



# Synthese und Charakterisierung thermoelektrischer Nanostäbe

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Jana Sommerlatte

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ulrich Gösele
2. Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus
3. Prof. Dr. Cedrik Meier

verteidigt am 08.04.2009

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	01
2.	Theorie der nanostrukturierten Thermoelektrik	04
2.1	dreidimensionale Thermoelektrik – Bulkmaterialien	07
2.2	eindimensionale Thermoelektrik – Nanostäbe	09
3.	Thermoelektrische Materialien	13
3.1	Strukturtypen der V-VI- und IV-VI-Verbindungen	15
3.2	Nichtstöchiometrie	18
3.3	Materialien	20
3.3.1	Antimon-Verbindungen	20
3.3.2	Bismut-Verbindungen	21
3.3.3	Blei-Verbindungen	23
4.	Elektrochemische Synthesen	26
4.1	Aluminiumoxid-Membranen	26
4.1.1	Bildung poröser Templatstrukturen	27
4.1.2	Barrieroxidschichten	27
4.1.3	Bildung poröser Strukturen	29
4.1.4	Herstellung – labortechnischer Aufwand	32
4.2	Elektrochemische Abscheidung der Nanostäbe	36
4.2.1	Organische Lösungsmittel	37
4.2.1.1	Einfluss des Lösungsmittels auf den Prozess	38
4.2.2	Abscheidung von Verbindungshalbleitern	39
4.2.2.1	Bestimmende Faktoren	44
4.2.2.2	Konzept Multilagen-Nanostäbe	46
5.	Ergebnisse	48
5.1	strukturelle Charakterisierung	48
5.1.1	V-VI-Verbindungen	48
5.1.1.1	Bismut-Verbindungen	48

5.1.1.2	Antimon-Verbindungen	61
5.1.2	Blei-Verbindungen (IV-VI-Verbindungen)	69
5.1.3	Multilagen-Nanostäbe	75
5.2	thermoelektrische Charakterisierung	77
5.2.1	Seebeck-Koeffizient S	77
6.	Zusammenfassung	82
7.	Literaturverzeichnis	
8.	Anhang	

## **1. Einleitung**

Der ständig wachsende Bedarf an Energie sowie die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe rückte in den letzten Jahren die Bedeutung regenerativer Energien in den Mittelpunkt des allgemeinen Interesses. Energie ist eine knappe Ressource. Dennoch geht sie vielfach ungenutzt als Wärme verloren. Thermoelektrische Generatoren könnten in Zukunft hier helfen, diese Energien gezielt zur Stromerzeugung zu nutzen. Überall, wo Abwärme entsteht, kann diese direkt in elektrischen Strom umgewandelt werden, ohne dass zusätzlich z.B. Turbinen dafür benötigt werden.

Leistungsstarke thermoelektrische Materialien bilden die Grundlage für die Entwicklung effizienter Konverter, um Abwärme, welche nahezu überall (z.B. Müllverbrennungsanlagen, PKW, PC) entsteht, in elektrische Energie umzuwandeln. Die Nutzung störender Abwärme zur Energiegewinnung wird heutzutage als „Energy Harvesting“ bezeichnet. Diese Energiewandler können auch als Kühlelemente zur punktgenauen Kühlung lokaler Hotspots in Computerprozessoren bzw. in heutigen Campingkühlern genutzt werden. Dabei funktionieren sie geräuschlos, verschleißfrei, sind umweltfreundlich und können in elektronische Schaltkreise integriert werden. Somit können thermoelektrische Konverter eine wichtige Rolle in der Entwicklung alternativer Energietechnologien spielen, um sowohl unsere Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen als auch CO<sub>2</sub>-Emissionen zu reduzieren [1].

Materialien, die aus Wärme Strom erzeugen, erlebten ihre erste große Bewährungsprobe nach dem Start des Weltraumzeitalters in den 60er-Jahren des letzten Jahrhunderts. Bei der Apollo-Mission sorgten diese thermoelektrischen Materialien für die Stromversorgung, und auch heute noch sind sie erste Wahl für Weltraummissionen am den Rand unseres Sonnensystems. Dort ist nämlich die Strahlungsintensität der Sonne viel zu gering, um Strom mithilfe der Photovoltaik zu erzeugen. So bezieht die 1997 gestartete Cassini-Sonde zum Saturn und seinen Monden den Strom aus SiGe-Thermogeneratoren, die die Zerfallswärme von rund 30 Kilogramm Plutonium-238 als langlebige Energiequelle nutzen. Dass der energieautarke Betrieb von Produkten auch im Alltag möglich ist, zeigte eindrucksvoll ein Radio, das um 1990 in Japan entwickelt wurde und das seinen Strom aus der Abwärme einer Kerosinlampe bezog. Bereits 1954

nutzte Chrysler die Thermoelektrizität zur Klimatisierung des Innenraums von Autos. Seit den 1990er-Jahren werden Thermogeneratoren auch als Energiequelle in Armbanduhren (z.B. Seiko, Citizen) genutzt, wobei die Temperaturdifferenz zwischen Körperwärme und Umgebungsluft genügt, um solche Uhren zu betreiben.

Die immer noch sehr eingeschränkte Anwendung thermoelektrischer Bauelemente hat vor allem eine Ursache: Die Qualität der thermoelektrischen Materialien und damit die Effizienz der Kühlleistung bzw. Stromerzeugung ist für viele Anwendungen noch immer unzureichend. Nanostrukturierte Materialien versprechen aber entscheidende Verbesserungen, sodass der Einsatz der Thermoelektrik für den effizienten Umgang mit Energie interessant wird.

