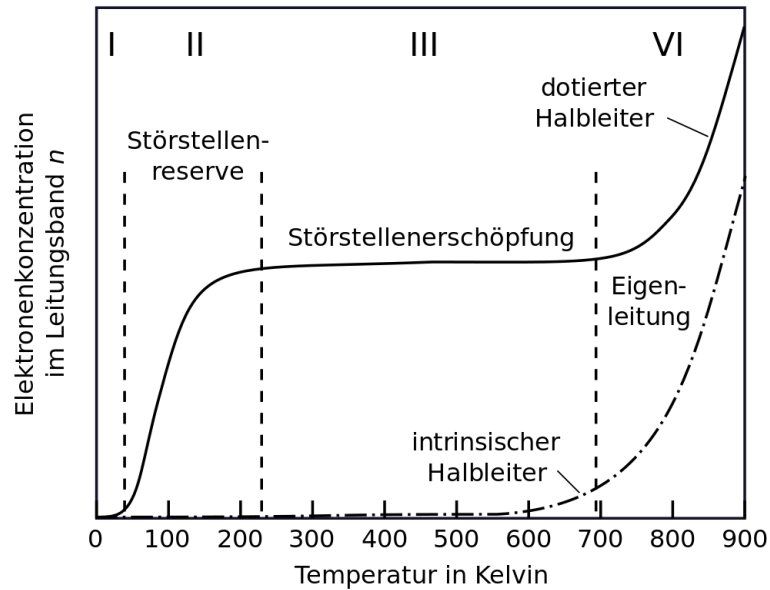


Abbildung 1.3: Schematischer Verlauf der Ladungsträgerdichte eines dotierten Halbleiters. Die Kurve kann dabei in Bereiche unterteilt werden, in denen unterschiedliche Mechanismen den Verlauf von $n_D(T)$ dominieren [7].

1.5.3 Isolatoren

In Isolatoren liegt die Fermi-Energie ebenfalls zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband, sodass kein Ladungstransport stattfinden kann. Der Unterschied zu den Halbleitern liegt in der Größenordnung der Bandlücke E_g . Für Isolatoren ist E_g so groß, dass die Bandlücke für übliche Temperaturen kaum überwunden werden kann und diese auch bei höheren Temperaturen eine verschwindende Leitfähigkeit $\sigma \rightarrow 0$ aufweisen.

1.6 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit κ beschreibt die Proportionalität des Wärmestroms zum Temperaturgradienten. Um die Wärmeleitfähigkeit aus den allgemeinen Transportgleichungen zu erhalten wird angenommen, dass kein Strom fließt, also $\vec{J}_e = 0$ gilt. Somit ändert sich Gleichung 1.44 zu:

$$\vec{E} = -\frac{L^{11}}{L^{12}}(-\nabla T/T). \quad (1.68)$$

Eingesetzt in Gleichung 1.45 ergibt sich für den Wärmestrom:

$$\vec{J}_h = \kappa_{el}(-\nabla T) = [L^{22} - \frac{L^{21}L^{12}}{L^{11}}(-\nabla T/T)]. \quad (1.69)$$

In Metallen ist der erste Term in den eckigen Klammern deutlich größer als der Korrekturfaktor der übrigen Transportkoeffizienten. Dieser kann somit vernachlässigt werden und die Wärmeleitfähigkeit direkt berechnet werden:

$$\kappa_{\text{el}} = \frac{\pi^2 k_{\text{B}}^2 T}{3 e^2} \sigma. \quad (1.70)$$

Diese Gleichung stellt gleichzeitig einen Zusammenhang zwischen der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit der Elektronen dar und liefert nach Division durch σ das Wiedemann-Franz-Gesetz in der allgemein bekannten Form:

$$\frac{\kappa_{\text{el}}}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_{\text{B}}^2 T}{3 e^2} = LT, \quad (1.71)$$

mit der Lorenz-Zahl L . Dies ist allerdings nur der Teil der Wärmeleitung im Festkörper der durch die Elektronen verursacht wird. Während dieser Term in Metallen dominiert, liefern für Halbleiter und Isolatoren die Phononen den größten Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit. Dieser ist direkt proportional zur phononischen Wärmekapazität des Materials und ergibt sich zu:

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{3} C_v v_s l = \frac{1}{3} C_v v_s^2 \tau, \quad (1.72)$$

mit der spezifischen Wärmekapazität C_v , der Schallgeschwindigkeit im Medium v_s und der mittleren freien Weglänge der Phononen $l = v_s \tau$. Da v_s eine Materialkonstante darstellt, ist Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit nur durch die spezifische Wärme $C_v(T)$ und der mittleren Stoßrate $\tau(T)$ gegeben. Während der Temperaturverlauf von $C_v(T)$ gut bekannt ist, stellt sich die Berechnung von $\tau(T)$ für die Phononen aufgrund der unterschiedlichen Streumechanismen als sehr komplex heraus. Eine gute Näherung für halbleitende Materialien im Temperaturbereich liefert das phänomenologische Callaway-Modell auf Basis der Relaxationszeitnäherung [8][9]:

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{k_{\text{B}}}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_{\text{B}}}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{\tau x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (1.73)$$

1.7 Thermokraft

Vorausgesetzt, dass kein elektrischer Strom fließt, also gilt $\vec{J}_e = 0$, ist der Seebeck-Koeffizient S die Proportionalitätskonstante zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und dem Temperaturgradienten ∇T . Für die Berechnung der Thermokraft können wieder die allgemeinen Transportgleichungen herangezogen werden. Dazu wird, ähnlich der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Stromdichte \vec{J}_e null gesetzt. Aus Gleichung 1.44 ergibt sich dann:

$$\vec{E} = \left(\frac{L^{12}}{L^{11}} \right) (\nabla T / T) = S \nabla T. \quad (1.74)$$

Setzt man für die beiden allgemeinen Transportkoeffizienten L^{11} und L^{12} ein und formt auf S um, so ergibt sich:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\sigma'}{e \sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (1.75)$$

Drückt man σ durch die Dichte und die Beweglichkeit der Ladungsträger n bzw. μ_{mob} aus (Gleichung 1.56), so ergibt sich:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\sigma'}{e \sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{e} \left[\frac{\partial \ln n(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \mu_{\text{mob}}(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln e}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (1.76)$$

$$= \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{e} \left[\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial E} + \frac{\partial \mu_{\text{mob}}(E)}{\partial E} \right] \quad (1.77)$$

Der erste Term in Gleichung 1.77 entspricht C_{el}/e , also dem Verhältnis der spezifischen Wärme eines Elektrons zu seiner Ladung. Durch die Ableitung der Beweglichkeit $\partial \mu_{\text{mob}}/\partial E$ geht die Energieverteilung des Elektronenstroms ein. Wenn $\mu_{\text{mob}}(E)$ für große Energien größer wird, tragen energiereiche Elektronen den Hauptanteil des Stromtransports, was wiederum einen größeren Wärmestrom verursacht.

Die partielle Ableitung der Leitfähigkeit kann aber auch anders ausgedrückt werden. Mit

$$\sigma(E) = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int_{E(\vec{k})=\text{const.}} dS_E \frac{\tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k})}{v(k)}, \quad (1.78)$$

ergibt sich für die Ableitung nach der Energie:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} = \frac{\tau'(E)}{\tau(E)} \sigma(E) + \frac{1}{4\pi^3} e^2 \tau(E) \int d^3 k \delta'[E - E(\vec{k})] v(\vec{k}) v(\vec{k}), \quad (1.79)$$

und durch Einsetzen der Beziehung

$$v(\vec{k}) \delta'[E - E(\vec{k})] = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \delta[E - E(\vec{k})], \quad (1.80)$$

ergibt sich mithilfe von partieller Integration die Gleichung:

$$\frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} = \frac{\tau'(E)}{\tau(E)} \sigma(E) + \frac{e^2 \tau(E)}{4\pi^3} \int dk^3 \delta[E - E(\vec{k})] \frac{1}{m^*(\vec{k})}, \quad (1.81)$$

mit der effektiven Masse $m^*(\vec{k})$. Falls also die Energieabhängigkeit der Streuzeit $\tau(\vec{k})$ vernachlässigbar ist, bestimmt der zweite Term den Wert der energieabhängigen Ableitung der Leitfähigkeit. Da die Streuzeit τ nur positive Werte annehmen kann, wird das Vorzeichen der Thermokraft durch das Integral über die effektive Masse über die Fermi-Fläche bestimmt. Positive Seebeck-Koeffizienten treten also in Materialien auf, in welchen die Elektronenlöcher gegenüber den Elektronen überwiegen, während für überwiegend Elektron-artige Ladungsträger ein negativer Seebeck-Koeffizient gefunden wird.

1.7.1 Thermospannung

Als einfaches Beispiel für den thermoelektrischen Effekt wird im Folgenden ein stabförmiger Leiter ohne extern angelegter Spannung betrachtet, welcher an den beiden Enden auf verschiedenen Temperaturen $T_1 \neq T_2$ gehalten wird. Am Zeitpunkt $t = 0$ ist also kein elektrisches Feld zu beobachten und es gilt $\vec{E} = 0$. Für endliche Zeiten führt der Temperaturgradient zu einer Ladungsverschiebung und durch den thermoelektrischen Effekt zu einem elektrischen Feld \vec{E} , dass diesem Temperaturgradienten entgegenwirkt. So stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, in dem sich die Diffusionsprozesse durch den Temperaturgradienten und die Beschleunigung der Elektronen durch das elektrische Feld die Waage halten. In

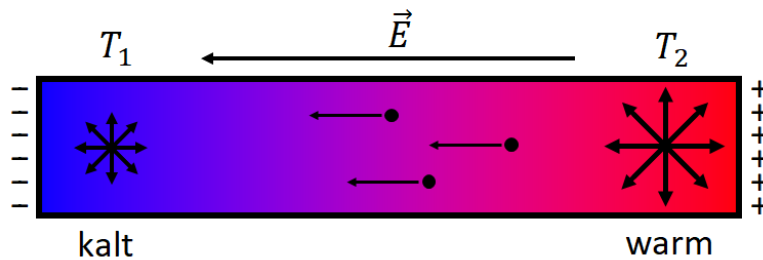


Abbildung 1.4: Stabförmiger Leiter mit angelegtem Temperaturgradienten in z -Richtung. Durch den Temperaturgradienten $T_2 - T_1$ bildet sich aufgrund der Thermodiffusion ein elektrisches Feld \vec{E} aus, welches der Diffusion durch die unterschiedlichen Teilchengeschwindigkeiten entgegen wirkt.

diesem Gleichgewicht gilt somit mit $j = 0$ in z -Richtung:

$$E = S \cdot \frac{dT}{dz} - \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dz} = \left(S - \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dz} \right) \frac{dT}{dz}. \quad (1.82)$$

Das chemische Potential nimmt mit fallender Temperatur zu und würde dazu führen, dass sich die Ladungsträger am warmen Ende des Stabes sammeln und dieser somit negativ geladen wäre. Der erste Term der Diffusion ergibt sich aus der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen im Festkörper. Im klassischen Bild haben die Elektronen in jedem Volumenelement des Stabes im wärmeren Teil höhere Geschwindigkeiten, sodass daraus ein Geschwindigkeitsvektor resultiert, welcher auf das kalte Ende des Leiters zeigt. Somit führt der Seebeck-Term der Diffusion zu einer Ladungsverschiebung der Elektronen zum kalten Ende hin, welche sich im Rahmen der mikroskopischen Näherung folgendermaßen beschreiben lässt:

$$S = -\frac{1}{3e} \cdot \frac{d}{dT} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle, \quad (1.83)$$

wobei m die Masse der Elektronen, v der Betrag ihrer Geschwindigkeit und $\langle \dots \rangle$ der thermische Mittelwert sind. Unter Berücksichtigung der Fermi-Verteilung, welche

für die Elektronen gilt, ergibt sich daraus unter der Annahme von energieunabhängigen Streuraten:

$$S = -\frac{k_B}{e} \cdot \frac{\langle E \rangle - \mu}{k_B T} = -\frac{\pi^2 k_B}{2e} \cdot \frac{k_B T}{E_F}. \quad (1.84)$$

$\langle E \rangle$ stellt dabei Mittelung über die elektronischen Energiezustände über die Geschwindigkeit dar. Ein Vergleich mit Gleichung 1.77 zeigt, dass diese einfache Näherung für das vorhandene Problem sehr nahe an den aus den Transporgleichungen hergeleiteten Seebeck-Koeffizienten kommt. Die einzigen Unterschiede sind das Vernachlässigen der Ableitung der Ladungsträgerbeweglichkeit und ein Faktor 3/2. In dieser Näherung ergibt sich der Seebeck-Koeffizient damit direkt proportional zum Anteil der thermisch angeregten Leitungselektronen $k_B T/E_F$ und nimmt mit sinkender Temperatur ab. Für das chemische Potential μ erhält man in der Näherung der quasi-freien Elektronen für $k_B T \ll E_F$:

$$\mu \approx E_F \cdot \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{k_B^2 T^2}{E_F^2}\right), \quad (1.85)$$

und damit für den zweiten Term in Gleichung 1.82 durch Ableiten nach der Temperatur:

$$-\frac{1}{e} \cdot \frac{d\mu}{dT} = \frac{\pi^2 k_B}{6e} \cdot \frac{k_B T}{E_F}. \quad (1.86)$$

Somit ergibt sich nach Vergleich der beiden Terme

$$1/e \cdot d\mu = 1/3 \cdot SdT, \quad (1.87)$$

dass der Seebeck-Effekt in dieser Näherung dominiert und damit die Elektronen zum kalten Ende hin beschleunigt werden, während der Einfluss des chemischen Potentials nur eine leichte Abschwächung des resultierenden elektrischen Feldes \vec{E} bewirkt. Zwischen den beiden Leiterenden entsteht so durch die Temperaturdifferenz eine Thermodiffusionsspannung U_{TD} , welche durch Integration über das elektrische Potential Φ mit $E = -d\Phi/dz$ berechnet werden kann:

$$U_{TD}^{w \rightarrow k} = \int_{T_2}^{T_1} SdT - \frac{1}{e} \int_{z_w}^{z_k} d\mu = - \int_{T_1}^{T_2} SdT + \frac{1}{e} [\mu(T_2) - \mu(T_1)]. \quad (1.88)$$

Für Metalle liegen die negativen Thermospannungen in der Größenordnung von 1-10 $\mu\text{V/K}$. Diese sind jedoch nicht direkt messbar, weil auch in den Zuleitungen des Voltmeters Thermodiffusionsspannungen entstehen und so das Ergebnis verfälschen. Oftmals werden thermoelektrische Spannungen daher auf die Referenzspannung von Platin oder Blei als Zuleitung zum Voltmeter angegeben [10]. In Halbleitern können auch die Elektronenlöcher, also Teilchen mit positiver effektiver Masse m^* , die Majoritätsladungsträger sein. Für p-Halbleiter führt die Thermodiffusion also dazu, dass sich die Elektronenlöcher am kalten Ende des Leiterstabes sammeln und somit eine positive Thermospannung resultiert.

1.8 Thermoelement

Die einfachste Form eines Thermoelements zur Erzeugung einer Thermospannung ist in Abbildung 1.5 dargestellt. In diesem Unterabschnitt soll ein solcher Aufbau spezifisch beschrieben werden und auch die auftretende Kontaktspannung an den Materialübergängen genauer behandelt werden. Die einfachste Umsetzung ist ein

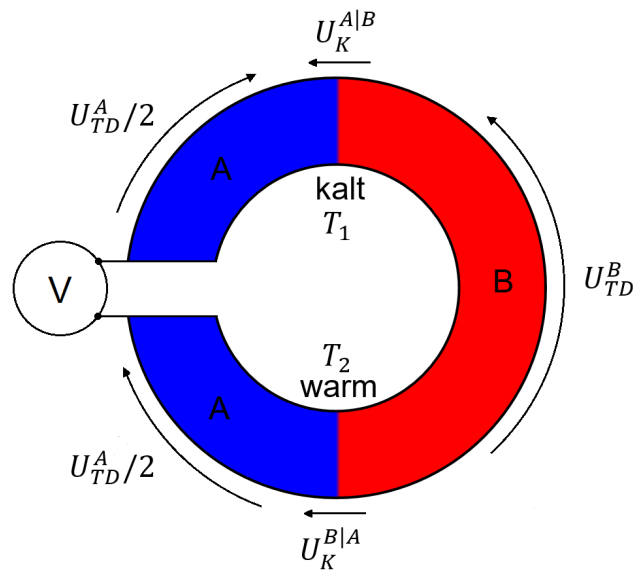


Abbildung 1.5: Schematisches Modell eines Thermoelements bestehend aus einem n-leitenden Material A (blau) und einem p-leitenden Material B (rot). Durch den an den Kontaktstellen angelegten Temperaturgradienten $T_2 - T_1$ bilden sich unterschiedliche Beiträge der Thermospannung U_{TD} aus, welche aufaddiert am Voltmeter V gemessen werden.

Ring, welcher einen über ein Voltmeter geschlossenen Stromkreis bildet und zur Hälfte aus einem n-leitenden Material A , zur anderen Hälfte aus einem p-leitenden Material B besteht. An den beiden Materialübergängen wird eine Temperaturdifferenz angelegt, sodass beide Materialien des Ringes denselben Temperaturgradienten beinhalten. Somit ergeben sich für einen Umlauf im Inneren des Ringes folgende Terme welche zur Gesamtspannung U_{TD}^{ges} beitragen:

$$U_{TD}^{ges} = -U_{TD,A}^{w \rightarrow k} + U_{TD,B}^{k \rightarrow w} - U_K^{A|B} + U_K^{B|A}, \quad (1.89)$$

wobei U_K^{ij} die Kontaktspannung beschreibt die an den Übergängen der Materialien auftritt. Diese soll in Unterabschnitt 1.8.1 kurz beschrieben werden.

1.8.1 Kontaktspannung

Werden zwei Materialien A und B mit verschiedenen chemischen Potentialen $\mu_A \neq \mu_B$ miteinander in Kontakt gebracht, so springen Elektronen aus dem Metall mit dem größeren chemischen Potential μ in das andere Material über, was wiederum das Ausbilden eines elektrischen Feldes \vec{E}_K in Gegenrichtung zur Folge hat. Dieses elektrische Feld steigt solange an bis die elektrische Potentialdifferenz genau den Energieunterschied der chemischen Potentiale der Elektronen ausgleicht und führt so zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, sodass gilt:

$$-e(\Phi_A - \Phi_B) = -(\mu_A - \mu_B). \quad (1.90)$$

Wie in folgendem Unterabschnitt ersichtlich, liefert die Kontaktspannung in der Anwendung meist keinen signifikanten Beitrag, da meist zwei Kontakte vorhanden sind, deren Spannungen sich auslöschen.

1.8.2 Thermospannung am Thermoelement

Für kleine Temperaturdifferenzen kann die Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Größen vernachlässigt werden. Somit vereinfachen sich die einzelnen Terme aus Gleichung 1.89 und man erhält:

$$U_{\text{TD},A}^{\text{w} \rightarrow \text{k}} = -S_A \cdot (T_2 - T_1) + \frac{1}{e} \cdot [\mu_A(T_2) - \mu_A(T_1)], \quad (1.91)$$

$$U_K^{\text{A}|\text{B}} = -\frac{1}{e} [\mu_B(T_1) - \mu_A(T_1)], \quad (1.92)$$

$$U_{\text{TD},B}^{\text{k} \rightarrow \text{w}} = -S_B \cdot (T_2 - T_1) + \frac{1}{e} \cdot [\mu_B(T_2) - \mu_B(T_1)], \quad (1.93)$$

$$U_K^{\text{B}|\text{A}} = -\frac{1}{e} [\mu_A(T_2) - \mu_B(T_2)]. \quad (1.94)$$

Addiert man die einzelnen Spannungen im Thermoelement auf, so heben sich die Terme der Variation des chemischen Potentials allesamt auf und man erhält eine resultierende Thermospannung, welche nur vom Seebeck-Effekt abhängt:

$$U_{\text{TD}}^{\text{ges}} = (S_B - S_A) \cdot (T_2 - T_1). \quad (1.95)$$

Für größere Temperaturunterschiede muss die Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten beachtet werden und somit das Integral

$$U_{\text{TD}}^{\text{ges}} = \int_{T_1}^{T_2} (S_B - S_A) dT, \quad (1.96)$$

gelöst werden. Die Auslöschung der Thermospannungen, welche durch die Variation des chemischen Potentials hervorgerufen werden, ist auch für diese größeren

Temperaturdifferenzen gültig.

Daher werden, wie in Abschnitt 1.8 gezeigt, für die Anwendung die beiden Materialien immer so gewählt, dass die Seebeck-Koeffizienten unterschiedliche Vorzeichen haben. Damit addieren sich die Thermospannungen der beiden Materialien auf, anstatt zu konkurrieren. Wie bereits in Gleichung 1.81 gezeigt und im vorherigen Kapitel besprochen, hängt das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten vom Leitungsmechanismus ab. In sogenannten p-Leitern in denen die Elektronenlöcher die Majoritätsladungsträger sind ergibt sich eine positive Thermospannung, während in n-Leitern die Elektronen den Stromfluss bestimmen und so einen negativen Seebeck-Koeffizienten bewirken.

1.8.3 Messung der Thermospannung

Wie am Ende von Unterabschnitt 1.7.1 bereits erwähnt, gestaltet sich die genaue Messung des Seebeck-Koeffizienten eines einzelnen Materials als relativ schwierig. Durch das Anschließen eines Voltmeters kommt automatisch das Material des Anschlussdrahtes in den Stromkreis hinzu, welches ebenfalls einen Beitrag zur Thermospannung liefert und damit das Ergebnis verfälscht. Eine Umgehungsmöglichkeit besteht darin, für alle Messungen, das exakt selbe Material für die Zuleitung zum Voltmeter zu verwenden und somit alle Seebeck-Koeffizienten relativ zum gleichen Referenzmaterial zu messen. Eine andere Möglichkeit ist die Messung des Seebeck-Koeffizienten mithilfe eines supraleitenden Anschlussdrahtes, da im Supraleiter neben dem Widerstand auch der Seebeck-Koeffizient $S_{SL} = 0$ verschwindet. Da für die thermoelektrische Anwendung Halbleiter besonders gut geeignet sind und diese weitaus größere Seebeck-Koeffizienten erzielen, kann für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten, wenn keine absolute Genauigkeit erforderlich ist, auch ein Thermoelement aus einer Metall-Halbleiter-Kombination verwendet werden. Aufgrund des großen Unterschieds der resultierenden Thermospannung der beiden Materialien kann mit $S_{\text{Metall}} \ll S_{\text{Halbleiter}}$ der Beitrag des Metalls vernachlässigt und so die gesamte Thermospannung mit

$$U_{\text{TD}}^{\text{ges}} \approx S_{\text{Halbleiter}}(T_2 - T_1), \quad (1.97)$$

berechnet werden [11, 12].

2 Heusler-Verbindungen

Heusler-Verbindungen sind eine Materialgruppe, die um 1903 vom Chemiker und Bergbauingenieur Fritz Heusler entdeckt wurde. Er stellte fest, dass die Verbindung Cu_2MnAl ferromagnetische Eigenschaften aufweist, obwohl keines der beteiligten Elemente magnetisch ist. Inzwischen wurden bereits über 1500 unterschiedliche Heusler-Verbindungen mit interessanten Eigenschaften erforscht. Dabei unterscheidet man zwischen halben Heusler-Verbindungen und *vollständigen* Heusler-Verbindungen, welche sich in der Stöchiometrie unterscheiden (1:1:1 bzw. 2:1:1). Zur Herstellung der verschiedenen Heusler-Verbindungen eignen sich zahlreiche Elemente, welche hier in Abbildung 2.1 im Periodensystem dargestellt sind.

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Abbildung 2.1: Periodensystem mit farblicher Kennzeichnung jener Elemente, die zur Herstellung von Heusler-Verbindungen geeignet sind [13].

Wie man anhand von obiger Abbildung erkennen werden in der Summenformel solcher Verbindungen X_2YZ bzw. XYZ , X und Y meist durch Übergangsmetalle realisiert, während für Z üblicherweise Hauptgruppenelemente eingesetzt werden. Im Folgenden soll näher auf die Kristallstruktur von Voll-Heusler-Verbindungen eingegangen werden.

2.1 Kristallstruktur

Die Heusler-Verbindungen vom Typ X_2YZ kristallisieren in einem flächenzentrierten Kristall der Gruppe $Fm\bar{3}m$ (Raumgruppe Nr. 225). Die X-Atome nehmen dabei die Wyckoff-Position 8c ($1/4, 1/4, 1/4$) ein, während die Y-Atome die Punktlage 4a ($0, 0, 0$) und die Z-Atome die Punktlage 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) besetzen. Die Struktur besteht damit aus vier sich gegenseitig durchdringenden *fcc*-Untergittern, zwei davon gleichmäßig mit X-Atomen besetzt. Das elektrisch positivste Element Z bildet mit dem am wenigsten positiven Element Y eine kubische Natriumchlorid-Struktur, sodass die Atome der Elemente aufgrund der ionischen Bindung oktaedrisch angeordnet sind. Die tetraedischen Löcher, welche in dieser Art von Kristallstruktur entstehen und in Kristallen wie NaCl leer bleiben, werden in Heusler-Verbindungen vom X-Element ausgefüllt.