Die maximale Energieausbeute der Thermoelektrika ist physikalisch begrenzt durch den Carnot-Wirkungsgrad  $\eta_c = 1 - T_n / T_h$  mit der niedrigen Temperatur  $T_n$  und der hohen Temperatur  $T_h$ . Bei einer gegebenen Güte des thermoelektrischen Materials hängt die Leistungsfähigkeit thermoelektrischer Generatoren oder Kühler von der Höhe des Temperaturgefälles bzw. des zugeführten Stroms ab. Die Materialgüte ist somit der entscheidende Ansatzpunkt für eine Effizienzsteigerung. Die Güteziffer thermoelektrischer Materialien, die so genannte „Figure-of-Merit“  $ZT$  ( $Z$  bezeichnet die thermoelektrische Güte des Materials,  $T$  die absolute Temperatur) stagniert seit den 50er-Jahren bei einem Wert  $ZT \approx 1$  [2]. Dieser Wert markiert aber nicht das Ende der  $ZT$ -Skala. Die theoretischen Rechnungen Anfang der neunziger Jahre aus der Gruppe von Mildred Dresselhaus MIT zeigten, welches Potential in thermoelektrischen Halbleitern steckt, wenn man sie im nm-Bereich strukturiert [3].

Vor ca. sieben Jahren präsentierten Rama Venkatasubramanian ein  $ZT$  von ca.  $ZT = 2,4$  [4] und kurz darauf Theodore C. Harman ein  $ZT$  von ca.  $ZT = 3$  [5] für nanostrukturierte Thermoelektrika. Diese Werte konnte R. Venkatasubramanian an Übergittern mit einer sich wiederholenden Schichtfolge von 1 nm  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und 5 nm  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  erzielen. Der Fokus in der Arbeit von T.C. Harman war auf geordnete Quantenpunkte in einer thermoelektrischen Matrix ausgerichtet. Hierfür nutzte er Bleichalkogenide, welche geordnet wachsende Strukturen im Nanometer-Maßstab bilden.

Vergleichbare Ergebnisse konnten für thermoelektrische Nanostäbe bislang noch nicht bestimmt werden. Daher soll sich diese Arbeit mit der Thematik der Synthese von Nanostäben aus thermoelektrisch relevanten Materialien auseinandersetzen. Es gibt eine Vielzahl von Verfahren, um Nanostäbe herzustellen. So können Nanostäbe geordnet z.B. an Kristallstufenkanten durch die Abscheidung von Nanopartikeln (sog. Step Edge Decoration) hergestellt werden [6]. Aber auch das katalytische Wachstum von Nanostäben auf einem Substrat in der Gasphase (Chemical Vapor Deposition CVD) ist ein beliebtes Verfahren, um z.B. Silizium-Nanodrähte oder Zinkoxid-Nanostäbe herzustellen [7,8]. Diese hier aufgeführten Verfahren sind technisch sehr aufwendig. Eine weitaus einfachere Methode ist das chemische Ausfällen von Nanostäben aus einer Lösung. Dies erfolgt jedoch ungeordnet und die Durchmesser der Nanostäbe sowie deren Länge können nicht kontrolliert werden. Ein alternatives Herstellungsverfahren für die Synthese von Nanostäben bietet hier die Elektrochemie. Genauer gesagt soll in der vorliegenden Arbeit die elektrochemische Abscheidung der Materialien in poröse Porenstrukturen als Syntheseverfahren genutzt werden. Die elektrochemische Deposition bietet die Möglichkeit, eine Vielzahl von Elementen und chemischen Verbindungen in Form von Dünnschichten und Nanostäben zu erzeugen. Durch die Verwendung von porösen Aluminiumoxidmembranen mit monodisperser Durchmesser-Verteilung, welche umfassend und erfolgreich am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik synthetisiert und studiert wurden, ist es möglich, homogene Nanostäbe in diesem Templatsystem mit reproduzierbaren Ergebnissen herzustellen.

## 2. Theorie der nanostrukturierten Thermoelektrik

Thermoelektrische Bauelemente, wie sie heute in modernen Campingkühlern, PC's oder zur Energieversorgung in Sensoren genutzt werden, sind aus p- und n-leitenden Schenkeln aufgebaut, welche über Metallbrücken (meist Kupfer) elektrisch verbunden sind.

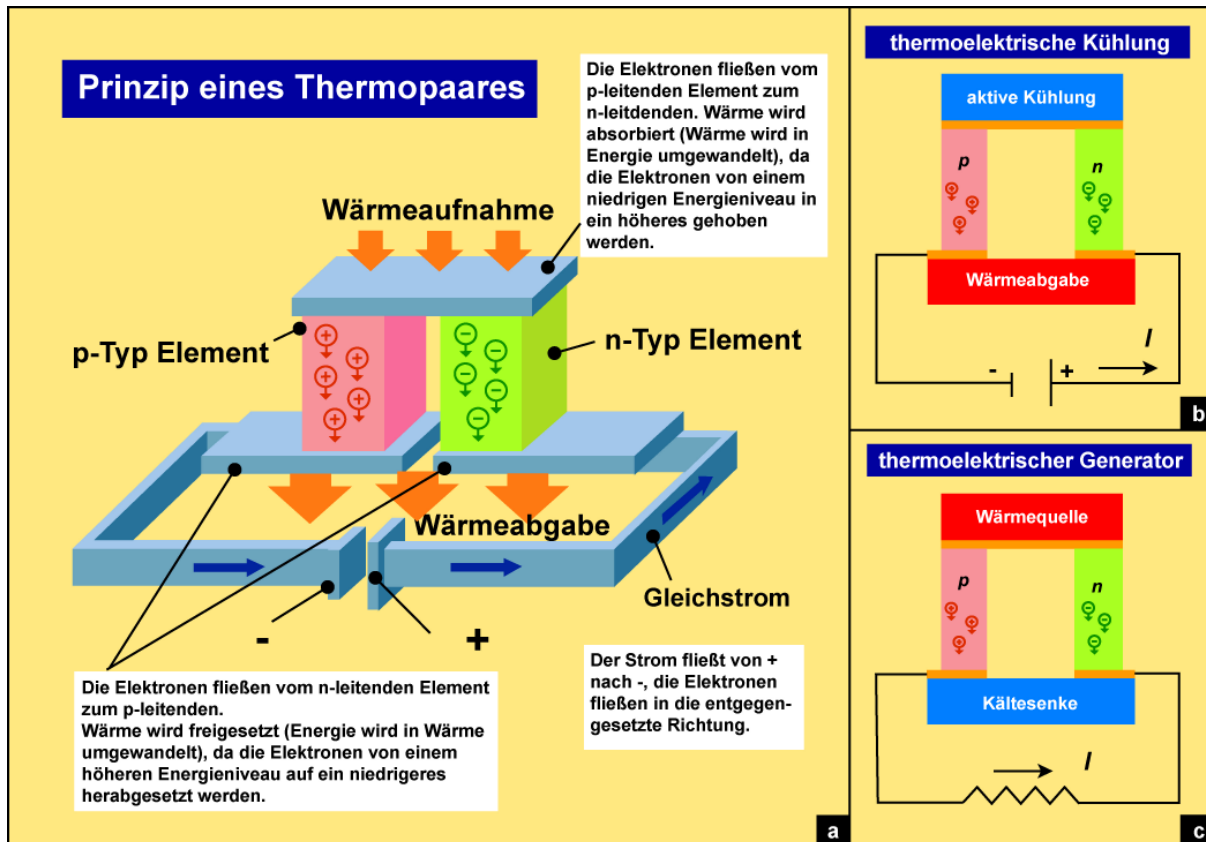


Abb. 2.1: Die Graphik zeigt den allgemeinen Aufbau und das Wirkprinzip eines Thermopaars bestehend aus einem p-leitenden Schenkel, einem n-leitenden Schenkel und der elektrischen Verbindung untereinander (a). Rechts sind die zwei Anwendungsmodi der thermoelektrischen Kühlung (b) und des thermoelektrischen Generators (c) dargestellt. [Quelle: Komatsu Electronics]

Thermopaare können aus Metallen oder Halbleitern aufgebaut sein. Metallische Thermopaare werden vor allem als Messfühler in digitalen Thermometern verwendet. Besonders bekannte Vertreter sind Thermoelemente aus Kupfer/Konstantan oder Nickel/ChromNickel (auch unter der Bezeichnung Chromel bekannt). Für die gezielte Anwendung zur thermoelektrischen Kühlung bzw. zur Stromgewinnung werden handelsübliche thermoelektrische Bauelemente (Peltierelemente) aus Halbleitern auf der Basis von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  gebaut.

## Unterschiedliche Leitfähigkeiten

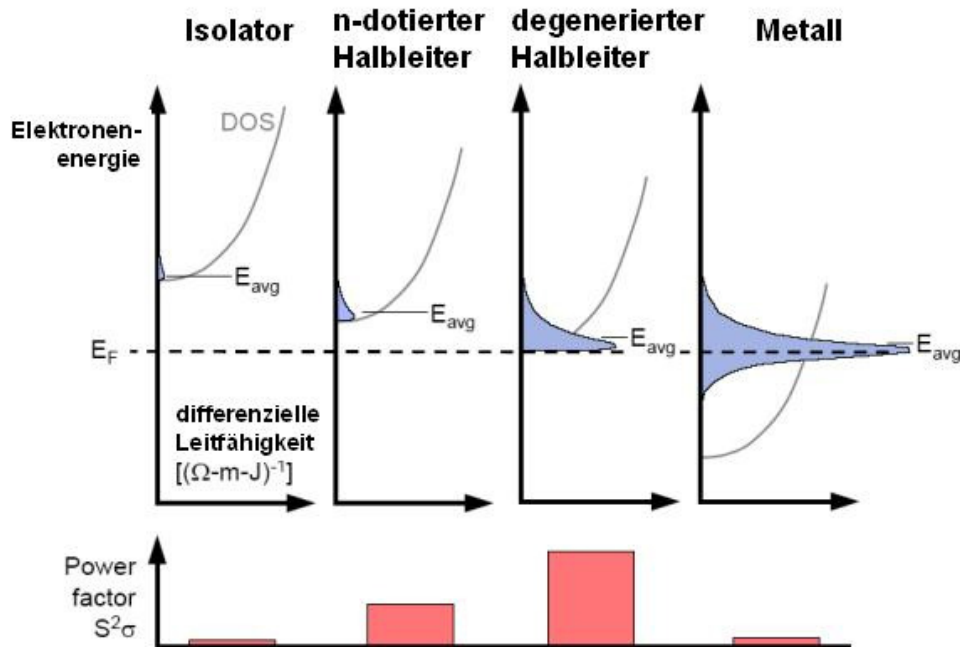


Abb. 2.2: In der Graphik sind die Leitungstypen elektrischer Isolator, n-Halbleiter, degenerierter (extrem stark dotierter) Halbleiter und Metall gegenübergestellt. Es wird schnell ersichtlich, welchen Einfluss der Leitungstyp sowie die Konzentration der Ladungsträger auf den thermoelektrischen Powerfaktor hat.