Unter der Annahme von Unordnung der Y- und Z-Atome kann eine alternative Betrachtungsmöglichkeit gefunden werden, indem die Kristallstruktur der Heusler-Verbindungen als Überstruktur einer CsCl (Caesiumchlorid)-artigen Struktur betrachtet wird. Dazu wird die Einheitszelle um $(1/4, 1/4, 1/4)$ verschoben, sodass die X-Atome die Eckpunkte des Kristalls bilden (siehe Abbildung 2.2):

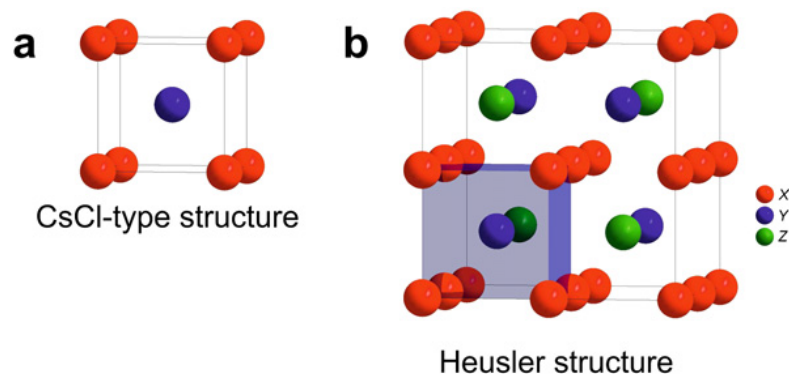


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Voll-Heuslerverbindungen in der Betrachtung als CsCl-artige Überstruktur [13].

In dieser Betrachtung ergeben sich die Heusler-Verbindungen als primitive kubische Gitterstrukturen aus X-Atomen, deren Zentren von den Y- und Z-Atomen besetzt werden. Damit kann die simple Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Kombination von zwei Zweistofflegierungen, welche zu einer CsCl-Struktur kristallisieren, eine Heusler-Verbindung bilden.

2.2 Materialeigenschaften und Anwendungszwecke

Heusler-Materialien bieten durch ihre flexible elektronische Struktur viele Möglichkeiten, durch Änderung der Zusammensetzung ihre Materialeigenschaften anzupassen. So ergeben sich interessante Anwendungsmöglichkeiten in verschiedensten Gebieten, wie zum Beispiel in Spintronics oder als Thermoelektrika. Die Eigenschaften einer bestimmten Heusler-Verbindung können sehr leicht über die Anzahl der Valenz-Elektronen abgeschätzt werden. So sind zum Beispiel nicht-magnetische Verbindungen mit 27 Valenz-Elektronen supraleitend, während Heusler-Materialien mit 24 Valenzelektronen Halbleiter sind. Im Rahmen dieser Arbeit werden thermoelektrische Generatoren auf Basis von nahezu halbleitenden Heusler-Verbindungen analysiert, daher soll in folgendem Abschnitt genauer auf diese Untergruppe eingegangen werden.

2.3 Halbleitende Heusler-Verbindungen

Für Heusler-Verbindungen gilt die einfache Regel: Heusler-Verbindungen mit 24 Valenzelektronen, welche mehr als ein Übergangsmetall enthalten, sind Halbleiter mit folgenden elektronischen Eigenschaften. Die s - und die p -Orbitale des Hauptgruppenelements liegen auf niedrigen Energieniveaus und sind nur teilweise besetzt. Daher werden diese Energieniveaus zum Teil mit Elektronen aus den d -Orbitalen besetzt, was wiederum die Anzahl an Elektronen im d -Orbital verringert. Die s -Zustände sind dabei von den p -Zuständen durch eine Energielücke getrennt, welche hauptsächlich vom Hauptelement abhängt. Um die Elektronenstruktur genauer zu beschreiben, soll die Berechnung mittels der Molekülorbitaltheorie anhand des Beispiels von Fe_2VAl gezeigt werden. Die s - und p -Orbitale von Eisen und Aluminium formen gemeinsam Hybridorbitale mit bindenden a_1 und anti-bindenden t_2 Orbitalen und damit eine FeAl -Unterstruktur (Abbildung 2.3 (a)). Die $3d$ -Zustände des Eisens in der Unterstruktur formen wiederum Hybridorbitale mit den $3d$ -Zuständen des zweiten Fe-Atoms und bilden so zwei Sets von e und t_{2g} Orbitalen. Die Atomorbitale des Vanadiums liegen zwischen den Hybridorbitalen von Fe_2 und FeAl , sodass das Energieniveau der Valenzelektronen nahe der Fermi-Energie liegt (Abbildung 2.3 (b)). Die kleine Energielücke, welche die Energiezustände der Vanadium-Orbitale trennt ist schließlich auch für das Halbleiter-ähnliche Verhalten von Fe_2VAl verantwortlich. Die Energielücke E_g ist dabei so klein, dass bereits kleine Änderungen in der Zusammensetzung oder der Ordnung der Atome dazu führen können, dass die halbleitenden Eigenschaften von Heusler-Verbindungen verloren gehen und die Materialien stattdessen magnetisch werden.

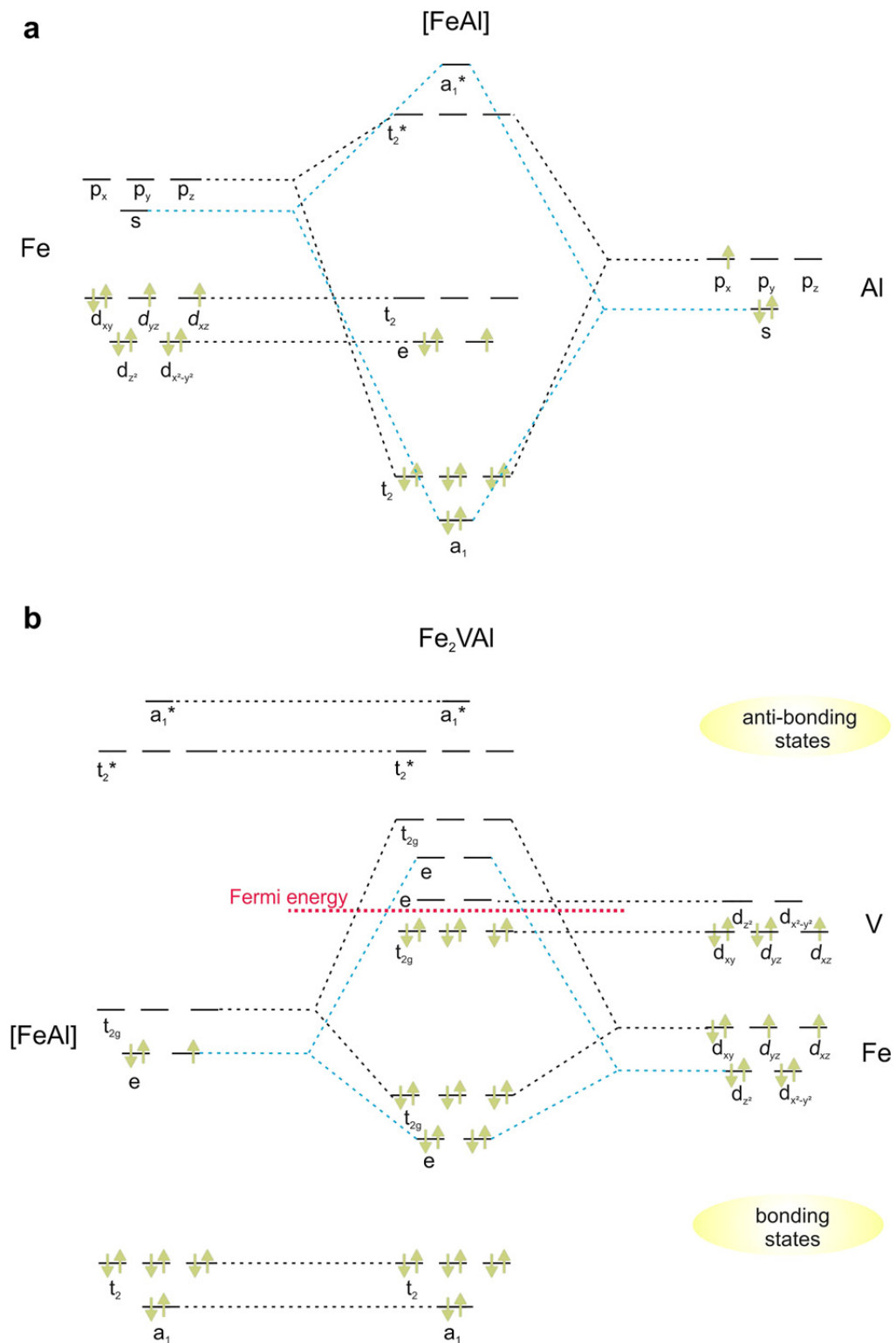


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Ausbildung von Hybrid-Orbitalen in der halbleitenden Heusler-Verbindung Fe_2VAI . (a) zeigt die Hybrid-Orbitale von FeAl, (b) die Wechselwirkung dieser Orbitale mit den Orbitalen des zweiten Fe-Atoms und von V [13].

Inzwischen wurden bereits über 250 solche halbleitenden Heusler-Verbindungen entdeckt mit vielversprechenden Materialeigenschaften. Ein großer Vorteil ist, dass die Bandlücke durch kleine Änderung der chemischen Zusammensetzung stark verändert werden kann. So ist es für halbleitende Heusler-Verbindungen möglich, E_g im Bereich von 0-4 eV anzupassen.

2.4 Verwendete Materialien

Im Rahmen dieser Diplom-Arbeit werden Heusler-Verbindungen auf Basis des Materials Fe_2VAl als thermoelektrische Materialien getestet. Durch Änderung der chemischen Zusammensetzung des Materials wurden innerhalb der Arbeitsgruppe Materialien mit vielversprechenden Eigenschaften entdeckt. Grundsätzlich zeichnen sich die Abwandlungen des Ausgangsmaterials durch einen hohen Seebeck-Koeffizienten S , bei hoher elektrischer Leitfähigkeit σ aus. Der Nachteil gegenüber anderen thermoelektrischen Materialien wie Bi_2Te_3 liegt in der hohen thermischen Leitfähigkeit κ .

In den letzten Jahren wurden aber auch dünne Schichten von Fe_2VAl hergestellt, welche aufgrund der Kornstruktur der Schicht, bei hohem Seebeck-Koeffizienten, deutlich kleinere thermische Leitfähigkeit haben. Weiters spielt gerade für Dünnschicht-Anwendungen die thermische Leitfähigkeit eine kleinere Rolle, daher stellt sich die Materialgruppe als durchaus vielversprechend für thermoelektrische Dünnschicht-Generatoren heraus. Messwerte und Simulationen dazu sind in Kapitel 5 und 6 dieser Arbeit zu finden.

2.5 Wärmebehandlung

Um mögliche Fehlstellen in den hergestellten Proben auszuheilen und so die Kristallstruktur zu verbessern, wurden diese einer Wärmebehandlung unter Vakuum unterzogen. Für dünne Schichten reduziert die Wärmebehandlung außerdem mechanische Spannungen in den Schichten, welche im Herstellungsprozess entstehen können [14]. Da die Wärmebehandlung vor allem für die Dünnschicht-Proben einen durchaus signifikanten Einfluss auf die Materialeigenschaften hat, wird in dieser Arbeit neben der Zusammensetzung der Proben zusätzlich die Art der Wärmebehandlung angegeben.

3 Anwendung des thermoelektrischen Effekts

In diesem Kapitel soll zuerst ein genereller Überblick der Anwendungsmöglichkeiten des thermoelektrischen Effekts gegeben werden. Infolgedessen werden einfache Beispiele von Aufbauten von thermoelektrischen Generatoren diskutiert und die wichtigsten Parameter solcher Generatoren besprochen.

3.1 Temperaturmessung

Durch die theoretisch lineare Verknüpfung der Temperaturdifferenz mit der hervorgerufenen Thermospannung U_{TD} können geeichte Thermocouples als Temperatursensoren verwendet werden. Aufgrund der einfachen Bauweise und der weiten Temperaturbereiche der thermoelektrischen Temperatursensoren sind sie in Anwendungsgebieten, in denen eine Temperaturdifferenz gegeben ist, weit verbreitet. Ein weiterer Vorteil ist die Selbstversorgung mit elektrischer Energie durch die Thermo-diffusionsspannung. Je nach Art der verwendeten Materialien, reichen die möglichen Einsatztemperaturen von Thermocouples von 3-2700 K. Übliche Einsatzgebiete sind etwa Temperaturmessungen in Hochöfen, Dieselantrieben und gasbetriebenen Geräten.

3.2 Zündsicherung

In Geräten, welche mit Gasflammen arbeiten, kann das Thermoelement auch als Schutzschalter genutzt werden, um den Gasfluss zu stoppen. Dazu wird der Strom zum Offenhalten des Gasventils durch die Hitze des Gasfeuers gewonnen. Erlischt die Gasflamme, so kühlt das Thermoelement ab und gewinnt deutlich weniger Leistung, sodass sich das Ventil schließt [15].

3.3 Bestimmung der Majoritätsladungsträger

Wie in Kapitel 1 bereits ausführlich besprochen, hängt das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten direkt davon ab, ob das Material ein n- oder p-Leiter ist. Damit kann

anhand des thermoelektrischen Effekts eine unkomplizierte Messung zur Bestimmung der Art des Leitungsmechanismus eines Materials durchgeführt werden.

3.3.1 Peltier-Element

Der Peltier-Effekt kann zur Kühlung und zur Heizung durch elektrische Energie genutzt werden, indem durch eine extern angelegte Spannung U die Thermodiffusion der Elektronen im Festkörper angeregt wird. Dazu werden dieselben thermoelektrischen Elemente, wie sie in folgenden Unterabschnitten für den thermoelektrischen Generator beschrieben werden, in umgekehrte Richtung betrieben (Abbildung 3.1). Vorteile solcher Kühlelemente gegenüber herkömmlichen Kühlern, welche meist Kältemittel einsetzen, sind die geringe Größe und das Aussparen von beweglichen Bauteilen. Nachteile sind ein geringer Wirkungsgrad und der relativ kleine Temperaturbereich, in dem Peltier-Elemente nutzbar sind. Aufgrund des schlechten Wirkungsgrades sind Peltier-Elemente, abgesehen von der Anwendung in Kühlboxen, derzeit noch ein Nischenprodukt [16].

3.4 Thermoelektrische Generator

Der derzeit aussichtsreichste Anwendungsbereich von thermoelektrischen Modulen liegt in der Energiegewinnung aus Wärmeverlusten. Dazu gibt es verschiedenste Bauarten und Modelle von thermoelektrischen Generatoren, welche für unterschiedliche Anwendungen konzipiert wurden. Dabei unterscheidet man zwischen Anwendung bei niedriger und hoher Leistung.

3.4.1 Niederleistung

Kleine thermoelektrische Generatoren können zum Betreiben von kleinen, autonomen und kabellosen Sensorsystemen aller Art verwendet werden. Kabellose Systeme nutzen großteils Batterien als Spannungsquellen, was den Nachteil bringt, dass diese häufig gewechselt werden müssen und auch oftmals umweltschädliche Substanzen enthalten. Daher gewinnen kleine thermoelektrische Generatoren heute immer mehr an Bedeutung in solchen Systemen, als Ersatz für Batterien. Zur weiteren Minimierung der Abmessungen von TEGs wurden Dünnschicht-TEGs entwickelt, welche auch für geringe Temperaturunterschiede die notwendige Ausgangsspannung erreichen können, mit einer Leistung im Bereich von μW - mW [17].

3.4.2 Hochleistung

Größere thermoelektrische Module werden für die Energierückgewinnung aus Abwärme verwendet. Dabei ist die Größe des TEGs nicht von Bedeutung, sondern die

maximal erzielbare Effizienz. Da die Effizienz von TEGs derzeit noch sehr gering ist, werden solche Anlagen hauptsächlich dort benutzt, wo die Abwärme aus anderen Prozessen frei zur Verfügung steht. Die Wirtschaftlichkeit der Anwendung von thermoelektrischen Modulen hängt somit nur vom Herstellungspreis ab, welcher mit der Leistung über die Lebenszeit des Moduls gegengerechnet werden muss [17]. Es existieren auch Überlegungen, Kraftwerke auf Basis des thermoelektrischen Effekts zu entwickeln. Dazu könnte zum Beispiel der Temperaturunterschied des Ozeanwassers in unterschiedlichen Tiefen genutzt werden, um elektrische Energie im Megawatt-Bereich zu erzeugen. Erste Berechnungen zeigen, dass diese Art von thermoelektrischen Kraftwerken durchaus wirtschaftlich sein könnte [18].

3.5 Modell eines thermoelektrischen Generators

Da ausgereifte, anwendungsorientierte TEGs (thermoelektrische Generatoren) meist sehr komplex aufgebaut sind, soll hier zuerst ein einfacher Aufbau beschrieben werden, der dem einzelnen Thermoelement, das in Abbildung 1.5 besprochen wurde, sehr ähnlich ist (Abbildung 3.1). Dieses einfache Modell besteht aus einem

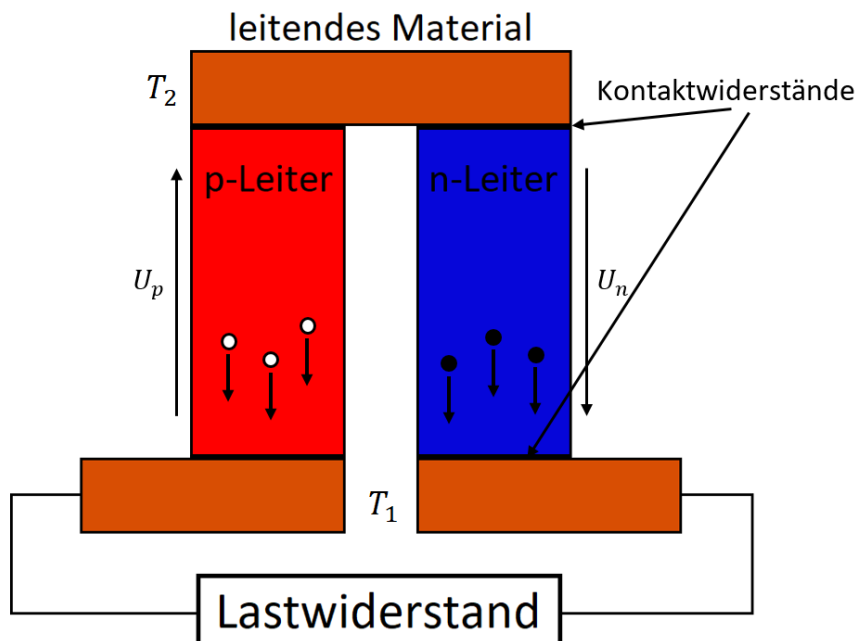


Abbildung 3.1: Simple Modell eines thermoelektrischen Generators zur Erzeugung von elektrischer Energie aus einem Temperaturgradienten $T_2 - T_1$.

n-leitenden und einen p-leitenden Element, welche am oberen Ende über einen möglichst guten Leiter miteinander verbunden sind. An den freien Enden sind sie

mit demselben Material verbunden und der Stromkreis wird über den Anschluss einer Last geschlossen. Wird das obere Verbindungsstück erhitzt, bei gleichzeitiger Kühlung der unteren Verbindungsstücke, so bildet sich an den beiden Thermoelektrika ein Temperaturgradient aus, welcher dazu führt, dass die Elektronen bzw. Elektronenlöcher zum kalten Ende hin beschleunigt werden. Dies führt aufgrund des Seebeck-Effekts im n- und p-Leiter zu einer Spannung in unterschiedlichen Richtungen, welche sich über den Stromkreis aufaddiert $U_{\text{ges}} = |U_n| + |U_p|$. Die Last ist in diesem Modell an den beiden kalten Enden angeschlossen, sodass der Temperaturunterschied der Kontaktstelle zur Last klein ist und der Seebeck-Effekt in der Zuleitung, auch aufgrund von $S_{\text{Metall}} \ll S_{\text{Halbleiter}}$, vernachlässigt werden kann.

3.5.1 Materialparameter

Da die resultierende Spannung direkt proportional zu den Seebeck-Koeffizienten S_p und S_n der beiden Halbleiter ist, sollten diese möglichst hoch sein um hohe Spannungen erzielen zu können. Allerdings spielen auch andere Materialparameter eine wichtige Rolle. Die Spannung U_{ges} ist auch von der Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ abhängig. Thermoelektrische Generatoren werden häufig in Systemen eingesetzt, in welchen ein großer Temperaturgradient auf kleinem Raum zur Verfügung steht, wie zum Beispiel in Öfen, an Motorteilen oder am Auspuff von Autos. In ersterem Anwendungsbeispiel zeigt das eine Ende in den Ofen, während sich das kalte Ende außerhalb der Isolierung des Ofens befindet und durch die Raumluft gekühlt wird. Aufgrund der endlichen Kühlleistung am kalten Ende des TEGs, sind daher geringe Wärmeleitfähigkeiten κ_p bzw. κ_n essentiell, um eine möglichst große Temperaturdifferenzen zu erzielen. Weiters ist für die Energierückgewinnung mittels thermoelektrischen Generatoren nicht nur die Thermospannung relevant, sondern hauptsächlich die erreichbare Leistung. Diese berechnet sich in erster Näherung über:

$$P = U \cdot I = \frac{U^2}{R}, \quad (3.1)$$

und ist damit indirekt proportional zum Widerstand des Aufbaus. Ein niedriger Widerstand führt also zu höherer Leistung. Die genaue Berechnung der maximalen Leistungsabgabe ist in Kapitel 4 ausgeführt.

3.5.2 ZT -Wert

Die Güte eines thermoelektrischen Materials für die Verwendung im thermoelektrischen Generator ist somit hauptsächlich von diesen drei Materialparametern abhängig, welche verschieden große Einflüsse auf die Effizienz haben. In der Forschung und Entwicklung wird daher der ZT -Wert verwendet, um die Güte von thermoelek-

trischen Materialien anzugeben:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}, \quad (3.2)$$

wobei $S^2 \sigma$ als Powerfaktor PF bezeichnet wird. Dieser gibt, unabhängig von der Wärmeleitfähigkeit, die Leistungsfähigkeit eines thermoelektrischen Materials an. Besonders hohe Powerfaktoren werden unter anderem mit Halbleitern mit kleiner Bandlücke durch Dotierung erzielt. Diese haben bei hoher Leitfähigkeit niedrige Ladungsträgerkonzentration und somit auch einen guten Seebeck-Koeffizienten. Einen weiteren wichtigen Faktor des Seebeck-Koeffizienten stellt auch der Anstieg der Ladungsträgerkonzentration an der Bandkante dar (siehe Gleichung 1.77). Neben den in Kapitel 2 diskutierten Heusler-Materialien werden für die thermoelektrische Anwendung vor allem Halb-Heusler-Verbindungen, Skutterudite und Bismut-Tellurid benützt. Je nach Betriebstemperatur gibt es aber auch viele weitere Materialien, welche für thermoelektrische Applikationen in Frage kommen. Da in TEGs fast immer zwei verschiedene Materialien, p-leitend und n-leitend, verwendet werden, ist es sinnvoll, den ZT -Wert für die Kombination von zwei Materialien anzugeben. Somit ergibt sich für das Thermocouple in Abbildung 3.1 unter Vernachlässigung der Wärmeabstrahlung und der Kontaktwiderstände:

$$ZT = \frac{S_p T - S_n T}{(\rho_p \kappa_p)^{1/2} + (\rho_n \kappa_n)^{1/2}}. \quad (3.3)$$

Die Wichtigkeit dieses ZT -Wert zeigt sich, wenn die Effizienz eines thermoelektrischen Materials oder eines Thermocouples berechnet wird. Die Effizienz $\eta = P/Q_H$ gibt das Verhältnis von erzeugter Leistung P zum eingehenden Wärmefluss zwischen dem heißen und dem kalten Ende des TEG-Moduls an und hängt direkt vom ZT -Wert ab:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \left[\frac{(1 + ZT_m)^{1/2} - 1}{(1 + ZT_m)^{1/2} + (T_1/T_2)} \right], \quad (3.4)$$

wobei T_2 bzw. T_1 die Temperaturen am heißen bzw. am kalten Ende und T_m die Durchschnittstemperatur sind. Die Effizienz des Thermoelements ähnelt der des Carnot-Prozesses:

$$\eta_{\text{carnot}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (3.5)$$

Werden die beiden Gleichungen gegenübergestellt, so erkennt man, dass der Term in eckigen Klammern eine Art Korrekturfaktor darstellt, der für $ZT \rightarrow \infty$ verschwindet. Für unendlich hohe ZT -Werte könnte also maximal die Effizienz des Carnot-Prozesses erreicht werden. Das bedeutet auch, je höher der ZT -Wert des Thermocouples ist, umso höher ist auch seine Effizienz.

Um einen hohen ZT -Wert und damit eine hohe Effizienz zu erreichen muss der Seebeck-Koeffizient also maximiert werden, bei gleichzeitiger Minimierung des elektrischen Widerstands und der thermischen Leitfähigkeit. Dies stellt eine große Herausforderung für die Materialwissenschaften dar, da die thermische Leitfähigkeit

κ vom Widerstand abhängt, wie das in Kapitel 1 besprochene Wiedemann-Franz-Gesetz zeigt (Gleichung 1.71).

3.6 Kontaktwiderstände

Auch für das einfache Modell des thermoelektrischen Generators setzt sich der elektrische Gesamtwiderstand nicht nur aus den Widerständen der einzelnen Materialien zusammen, sondern auch der Widerstand an den Übergangsstellen der einzelnen Komponenten des TEGs spielt eine wichtige Rolle. Gleichermäßen beeinflussen die Übergangsstellen auch den Temperaturgradienten durch den thermischen Kontaktwiderstand. Im Folgenden soll daher ein kurzer theoretischer Einblick in die Mechanismen der Phänomene gegeben werden und der Einfluss der Größen auf die Leistungsfähigkeit des Modells diskutiert werden.