Man unterscheidet allgemein vier Leitungstypen. Isolatoren weisen einen deutlichen Abstand  $E_g$  zwischen Valenzband (unterhalb des Fermi-Niveaus  $E_F$ ) und Leitungsband (oberhalb des Fermi-Niveaus  $E_F$ ) auf. Die Bandlücke  $E_g$  bei Isolatoren ist so breit ( $E_g > 2,5$  eV), dass keine freien Ladungsträger zur Verfügung stehen (z.B. Diamant  $E_g = 7$  eV). Bei Halbleitern sind das Valenzband und das Leitungsband ebenfalls voneinander getrennt, wobei der Abstand  $E_g$  kleiner ist. Bei  $T = 0$  ist das Valenzband vollständig besetzt und das Leitungsband leer. Durch thermische Anregung können einige Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden, wobei sie Löcher im Valenzband hinterlassen. Es stehen somit eine bestimmte Anzahl an Elektronen und Löchern zum Stromtransport in Abhängigkeit von der Temperatur zur Verfügung [1,2]. Die Ladungsträgerdichte im Halbleiter kann über die Dotierung eingestellt werden. Im Fall von Metallen tritt eine Überlagerung von Valenz- und Leitungsband auf. Es steht eine große Anzahl an freien Elektronen für den Stromtransport zur Verfügung.



Erhöht man im Halbleiter die Konzentration der freien Ladungsträger durch eine sehr hohe Dotierung, so ist die Ladungsträgerkonzentration grösser als die effektive Zustandsdichte. Das Fermi-Niveau  $E_F$  liegt dann im Leitungsband (n-leitend) bzw. im Valenzband (p-leitend) und man spricht von einem degenerierten Halbleiter, welcher ein metallähnliches Leitungsverhalten zeigt.

Der Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf die einzelnen Größen der thermoelektrischen Effektivität  $ZT$  wird in der folgenden Graphik noch deutlicher.

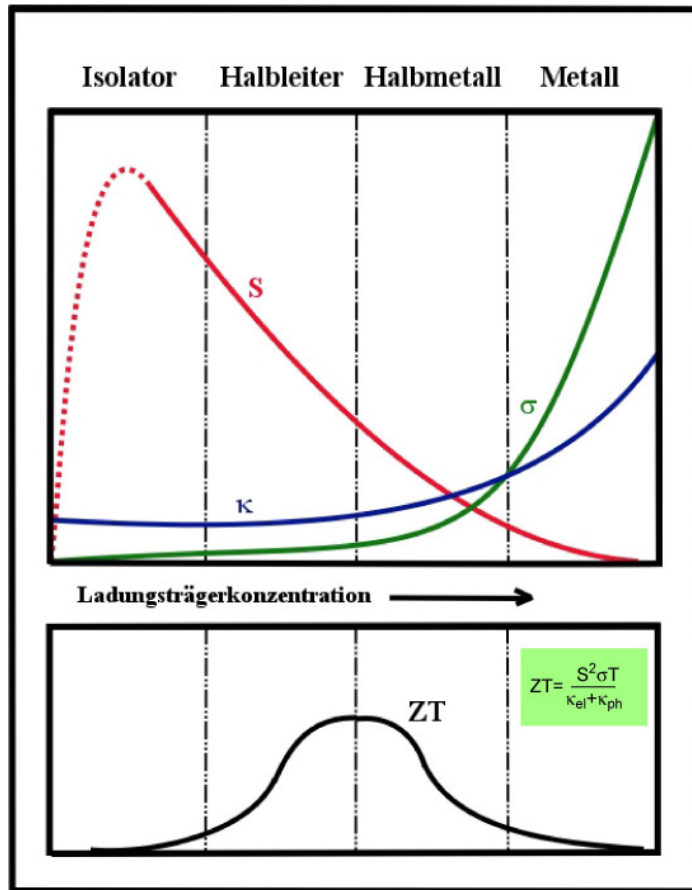


Abb. 2.3: Die Graphik zeigt den Zusammenhang zwischen dem Seebeck-Koeffizienten  $S$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$ . Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration nimmt der Seebeck-Koeffizient  $S$  ab, während sich die elektrische und die thermische Leitfähigkeit erhöhen. Um eine möglichst hohe thermoelektrische Effektivität zu erzielen, benötigt man einen hohen Seebeck-Koeffizienten und eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig niedriger Wärmeleitfähigkeit. Diese Größen sind nicht unabhängig voneinander einstellbar. Ein Optimum für die thermoelektrische Effektivität  $ZT$  findet man im Übergangsbereich vom Halbleiter zum Halbmetall, was einem degenerierten Halbleiter entspricht (siehe Abb. 2.2) [3].

Um den Einfluss der Größe eines beliebigen Materials auf die thermoelektrische Kennzahl  $ZT$  zu verdeutlichen, soll an dieser Stelle der Formalismus zur Berechnung der Transportgrößen für Bulkmaterialien und Nanostäbe gegenübergestellt werden. Als generelle Annahme für die Berechnungen gilt, dass es sich um 1-Band Materialien handelt, welche die höchsten  $ZT$ -Werte erreichen. Den Einfluss zweier Bänder (gekennzeichnet durch die Fußnoten 1 und 2) lässt sich einfach am Beispiel des Seebeck-Koeffizienten  $S$  darstellen.

$$S = \frac{\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (2.1)$$

Haben  $S_1$  und  $S_2$  unterschiedliche Vorzeichen, wird  $S$  und somit auch  $Z$  kleiner. Das gilt z.B. für intrinsische Halbleiter, wobei die beiden Bänder das Valenz- und das Leitungsband sind. Haben  $S_1$  und  $S_2$  das gleiche Vorzeichen, so ist  $S$  gegenüber dem 1-Band-Modell dennoch reduziert aufgrund der Beiträge für die elektrische Leitfähigkeit der beiden Bänder.

## **2.1 dreidimensionale Thermoelektrika - Bulkmaterialien**

Um den Einfluss der Struktur auf die Umwandlungseffizienz zu verdeutlichen, soll im folgenden die Bestimmung der relevanten Transportgrößen anhand von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dargestellt werden. Für Volumen-Materialien hat man eine elektronische Energieverteilung [4] der Form:

$$\varepsilon(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z} \quad (2.2)$$

Zur Bestimmung der thermoelektrischen Kenngröße  $ZT$  müssen die Einzelkomponenten (der Seebeck-Koeffizient  $S$ , die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , der elektronische Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit  $\kappa_e$  und der Phononenbeitrag zur thermischen Leitfähigkeit  $\kappa_l$ ) ermittelt werden.

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

Für den Transport in x-Richtung können die einzelnen Größen wie folgt beschrieben werden [4].

$$\begin{aligned}
\sigma &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_x m_y m_z)^{\frac{1}{2}} F_{\frac{1}{2}} e \mu_x \\
S &= \frac{-k_b}{e} \left( \frac{5F_{\frac{3}{2}}}{3F_{\frac{1}{2}}} - \zeta' \right) \\
\kappa_e &= \frac{\pi \hbar^2}{6\pi^2} \left( \frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^{\frac{5}{2}} \left( \frac{m_y m_z}{m_x} \right)^{\frac{1}{2}} k_b \left( \frac{7}{2} F_{\frac{5}{2}} - \frac{25F_{\frac{3}{2}}^2}{6F_{\frac{1}{2}}} \right)
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Die in den Formeln enthaltene Fermi-Dirac-Funktion [2] ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$F_i = F_i(\zeta') = \int \frac{x^i dx}{e^{(x-\zeta')} + 1} \tag{2.5}$$

Hierbei ist  $\zeta'$  das reduzierte chemische Potential relativ zur Bandkante des Leitungsbands [4] mit

$$\zeta' = \frac{\zeta}{k_b T} \tag{2.6}$$

$\tau$  ist die Relaxationszeit,  $\mu_x$  ist die Beweglichkeit der Ladungsträger in Richtung der x-Achse,  $\kappa_e$  ist die elektrische thermische Leitfähigkeit.  $m_x$ ,  $m_y$  und  $m_z$  sind die Komponenten der effektiven Masse für die entsprechenden Raumrichtungen. Nun kann die Formel für ZT (2.3) für den Fall von Volumen-Material und dem Transport entlang x-Richtung wie folgt geschrieben werden [4]:

$$Z_{3D} T = \frac{\frac{3}{2} \left( \frac{5F_{\frac{3}{2}}}{3F_{\frac{1}{2}}} - \zeta' \right)^2 F_{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{B} + \frac{7}{2} F_{\frac{5}{2}} - \frac{25F_{\frac{3}{2}}^2}{6F_{\frac{1}{2}}}} \tag{2.7}$$

$$B = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_x m_y m_z)^{\frac{1}{2}} \frac{k_b^2 T \mu_x}{e \kappa_l} \tag{2.8}$$

Somit kann bei einem gegebenen Wert B für eine Änderung von ZT der Wert für das reduzierte chemische Potential  $\zeta'$  variiert werden.  $Z_{3D} T$  kann ein Maximum erreichen, wenn  $\zeta'$  den Optimalwert  $\zeta'_{opt}$  erreicht, was durch geeignete Dotierung eingestellt werden kann.

Ausgehend von den für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bekannten Parametern (siehe Tabelle 3.2) kann nun B und auch  $Z_{3D} T$  bestimmt werden. In die Berechnung der Größe B gehen die effektiven Massen des hoch anisotropen effektive-Masse-Tensors, die Beweglichkeit der Ladungsträger  $\mu_x$  sowie der Phononenanteil der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa_l$  ein. Somit lässt sich bei einer Temperatur von  $T =$

300K ein Wert  $B = 0,076$  und somit ein  $Z_{3D}T = 0,52$  berechnen. Das Maximum  $Z_{3D}T$  tritt auf bei  $\zeta'_{opt} = 0,9$ . Das chemische Potential ist somit über der Leitungsbandkante und das Material ist ein n-Typ Halbleiter.

## 2.2 eindimensionale Thermoelektrika - Nanostäbe

Eine Steigerung der Umwandlungseffizienz von thermischer in elektrische Energie und umgekehrt kann durch den Übergang zu eindimensionalen Nanostäben erfolgen. Diese Strukturen haben einen wesentlichen Einfluss auf die thermoelektrische Kenngröße  $ZT$ , da die Elektronen selbst sich nur noch in einer Richtung bewegen können, und zum anderen die Phononen stark an den Staboberflächen gestreut werden. Ähnlich wie im Fall für das Volumen-Material kann man auch für den eindimensionalen Fall die Energieverteilung aufgestellt werden [5]:

$$\varepsilon(k_x) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_y a^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z a^2} \quad (2.9)$$

In diesem vereinfachten Beispiel geht man davon aus, dass man keinen runden sondern einen quadratischen Querschnitt für den Nanostab hat mit der Seitenlänge  $a$ . Ferner soll der Strom entlang der  $x$ -Achse fließen. Die Elektronen können sich im Nanostab frei entlang der  $x$ -Achse bewegen, aber nur eingeschränkt in  $y$ - und  $z$ -Richtung. Die einzelnen thermoelektrischen Größen für eindimensionale Objekte lassen sich wie folgt aufstellen [3]:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\pi a^2} \left( \frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} m_x^{-\frac{1}{2}} F_{-\frac{1}{2}} e \mu_x \\ S &= -\frac{k_b}{e} \left( \frac{3F_{\frac{1}{2}}}{F_{-\frac{1}{2}}} - \zeta' \right) \\ \kappa_e &= \frac{2\tau}{\pi a^2} \left( \frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} m_x^{-\frac{1}{2}} k_b^2 T \left( \frac{5}{2} F_{\frac{3}{2}} - \frac{9F_{\frac{1}{2}}^2}{2F_{-\frac{1}{2}}} \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei  $\zeta'$  das reduzierte chemische Potential ist mit  $\zeta' = \zeta / k_b T$ ,  $\tau$  ist die Relaxationszeit,  $m_x$ ,  $m_y$  und  $m_z$  sind die Komponenten der effektiven Masse und  $\mu_x$  ist die Beweglichkeit der Ladungsträger in  $x$ -Richtung. An dieser Stelle soll die Fermi-Dirac-Funktion  $F_i$  nicht nochmal wiederholt werden.