3.6.1 Thermischer Kontaktwiderstand

Obwohl die Oberflächen der Materialien oft als glatt erscheinen und geschliffen sind, so besitzen sie mikroskopisch betrachtet trotzdem immer eine gewisse Rauigkeit. Dies führt zu einer effektiven Kontaktfläche, welche deutlich geringer ist, als die makroskopisch betrachtete Auflagefläche und somit zu schlechterer Wärmeleitung. Die reduzierte thermische Leitfähigkeit am Materialübergang führt mit angelegtem Temperaturgradienten, zu einem Temperatursprung an der Kontaktstelle und wird daher als thermischer Widerstand R_c interpretiert. Mithilfe des Wärmeflusses q , der Auflagefläche A und dem Temperatursprung ΔT ergibt sich der thermische Kontaktwiderstand zu:

$$R_c = \frac{\Delta T}{Q} = \frac{\Delta T}{qA}. \quad (3.6)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit $h_c = 1/R_c$ über den Kontakt sind aufgrund der lückenhaften Kontaktfläche verschiedene Mechanismen verantwortlich, welche sich zur gesamten Leitfähigkeit aufaddieren

$$h_c = h_{fk} + h_{fl} + h_r, \quad (3.7)$$

und setzt sich aus der Wärmeleitung der Festkörper h_{fk} über die reduzierte Kontaktfläche A_c , den Wärmeübertrag über das Fluid h_{fl} , welches die Lücken am Kontakt ausfüllt und dem Energieübertrag durch die thermische Radiation h_r zusammen. Die Mechanismen der einzelnen Terme und die Größenordnung der Beiträge sollen im Folgenden kurz diskutiert werden. Die Theorie basiert dabei großteils auf [19].

Wärmeübertrag über die Kontaktstellen der Festkörper

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Kontakts durch die direkte Wärmeleitung der Festkörper über die effektive Kontaktfläche wird zuerst die Gleichung für

einen einzelnen zylinderförmigen Kontaktpunkt aufgestellt. Mit dem Radius r , dem harmonischen Mittel der thermischen Leitfähigkeiten $\kappa_m = \frac{2\kappa_1\kappa_2}{\kappa_1+\kappa_2}$ und dem angenäherten thermischen Verengungsparameter $\Psi(\epsilon)$ kann die Kontaktwärmeleitfähigkeit berechnet werden zu:

$$h_{\text{fk, single}} = \frac{2ak_m}{\Psi}. \quad (3.8)$$

Unter der Annahme, dass die einzelnen tatsächlichen Kontaktpunkte gleichmäßig über die Fläche verteilt sind, kann die gesamte Leitfähigkeit mit der Auflagefläche A_a durch die Summe über die einzelnen Kontakte bestimmt werden

$$h_{\text{fk}} = \frac{2k_m}{\bar{\Psi}(\epsilon)} \sum_{i=1}^N \frac{r_i}{A_a}, \quad (3.9)$$

wobei $\bar{\Psi}$ den gemittelten Parameter der Verengung darstellt und näherungsweise ausgedrückt werden kann durch:

$$\bar{\Psi} \approx (1 - \epsilon)^{3/2}, \quad (3.10)$$

mit dem Verhältnis der effektiven Kontaktfläche A_k zur Auflagefläche A_a

$$\epsilon \approx \sqrt{\frac{A_k}{A_a}}. \quad (3.11)$$

Die Wärmeleitung über die Kontaktstellen stellt auch für kleine Kontaktflächen den größten Beitrag dar, deshalb ist das Verhältnis A_k/A_a essentiell zur Berechnung von h_c .

Wärmeübertrag durch das Fluid in den Lücken

Der Beitrag des Wärmeübertrags durch das Fluid ergibt sich aus der Konvektion und der Wärmeleitung des Fluids. Zur Berechnung der Konvektion wird die berechnete Annahme getroffen, dass die Höhe der Kontaktlücken δ sehr klein ist, im Gegensatz zur der Breite, sodass eine Beschreibung des Systems als Fluid zwischen zwei planparallelen Platten mit einem Abstand von δ praktikabel ist. Berechnungen mit dieser Annahme zeigen, dass die Konvektion für realistische Kontaktflächen mit $\delta < 60 \mu\text{m}$ auch für vertikale Übergänge, an denen die Konvektion den größten Einfluss hat, vernachlässigbar klein ist.

Die Näherung der planparallelen Platten wird auch für die Wärmeleitung über das Fluid getroffen. Für ein kontaktfreies Volumen der Fläche A_1 ergibt sich die Kontaktwärmeleitfähigkeit in den Lücken mit der Wärmeleitfähigkeit κ_{fl} des Fluids zu:

$$h_{\text{fl}} = \frac{1}{A_a} \int_{A_1} \frac{\kappa_{\text{fl}}}{\delta} dA_1. \quad (3.12)$$

Der Term ist damit direkt proportional zu κ_{fl} und kann beispielsweise mithilfe einer Wärmeleitpaste oder einer Indiumfolie, welche die Lücken auffüllen, um ein Vielfaches erhöht werden.

Wärmeübertrag durch die Wärmestrahlung der Festkörper

Für die Abschätzung des Einflusses der Wärmestrahlung kann erneut die Näherung von zwei planparallelen Platten im Abstand δ voneinander angewandt werden. Für den Wärmeaustausch \dot{Q} durch die Auflagefläche A_a an der Kontaktstelle ergibt sich dann mithilfe des Boltzmann-Strahlungsgesetzes :

$$\frac{\dot{Q}}{A_a} = E_{12}\sigma_B(T_2^4 - T_1^4), \quad (3.13)$$

mit dem gemittelten Emissionsgrad der beiden Oberflächen E_{12} und der Stefan-Boltzmann-Konstante σ_B . Aus der Definition der Kontaktleitfähigkeit (Gleichung 3.6) kann daraus der Wärmestrahlungsanteil der Kontaktleitfähigkeit berechnet werden

$$h_r = E_{12}\sigma_B(T_2^2 - T_1^2)(T_2 + T_1) \approx 4E_{12}\sigma_B T_m^3, \quad (3.14)$$

mit $T_m = (T_1 + T_2)/2$. Experimentelle Bestimmungen der gesamten thermischen Kontaktleitfähigkeit an Schnittstellen, haben unter Verwendung von Gleichung 3.14 gezeigt, dass bis zu Temperaturen von 900 K der Beitrag der Wärmestrahlung unter 1 % liegt und somit nur für sehr hohe Temperaturen berücksichtigt werden muss [20].

Die theoretische Beschreibung des gesamten thermischen Kontaktwiderstands ergibt sich mit diesen Näherungen somit zu:

$$\frac{1}{R_c} = h_c = h_{fk} + h_{fl} = \frac{2\kappa_m}{\bar{\Psi}(\epsilon)} \sum_{i=1}^N \frac{r_i}{A_a} + \frac{1}{A_a} \int_{A_1} \frac{k_g}{\delta} dA_1 \quad (3.15)$$

Die Schwierigkeit der Bestimmung des Kontaktwiderstands liegt in der Ermittlung von δ , ϵ und damit auch A_1 . Diese essentiellen Parameter hängen stark vom ausgeübten Druck P ab, aber auch von Materialparametern, wie dem Elastizitätsmodul E , der Mikrohärtigkeit H , dem quadratischen Mittel der Rauheit der Oberfläche σ_s und der mittleren Steigung der Rauheiten m_s . Eine Abschätzung der tatsächlichen thermischen Kontaktleitfähigkeit auf Basis dieser Oberflächen- und Materialparameter wurde, unter der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeiten, zum Beispiel von Mikic 1974 gegeben [21]. Für elastische Verformung gibt dieser folgenden Lösungsansatz:

$$h_c = 1.13 \frac{k_s m_s}{\sigma_s} \left(\frac{P}{H} \right)^{0.94}. \quad (3.16)$$

Für die Berechnung von h_c bei elastischer Verformung müssen die Elastizitätsmodule der beiden Materialien berücksichtigt und die Konstanten angepasst werden [22].

3.6.2 Elektrischer Kontaktwiderstand

Ähnlich zum thermischen Kontaktwiderstand ist auch der elektrische Widerstand aufgrund der Verringerung der Kontaktfläche an der Schnittstelle deutlich erhöht. Aufgrund des viel kleineren Durchflussvolumens bei gleichem Strom, ist die Stromdichte stark erhöht und verursacht so den Kontaktwiderstand. Aufgrund der elektrisch isolierenden Eigenschaften von Luft muss die elektrische Leitfähigkeit der Lücken nicht beachtet werden und die einzelnen mikroskopischen Kontakte ergeben eine Parallelschaltung von Widerständen. In allgemeiner Form kann der gesamte Widerstand des Aufbaus beschrieben werden durch die beiden Widerstände der Bulk-Materialien $R_{\text{bu},1}$ bzw. $R_{\text{bu},2}$ und des Kontaktwiderstands als Parallelschaltung der einzelnen mikroskopischen Kontakte [23].

$$R_c = R_{\text{bu},1} + \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{R_{c,i}} \right)^{-1} + R_{\text{bu},2}. \quad (3.17)$$

Die einzelnen Widerstände der mikroskopischen Kontakte hängen jedoch wie beim thermischen Kontaktwiderstand von deren geometrischer Ausdehnung ab und stellen wiederum ein komplexes Problem dar. Da gerade die Bestimmung von elektrischen Kontaktwiderständen eine wichtige Rolle in der aktuellen Forschung und Entwicklung von Mikroelektronik einnimmt, existieren für die Berechnung von R_c zahlreiche Modelle (siehe [24]), von denen jedoch bisher keines konsistent richtige Ergebnisse liefern konnte. Ein viel benutztes Berechnungsmodell, welches, trotz seiner Einfachheit, vernünftige Ergebnisse liefert ist jenes nach Holm. Dazu geht er, ähnlich wie Mikic beim thermischen Kontaktwiderstand, von einer großen Zahl gleichmäßig über den Radius τ_{H} verteilter kreisförmiger Kontaktpunkte aus. Der Kontaktwiderstand kann nach Holm dann mit dem spezifische Widerstand ρ berechnet werden durch

$$R_c = \rho \frac{1}{2n_k r_k} + \frac{1}{2\alpha}. \quad (3.18)$$

Der erste Term stellt die Parallelschaltung der n_k Mikrokontakte mit dem gemittelten Radius r_k dar, der zweite Term ergibt sich aus der Wechselwirkung der Kontaktstellen mit dem Holm-Radius α . Durch die weitere Annahme, dass der erste Term vernachlässigbar ist, wenn sehr viele Punktkontakte im Holm-Radius liegen, kann die Gleichung weiter vereinfacht werden und für den Holm-Radius eingesetzt ergibt sich

$$R_c = \left(\frac{\rho^2 \eta_k \pi H}{4P} \right)^{1/2}, \quad (3.19)$$

mit einem experimentell bestimmten Koeffizienten η_k in der Größenordnung von 1, der Mikrohärtigkeit H und dem Druck P . In diesem Modell werden die Rauheit der Oberflächen komplett vernachlässigt und es ist somit nur für spezifische Anwendungen verwendbar. Zusätzliche Schwierigkeiten bei der Bestimmung des elektrischen

Kontaktwiderstände stellen die Oxidschicht, welche sich auf vielen Metallen bildet und die Leitfähigkeit am Kontakt verringert, oder das Schmelzen der mikroskopischen Kontakte durch die hohe Stromdichte dar [25].

3.6.3 Bestimmung der Kontaktwiderstände

Die theoretische Beschreibung der Kontaktwiderstände ist also sehr komplex und viele der Parameter sind nur mit großem Aufwand bestimmbar. Auch aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Größen ist damit eine genaue Berechnung der thermischen und elektrischen Kontaktwiderstände vorab praktisch unmöglich. Auch die Bestimmung aus Tabellenwerten gestaltet sich aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Materialien und schwer kontrollierbaren Parametern als sehr schwierig. Die verlässlichste Methode zur Bestimmung der Kontaktwiderstände ist daher der Aufbau eines eigenen Experiments, an dem für jedes Material und jedes TEG-Modell die spezifischen Kontaktwiderstände bestimmt werden können. Für die hier beschriebenen Simulationen wurden die Widerstände mithilfe des Abgleiches mit dem Testaufbau bestimmt. Die Vorgangsweise wird in Kapitel 5 genauer erläutert.

3.6.4 Auswirkung der Kontaktwiderstände

Beide Arten von Kontaktwiderständen führen zu einer Verringerung der Leistung des Generators. Der elektrische Kontaktwiderstand erhöht den Widerstand und geht somit linear in die Leistung ein. Der thermische Kontaktwiderstand senkt durch die verringerte thermische Leitfähigkeit am Materialschnittpunkt die Temperaturdifferenz, welche an den thermoelektrischen Materialien anliegt. Dies führt zu einer Absenkung der Thermospannung und geht somit quadratisch in die erzielbare Leistung ein. Unter Berücksichtigung der Kontaktwiderstände ergibt sich somit für die erzielbare Leistung des oben beschriebenen Unicouples:

$$P = \frac{S_n^2(\Delta T - 2\Delta T_{n-1})^2 - S_p^2(\Delta T - 2\Delta T_{p-1})^2}{R_{\text{mat}} + 2R_{n-1} + 2R_{p-1}}, \quad (3.20)$$

mit der angelegten Temperaturdifferenz ΔT , den Temperatursprüngen am thermischen Kontaktwiderstand vom Leiter zum jeweiligen thermoelektrischen Material ΔT_{n-1} bzw. ΔT_{p-1} , dem Widerstand der Materialien $R_{\text{mat}} = R_p + R_n + R_l$ und den elektrischen Kontaktwiderständen R_{n-1} bzw. R_{p-1} .

4 Testaufbau

In diesem Kapitel soll der Testaufbau beschrieben werden. Die verwendeten Elemente, die Funktionsweise und die geschriebene Messsoftware werden kurz erklärt. Zum Abschluss werden erste Messergebnisse präsentiert, welche mithilfe des Aufbaus erhoben wurden. Der Aufbau wurde gemeinsam mit Bernhard Hinterleitner und Alexander Riss entwickelt.

4.1 Voraussetzung

Zur Verifizierung der thermoelektrischen Simulation, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, sollte ein simples Experiment aufgebaut werden, welches möglichst invariant gegenüber Einflüssen aus der Umgebung ist. Die zu messenden thermoelektrischen Heusler-Materialien stehen dazu in zwei verschiedenen Formen zur Verfügung. Einerseits wurden Materialien als Bulk-Materialien geschmolzen, zu Stäbchen geschnitten und geschliffen. Diese haben Geometrien im Millimeterbereich, mit Breite und Höhe von 1-2 mm und einer Länge von 13-15 mm. Weiters wurden auch Silizium-Wafer mit thermoelektrischen Heusler-Materialien beschichtet mit einer Breite von 0.5-3 cm, einer Länge von 20-30 mm und einer Schichtdicke von 0.5-2 μm . Wichtig für den Abgleich mit der Simulation ist das Erreichen ei-

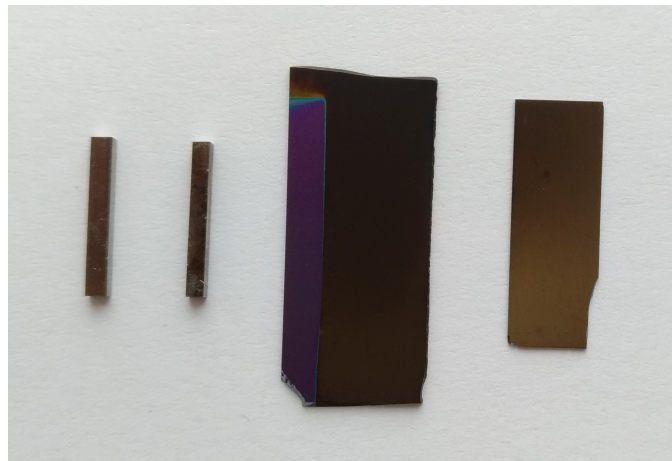


Abbildung 4.1: Beispielbild von Proben zur Messung am Testaufbau des thermoelektrischen Generators.

nes konstanten und reproduzierbaren Temperaturgradienten, bei möglichst kleinen Widerständen des Leitermaterials zur Verbindung der n- und der p-leitenden Materialien. Da viele unterschiedliche Materialien gemessen werden sollen, ist Voraussetzung, dass die thermoelektrischen Elemente mit geringem Aufwand austauschbar sind, ohne die Proben oder den Aufbau zu beschädigen. Trotzdem sollen der Heizer und die Spannungsgreifer so angebracht werden, dass das Experiment reproduzierbare Ergebnisse liefert.

4.2 Versuchsaufbau

Der tatsächliche Testaufbau wurde mithilfe von drei Kupferblöcken realisiert, welche sich im Abstand von 1 cm gegenüberstehen. Der einzelne Block ist 1 cm tiefer als die beiden anderen und wird mittels zweier Heizmatten erwärmt. Zum Einspannen der Proben dient jeweils ein Kupferstück, das mittels zweier Feststellschrauben auf die Probe gepresst wird. Ein Foto des Aufbaus ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

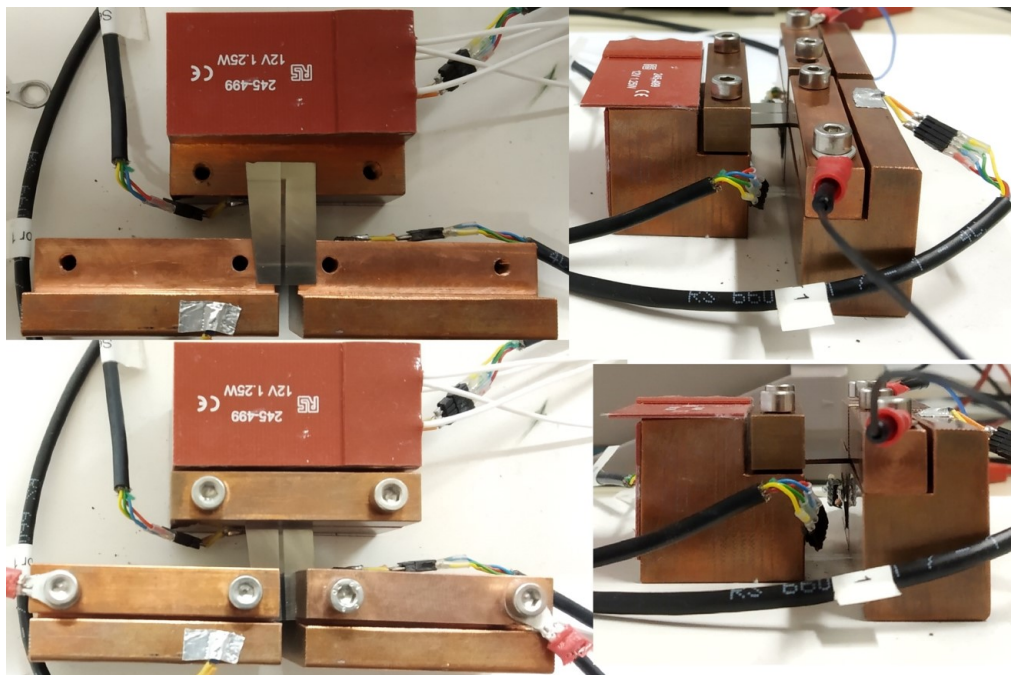


Abbildung 4.2: Foto des Versuchsaufbaus zur Verifikation der thermoelektrischen Simulation.

4.2.1 Kupferblöcke

Um einen konstanten Temperaturgradienten zu erreichen, wurden, im Verhältnis zu den Proben, große Kupferblöcke als Verbindungsstücke der zu messenden thermo-

elektrischen Materialien gewählt. Das 3D-Modell, welches als Bauplan verwendet wurde, ist gemeinsam mit den genauen Bemaßungen des Aufbaus in Anhang A (Abbildung A.1,Abbildung A.2) zu finden. Kupfer bringt den Vorteil von hoher thermischer Leitfähigkeit, bei großer spezifischer Wärmekapazität, sodass die Kupferblöcke als Wärmereservoir mit konstanter Temperatur betrachtet werden können. Die thermoelektrischen Materialien haben dagegen eine geringe Wärmeleitfähigkeit und sind auch geometrisch deutlich kleiner als die Kupferblöcke. Daher kann angenommen werden, dass die Kupferblöcke auch an der Kontaktstelle dieselbe Temperatur haben, wie im übrigen Volumen. Das bedeutet, dass die Temperaturmessung nicht direkt an der Kontaktstelle erfolgen muss, was das Anbringen der Sensoren deutlich vereinfacht. Weiters ist Kupfer ein sehr guter elektrischer Leiter, sodass der Widerstand der Messanordnung kaum beeinflusst wird, wenn die Spannungsmessung nicht direkt an der Schnittstelle angesetzt wird. Dadurch können sowohl die Temperatur- als auch die Spannungsmessung fix am Kupferblock angebracht werden und werden durch den Vorgang des Probenwechsels nicht beeinflusst.

4.2.2 Heizelement

Als Heizelemente werden zwei Silikonheizmatten der Firma *RS Components* verwendet. Dabei handelt es sich um gewöhnliche Heizwiderstände, welche in eine Silikonschicht eingefasst sind, um elektrischen Kontakt zu vermeiden. Die Matten haben eine Fläche von 25 x 50 mm und erbringen laut Datenblatt eine Heizleistung von 1.25 W bei einer Betriebsspannung U_B von 12 V [26]. Sie sind am dickeren Block an der Ober- und an der Rückseite angebracht, wobei die Matte auf der Oberseite etwas übersteht und somit nur 80 % der Heizleistung erbringt. Um größere Heizleistungen zu erzielen wurden die Matten im Experiment mit der doppelten Spannung betrieben, wodurch sich eine effektive Heizleistung P_H ergibt von

$$P_H = \frac{1.8 \cdot (2U_B)^2}{R} = 9 \text{ W}, \quad (4.1)$$

und damit, mit der Heizfläche A_H eine Flächenleistungsdichte von

$$S_H = \frac{P_H}{A_H} = 4000 \text{ Wm}^{-2}. \quad (4.2)$$

4.2.3 Spannungsquelle

Als Spannungsquelle wird das Labornetzgerät *EA-PS 2042-10B* der Firma *EA Elektro-Automatik* verwendet, welches bei einer Nennleistung von 160 W eine Ausgangsspannung von 0-42 V liefert [27].

4.2.4 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung wird mithilfe von vier Widerstandsthermometern des Typs Pt-100 durchgeführt, welche mithilfe von Aluminiumklebeband an den Kupferblöcken befestigt und zusätzlich mit Wärmeleitpaste thermisch an diese gekoppelt sind. Als Pt-100-Fühler bezeichnet man einen, nach der EN 60751, genormten Platin-Widerstand, welcher bei 273.15 K genau einen Nennwiderstand $R_0 = 100 \Omega$ hat. Diese sind weit verbreitet und ihre Widerstands-Temperatur-Kennlinie sehr genau vermessen. Die hier verwendeten Pt-100-Sensoren sind direkt an einen 16-Bit-Analog-Digital-Converter angeschlossen und das digitalisierte Spannungssignal wird an einem Mini-Computer des Typs *Raspberry Pi 3B* ausgelesen. Zur Bestimmung der Temperatur werden aus den Spannungssignalen U_{mess} der Temperaturfühler mithilfe des bekannten Messstroms $I_{\text{mess}} = 1.00412 \text{ mA}$ und dem ohmschen Gesetz

$$R_{\text{mess}} = \frac{U_{\text{mess}}}{I_{\text{mess}}}, \quad (4.3)$$

die Widerstände R_i der Sensoren berechnet. Mithilfe der Pt-100-Kennlinie wird aus den einzelnen Widerständen der Fühler direkt ihre Temperatur berechnet. Die Auflösung beträgt dabei aufgrund des 16-Bit-ADCs $\delta_T \approx 0.165 \text{ K}$.

Die in Unterabschnitt 4.2.1 getroffene Näherung, dass die Position der Temperatursensoren keinen signifikante Einfluss auf die Messergebnisse hat, konnte durch das Anbringen von zwei Temperatursensoren an unterschiedlichen Stellen desselben Kupferblocks bestätigt werden.

4.2.5 Spannungsmessung

Wie in Abbildung 4.2 ersichtlich ist, wird der Kontakt für die Spannungsmessung durch Ringkabelschuhe hergestellt. Diese können durch die Schrauben solide und auch reproduzierbar angebracht werden. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit von Kupfer und Eisen, der glatten Oberflächen des Ringschuhs und des hohen Drucks auf dem Kontakt, kann dieser elektrische Kontaktwiderstand relativ zum Kontaktwiderstand zwischen Kupferblock und thermoelektrischem Material vernachlässigt werden. Wegen der hohen Leitfähigkeit und des großen Volumens des Kupferblocks kann auch sein Innenwiderstand vernachlässigt werden. Die Spannungsmessung erfolgt mittels eines Multimeters des Modells 2001 der Firma Keithley, mit einer Spannungsauflösung von 10 nV für Gleichstrommessungen [28]. Dieses ist wiederum über eine RS232-Steckverbindung mit dem Minicomputer verbunden, an welchem die Daten ausgelesen werden.