Mit den thermoelektrischen Größen kann nun die Formel für die Berechnung der thermoelektrischen Kennzahl  $ZT$  nach der bekannten Form aufgestellt werden [5].

$$Z_{1D}T = \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{3F_{1/2}}{F_{-1/2}} - \zeta' \right)^2 F_{-1/2}}{\frac{1}{B} + \frac{5}{2} F_{3/2} - \frac{9F_{1/2}^2}{2F_{-1/2}}} \quad (2.11)$$

$$B = \frac{2}{\pi a^2} \left( \frac{2k_b T}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_b^2 T m_x^{\frac{1}{2}} \mu_x}{e \kappa_l} \quad (2.12)$$

Bei einem gegebenen Wert B kann die Größe ZT durch das reduzierte chemische Potential  $\zeta'$  variiert werden. Die Größe B ergibt sich aus den reinen Materialeigenschaften, während das chemische Potential durch geeignete Dotierung eingestellt werden kann. Somit kann ein Maximum für ZT bei einem optimierten Wert für  $\zeta'$  erzielt werden, der entsprechend dann als  $\zeta'_{\text{opt}}$  geschrieben wird. Die Größe  $ZT(\zeta'_{\text{opt}})$  steigt monoton mit der Größe B an. Ein Maximum für B erhält man, wenn die Nanostabachse der Richtung der höchsten Ladungsträgermobilität entspricht, denn es gilt  $B \sim \mu_x^{1/2}$  mit  $\mu_x \sim m_x^{-1}$ . Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung von B ist die Reduktion des Stabdurchmessers, da  $B \sim a^{-2}$  ist.

Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_l$  kann durch die Streuung der Phononen an den Grenzflächen bzw. an den Staboberflächen erfolgen. Eine verstärkte Streuung tritt dann auf, wenn der Durchmesser kleiner als die freie Weglänge der Phononen ( $l = 10 \text{ \AA}$ ) ist. Somit gilt die reduzierte thermische Leitfähigkeit für den Phononenanteil für  $a < 10 \text{ \AA}$ :

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_v v l \quad (2.13)$$

wobei  $C_v$  die Wärmekapazität des Gitters ist,  $v$  die Schallgeschwindigkeit im Material und  $l$  die freie Weglänge der Phononen. In der folgenden Graphik kann man deutlich erkennen, dass die berechnete Kenngröße ZT für die Nanostäbe, welche in z-Richtung gewachsen sind, am niedrigsten im Vergleich zu den beiden anderen Orientierungen ist. Ein Grund hierfür liegt in der Elementarzelle von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  begründet. Die kleinste sich wiederholende Einheit in z-Richtung ist  $a = 10,2 \text{ \AA}$ . Somit ist die Bedingung für die Reduktion des Gitteranteils der thermischen Leitfähigkeit  $a < l$  nicht erfüllt. Entlang der beiden anderen Raumrichtungen kann diese Bedingung erfüllt werden, da die Gitterkonstante in x-Richtung und in y-Richtung  $a = 4,3 \text{ \AA}$  beträgt.

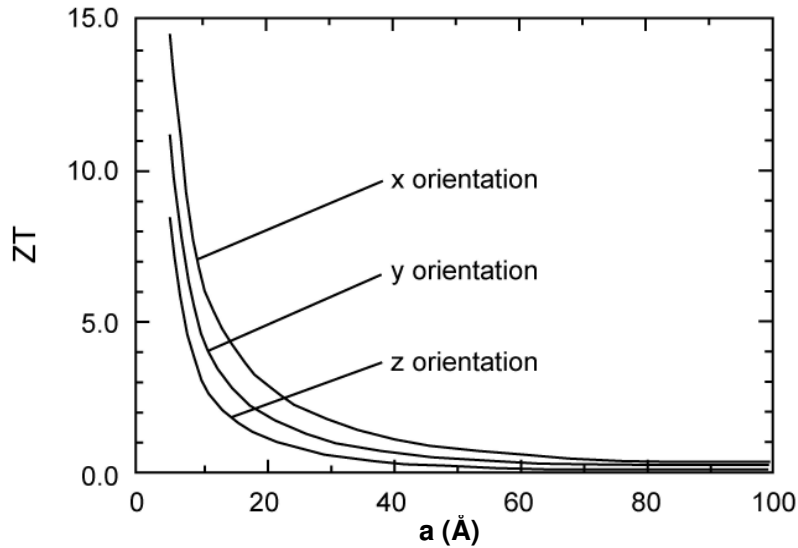


Abb. 2.4: In diesem Diagramm ist die thermoelektrische Kennzahl  $ZT$  in Abhängigkeit vom Stabdurchmesser  $a$  für verschiedene Wachstumsrichtungen aufgetragen [5].

In der Abbildung ist zu erkennen, dass bei einem entlang der x-Richtung gewachsenen Nanostab die thermoelektrische Effizienz am höchsten ist. Das lässt sich damit erklären, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit in dieser Richtung am höchsten ist mit  $\mu_x = 1200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Mit den bekannten Werten für die effektive Masse  $m_x = 0,02 m_0$ ,  $m_y = 0,08 m_0$  und  $m_z = 0,32 m_0$  können die Ladungsträgerbeweglichkeiten für die y- und z-Richtung über den Zusammenhang  $m_x\mu_x = m_y\mu_y = m_z\mu_z$  bestimmt werden.