4.3 Steuerung und Auswertung

Die Steuerung und Auswertung des Experiments erfolgt über eine selbstgeschriebene Software. Diese setzt sich aus mehreren Python-2.7- und Python-3-Skripten zusammen, welche über Socketserver mit dem Messprogramm und den Messgeräten kommunizieren. Da beide Messwertabfragen in sehr kurzer Zeit erfolgen, können sie praktisch gleichzeitig gestartet werden, um Simultanität der Spannungs- und Temperaturmessung zu gewährleisten. Nach Start des Programms wird alle drei Sekunden eine Messung durchgeführt und die Daten der Thermofühler und des Voltmeters in ein ASCII-File geschrieben. Im Header der Messdatei können die gemessenen Materialien und ihre Maße spezifiziert werden.

4.4 Leistungsanpassung

Das oben angeführte Experiment kann, neben der Spannungsmessung, auch für die Leistungsmessung des thermoelektrischen Generators verwendet werden. Dazu wird eine Leistungsanpassung durchgeführt. Als Leistungsanpassung bezeichnet man das Anpassen des Verbraucherwiderstands R_v zur Maximierung der Leistungsabgabe einer Spannungsquelle.

4.4.1 Theorie der Leistungsanpassung

Im Falle eines Kurzschlusses, wenn also der Widerstand des Verbrauchers R_v viel kleiner ist als der Innenwiderstand R_i , des thermoelektrischen Generators bricht die Klemmenspannung zusammen und die Leistung am Verbraucher P_k wird, trotz des hohen Kurzschlussstroms I_k , gering.

Im Falle des Leerlaufs, wenn gilt $R_v \gg R_i$, wird die Klemmenspannung maximal und nähert sich der Leerlaufspannung U_0 an. Allerdings ist der Strom im Leerlauf-Fall so klein, dass die resultierende Leistung P_0 gering bleibt. Die Abhängigkeit der Klemmenspannung U_{AB} von der Belastung durch den Verbraucher kann für lineare Spannungsquellen durch eine Ersatzspannungsquelle ausgedrückt werden und damit berechnet werden zu:

$$U_{AB} = U_0 - I \cdot R_i, \quad (4.4)$$

mit dem Strom I

$$I = \frac{U_0}{R_i + R_v}. \quad (4.5)$$

Mithilfe dieser Ausdrücke für Strom und Spannung des Stromkreises des thermoelektrischen Generators ergibt sich die erreichbare Leistung am Verbraucher zu:

$$P_{AB} = U_{AB} \cdot I = \left(U_0 - U_0 \frac{R_i}{R_i + R_v} \right) \cdot \frac{U_0}{R_i + R_v} = \frac{U_0^2}{R_i} \left[\frac{R_i}{R_i + R_v} - \left(\frac{R_i}{R_i + R_v} \right)^2 \right]. \quad (4.6)$$

Mithilfe der Effizienz η_i bezüglich des Stroms

$$\eta_i = \frac{R_i}{R_i + R_v}, \quad (4.7)$$

lässt sich Gleichung 4.6 ausdrücken durch:

$$P_{AB} = \frac{U_0^2}{R_i}(\eta_i - \eta_i^2). \quad (4.8)$$

Wie man aus Gleichung 4.8 ablesen kann, ist die Leistung am Verbraucher dann am größten, wenn die Differenz von η_i und η_i^2 maximal ist. Nachdem die Effizienz η eine Zahl zwischen 0-1 ist, ergibt sich das Maximum der Differenz für $\eta_i = 0.5$. Eingesetzt in Gleichung 4.7 ergibt sich damit für das Verhältnis der beiden Widerstände

$$0.5 = \frac{R_i}{R_i + R_v} \rightarrow R_i = R_v. \quad (4.9)$$

Das bedeutet, die maximal nutzbare Leistung erhält man durch Anpassen des Verbraucherwiderstands an den Innenwiderstand der Spannungsquelle und daraus mit der Spannung $U_{AB} = U_0/2$ den maximalen Wert für die Leistung [29]:

$$P_{AB} = \frac{U_0^2}{4R_i}. \quad (4.10)$$

4.4.2 Änderung der Messanordnung

Zur Messung der maximalen Leistungsabgabe mittels der Leistungsanpassung wird parallel zur Spannungsmessung eine Strommessung durchgeführt. Die Strommessung wird mithilfe eines Amperemeters durchgeführt, welches in Serie mit einem Potentiometer geschaltet ist, sodass der Innenwiderstand der Strommessung, dem Innenwiderstand des thermoelektrischen Generators angepasst werden kann (Abbildung 4.3). In Abbildung 4.4 ist der gesamte Messaufbau, mit der parallel geschalteten Strommessung abgebildet. Das zusätzliche Multimeter dient zur Widerstandsmessung am Potentiometer, sodass die gemessene Leistung sowohl über den Strom als auch über den Widerstand bestimmt werden kann.

4.5 Messergebnisse

In diesem Abschnitt werden jeweils ein Beispiel für die Spannungs- und Leistungsmessung kurz präsentiert. Die genaue Auswertung aller Messergebnisse, auch mithilfe der Simulationen, erfolgt in Kapitel 5.

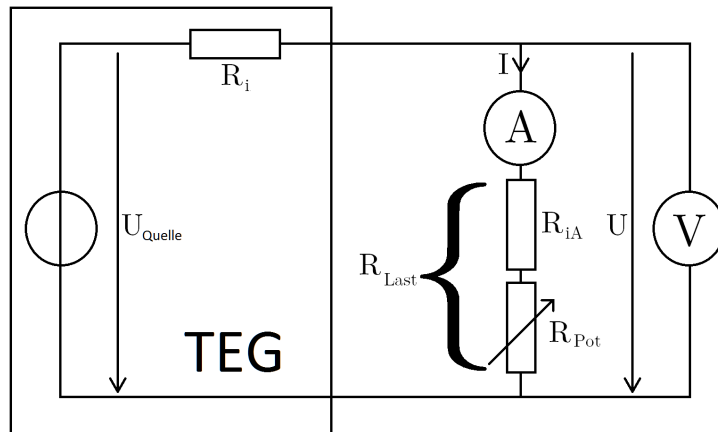


Abbildung 4.3: Schematische Skizze der Messanordnung zur Leistungsanpassung [30].

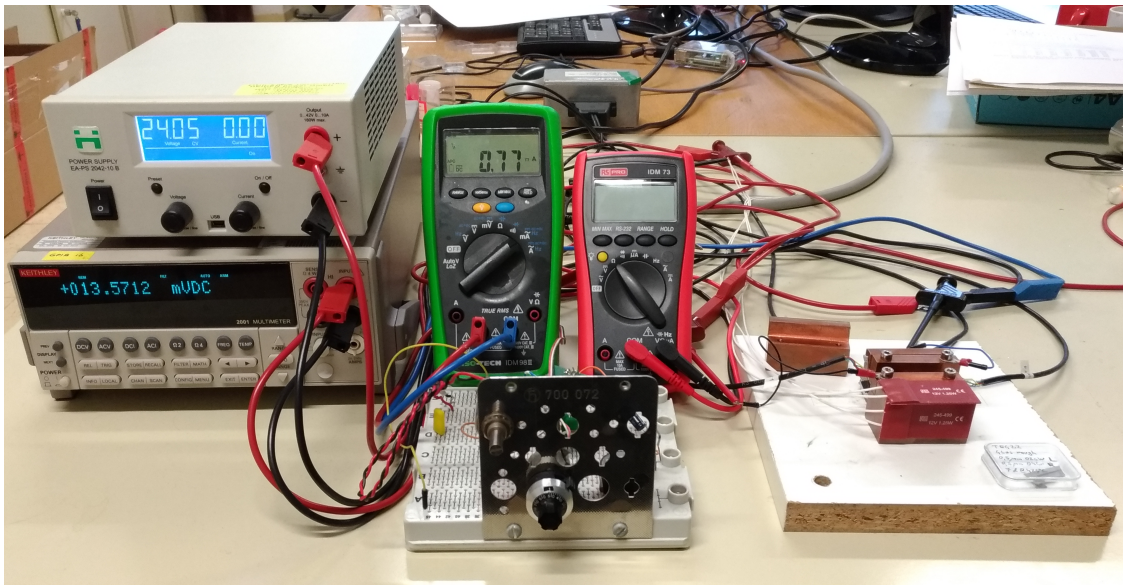


Abbildung 4.4: Foto des erstellten Messaufbaus zur Leistungsanpassung.

4.5.1 Spannungsmessung

Aufgrund der großen Verfügbarkeit von Bulk-Materialien innerhalb der Arbeitsgruppe, wurde das Experiment zuerst mit Proben in Stäbchen-Form getestet. Die für die Thermoelektrizität wichtigen Materialparameter ρ , S und κ dieser Materialien wurden bereits über weite Temperaturbereiche gemessen. Die Ergebnisse sind im Anhang B (Abbildung B.1, Abbildung B.2 bzw. Abbildung B.3) einzusehen. Um den Aufbau zu testen, wurden unterschiedliche Materialien in den thermoelektrischen Generator eingebaut und darauf geachtet, dass ein p-leitendes und ein n-leitendes Heusler-Material gemeinsam verwendet wurden (Tabelle 5.1). In Abbildung 4.5 sind

die Messkurven einer beispielhaften Messung mit den beiden Heusler-Materialien $(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.80}\text{W}_{0.20})_{1/3})_{0.74}\text{Al}_{0.26}$ (H4, p-Leiter) und $(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.80}\text{W}_{0.20})_{1/3})_{0.76}\text{Al}_{0.24}$ (H8, n-Leiter) abgebildet. Aufgrund der angelegten Heizleistung steigt die Temperatur

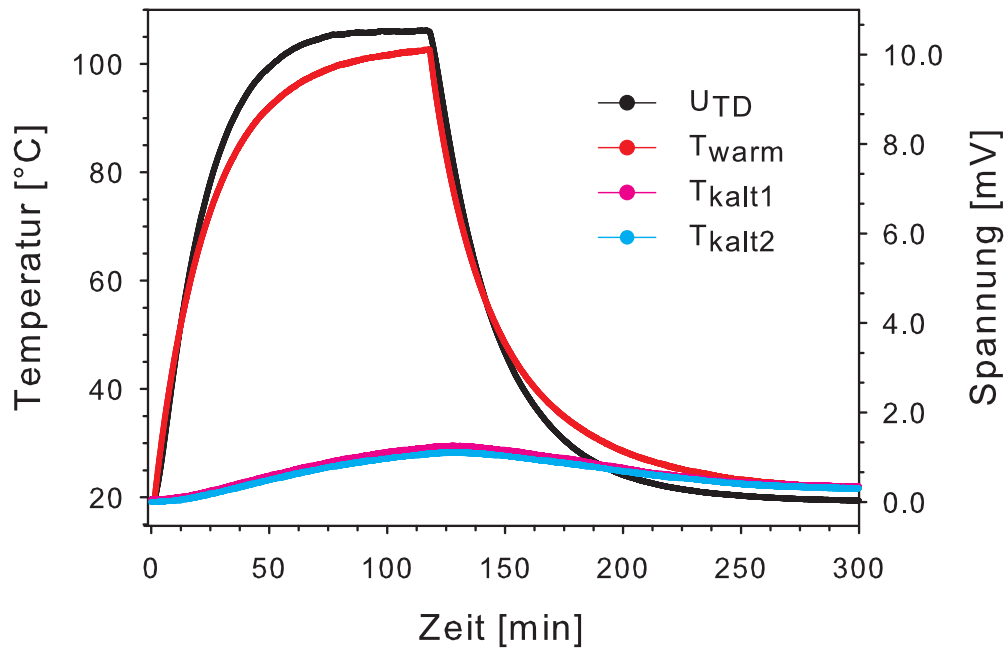


Abbildung 4.5: Beispielhafte Messung an H8_H4 zur Veranschaulichung der Messkurven am TEG; in Schwarz ist die gemessene Gesamtspannung $U_{\text{TD}}^{\text{ges}}$ abgebildet, in Rot, Pink und Blau die Temperaturen am heißen bzw. an den beiden kalten Blöcken.

am heißen Block an, bis sich ein Gleichgewicht mit den Wärmeverlusten durch Konvektion, Radiation und Wärmeableitung über die thermoelektrischen Materialien einstellt. Je nach Wärmeleitfähigkeit und Dimension der verwendeten Stäbchen, aber auch durch die leicht tagesabhängige Raumtemperatur im Labor, ergeben sich am Messaufbau unterschiedliche Maximaltemperaturen von 95-105°. Wie man in Abbildung 4.5 erkennen kann, folgt die Spannungskurve der Temperaturkurve sehr genau, was die direkte Proportionalität der Thermodiffusionsspannung $U_{\text{TD}}^{\text{ges}}$ zur Temperaturdifferenz ΔT bestätigt. Leicht zeitverzögert steigt auch die Temperatur an den beiden kalten Kupferblöcken leicht an, wodurch der Anstieg der Spannung ab Minute 50 in der Messung leicht abgeflacht wird, gegenüber dem Anstieg der Temperatur T_{warm} am warmen Block.

4.5.2 Leistungsmessung

Die Leistungsmessung am Aufbau erfolgt durch die in Abschnitt 4.4 beschriebene Leistungsanpassung. Aufgrund des endlichen Innenwiderstands $R_{\text{Amp}} \approx 2 \Omega$ des Amperemeters ist die Leistungsanpassung an Bulk-Materialien an diesem Aufbau nicht möglich. Werden Bulk-Materialien in den Messaufbau eingebaut, ergibt sich ein Innenwiderstand des TEGs im Bereich von $R_{\text{TEG}} \approx 0.1\text{-}10 \text{ m}\Omega$ und somit gilt $R_{\text{Amp}} > R_{\text{TEG}}$, was eine Leistungsanpassung unmöglich macht. Daher wurde die Leistungsmessung an den Dünnschicht-Heusler-Materialien durchgeführt. Da diese großteils als n-leitende Materialien zur Verfügung standen, wurden die thermoelektrischen Messungen nur an einer Schicht durchgeführt. Aufgrund der sehr geringen Schichtdicke dieser Proben ergibt sich ein Widerstand im zweistelligen Ω -Bereich und der Widerstand der Strommessung kann mithilfe des Potentiometers angepasst werden. Größere Innenwiderstände sind auch in der Anwendung von Vorteil, da sie im realen Betrieb besser an den Verbraucher angepasst werden können. In Abbildung 4.6 sind Messwerte der Leistungsanpassung an der Schicht Cr39, gemeinsam mit dem quadratische Fit der Leistungsanpassung, zu sehen. Anhand der hohen Übereinstimmung der Messwerte mit dem quadratischen Fit, kann geschlossen werden, dass die Leistungsanpassung mit dem beschriebenen Testaufbau korrekt durchgeführt werden kann.

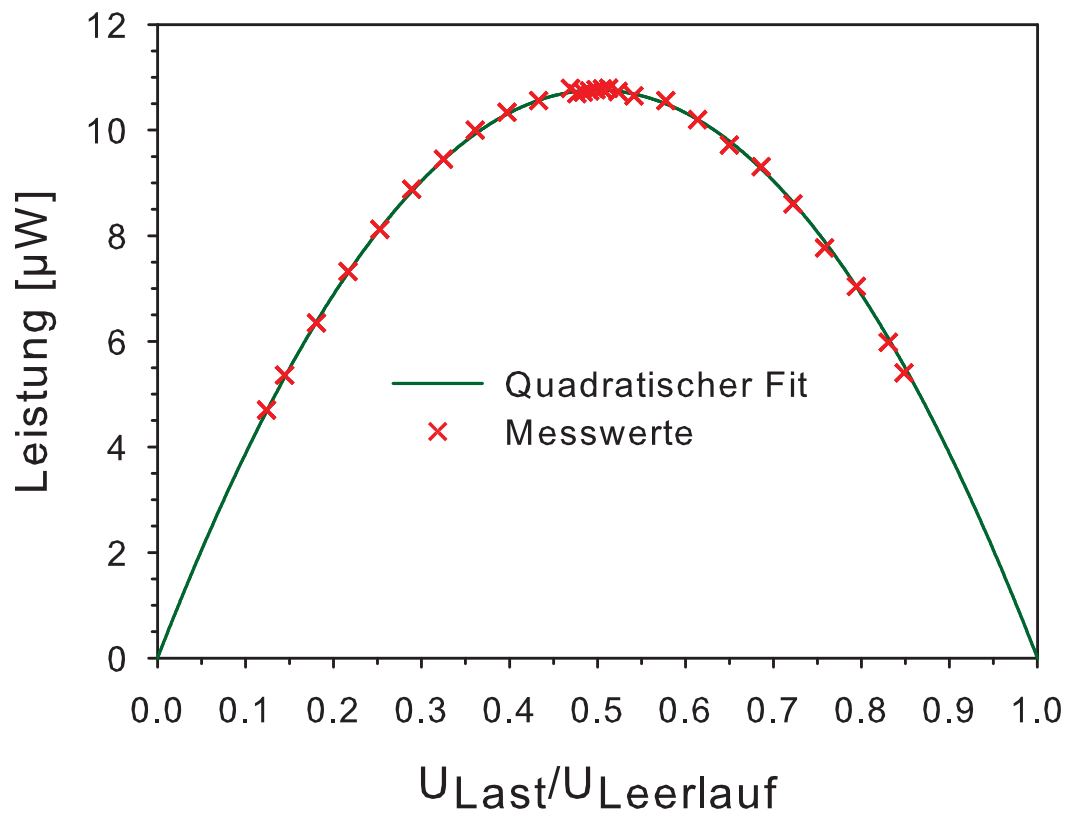


Abbildung 4.6: Messwerte der Leistungsanpassung an der Schicht Cr39 gemeinsam mit dem quadratischen Fit: $P = 43x(1 - x)$, welcher die ideale Leistungsanpassungskurve beschreibt.

5 Simulation und Vergleich mit den Messergebnissen

Die Simulationen dieser Arbeit wurden mit der Software *AVL FIRE v2018* durchgeführt. Mithilfe dieser Software können dreidimensionale Modelle erstellt oder importiert werden, welche in kleinere Volumenelemente unterteilt werden. Den einzelnen Volumenelementen dieser sogenannten Meshes können Materialparameter zugewiesen werden und für verschiedene Flächen, verschiedene Randbedingungen definiert werden. Gelöst werden die einzelnen Gleichungen vom *AVL CFD Solver*, basierend auf dem Finite-Volumina-Verfahren.

5.1 Einblicke in die Theorie

Die Simulation beruht auf den Erhaltungsprinzipien der Volumenelemente der Festkörper bei der Wechselwirkung mit ihrer Umgebung. Dazu wird die Kontinuitätsgleichung für die elektrische Stromdichte in Abwesenheit eines Magnetfeldes \vec{B} aufgestellt

$$\nabla \vec{J}_e = 0, \quad (5.1)$$

mit \vec{J}_e aus Kapitel 1:

$$\vec{J}_e = -\sigma[\nabla(\frac{\mu}{e} + \phi) + S\nabla T]. \quad (5.2)$$

Diese Gleichung besagt, dass für jedes Teilvolumen der einfließende Strom gleich dem ausfließendem Strom sein muss. Die zweite Bilanz-Gleichung, welche für die Simulation gelöst werden muss ist die Energieerhaltung:

$$\nabla(\kappa\nabla T) + \rho\vec{J}_e^2 - T\vec{J}_e[\frac{\partial S}{\partial T}\nabla T + (\nabla S)_T] = 0, \quad (5.3)$$

wobei die Temperaturabhängigkeit aller dieser Größen berücksichtigt werden muss. Mit der Wärmestromdichte aus Gleichung 1.54 mit $\Pi = ST$:

$$\vec{J}_h = ST\vec{J}_e - \kappa\nabla T, \quad (5.4)$$

ergibt sich ein System aus gekoppelten Differentialgleichungen, abhängig vom elektrischen Potential ϕ und der Temperatur T . Zur eindeutigen Lösung dieser Differentialgleichungen sind thermische und elektrische Randbedingungen nötig, welche

an den Oberflächen des 3D-Modells festgelegt werden. Aufgrund der Komplexität des Gleichungssystem ist es unmöglich dieses analytisch zu lösen. Daher werden die Gleichungen mithilfe eines zeitabhängigen Finite-Volumina-Verfahrens gelöst. Dabei lässt man für jeden Zeitschritt, das System in endlich vielen Berechnungsiterationen in ein Gleichgewicht driften, bis die Änderung der Temperatur und des Potentials kleiner als ein vorher definierter Schwellenwert sind [31]. Die thermoelektrische Simulation, welche durch den *CFD Solver* ausgeführt wird, berücksichtigt außerdem Nebeneffekte, wie die Erwärmung des Festkörpers durch den Elektronenfluss und kann auch die Kopplung verschiedener Materialien an Übergängen berechnen.

5.2 Simulationen des thermoelektrischen Generators

Für die hier durchgeführten Simulation wurden möglichst einfache Meshes direkt in der Simulationssoftware erstellt, da das Importieren von Modellen aus anderen 3D-Zeichenprogrammen zu komplexeren Formen und damit zu längeren Rechenzeiten führt.

5.2.1 Modulaktivierung

Mithilfe von *AVL FIRE* können, neben thermischen und elektrischen Effekten in unbewegten Festkörpern viele weitere Berechnungen durchgeführt werden. Über die Modulaktivierung kann bestimmt werden, welche Größen im Rahmen der Simulation berechnet werden sollen. Für die thermoelektrischen Simulationen wurden die beiden Module *Electromagnetics* und *User-Functions* aktiviert. Über das Modul *User-Functions* können externe Programme und Funktionen, welche in der mathematischen Programmiersprache *Fortran 95* geschrieben sind, in die Simulation eingebunden werden. Für die Berücksichtigung der elektrischen und thermischen Kontaktwiderstände muss außerdem das Modul *Porosities* aktiviert werden.

5.2.2 Materialparameter

Die Materialzuweisung für die Volumenzellen erfolgt über die Definition der Materialparameter. Unter Verwendung der oben angeführten Module können folgende Materialparameter für die Volumenzellen des Meshes eingestellt werden:

- Spezifische Wärmekapazität c_v
- Wärmeleitfähigkeit κ
- Dichte ρ

- Elektrische Leitfähigkeit σ
- Elektrische Permittivität ϵ
- Seebeck-Koeffizient S

Um die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Materialparameter zu berücksichtigen, können diese als Formeln definiert werden. In den hier durchgeführten Simulationen wurden die gemessenen Temperaturabhängigkeiten der Materialparameter der verwendeten Heusler-Materialien mithilfe von Polynom-Fits bis zu vierter Ordnung angenähert und so in die Simulation eingebunden.

5.2.3 Randbedingungen

Über die Randbedingungen werden die Voraussetzungen der Simulation definiert. Die thermischen Randbedingungen weisen den Oberflächen des 3D-Modells entweder einen bestimmten Wärmefluss \dot{Q} zu oder bestimmen einen festen Temperaturwert T , auf dem diese gehalten werden. Für die elektrischen Randbedingungen kann an der Oberfläche das elektrische Potential ϕ , der Betrag des elektrischen Felds E , der Strom I oder die Stromdichte j festgelegt werden. Für eine korrekte Simulation ist es notwendig, Randbedingungen für die gesamte Oberfläche des Modells zu definieren.

5.2.4 Anfangsbedingungen

Die Anfangsbedingung legen die Startwerte für die thermischen und elektrischen Größen fest. Für alle hier durchgeführten zeitabhängigen Simulationen wurde die Starttemperatur auf $T_{\text{start}} = 293.15$ K gesetzt und das elektrische Potential auf 0 V. Wenn mit der Simulation eine stationäre Lösung berechnet werden soll, haben die Anfangsbedingungen auf das Endergebnis keinen Einfluss.

5.3 Benutzung von AVL FIRE

In diesem Unterabschnitt soll ein kurzer Einblick in die Bedienung von *AVL FIRE* gegeben werden. Wie zu Beginn bereits angesprochen, basiert die Simulation auf einem 3D-Modell, dem sogenannten Mesh, welches in viele kleine Volumenteile unterteilt ist. Über den Menüpunkt *Selections* können die einzelnen Volumenzellen zu Gruppen zusammengefasst werden. Außerdem können die Oberflächen der Zellen zu größeren Flächen zusammengefasst werden. In Abbildung 5.1 ist im geöffneten Dialogfenster die Unterteilung des Meshes in die Materialgruppen zu sehen, gemeinsam mit der Anzahl der jeweils zugehörigen Volumenelemente. Darunter sind auch die wichtigsten definierten Flächen zu sehen. Neben der notwendigen Definition

aller Oberflächen, können auch Flächen im Inneren des Meshes definiert werden, um Phänomene wie den thermischen Kontaktwiderstand an Materialübergängen zu berücksichtigen. Wenn die nötigen Definitionen der Volumen und Flächen des

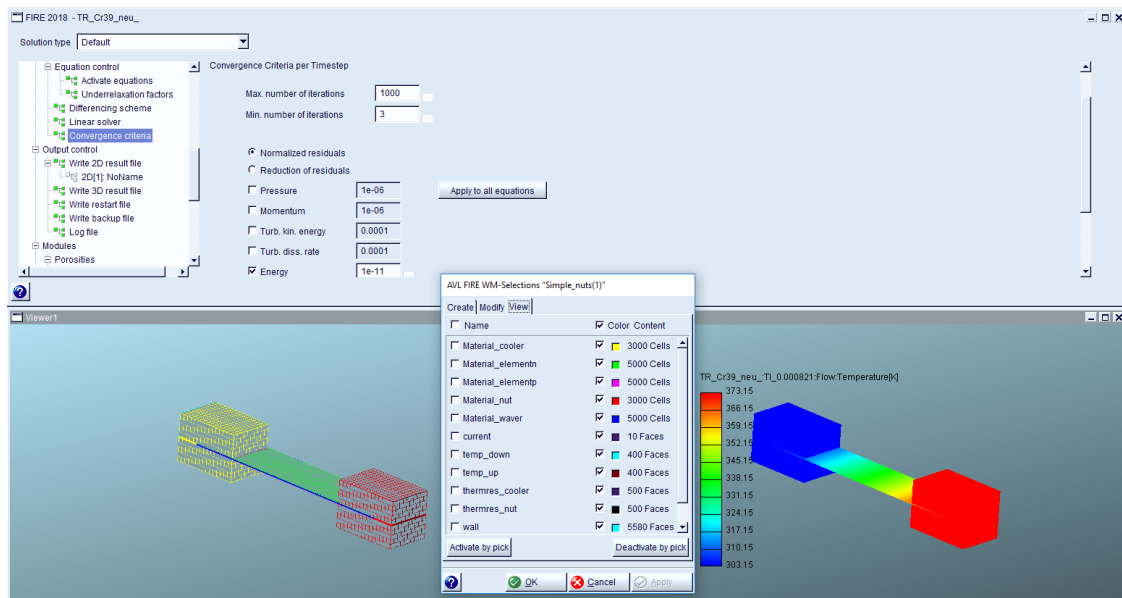


Abbildung 5.1: Screenshot der Verwendung von *AVL FIRE* zur Erstellung einer neuen Simulation für das TEG-Modell.

3D-Modells durchgeführt wurde, kann in der Software auf Basis des Meshes eine Berechnungsdatei erstellt werden. Alle Simulationsparameter können im jeweiligen *Solver Steering File (ssf)* der Berechnungsdatei spezifiziert werden. Hier werden unter anderem den Volumengruppen die Materialparameter und den definierten Oberflächen die Randbedingungen zugewiesen. Neben den, in den vorherigen Unterabschnitten besprochenen, Parametern können hier auch Einstellungen bezüglich des Simulationsablaufs angepasst werden. So können hier zum Beispiel die Zeitschritte, die Simulationsdauer, die Konvergenzkriterien (siehe Abbildung 5.1), sowie die zur Lösungsfindung verwendeten Algorithmen definiert werden. Für alle hier gezeigten Simulationen wird die Energiegleichung auf Basis eines Verfahrens der konjugierten Gradienten (GSTB) gelöst, während für die Berechnung des elektrischen Potentials ein Mehrgitterverfahren (AMG) verwendet wird.

5.4 Spannungssimulation an Bulk-Materialien

Um die Ergebnisse der thermoelektrischen Simulation mittels *AVL FIRE* zu verifizieren, wurde der Testaufbau als Mesh in der Software nachgebildet (Abbil-

dung 5.2). So können die Ergebnisse der Simulationen und der Messungen verglichen werden.

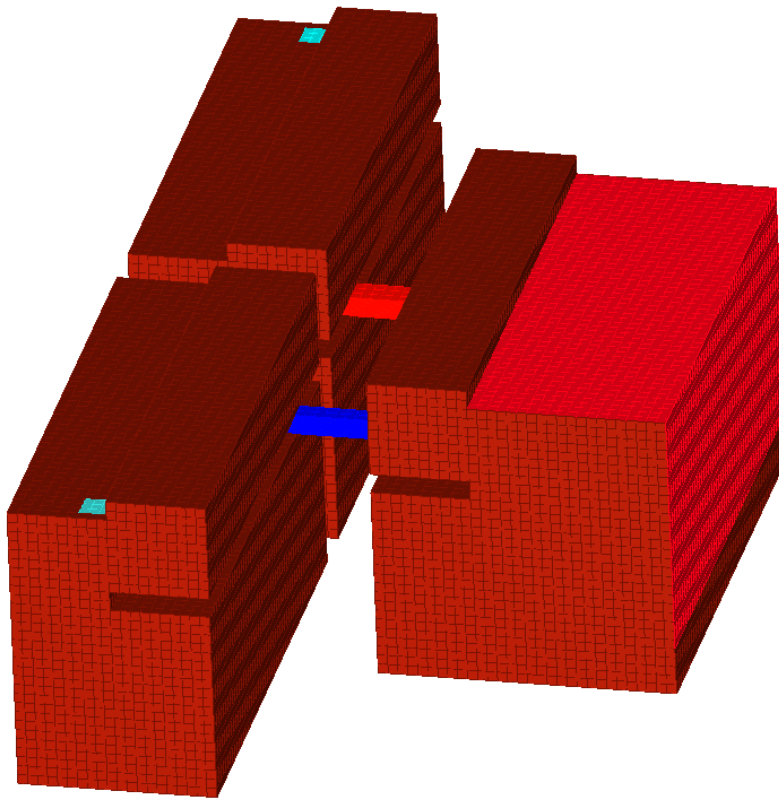


Abbildung 5.2: 3D-Modell des Testaufbaus, erstellt in *AVL FIRE*; die Farben stellen die unterschiedlichen Materialgruppen und Oberflächen dar, denen im *Solver Steering File* Materialparameter bzw. Randbedingungen zugewiesen wurden. Neben den Kupferblöcken wurden als Materialien die n- (blau) und p-Leiter (rot) bestimmt. In Türkis sind die beiden Kontakte der Spannungsmessung als Randbedingungen eingezeichnet, in Dunkelrot die Heizmatten.

5.4.1 Thermische Randbedingungen

Mithilfe dieses Modells wurden erste, einfache thermische Simulationen durchgeführt mit der Flächenheizleistung der Heizmatten $P_H = 4000 \text{ Wm}^{-2}$. Ohne dabei auf die genaue Anordnung einzugehen, wurde die Stärke der Konvektion der Luft so eingestellt, dass sich eine ähnliche Temperatur am heißen Block einstellt, wie in den Messungen. Dadurch ergibt sich allerdings für die Temperaturen der kalten

Blöcke $T_{\text{kalt},1}$ bzw. $T_{\text{kalt},2}$ ein Wert von 20.5°C . Dies widerspricht den Messergebnissen, welche für T_{kalt} Temperaturen über der Raumtemperatur im Bereich von $29\text{-}33^\circ\text{C}$ ergaben. Dies liegt vor allem an der Wärmestrahlung und der Erwärmung der Luft zwischen den Blöcken, welche nicht berücksichtigt wurden. Auch bei einer Leermessung, also ohne die beiden Probenstäben einzuspannen, erhitzten sich die beiden ungeheizten Blöcke auf 28°C . Da diese Effekte schwierig zu berechnen sind und die Raumtemperatur nicht für jede Messung gleich war, sondern zwischen $18\text{-}23^\circ\text{C}$ schwankte, wurden für die Vergleichssimulationen die thermischen Daten der Messung übernommen. Das bedeutet, dass für die Simulation der thermoelektrischen Effekte, die Temperatur an den Kupferblöcken durch die Randbedingungen direkt auf die Spitzenwerte der Messungen festgelegt wurde. In Abbildung 5.3 ist als Beispiel das Ergebnis der Simulation der Proben H8 und H4 verglichen mit der Messung am Testaufbau aufgetragen. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wurde die Zeitachse der Simulation den Messergebnissen angepasst. Aus der Simulation konnten außerdem die einzelnen Spannungen am n- bzw. p-Leiter entnommen und ebenfalls aufgetragen werden. In Abbildung 5.4 ist der Verlauf der Temperatur und des elektrische Potentials an der Oberfläche des 3D-Modells zum Zeitpunkt des Spannungsmaximums abgebildet. Der Nullpunkt des elektrischen Potentials wurde hier auf einen der kleinen Blöcke gesetzt, sodass sich die Potentialdifferenzen der thermoelektrischen Elemente aufaddieren. Vergleicht man die Spannungswerte von Simulation und Messung aus Abbildung 5.3 ist ersichtlich, dass ein signifikanter Unterschied zwischen den Spitzenwerten der Thermospannung existiert. Simulationen bezüglich der Wärmeableitung durch Konvektion haben gezeigt, dass diese aufgrund der starken thermischen Kopplung der Stäbe mit den Kupferblöcken kaum Einfluss auf den Temperaturgradienten an der Messanordnung haben. Da die Kupferblöcke per Definition auf der Temperatur der Messung gehalten werden, liegt es nahe, dass die Differenz zwischen Simulation und Realität von den Kontaktwiderständen verursacht wird, welche in Kapitel 3 ausführlich besprochen wurden.

5.4.2 Einbinden der Kontaktwiderstände

Anhand der ungefähren Berechnung der elektrischen Kontaktwiderstände mithilfe von Gleichung 3.19 kann gezeigt werden, dass aufgrund des deutlich geringeren spezifischen Widerstands von Stahl, der elektrische Kontaktwiderstand an der Kontaktstelle zwischen Voltmeter und Kupferblock vernachlässigt werden kann, da der gemittelte spezifische Widerstand ρ quadratisch in die näherungsweise Berechnung eingeht. Bei gleicher Rauigkeit der Oberflächen und gleichem ausgeübten Druck, ergibt sich somit ein Kontaktwiderstand an den thermoelektrischen Stäben, der mehrere Größenordnungen größer ist als jener an den Spannungsklemmen. Somit kann dieser elektrische Kontaktwiderstand vernachlässigt werden. Auch der thermische Widerstand der Kontaktstelle an der Spannungsmessung des Voltmeters spielt keine Rolle, da die Temperaturen direkt an den Kupferblöcken gemessen werden.

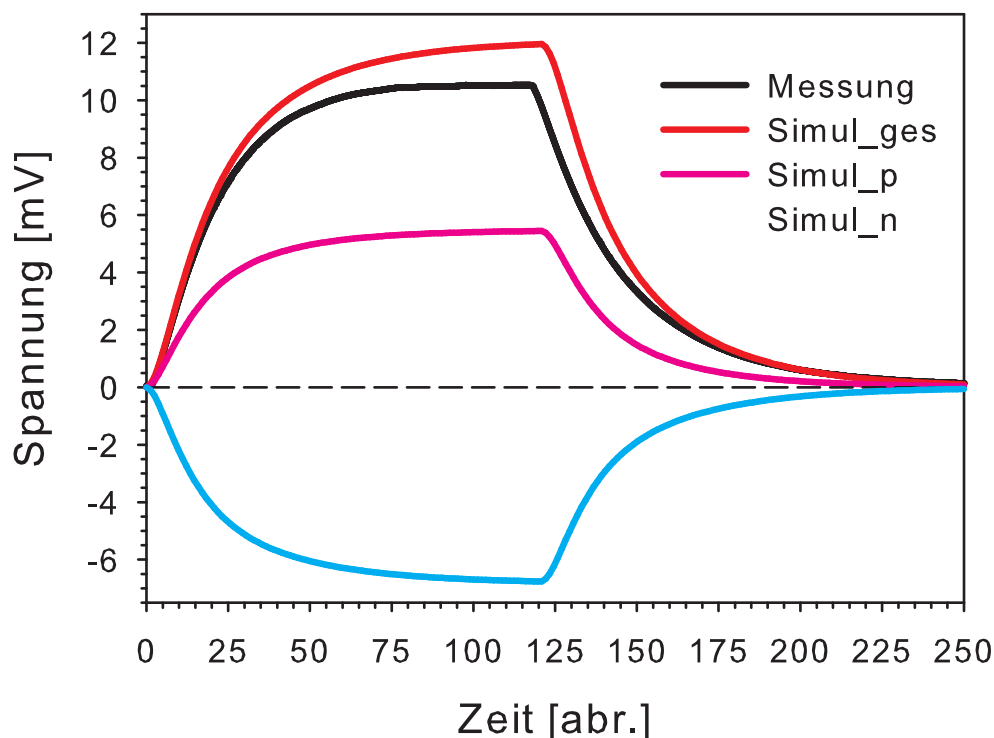


Abbildung 5.3: Zeitabhängige Spannungssimulation am 3D-Modell des Testaufbaus, verglichen mit der Messkurve. Die Zeitachse der Simulation wurde dabei der Messkurve angepasst. Bei $t = 125$ wird die Heizmatte ausgeschaltet, und der Versuchsaufbau beginnt sich abzukühlen.

Daher reicht es aus, nur jene Kontaktwiderstände zu beachten, die direkt am Übergang zwischen Kupferblock und thermoelektrischen Proben auftreten.

Für die Spannungsmessung spielt der elektrische Kontaktwiderstand keine Rolle, da das Voltmeter die Klemmenspannung, und damit die gesamte Spannung am Aufbau misst und somit auch die am Materialübergang abfallende Spannung erfasst. Die thermischen Widerstände am Übergang zwischen Kupferblock und Probenstab ergeben sich an den Kontaktflächen der Probe. Für eine Probe ist der schematische Schaltplan der Wärmekontakte in Abbildung 5.5 aufgezeichnet.

5.5 Abgleich der Simulation

Um die Spannungsdifferenz zwischen Simulation und Messung genauer zu untersuchen wurden mehrere Testmessungen mit Proben aus verschiedenen Materialien durchgeführt. Der Vergleich der gemessenen Spitzenwerte der Spannung mit den

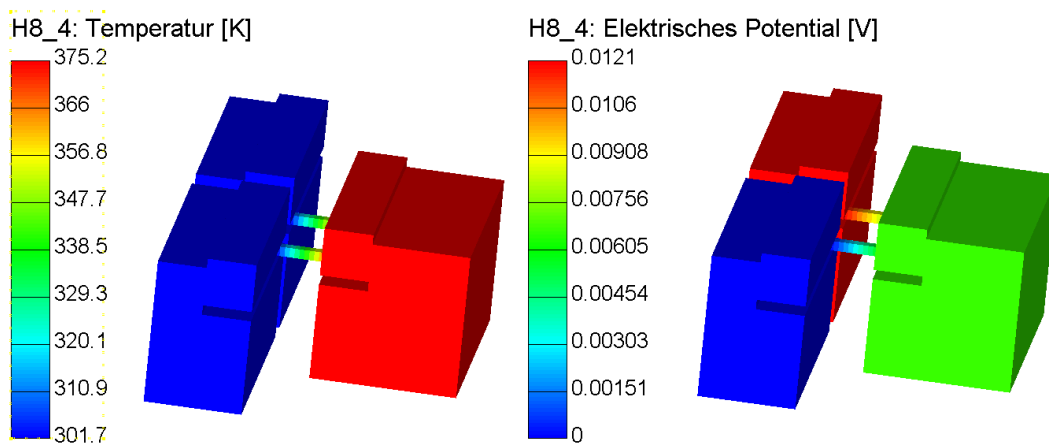


Abbildung 5.4: Visualisierung der Simulation am 3D-Modell des Testaufbaus, am linken Bild ist der Temperaturverlauf zu sehen, am rechten Bild der Verlauf des elektrischen Potentials

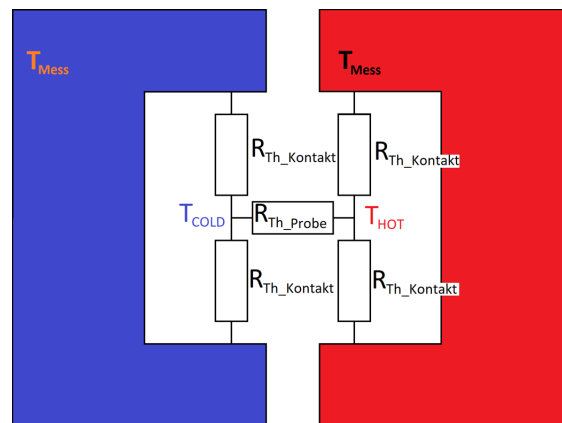


Abbildung 5.5: Schematisches Schaltbild der thermischen Übergänge von den Kupferblöcken zu einer thermoelektrischen Probe.

Simulationen der jeweiligen Materialien ist in Abbildung 5.6 aufgetragen. Die teils großen Unterschiede zwischen den einzelnen Spannungsspitzen ergeben sich dabei aus den unterschiedlichen Materialparametern der Proben. Die temperaturabhängigen Messkurven der elektrischen Leitfähigkeit σ und des Seebeck-Koeffizienten S der Materialien sind in Anhang B in Abbildung B.1, Abbildung B.2 bzw. Abbildung B.3 einzusehen.

Der Druck am Kontakt spielt für den thermischen Kontaktwiderstand eine wichtige Rolle und die Proben wurden per Hand eingebaut, sodass der Druck nicht exakt gleich war für die einzelnen Messungen. Trotzdem zeigt der Vergleich, dass

Kürzel	Material	Wärmebehandlung	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]
H1	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.95}\text{W}_{0.05})_{1/3})_{0.74}\text{Al}_{0.26}$	7 Tage, 900 °C	65.703
H2	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.90}\text{W}_{0.10})_{1/3})_{0.74}\text{Al}_{0.26}$	7 Tage, 900 °C	75.979
H4	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.80}\text{W}_{0.20})_{1/3})_{0.74}\text{Al}_{0.26}$	7 Tage, 900 °C	87.447
H5	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.95}\text{W}_{0.05})_{1/3})_{0.76}\text{Al}_{0.24}$	7 Tage, 900 °C	-138.502
H6	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.90}\text{W}_{0.10})_{1/3})_{0.76}\text{Al}_{0.24}$	7 Tage, 900 °C	-131.462
H7	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.85}\text{W}_{0.15})_{1/3})_{0.76}\text{Al}_{0.24}$	7 Tage, 900 °C	-107.792
H8	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.80}\text{W}_{0.20})_{1/3})_{0.76}\text{Al}_{0.24}$	7 Tage, 900 °C	-111.776
S2	$\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{VAl}$	7 Tage, 800 °C	36.942
S4	$\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Al}$	7 Tage, 800 °C	42.641
K2	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})_{1/3})_{0.74}(\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{0.26}$	7 Tage, 800 °C	-99.951
K4	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})_{1/3})_{0.74}(\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{0.26}$	7 Tage, 800 °C	79.235

Tabelle 5.1: Als Stäbchen am Testaufbau des thermoelektrischen Generators gemessene Materialien.

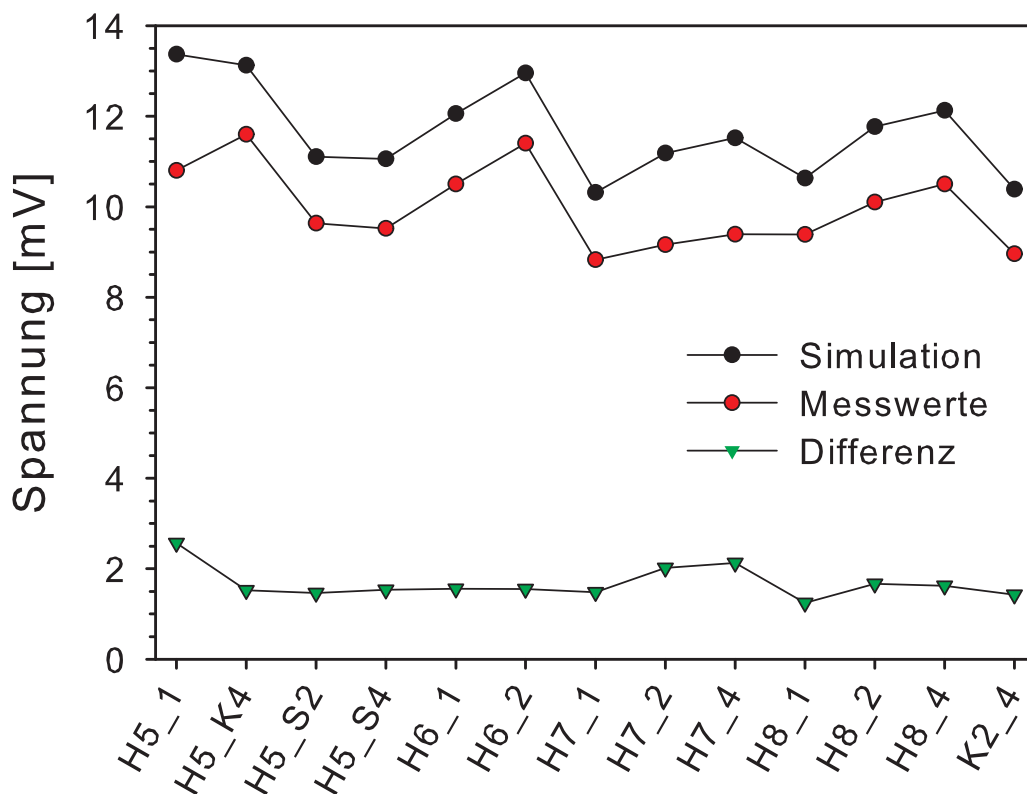


Abbildung 5.6: Vergleich der Spannungsspitzen der Simulationen mit den Messungen.

der Einfluss der Kontaktwiderstände auf die unterschiedlichen Probenkombinationen sehr ähnlich ist. Aus der Differenz des Vergleichs wurde daher ein allgemeiner thermischer Kontaktwiderstand von $R_c \cdot A = 0.000867 \text{ m}^2\text{K/W}$ ermittelt und in die Simulationen eingebunden. Das Ergebnis der Simulationen mit integriertem thermischen Kontaktwiderstand ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Wie sich aus Abbildung 5.7

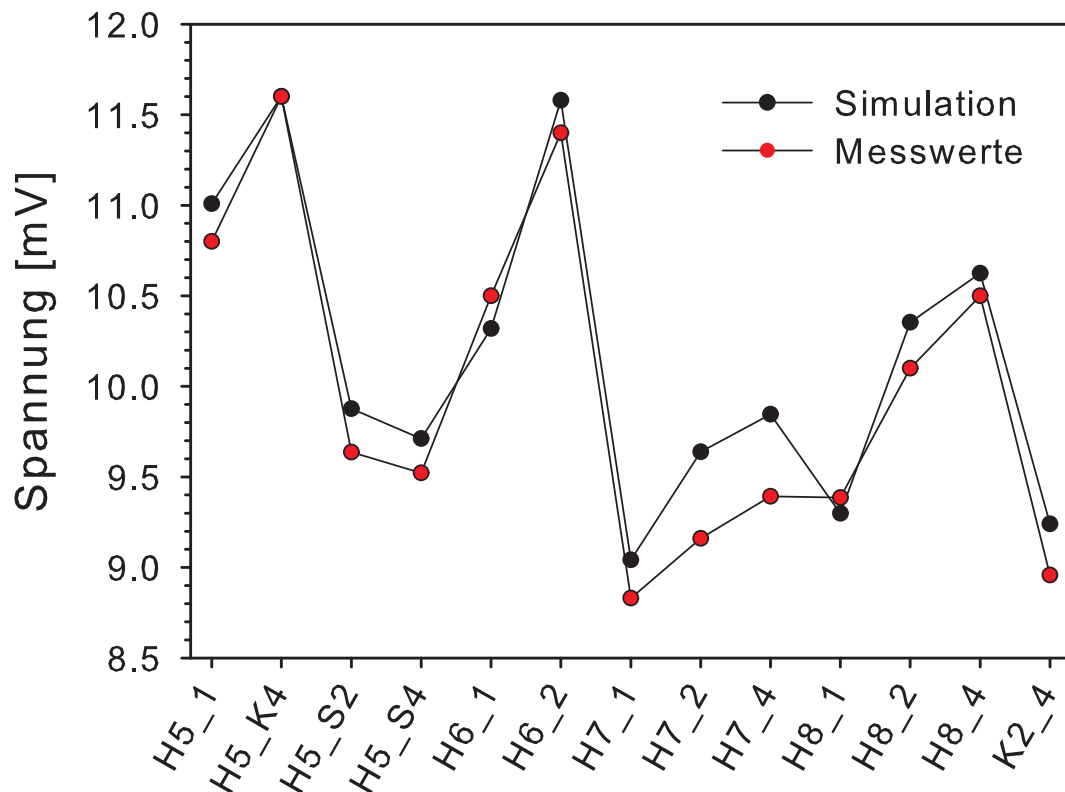


Abbildung 5.7: Vergleich der Simulation mit integriertem thermischen Kontaktwiderstand mit den Messungen.

ablesen lässt, kann für diese Simulationen durch Einbinden eines allgemeinen Kontaktwiderstände in die Berechnung, die maximale Abweichung zu den Messwerten auf 5% reduziert werden. Die durchschnittliche relative Abweichung zu den Testmessungen beträgt dabei 2.23%. Dabei wurden die unterschiedlichen Rauigkeiten der Proben und auch der Unterschied des Schraubdrucks von Messung zu Messung vernachlässigt, sodass die Simulation mit einer durchschnittlichen Abweichung von 2.23% eine sehr gute Näherung darstellt. Für noch bessere Übereinstimmung von Simulation und Messung wäre es nötig, den Kontaktwiderstand zwischen Kupferblock und jeweiliger Probe im Vorfeld exakt zu bestimmen und diese Werte in die

Simulation einzubinden. Da dies einen erheblichen Mehraufwand bedeutet, stellt die hier verwendete Methode zur Abschätzung der Kontaktwiderstände eine sehr gute Alternative dar, wenn keine absolute Genauigkeit gefordert ist.

5.5.1 Simulation der Leistungsanpassung

Für die Anwendung von thermoelektrischen Generatoren im Niederenergie-Bereich ist die maximale Leistungsabgabe eine essentielle Größe. Da die Messung der Leistung anhand der Bulk-Materialien nicht möglich war, soll in diesem Unterabschnitt der Vergleich der Leistungssimulation mit den Messwerten der dünnen Schichten gezogen werden.