Aus der Graphik kann man auch entnehmen, dass die Größe  $ZT$  ab einem Stabdurchmesser von ca.  $85 \text{ \AA}$  für die in x-Richtung gewachsenen Stäbe beginnt anzusteigen. Diese Größe, unterhalb der das  $ZT$  ansteigt, kann über die thermische de Broglie Wellenlänge für jede der Wachstumsrichtungen abgeschätzt werden [5].

$$\lambda_{deBroglie} = \left( \frac{\hbar^2}{2m_i k_b T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

Aus dieser Formel kann man z.B. für Nanostäbe, welche in x-Richtung gewachsen sind, entnehmen, dass ab einem Stabdurchmesser von  $a \leq 86 \text{ \AA}$  bei Raumtemperatur die thermoelektrische Kenngröße  $ZT$  beginnt anzusteigen, was auch deutlich aus der Graphik hervorgeht. Für die beiden anderen Orientierungen tritt ein Anstieg in  $ZT$  ab  $a \leq 43 \text{ \AA}$  für y-Richtung bzw. ab  $a \leq 21 \text{ \AA}$  für z-Richtung ein.

Nanostäbe können bei optimierter Dotierung ZT-Werte von ca.  $Z_{1D}T = 6$  bei einem Stabdurchmesser von ca.  $a = 10 \text{ \AA}$  bis  $Z_{1D}T = 14$  bei einem Stabdurchmesser von ca.  $a = 5 \text{ \AA}$  annehmen. Für Volumenmaterial lässt sich nur ein ZT von ca.  $ZT = 0,6$  erreichen [4].

Es zeigt sich, dass man durch die Reduktion der Dimensionen eines Materials eine deutliche Steigerung der thermoelektrischen Effektivität ZT erzielen kann, welche auf die Änderung der Zustandsdichte sowie auf die zusätzliche Reduktion des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_l$  durch verstärkte Phononenstreuung an den Grenz- bzw. Oberflächen zurückzuführen ist.

### 3. Thermoelektrische Materialien

Die am häufigsten verwendeten thermoelektrischen Materialien stammen aus der Familie der V-VI-Verbindungen ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), welche sich für Anwendungen bei Raumtemperatur eignen. Für mittlere Temperaturen bis zirka  $400\text{ °C}$  werden IV-VI-Verbindungen ( $\text{PbTe}$ ) z.B. in der modernen Raumfahrt genutzt, während Si/Ge-Legierungen üblicherweise als Hochtemperaturmaterial verwendet werden, Bild 3.1.

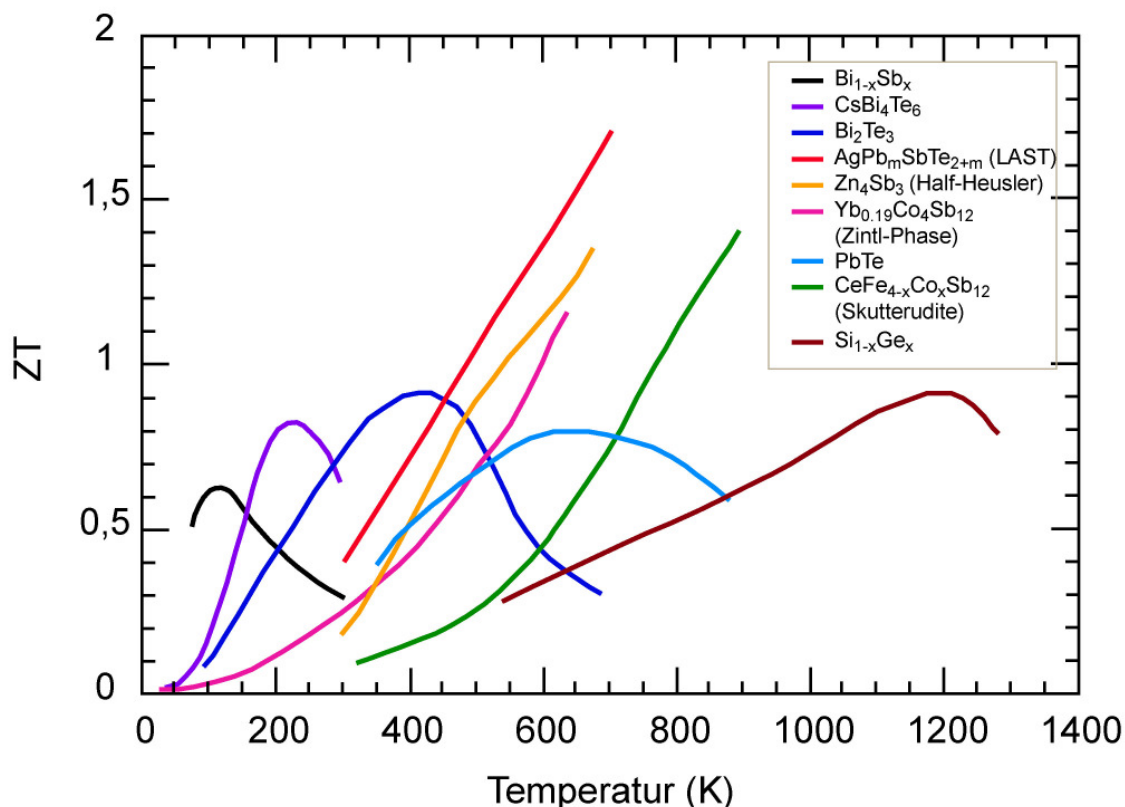


Abb. 3.1: In diesem ZT-Diagramm sind viele wichtige Materialgruppen aufgeführt, die im Rahmen der Thermoelektrik untersucht werden. Ergänzt werden soll erwähnt werden, dass in dieser Graphik folgende Materialgruppen nicht aufgeführt sind: Oxide, TAGS  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$  und Clathrate [1].