Für die Simulation der Leistungsanpassung werden die spezifische Wärmekapazität c_V und die Dichte ρ der Materialien im Testaufbau als so gering festgelegt, dass sich das thermische Gleichgewicht bereits in den ersten Berechnungsschritten einstellt. Über die Randbedingungen wird der Strom als Funktion der Zeit eingestellt. Das bedeutet, mit jedem Zeitschritt wird der Strom über den thermoelektrischen Generator erhöht. Durch eine, über das Modul *User-Functions*, eingebundene *Fortran 95*-Funktion wird aus der elektrischen Potentialdifferenz an den gedachten Spannungsgreifern die Leistung des thermoelektrischen Generators als Funktion des angelegten Stroms berechnet. Um wieder einen Vergleich zwischen Simulation und Messergebnissen herzustellen, wurden verschiedene Heusler-Materialien in Form von dünnen Schichten auf Silizium-Wafern gemessen und anschließend simuliert (Tabelle 5.2). Folgende Proben mit unterschiedlicher Geometrie, unterschiedlicher Materialzusammensetzung und verschiedener Art von Wärmebehandlung wurden zu diesem Zweck gemessen: Die temperaturabhängigen Messkurven des Seebeck-

Kürzel	Material	Wärmebehandlung	Geometrie
Cr21	Fe _{1.6} Cr _{0.4} VAl	7 Tage, 425 °C	30 mm × 8.5 mm × 0.75 μm
Cr39	Fe _{1.6} Cr _{0.4} VAl	5 Tage, 425-450 °C*	30 mm × 2 mm × 0.5 μm
Cr44	Fe _{1.6} Cr _{0.4} VAl	7 Tage, 425 °C	30 mm × 8.5 mm × 0.5 μm
Cr45	Fe _{1.6} Cr _{0.4} VAl	7 Tage, 425 °C	30 mm × 4 mm × 0.75 μm
W38	Fe ₂ V _{0.8} W _{0.2} Al	7 Tage, 450 °C	30 mm × 7.8 mm × 1 μm
W39	Fe ₂ V _{0.8} W _{0.2} Al	7 Tage, 425 °C	30 mm × 11.5 mm × 0.5 μm

Tabelle 5.2: Als dünne Schichten am Testaufbau gemessene Materialien.

* *anderer Ofen*

Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit dieser Materialien sind in Anhang C einzusehen (Abbildung C.1, Abbildung C.2). In Abbildung 5.8 ist die Simulation der Leistungsanpassung von Cr39 verglichen mit den Messwerten aus Kapitel 4 aufgetragen. Ähnlich wie beim Vergleich der Spannungssimulation mit den Bulk-Materialien ergeben sich die Unterschiede zwischen Simulationen und Messwerten

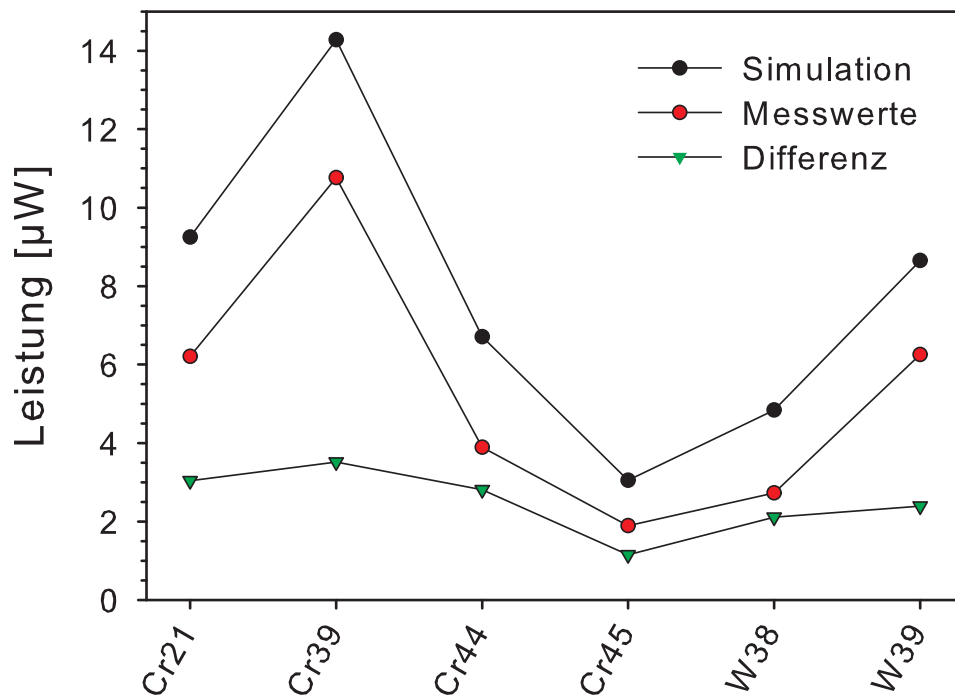


Abbildung 5.8: Vergleich der Peaks der Leistungsanpassung Simulation und Messung.

aus den Kontaktwiderständen. Aufgrund des großen Innenwiderstands der dünnen Heusler-Schichten kann der elektrische Kontaktwiderstand zwischen Kupferblock und thermoelektrischen Elementen hier auch bei der Leistungsanpassung vernachlässigt werden, da dieser um mehrere Größenordnungen kleiner ist als R_{TEG} . Aus der Differenz zwischen Messung und Simulation wird wieder ein gemittelter thermischer Kontaktwiderstand $R_c \cdot A$ bestimmt. Unter Berücksichtigung von $R_c \cdot A$ ergibt sich wieder eine deutlich geringere Abweichung der Simulation von den Messwerten. Der Vergleich der angepassten Simulation mit den Messwerten ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Auch für die Verifizierung der Simulation bezüglich der Leistungsanpassung ergeben sich trotz der teilweise unbekannt Parameter maximale Abweichungen von unter 10 % und eine durchschnittliche Abweichung von 3.3 %. Dies zeigt, dass Simulationen unter Verwendung des, aus dem Vergleich ermittelten, thermischen Kontaktwiderstands glaubhafte Ergebnisse liefern und diese Methode durchaus verwendet werden kann, um die Näherung eines allgemeinen thermischen Kontaktwiderstandes für diese Materialzusammensetzung (Kupfer ↔ Heusler-Schichten) zu liefern.

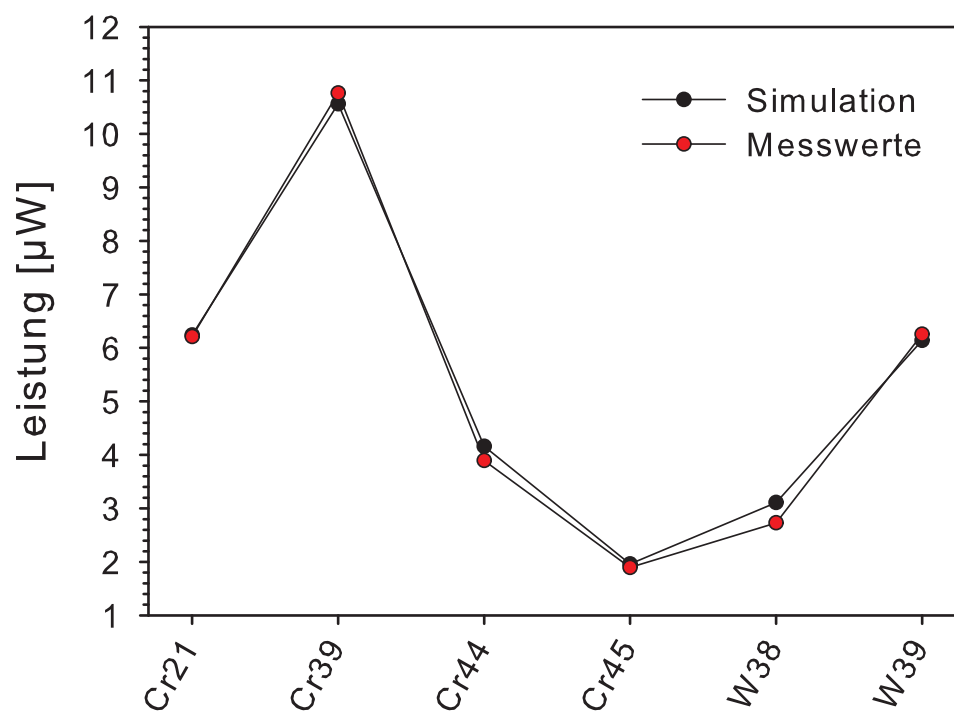


Abbildung 5.9: Vergleich der Peaks der Leistungsanpassung der Simulation unter Berücksichtigung des thermischen Kontaktwiderstands und der Messung.

6 Simulation von Modell-TEGs

Auf Basis der in Kapitel 5 gewonnenen Erkenntnisse kann die Simulation der thermoelektrischen Generatoren zur Berechnung von 3D-Modellen neuer Entwürfen genutzt werden. Mithilfe des Kontaktwiderstands aus dem Abgleich mit den Messungen können so realistische Werte für die Leistungsfähigkeit und die Effizienz berechnet werden. In diesem Kapitel soll daher ein neues Modell eines TEGs gezeigt und dessen maximale Leistungsfähigkeit simuliert werden. Weiters sollen auch Materialien, welche nicht zur Messung am Testaufbau zur Verfügung standen, anhand ihrer Materialparameter in die Simulation eingebaut und auf ihre Eignung zur Erzeugung von elektrischer Energie mittels des Seebeck-Effekts geprüft werden.

6.1 Dünnfilm-Thermoelektrische Generatoren

Aufgrund der niedrigeren thermischen Leitfähigkeit von dünnen Schichten im Gegensatz zu Bulk-Materialien, können für Schichten deutlich höhere ZT -Werte erreicht werden [13]. Auch der Seebeck-Effekt von dünnen Schichten erweist sich für die Heusler-Materialien auf Basis von Fe_2VAl als deutlich höher als in Bulk-Form [14]. Aufgrund dessen erhalten Dünnfilm-TEGs, auch auf Basis von Heusler-Materialien, in den letzten Jahren deutlich mehr Aufmerksamkeit in der Forschung und Entwicklung. Gerade für die Anwendung im Niederenergie-Bereich bieten diese Art von thermoelektrischen Generatoren viele Vorteile und sind aufgrund des hohen Innenwiderstands auch aus Sicht der Elektrotechnik deutlich problemloser an den Verbraucher anzupassen. Ein weiterer Vorteil ist die Flexibilität durch die Beschichtung. Die Oberfläche muss nicht eben sein und auch eine Beschichtung auf biegsame Oberflächen ist möglich. Gerade im Bereich der Mikroelektronik sind die Anforderungen an die Nutzleistung oft gering und es reichen Spitzenleistungen von wenigen Mikrowatt. Leistungen in dieser Größenordnung lassen sich auch mit dünnen Schichten im μm -Bereich problemlos erreichen. So wurde zum Beispiel mit einem Modul mit zehn thermoelektrischen Dünnschicht-Couples aus Zinn-basierten Schichten mit einem Seebeck-Koeffizienten im Bereich von $S \approx 150 \mu\text{V}/\text{K}$ eine Leistung von $P = 246 \mu\text{W}$ bei einer Temperaturdifferenz von 180 K erreicht [32]. Aufgrund des steigenden Interesses im Bereich der Dünnfilm-TEGs soll im folgenden Abschnitt ein Modell eines solchen thermoelektrischen Generators, mithilfe der unter Kapitel 5 gemessenen Materialien, simuliert werden.

6.2 Modell des thermoelektrischen Generators

Der hier behandelte thermoelektrische Generator ist ein Konzept, welches in Zusammenarbeit der Firma *AVL* mit dem Institut für Festkörperphysik entwickelt wurde und für die Anwendung zur Energiegewinnung für autonome Sensorsysteme in Kraftfahrzeugen und Prüfständen gedacht ist. Den Grundstein des Modells bilden ein oder mehrere plattenförmige Substrate aus elektrisch isolierendem Material, mit möglichst schlechter Wärmeleitfähigkeit (siehe Abbildung 6.1). Auf diese werden die thermoelektrischen Schichten in Form von Couples von n- und p-leitenden Schichten, welche der Erzeugung der Thermodiffusionsspannung dienen, gesputtert. Am einen Ende der Platte wird der Dünnschicht-TEG direkt in eine Schraubenmutter eingefasst und so mit einem heißen Bauteil im Motorraum thermisch gekoppelt. Am anderen, kalten Ende des thermoelektrischen Generators wird ein Kühlkörper angebracht, um dieses auf möglichst niedrigen Temperaturen zu halten. Die Enden der dünnen Schichten, welche mit der Schraube bzw. dem Lüfter in Kontakt stehen, werden weiters mit einer elektrisch nicht-leitenden Keramikplatte abgedeckt, um einen Kurzschluss zu vermeiden. Die Kontaktstellen werden über eine Kupferschicht am Rand des Substrats hergestellt.

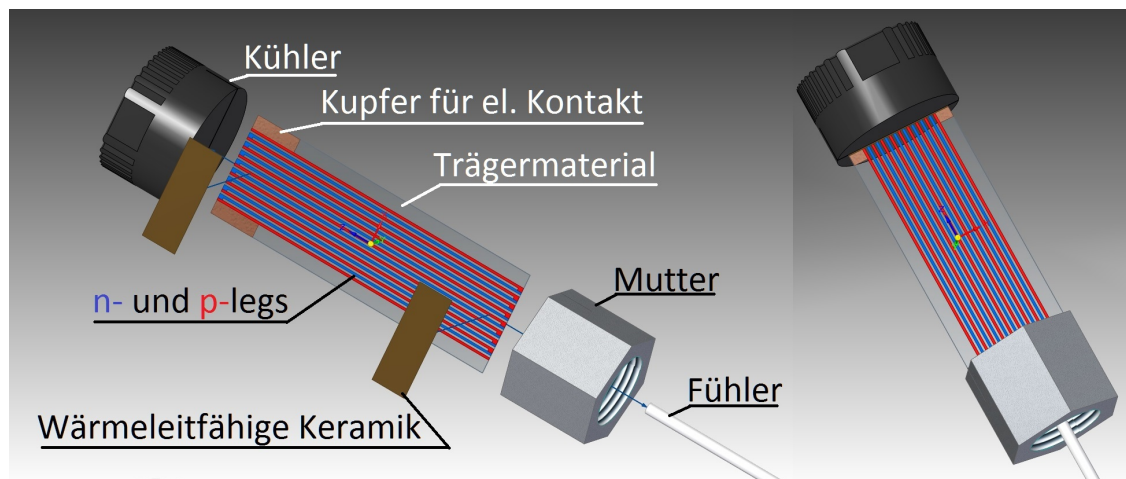


Abbildung 6.1: 3D-Modell des theoretischen Dünnschicht-TEGs; das heiße Ende wird über die Schraube thermisch gekoppelt, während das kalte Ende mithilfe eines Kühlkörpers auf niedrigen Temperaturen gehalten wird.

Für erste Anwendungen in Testmesstständen wurden von Ingenieuren der *AVL* für den thermoelektrischen Dünnschicht-Generator folgende Eckdaten der Leistungsperformance gefordert: Bei einer Kontaktfläche an der Schraube und am Kühler von $A_K = 1 \text{ cm}^2$, einer Temperatur an der heißen Seite von $70\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Umgebungstemperatur von etwa $25\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$ soll eine Leistung von mindestens $300 \text{ } \mu\text{W}$ erreicht werden. Im folgenden Unterabschnitt soll geprüft werden, ob diese Leistung

mit dem Modell unter Verwendung von vernünftigen geometrischen Maßen erreicht werden kann.

6.3 Simulation des Dünnschicht-TEGs

Um die thermoelektrischen Eigenschaften dieses Entwurfs mittels Simulation zu testen, wurde in *AVL FIRE* ein vereinfachtes 3D-Modell des TEGs erstellt (siehe Abbildung 6.2). Für die Berechnung der maximalen Leistungsabgabe wurde das Modell auf ein einzelnes Unicouple auf dem Substrat beschränkt. Der Wafer des Testmodells ist 5 cm lang, 1 cm breit und 0.3 mm hoch. Die Schichtdicke der thermoelektrischen Heusler-Materialien beträgt $10\ \mu\text{m}$. Diese sind jeweils als zusammenhängende Schicht auf einer Seite des Substrats aufgesputtert und berühren sich nicht. Der elektrische Kontakt der Schichten wird über die Einfassung in der Mutter hergestellt, welche hier aus Stahl angenommen wird und damit einen sehr geringen elektrischen Widerstand hat. Der Kühler wird als isolierendes Material mit guter Wärmeleitfähigkeit angenommen. Die Spannung wird direkt vor der Einfassung des thermoelektrischen Elements in den Kühler zwischen dem n- und dem p-leitenden Material abgegriffen. Die quadratische Auflagefläche an der Mutter bzw. am Kühler ist $1\ \text{cm}^2$, sodass der Abstand zwischen den beiden Elementen, und damit die effektive Länge der thermoelektrischen Schichten, 3 cm beträgt. Außerdem wurden die beiden runden Halterungen rechteckig angenähert. Dies hat aufgrund der thermischen Randbedingungen kaum Einfluss auf die Simulationsergebnisse, vereinfacht jedoch die Berechnung und reduziert die Simulationszeit deutlich.

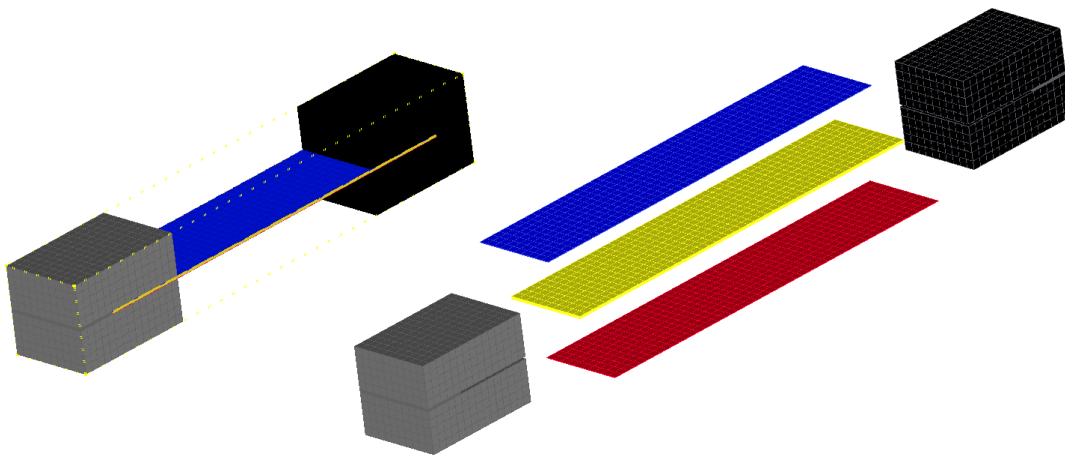


Abbildung 6.2: Vereinfachtes 3D-Modell des thermoelektrischen Dünnschicht-Generators.

Als erstes wurde eine thermische Simulation am Aufbau durchgeführt, um für eine gewählte Temperatur an der heißen Schraubenmutter einen realistischen Temperaturgradienten über den thermoelektrischen Generator zu bestimmen.

6.3.1 Thermische Simulation

Dazu wurde die Schraube als fixes Wärmebad auf einer Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ angenommen. Für die übrigen Flächen wurde Konvektion durch die Luft bei einer Umgebungstemperatur von $30\text{ }^\circ\text{C}$ angenommen. Die Wärmeableitung durch Konvektion ergibt sich mit dem Wärmeübergangskoeffizienten α direkt aus der Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche T_{ob} und dem umgebenden Fluid T_{fl} [33]:

$$\dot{q} = \alpha \cdot (T_{\text{fl}} - T_{\text{ob}}). \quad (6.1)$$

Da die genaue Berechnung von α sehr komplex ist, wurde der Wärmeübergangskoeffizient aus Tabellenwerten angenähert mit $\alpha = 4\text{ W/m}^2\text{K}$, wobei an der Außenfläche des Kühlers ein erhöhter Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\text{Kühler}} = 10\text{ W/m}^2\text{K}$ zur Simulation des passiven Kühlelements angenommen wurde. Da die Struktur der Umgebung unbekannt ist, wird die thermische Radiation von anderen Bauteilen im Motorblock hier nicht berücksichtigt. Das Ergebnis der thermischen Simulation ist in Abbildung 6.3 für ein Silizium- und ein Glas-Substrat als Basis des TEGs gezeigt. Wie deutlich zu sehen ist, macht das Trägermaterial einen Großteil der Wärmeleitung aus. Ein möglichst nicht-wärmeleitendes Substrat ist damit essentiell für einen großen Temperaturgradienten am Modell.

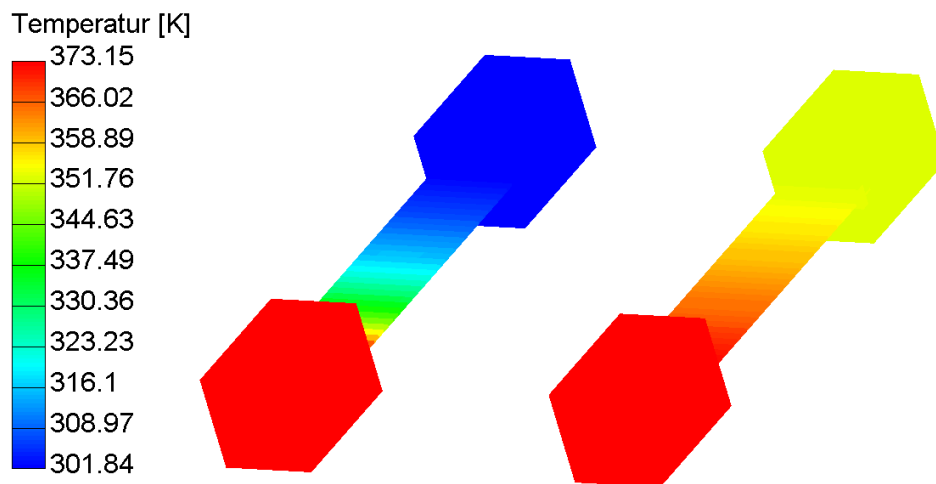


Abbildung 6.3: Thermische Simulation am 3D-Modell des Dünnschicht-TEGs; in (a) wurde das Substrat als Glas angenommen, in (b) als Silizium-Wafer.

Für ein Substrat aus Glas ergibt sich beinahe der volle Temperaturgradient zwischen Wärmebad und Umgebungstemperatur am thermoelektrischen Generator von $\Delta T = 70$ K. Die Wärmeleitfähigkeiten κ_i der einzelnen Dünnschicht-Heusler-Verbindungen liegen im Bereich von $\kappa_{\text{Heusler}} = 2.5 - 3$ W/m²K und unterscheiden sich kaum, sodass die Variation des Wärmeflusses durch die Verwendung unterschiedlicher Schichten praktisch keinen Einfluss auf den gesamten Wärmefluss durch den thermoelektrischen Generator hat. Daher werden für folgende Simulationen die Temperaturen am Mesh über die Randbedingungen auf die fixe Temperaturdifferenz von 70 K eingestellt.

6.3.2 Materialien

Die thermoelektrische Simulation des Dünnschicht-Aufbaus wurde mit den in Unterabschnitt 5.5.1 gemessenen Schichten durchgeführt. Der in diesem Abschnitt bestimmte thermische Kontaktwiderstand wurde außerdem als Abschätzung in das Dünnschicht-Modell übernommen. Da am Testaufbau nur Heusler-Schichten mit negativem Seebeck-Koeffizienten gemessen wurden, wurden für die p-leitenden Schichten, die n-leitenden Schichten mit umgekehrtem Seebeck-Koeffizienten eingesetzt. Die Thermospannung und die Leistung des Generators sind damit nur von einer Schicht abhängig, welche mehr oder weniger dupliziert wird. Als Beispiel sind der Verlauf des elektrischen Potentials am Leistungsmaximum und die Kurve der Leistungsanpassung für die Cr39-Probe in Abbildung 6.4 illustriert.

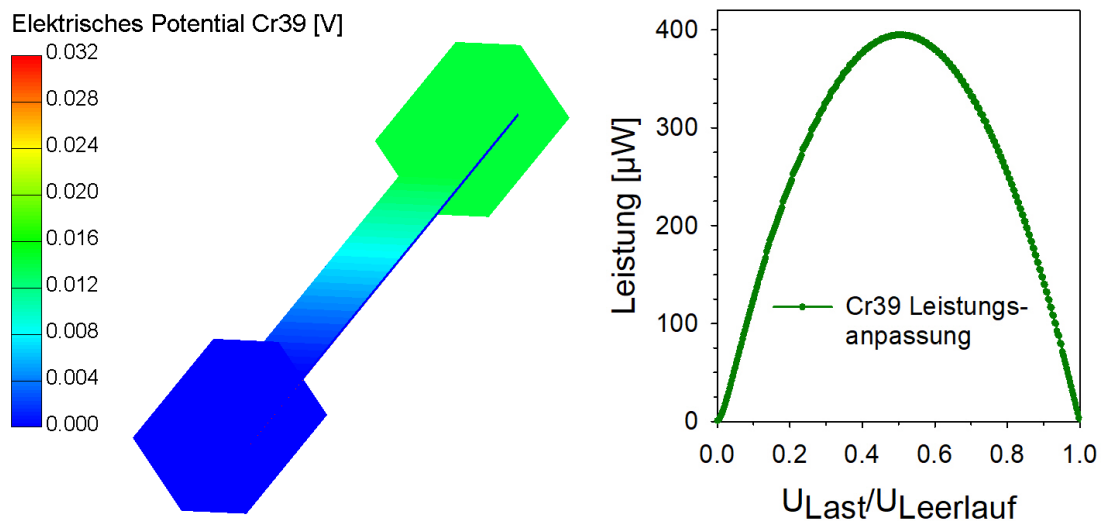


Abbildung 6.4: Thermoelektrische Simulation am 3D-Modell des Dünnschicht-TEGs; (a) zeigt den Verlauf des elektrischen Potentials am Leistungsmaximum, (b) die Kurve der Leistungsanpassung.

In Abbildung 6.5 sind die Leistungskurven des TEG-Modells unter Verwendung der unterschiedlichen Heusler-Schichten aufgetragen.

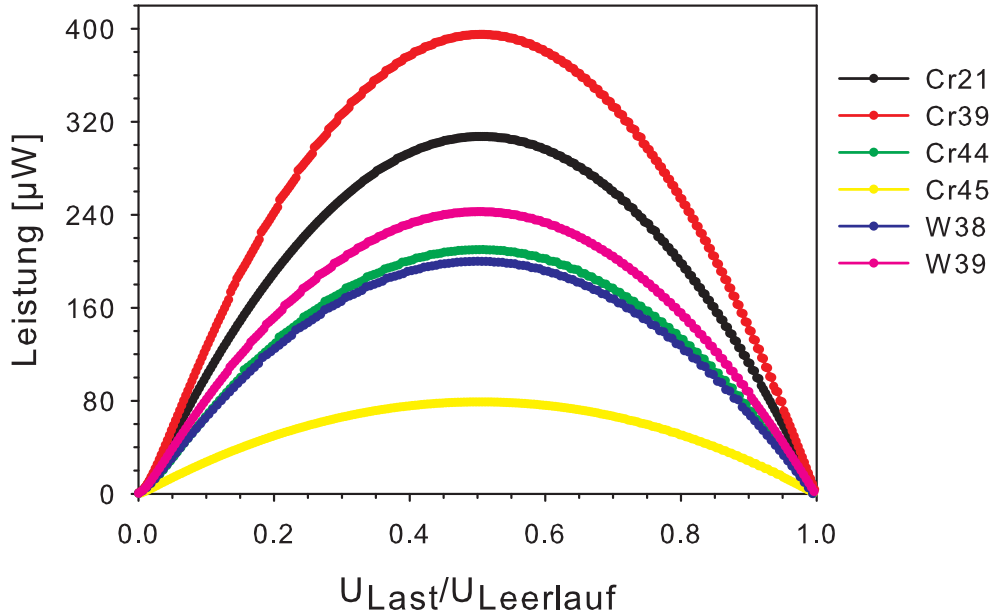


Abbildung 6.5: Leistungsanpassung an dem Modell des Dünnschicht-TEGs mit den verschiedenen Heusler-Materialien.

Mit angegebener Geometrie können also mit diesem einfachen Modell, mit den gemessenen Heusler-Schichten und einer Abschätzung des thermischen Kontaktwiderstands, Leistungen im Bereich von 100-400 μW erreicht werden. Damit kann die Leistungsanforderung für den thermoelektrischen Generator bereits mit diesem kleinen und einfachen Modul erfüllt werden. Die Spannung ist jedoch mit 32 mV für Cr39, eher gering und auch der geringe Innenwiderstand von $R_i \approx 3\Omega$ führt zu Leistungsverlusten am Gleichstromwandler, welche die Betriebsspannung auf 5 V für den Verbraucher hochwandelt. Der optimale Arbeitspunkt von solchen Geräten liegt bei etwa 300 mV. Um den Widerstand und die Ausgangsspannung des Dünnschicht-TEGs zu erhöhen, werden deshalb mehrere thermoelektrische Couples auf einer Seite des TEGs beschichtet und miteinander verbunden. Um dies bei gleicher Fläche des Substrats zu bewerkstelligen, muss die Breite der einzelnen Couples halbiert werden, sodass sich ihr Widerstand aufgrund von

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A}, \quad (6.2)$$

verdoppelt. Durch den Zusammenschluss mit einem weiteren Couple erhält man für zwei Couples somit den vierfachen Innenwiderstand bei Verdopplung der Span-

nung, sodass die insgesamt Leistung mit Gleichung 4.10 näherungsweise gleich groß bleibt. Allerdings müssen auch dünne Streifen des Substrates unbeschichtet bleiben, um die einzelnen Schichten voneinander zu isolieren. So ergibt sich insgesamt ein geringer Leistungsverlust durch die Beschichtung von mehreren thermoelektrischen Couples auf eine bestimmte Fläche, welcher direkt von der Breite der Lücken abhängt. Die Vervielfachung der Ausgangsspannung durch die Beschichtung von mehreren Couples gegenüber eines Unicouples ist in Abbildung 6.6 mithilfe der Simulation an einer angepassten Version des 3D-Modells gezeigt. Die Simulation

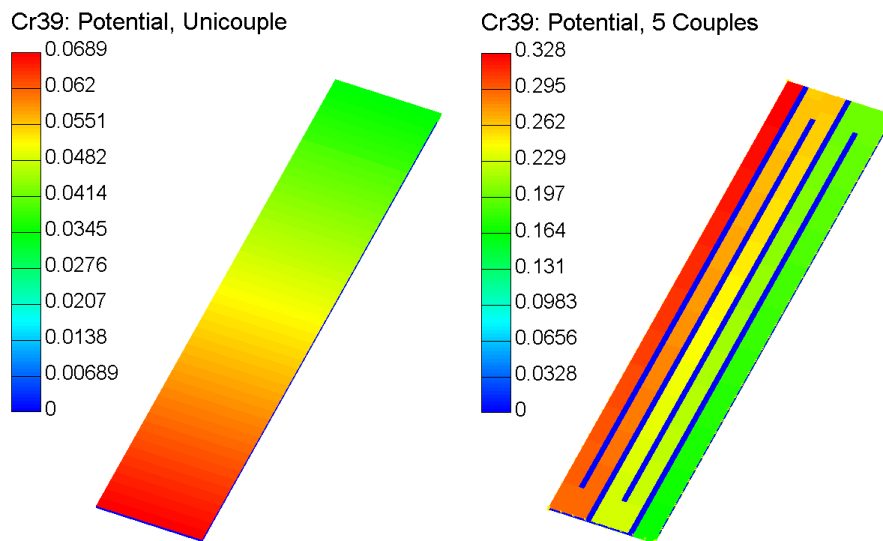


Abbildung 6.6: Gegenüberstellung des elektrischen Potentialverlaufs des Unicouples (a) mit einem Modell mit mehreren thermoelektrischen Couples auf jeder Seite des Substrats (b).

zeigt, in guter Übereinstimmung mit dem postulierten Einfluss der Beschichtung von mehreren thermoelektrischen Couples, eine Verfünffachung der Leerlaufspannung am TEG für die Beschichtung von fünf Thermocouples anstelle eines Unicouples. Der Leistungsverlust ist aufgrund der sehr breiten Lücken zwischen den einzelnen Schichtbahnen relativ groß. Für die Cr39-Schicht beträgt die Ausgangsleistung allerdings auch in diesem Modell noch immer $320 \mu\text{W}$.

Sollte eine höhere Leistung gefordert sein, kann die Leistungsfähigkeit des thermoelektrischen Generators P_{gen} sehr leicht über die geometrischen Dimensionen der Schicht erhöht werden. P_{gen} ist indirekt proportional zum Widerstand und kann daher durch Vergrößerung der des Schichtquerschnitts vergrößert werden. Dies führt jedoch auch zur Vergrößerung der thermischen Leitfähigkeit des Aufbaus, sodass dies nur bis zu einem gewissen Grad sinnvoll ist. Kennt man den genaue Anwendungsplatz des Dünnschicht-TEGs und die räumlichen Grenzen für den TEG so kann

mithilfe der Simulation mit *AVL FIRE* eine Optimierung des Modells für den jeweiligen Anwendungszweck durchgeführt werden. Dazu sollten jedoch auch das Umfeld und alle thermischen Randbedingungen bekannt sein, sodass alle Phänomene der Temperaturableitung bestimmt werden können. Da diese Informationen noch nicht vorhanden sind, stellt das oben beschriebene Modell ein allgemeines Modell eines Dünnschicht-Thermogenerators dar, welcher durchaus vielversprechende Ergebnisse liefert. Für tatsächliche Anwendungsbeispiele kann mithilfe der Simulation das Modell für den jeweiligen Zweck optimiert werden und so die Effizienz der Leistungsabgabe weiter erhöht werden.

6.4 Leistungsberechnung mit aktuellen Materialien

Eine weitere Verbesserung der Performance des TEGs kann mit besseren thermoelektrischen Materialien zur Beschichtung des Substrats erzielt werden. In dieser Arbeit wurden bisher nur Materialien zur Simulation eingesetzt, welche auch am Testaufbau gemessen wurden. Innerhalb der Arbeitsgruppe wurden jedoch auch schon Materialien mit deutlich besseren thermoelektrischen Eigenschaften entdeckt. So wurde für die $\text{Fe}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{VAl}$ -Schicht Cr25 ein Seebeck-Koeffizient von über $1200 \mu\text{V/K}$ zwischen $30\text{-}80^\circ\text{C}$ gemessen (Abbildung C.2). Diese Schicht stand aber zur Messung am Testaufbau nicht zur Verfügung. Simuliert man das hier betrachtete Modell des Dünnschicht-TEGs mit dieser Schicht, so ergibt sich eine Leistung von bis zu $1750 \mu\text{W}$, was die anderen Materialien um ein Vielfaches übertrifft (Abbildung 6.7). Auch für die thermoelektrisch relevanten Materialparameter der Schichten, basierend auf Heusler-Verbindungen ist also durchaus noch Potential nach oben. Die Entwicklung von solchen Niederleistungs-TEGs basierend auf Voll-Heusler-Materialien stellt sich damit als vielversprechendes Themengebiet für weitere, auch anwendungsorientierte, Forschungsprojekte dar.

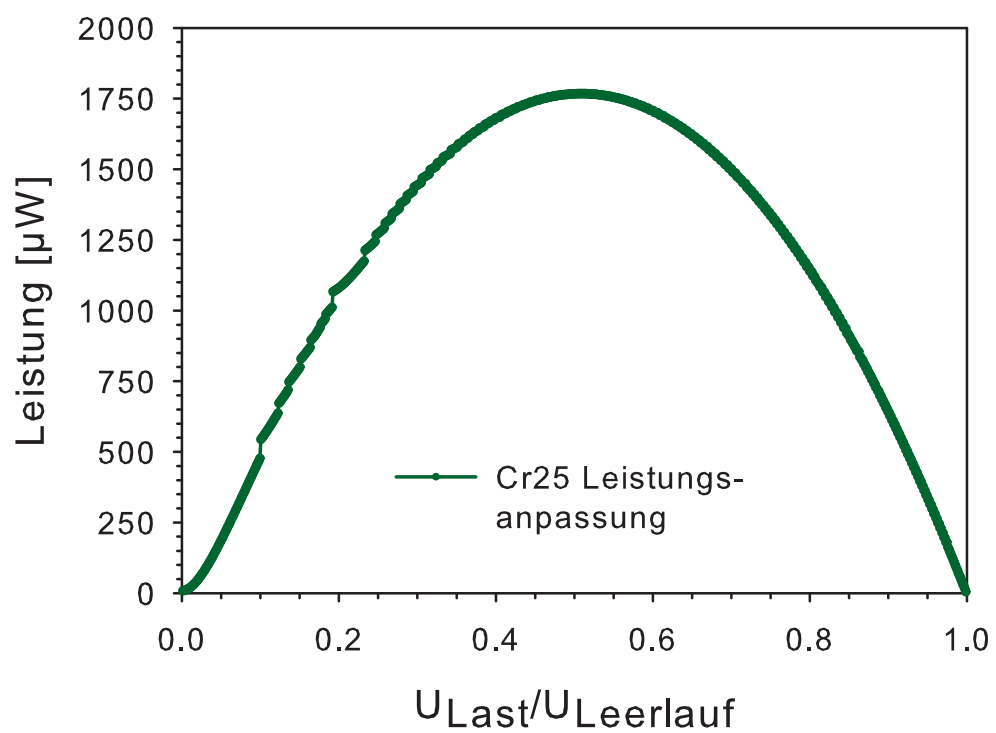


Abbildung 6.7: Simulation der Leistungsabgabe des Modells des Dünnschicht-TEGs mit der Heusler-Schicht Cr25.

7 Conclusio

7.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein einfacher Aufbau eines thermoelektrischen Generators realisiert. An diesem Aufbau konnten bei einer Temperaturdifferenz von etwa $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ einerseits die Leerlaufspannung von thermoelektrischen Heusler-Materialien gemessen werden, andererseits konnte mittels der Leistungsanpassung die maximale Leistungsabgabe des thermoelektrischen Generators mit den jeweiligen Bulk- bzw. Schichtmaterialien bestimmt werden.

Der Testaufbau wurde in der Simulationssoftware *AVL FIRE* als 3D-Modell nachgestellt, um mithilfe des Experiments die thermoelektrische Simulation zu verifizieren. Durch den Abgleich der Simulationsergebnisse mit den Messwerten, konnte ein guter Näherungswert des thermischen Kontaktwiderstands zwischen den Kupferblöcken des Aufbaus und den thermoelektrischen Materialien bestimmt werden. So konnte die Diskrepanz zwischen den Testmessungen und der Simulation auf durchschnittlich 2.3% für die Spannungsmessung bzw. 3.3% für die Leistungsmessung reduziert werden.

Auf Basis der Verifikation am Experiment wurden neue Entwürfe von thermoelektrischen Generatoren als 3D-Modell erstellt und ihre maximale Leistungsabgabe für bestimmte thermische Randbedingungen berechnet. So konnte ein Modell eines Dünnschicht-TEGs mit einer Schichtdicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ erstellt werden, das bei einer angelegten Temperaturdifferenz von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit den am Testaufbau verifizierten Materialien, eine Leistung von $100\text{-}400\text{ }\mu\text{W}$ erreichte. Mit neueren Dünnschicht-Heusler-Materialien, welche nicht zur Verifikation im Experiment zur Verfügung standen, konnte am gleichen Testaufbau sogar eine Leistung von $1750\text{ }\mu\text{W}$ simuliert werden.

7.2 Ausblick

Die hier erstellten Modelle von thermoelektrischen Generatoren und auch die genäherten Kontaktwiderstände am Materialübergang können für weitere Simulationen eingesetzt werden. Mithilfe der 3D-Modelle kann die Leistungsabgabe eines bestimmten thermoelektrischen Generators mit wenig Aufwand für verschiedene Materialien berechnet werden. Dazu müssen nur die Materialparameter am bestehenden Simulationsmodell angepasst werden. So kann die Eignung von thermoelek-

trischen Materialien für den spezifischen TEG im Vorhinein abgeschätzt werden. Außerdem kann mithilfe der Simulation auch das Modell des thermoelektrischen Generators für einen speziellen Anwendungszweck optimiert werden. Kennt man etwa die thermischen Randbedingungen für den TEG in der Anwendung, so kann für das jeweilige Material vorab jene Geometrie bestimmt werden, welche die größte Leistungsabgabe erzielt. Der nächste Schritt wäre es, einen optimierten Entwurf eines thermoelektrischen Generators für einen definierten Anwendungszweck mithilfe der Simulation zu entwerfen, diesen tatsächlich zu entwickeln und die Leistungsabgabe mit der Simulation zu vergleichen. So könnte gezeigt werden, ob die Simulation auch für ein neues Modell gute Ergebnisse liefern kann.

A 3D-Modell des Testaufbaus

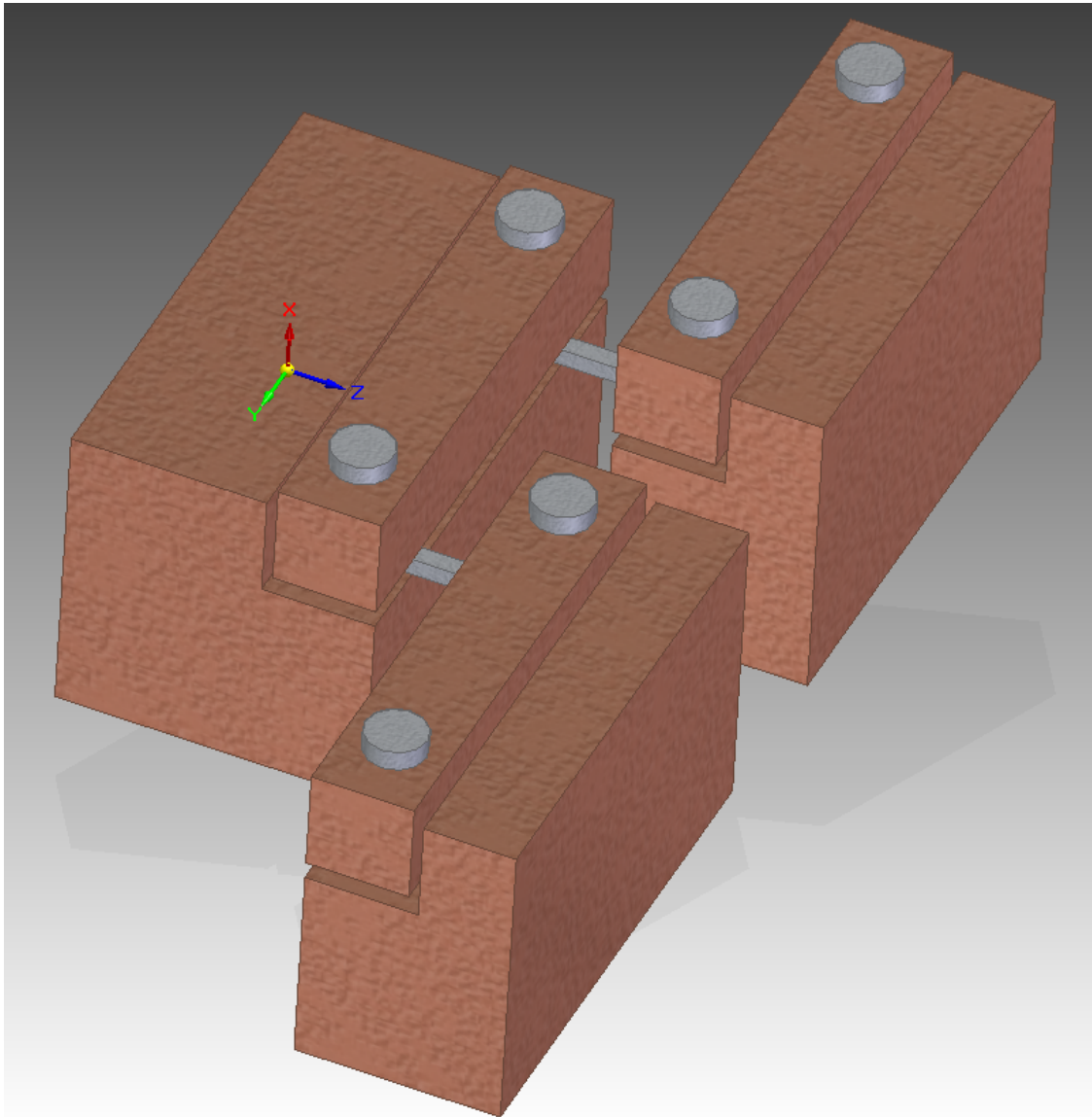


Abbildung A.1: Detailliertes 3D-Modell des Testaufbaus, erstellt in *Solid Edge ST9*.

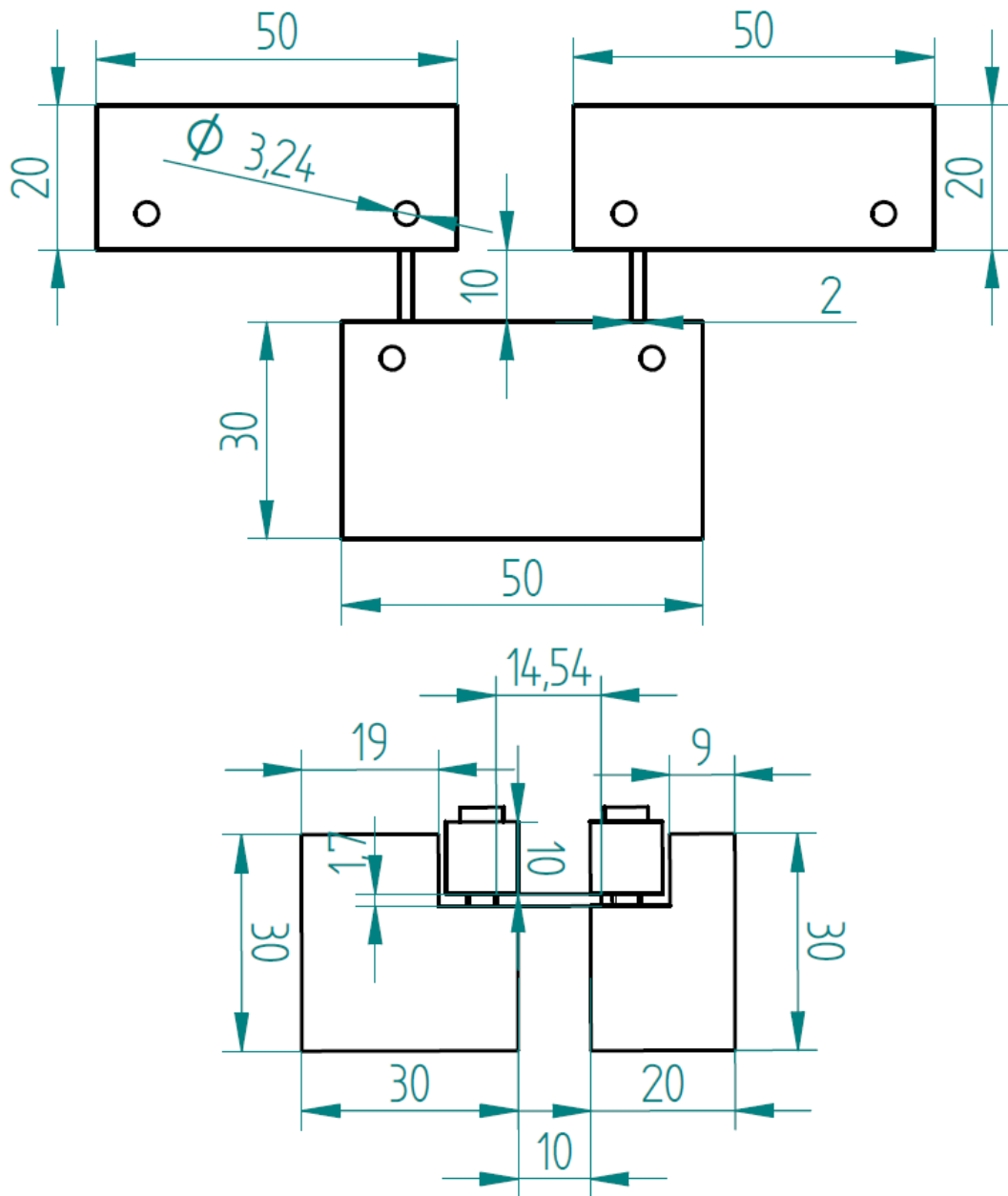


Abbildung A.2: Bemaßungen des Testaufbaus in Millimeter, erstellt in *Solid Edge ST9*.

B Materialeigenschaften - Bulk

Kürzel	Material	Wärmebehandlung
H1	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.95}\text{W}_{0.05})_{1/3})_{0.74}\text{Al}_{0.26}$	7 Tage, 900 °C
H2	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.90}\text{W}_{0.10})_{1/3})_{0.74}\text{Al}_{0.26}$	7 Tage, 900 °C
H4	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.80}\text{W}_{0.20})_{1/3})_{0.74}\text{Al}_{0.26}$	7 Tage, 900 °C
H5	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.95}\text{W}_{0.05})_{1/3})_{0.76}\text{Al}_{0.24}$	7 Tage, 900 °C
H6	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.90}\text{W}_{0.10})_{1/3})_{0.76}\text{Al}_{0.24}$	7 Tage, 900 °C
H7	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.85}\text{W}_{0.15})_{1/3})_{0.76}\text{Al}_{0.24}$	7 Tage, 900 °C
H8	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.80}\text{W}_{0.20})_{1/3})_{0.76}\text{Al}_{0.24}$	7 Tage, 900 °C
S2	$\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{VAl}$	7 Tage, 800 °C
S4	$\text{Fe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Al}$	7 Tage, 800 °C
K2	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})_{1/3})_{0.74}(\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{0.26}$	7 Tage, 800 °C
K4	$(\text{Fe}_{2/3}(\text{V}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})_{1/3})_{0.74}(\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{0.26}$	7 Tage, 800 °C

Tabelle B.1: Verwendete Bulk-Heusler-Materialien mit der Angabe der Wärmebehandlung.

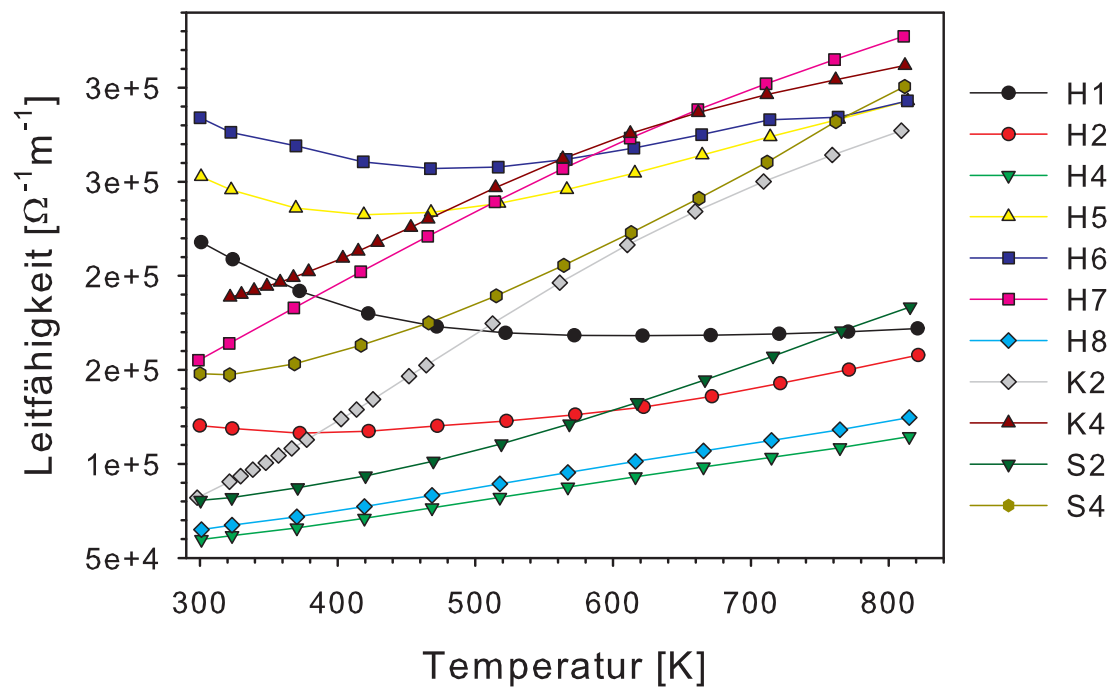


Abbildung B.1: Elektrische Leitfähigkeit der verwendeten Bulk-Heusler-Materialien.

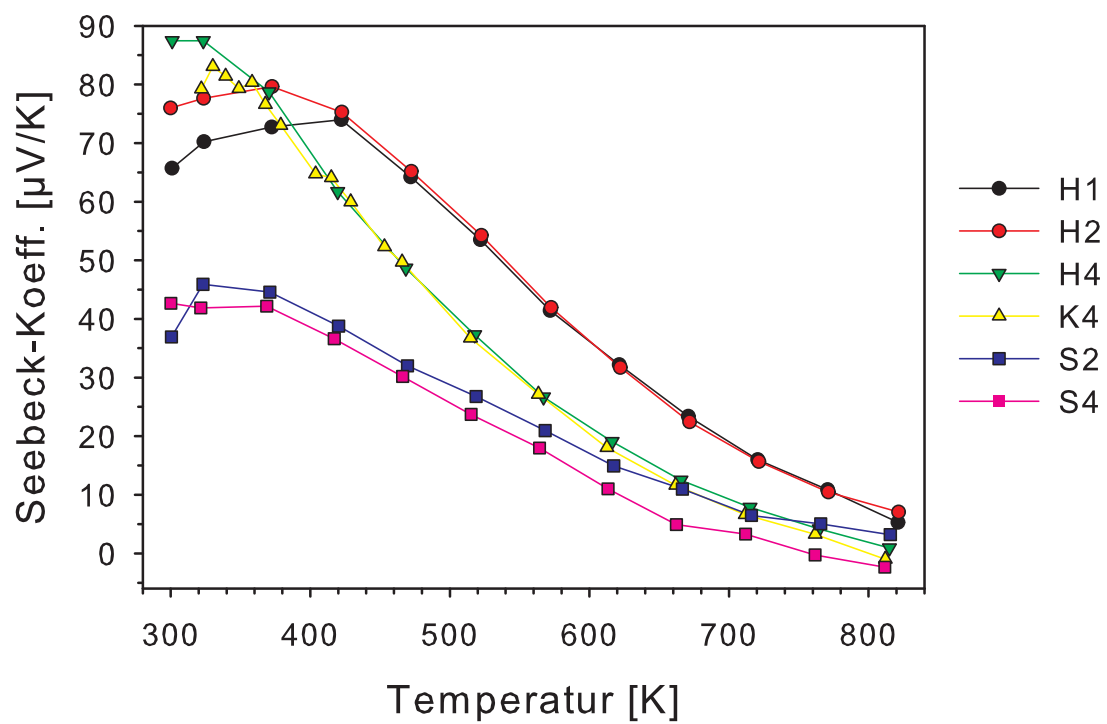


Abbildung B.2: Seebeck-Koeffizient der p-leitenden Bulk-Heusler-Materialien.

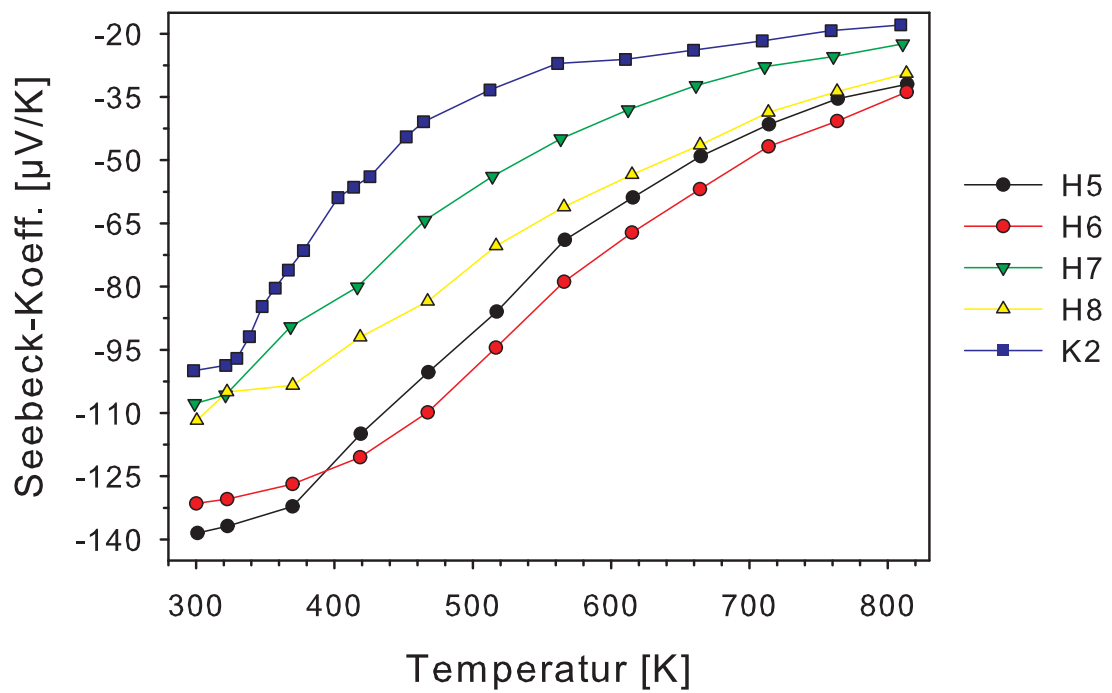


Abbildung B.3: Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient der n-leitenden Bulk-Heusler-Materialien.

C Materialeigenschaften - Schichten

Kürzel	Material	Wärmebehandlung	Geometrie
Cr21	Fe _{1.6} Cr _{0.4} VAI	7 Tage, 425 °C	30 mm × 8.5 mm × 0.75 μm
Cr25	Fe _{1.6} Cr _{0.4} VAI	6 Tage, 450 °C	-
Cr39	Fe _{1.6} Cr _{0.4} VAI	5 Tage, 425-450 °C*	30 mm × 2 mm × 0.5 μm
Cr44	Fe _{1.6} Cr _{0.4} VAI	7 Tage, 425 °C	30 mm × 8.5 mm × 0.5 μm
Cr45	Fe _{1.6} Cr _{0.4} VAI	7 Tage, 425 °C	30 mm × 4 mm × 0.75 μm
W38	Fe ₂ V _{0.8} W _{0.2} Al	7 Tage, 450 °C	30 mm × 7.8 mm × 1 μm
W39	Fe ₂ V _{0.8} W _{0.2} Al	7 Tage, 425 °C	30 mm × 11.5 mm × 0.5 μm

Tabelle C.1: Verwendete Heusler-Schichten mit Angabe der Wärmebehandlung und der Geometrie.

* *anderer Ofen*

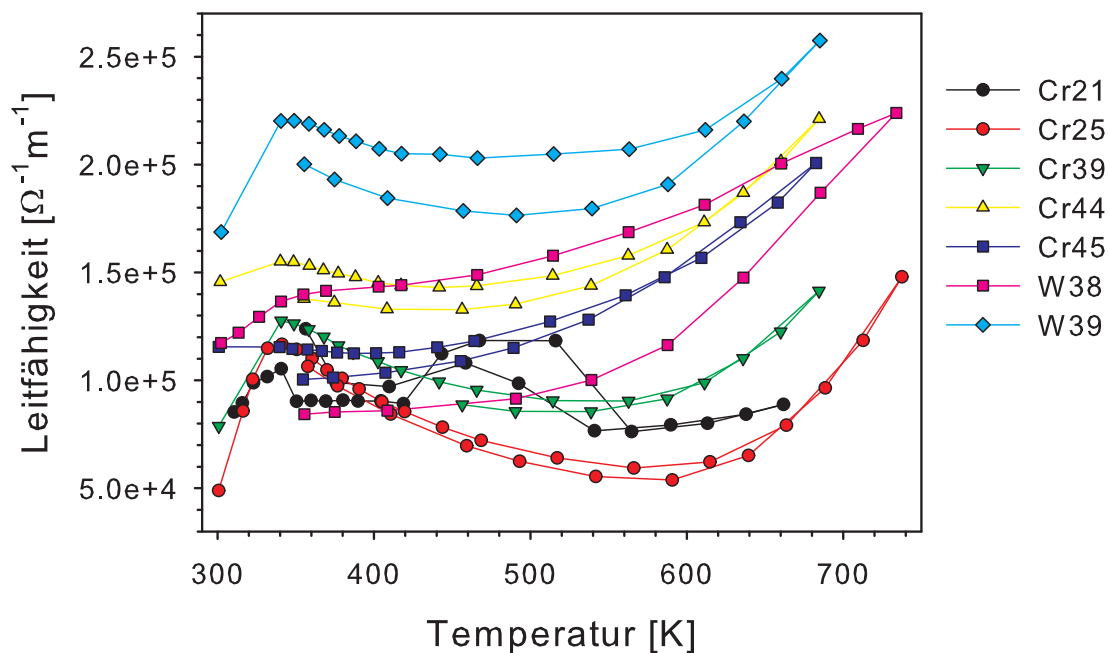


Abbildung C.1: Temperaturabhängige Leitfähigkeit der verwendeten Heusler-Schichten

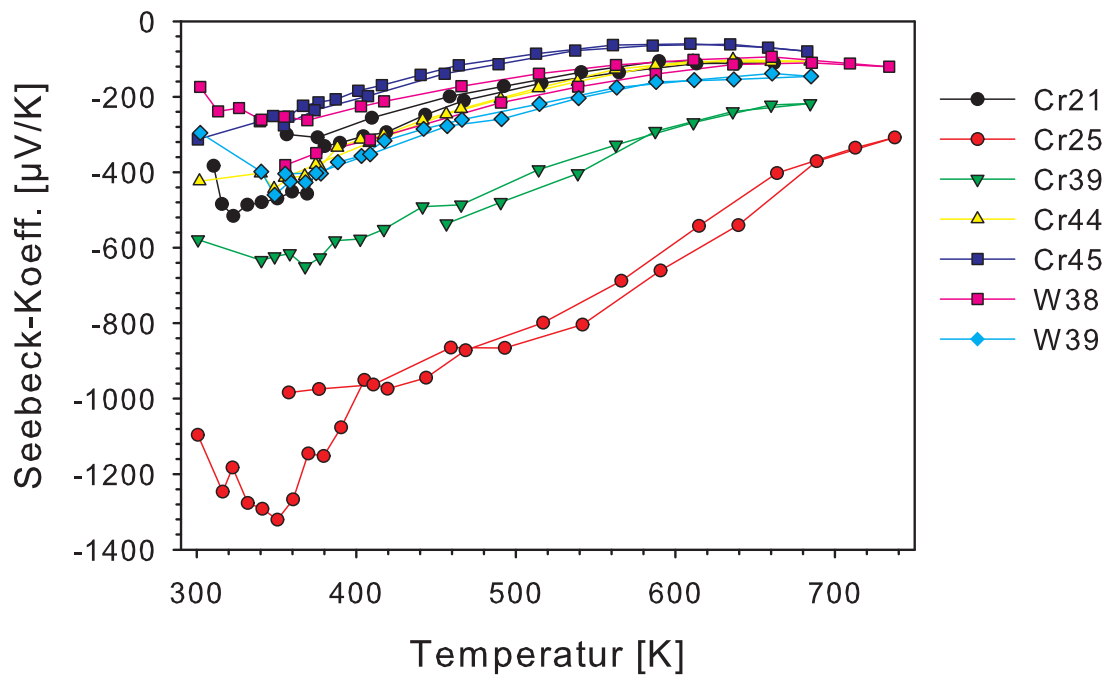


Abbildung C.2: Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient der verwendeten Heusler-Schichten

Abbildungsverzeichnis

1.1	Ausgedehntes (a) und reduziertes Zonenschema (b); die erste Brillouin-Zone erstreckt sich von $(-\pi/a) - (+\pi/a)$, mit dem Gitterabstand der Atome a [6].	8
1.2	Ausgedehntes (a) und reduziertes Zonenschema (b) in der Näherung der quasi-freien Elektronen; durch die Bragg-Reflexion am Rand der Brillouin-Zone bildet sich eine Energielücke zwischen den Bändern [6].	8
1.3	Schematischer Verlauf der Ladungsträgerdichte eines dotierten Halbleiters. Die Kurve kann dabei in Bereiche unterteilt werden, in denen unterschiedliche Mechanismen den Verlauf von $n_D(T)$ dominieren [7].	18
1.4	Stabförmiger Leiter mit angelegtem Temperaturgradienten in z -Richtung. Durch den Temperaturgradienten $T_2 - T_1$ bildet sich aufgrund der Thermodiffusion ein elektrisches Feld \vec{E} aus, welches der Diffusion durch die unterschiedlichen Teilchengeschwindigkeiten entgegen wirkt.	21
1.5	Schematisches Modell eines Thermoelements bestehend aus einem n-leitenden Material A (blau) und einem p-leitenden Material B (rot). Durch den an den Kontaktstellen angelegten Temperaturgradienten $T_2 - T_1$ bilden sich unterschiedliche Beiträge der Thermospannung U_{TD} aus, welche aufaddiert am Voltmeter V gemessen werden.	23
2.1	Periodensystem mit farblicher Kennzeichnung jener Elemente, die zur Herstellung von Heusler-Verbindungen geeignet sind [13].	27
2.2	Kristallstruktur von Voll-Heuslerverbindungen in der Betrachtung als CsCl-artige Überstruktur [13].	28
2.3	Schematische Darstellung der Ausbildung von Hybrid-Orbitalen in der halbleitenden Heusler-Verbindung Fe_2VAl . (a) zeigt die Hybrid-Orbitale von $FeAl$, (b) die Wechselwirkung dieser Orbitale mit den Orbitalen des zweiten Fe -Atoms und von V [13].	30
3.1	Simplex Modell eines thermoelektrischen Generators zur Erzeugung von elektrischer Energie aus einem Temperaturgradienten $T_2 - T_1$. . .	35
4.1	Beispielbild von Proben zur Messung am Testaufbau des thermoelektrischen Generators.	43

4.2	Foto des Versuchsaufbaus zur Verifikation der thermoelektrischen Simulation.	44
4.3	Schematische Skizze der Messanordnung zur Leistungsanpassung [30].	49
4.4	Foto des erstellten Messaufbaus zur Leistungsanpassung.	49
4.5	Beispielhafte Messung an H8_H4 zur Veranschaulichung der Messkurven am TEG; in Schwarz ist die gemessene Gesamtspannung U_{TD}^{ges} abgebildet, in Rot, Pink und Blau die Temperaturen am heißen bzw. an den beiden kalten Blöcken.	50
4.6	Messwerte der Leistungsanpassung an der Schicht Cr39 gemeinsam mit dem quadratischen Fit: $P = 43x(1 - x)$, welcher die ideale Leistungsanpassungskurve beschreibt.	52
5.1	Screenshot der Verwendung von <i>AVL FIRE</i> zur Erstellung einer neuen Simulation für das TEG-Modell.	56
5.2	3D-Modell des Testaufbaus, erstellt in <i>AVL FIRE</i> ; die Farben stellen die unterschiedlichen Materialgruppen und Oberflächen dar, denen im <i>Solver Steering File</i> Materialparameter bzw. Randbedingungen zugewiesen wurden. Neben den Kupferblöcken wurden als Materialien die n- (blau) und p-Leiter (rot) bestimmt. In Türkis sind die beiden Kontakte der Spannungsmessung als Randbedingungen eingezeichnet, in Dunkelrot die Heizmatten.	57
5.3	Zeitabhängige Spannungssimulation am 3D-Modell des Testaufbaus, verglichen mit der Messkurve. Die Zeitachse der Simulation wurde dabei der Messkurve angepasst. Bei $t = 125$ wird die Heizmatte ausgeschalten, und der Versuchsaufbau beginnt sich abzukühlen.	59
5.4	Visualisierung der Simulation am 3D-Modell des Testaufbaus, am linken Bild ist der Temperaturverlauf zu sehen, am rechten Bild der Verlauf des elektrischen Potentials	60
5.5	Schematisches Schaltbild der thermischen Übergänge von den Kupferblöcken zu einer thermoelektrischen Probe.	60
5.6	Vergleich der Spannungsspitzen der Simulationen mit den Messungen.	61
5.7	Vergleich der Simulation mit integriertem thermischen Kontaktwiderstand mit den Messungen.	62
5.8	Vergleich der Peaks der Leistungsanpassung Simulation und Messung.	64
5.9	Vergleich der Peaks der Leistungsanpassung der Simulation unter Berücksichtigung des thermischen Kontaktwiderstands und der Messung.	65
6.1	3D-Modell des theoretischen Dünnschicht-TEGs; das heiße Ende wird über die Schraube thermisch gekoppelt, während das kalte Ende mithilfe eines Kühlkörpers auf niedrigen Temperaturen gehalten wird. . .	68
6.2	Vereinfachtes 3D-Modell des thermoelektrischen Dünnschichtgenerators.	69

6.3	Thermische Simulation am 3D-Modell des Dünnschicht-TEGs; in (a) wurde das Substrat als Glas angenommen, in (b) als Silizium-Wafer.	70
6.4	Thermoelektrische Simulation am 3D-Modell des Dünnschicht-TEGs; (a) zeigt den Verlauf des elektrischen Potentials am Leistungsmaximum, (b) die Kurve der Leistungsanpassung.	71
6.5	Leistungsanpassung an dem Modell des Dünnschicht-TEGs mit den verschiedenen Heusler-Materialien.	72
6.6	Gegenüberstellung des elektrischen Potentialverlaufs des Unicouples (a) mit einem Modell mit mehreren thermoelektrischen Couples auf jeder Seite des Substrats (b).	73
6.7	Simulation der Leistungsabgabe des Modells des Dünnschicht-TEGs mit der Heusler-Schicht Cr ₂₅	75
A.1	Detailliertes 3D-Modell des Testaufbaus, erstellt in <i>Solid Edge ST9</i>	79
A.2	Bemaßungen des Testaufbaus in Millimeter, erstellt in <i>Solid Edge ST9</i>	80
B.1	Elektrische Leitfähigkeit der verwendeten Bulk-Heusler-Materialien.	82
B.2	Seebeck-Koeffizient der p-leitenden Bulk-Heusler-Materialien.	83
B.3	Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient der n-leitenden Bulk-Heusler-Materialien.	84
C.1	Temperaturabhängige Leitfähigkeit der verwendeten Heusler-Schichten	85
C.2	Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient der verwendeten Heusler-Schichten	86

Tabellenverzeichnis

5.1	Als Stäbchen am Testaufbau des thermoelektrischen Generators gemessene Materialien.	61
5.2	Als dünne Schichten am Testaufbau gemessene Materialien.	63
B.1	Verwendete Bulk-Heusler-Materialien mit der Angabe der Wärmebehandlung.	81
C.1	Verwendete Heusler-Schichten mit Angabe der Wärmebehandlung und der Geometrie.	85

Literaturverzeichnis

- [1] B. p.l.c. *BP Statistical Review of World Energy 2018*.
. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>.
- [2] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Studium. Oldenbourg De Gruyter, München Berlin [u.a.], 4. Aufl. edn. (2014).
- [3] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. De Gruyter Studium. de Gruyter, Berlin [u.a.], 2., aktualisierte Aufl. edn. (2014).
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, München Wien, 2., korr. Aufl. edn. (2005).
- [5] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik : Einführung in die Grundlagen ; mit 18 Tafeln und 104 Übungen*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin [u.a.], 7. Aufl. edn. (2009).
- [6] K. Kopitzki and P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. B.G. Teubner GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 6., überarbeitete Auflage. edn. (2007).
- [7] https://de.wikipedia.org/wiki/Halbleiter#/media/File:Bereiche_der_Leitungsmechanismen_im_Halbleiter_DE.svg (2019).
- [8] I. Knapp, B. Budinska, D. Milosavljevic, P. Heinrich, S. Khmelevskyi, R. Moser, R. Podlucky, P. Prenninger, and E. Bauer. *Impurity band effects on transport and thermoelectric properties of Fe_{2-x}Ni_xVAI*. Phys. Rev. B **96**, 045204 (2017).
- [9] J. Callaway. *Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures*. Phys. Rev. **113**, 1046 (1959).
- [10] P. Kurzweil, B. Frenzel, and F. Gebhard. *Physik Formelsammlung : mit Erläuterungen und Beispielen aus der Praxis für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 3., überarb. Aufl. edn. (2014).
- [11] R. Pelster, R. Pieper, and I. Hüttl. *Thermospannungen - viel genutzt und fast immer falsch erklärt!* Phydid **1/4**, 10 (2005).

- [12] J. Jäckle. *Über die Ursache der Thermospannung*. <http://www.uni-konstanz.de/FuF/Physik/Jaeckle/papers/thermospannung/index.html> (1998).
- [13] S. S. P. Tanja Graf, Claudia Felser. *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1 (2011).
- [14] A. Riss. *Herstellung und Untersuchung von dünnen Schichten, basierend auf der Heusler-Verbindung Fe₂VAl, im Hinblick auf thermoelektrische Anwendungen* (2019).
- [15] O. Urlich. *Thermoelectric Security Arrangement For Ignition Device* (1983). EU Patent EP0071614.
- [16] C. Martín-Gómez, M. Ibáñez-Puy, J. Bermejo-Busto, J. A. S. Fernández, J. C. Ramos, and A. Rivas. *Thermoelectric cooling heating unit prototype*. *Building Services Engineering Research and Technology* **37**, 431 (2016).
- [17] S. Riffat and X. Ma. *Thermoelectrics: a review of present and potential applications*. *Applied Thermal Engineering* **23**, 913 (2003).
- [18] L. Liu. *Feasibility of large-scale power plants based on thermoelectric effects*. *New Journal of Physics* **16**, 123019 (2014).
- [19] H. Yüncü and S. Kakaç. *Thermal Contact Conductance - Theory and Applications*, pp. 677–702. Springer Netherlands, Dordrecht (1994).
- [20] W. Fenech H., Rohsenow. *Prediction of Thermal Conductance of Metallic Surface in Contact*. *Journal of Heat Transfer* **39**, 15 (1963).
- [21] B. Mikić. *Thermal contact conductance; theoretical considerations*. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **17**, 205–214 (1974).
- [22] K. N. Babu. *Thermal Contact Resistance: Experiments and Simulation* (2015).
- [23] P. Taheri, S. Hsieh, and M. Bahrami. *Investigating electrical contact resistance losses in lithium-ion battery assemblies for hybrid and electric vehicles*. *Lancet* **196**, 6525 (2011).
- [24] M. Hamed and M. Atashparva. *A review of electrical contact resistance modeling in resistance spot welding*. *Welding in the World* **61**, 269 (2017). Recommended for publication by Commission III - Resistance Welding, Solid State Welding, and Allied Joining Process.
- [25] R. Timsit. *Electrical Contact Resistance: Properties of Stationary Interfaces*. *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on* **22**, 85 (1999).

- [26] R. Pro. *Datasheet RS Pro Silicon Heater Mat, 1.25 W, 25 x 50mm, 12 V dc.* <https://docs-emea.rs-online.com/webdocs/157e/0900766b8157efbb.pdf>. Datasheet für Silikon-Heizmatte.
- [27] E. Elektro-Automatik. *EA-PS 2000 B SINGLE 100W - 320W.* <https://docs-emea.rs-online.com/webdocs/138c/0900766b8138cf07.pdf>. Datasheet für EA-PS 2042-10B Power Supply.
- [28] K. Instruments. *2001 71/2-Digit High Performance Multimeter, 2002 81/2-Digit High Performance Multimeter.* <https://www.tek.com/datasheet/high-resolution-digital-multimeters/model-2001-7-1-2-digit-and-model-2002-8-1-2-digit-high>. Datasheet for Keithley Multimeter 2001 and 2002.
- [29] H. Steffen and H. Bausch. *Elektrotechnik : Grundlagen.* B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, 6., überarbeitete und aktualisierte auflage 2007. edn. (2007).
- [30] B. Hinterleitner. *Development of a thin film thermoelectric generator based on full heusler compounds.* Ph.D. thesis, Technische Universität Wien (2019).
- [31] P. Retschnig. *Berechnung der Leistungsparameter eines thermoelektrischen Generators* (2010).
- [32] P. Fan, Z.-h. Zheng, Y.-z. Li, Q.-y. Lin, J.-t. Luo, G.-x. Liang, X.-m. Cai, D.-p. Zhang, and F. Ye. *Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials.* Applied Physics Letters **106**, 073901 (2015).
- [33] P. von Böckh and T. Wetzol. *Freie Konvektion*, pp. 121–132. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2011).