Der bekannteste Vertreter der V-VI-Verbindungen ist  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Es ist das seit den 50er Jahren best untersuchteste Material in der Familie der Thermoelektrika [2]. Undotiertes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ist p-leitend und hat einen Seebeck-Koeffizienten von ca.  $230\mu\text{VK}^{-1}$ . Eine Dotierung mit Blei Pb kann den Seebeck-Koeffizienten in p-leitendem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auf ca.  $260\mu\text{VK}^{-1}$  erhöhen. Um n-leitendes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zu erhalten, kann zur Dotierung Jod I bzw. ein Überschuss an Tellur



Te verwendet werden. Hierbei ist ein Seebeck-Koeffizient von ca.  $-270\mu\text{VK}^{-1}$  erreichbar. Die ersten Peltierelemente bestanden aus p- und n-leitendem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Zwei andere Vertreter der V-VI-Verbindungen sind  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [3] und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [4]. Trotz gleicher Struktur sind sie weitaus schlechtere thermoelektrische Materialien gegenüber  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Aufgrund der Struktur können sie aber feste Lösungen mit  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bilden, was in modernen Peltierelementen genutzt wird. So kann der Zusatz einer bzw. beider Komponenten das ZT in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  erhöhen, indem die thermische Leitfähigkeit reduziert wird.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ist stark p-leitend und erhöht in einer festen Lösung mit  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dessen Seebeck-Koeffizient. Um einen optimalen Seebeck-Koeffizienten in  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  einzustellen, müssen dem System Donatoren durch Dotierung mit Jod bzw. einem Überschuss an Tellur zugeführt werden.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ist stark n-leitend und kann als Zusatz zu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in Abhängigkeit von der Konzentration weniger stark p-leitendes bzw. n-leitendes  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  erzeugen. Dieses Material wird häufig mit Jod dotiert. Innerhalb dieses pseudoternären Systems  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  haben sich die Zusammensetzungen  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  für n-leitendes und  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  für p-leitendes Material als optimale Verbindungen herausgestellt.

Ein anderer wichtiger Bereich der thermoelektrischen Materialien sind die Elemente der 5. Hauptgruppe (im PSE) und deren Legierungen. Im Vordergrund stehen hier Bismut Bi und Antimon Sb [5-7], welche zu den Halbmetallen gehören. Nahe Raumtemperatur weisen beide nur kleine Seebeck-Koeffizienten mit Werten von ca.  $-70\mu\text{VK}^{-1}$  für Bi (n-leitend) und ca.  $40\mu\text{VK}^{-1}$  für Sb (p-leitend) auf. Selbst Dotierungen mit Zinn bzw. Tellur haben keinen wesentlichen Einfluss auf diese Werte. Untersuchungen haben ergeben, dass sich das ZT dieser Elemente bei niedrigeren Temperaturen ( $\sim 100\text{K}$ ) erhöht. Grund dafür ist eine deutliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber einer geringfügig besseren thermischen Leitfähigkeit. Die Legierungen  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  sind nicht mehr Halbmetalle sondern Halbleiter [8-10]. Sie zeigen eine Verbesserung von ZT gegenüber Bi, da der Zusatz von Sb die thermische Leitfähigkeit in Bi herabsetzt. Als Optimum wurde die Zusammensetzung  $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$  mit einem geringen Zusatz von Pb gefunden.

Die Anwendung in thermoelektrischen Generatoren macht es meist erforderlich, dass die Materialien sehr großen Temperaturdifferenzen und somit auch sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Da  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und dessen Verbindungen oberhalb  $400\text{K}$  nicht mehr effektiv arbeiten, nutzt man bei höheren Temperaturen PbTe und Silizium-Germanium-Legierungen. PbTe zeigt gute thermoelektrische Eigenschaften mit einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit bei relativ guten elektrischen Eigenschaften [11]. Man kann p- und n-leitendes PbTe einfach durch Änderung der Stöchiometrie herstellen [12]. Zusätzlich kann eine Fremddotierung mit

Alkalimetallen als Akzeptoren bzw. Halogenen als Donatoren erfolgen. PbTe arbeitet bei höheren Temperaturen (ca. 400°C) besser als bei Raumtemperatur. Dennoch eignen sich die festen Lösungen von PbTe besser als das reine Material. In solchen Verbindungen kann Blei durch Zinn und Tellur durch Schwefel bzw. Selen substituiert werden. Innerhalb dieser festen Lösungen haben sich zwei Materialgruppen in den letzten Jahren in den Vordergrund gestellt – TAGS und LAST. Die Abkürzung TAGS steht für Te-Ag-Ge-Sb, eine Mischreihe aus  $\text{AgSbTe}_2$  und  $\text{GeTe}$ . Die TAGS-Verbindungen sind mit dem PbTe aufgrund der z.T. gleichen Struktur verwandt. Es konnte bereits ein ZT von 1,4 bei 750K für die Verbindung TAGS-85 (85%  $\text{GeTe}$ ) gemessen werden [13]. Die LAST-Verbindungen sind feste Lösungen aus  $\text{AgSbTe}_2$  und PbTe der allgemeinen Form  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ . Ähnlich wie TAGS haben sie die gleiche Struktur wie PbTe und zeigen hohe ZT-Werte (1,2-2,2) bei ca. 800K [14,15].

Für Hochtemperaturanwendungen (~1000°C), welche große Bedeutung in der Raumfahrt haben, werden Silizium-Germanium-Legierungen genutzt. Si und Ge bilden eine vollständige Mischungsreihe. Eine hieraus vielfach untersuchte Legierung ist  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ . Si-Ge-Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur nur kleine ZT-Werte (~0,5), welche aber bei höheren Temperaturen (ca. 1000°C) auf Werte von ca. 1,1 steigen [16-18]. Bei Untersuchungen an  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  über den Einfluss der Kristallinität auf das ZT wurde beobachtet, dass eine Zunahme der ZT-Werte mit kleiner werdenden Korngrößen einherging. Hierbei konnte sogar ein ZT von ca. 1,8 bestimmt werden. Dieser Effekt wurde aber nicht weiter untersucht.

Neben diesen lange bekannten thermoelektrischen Materialien werden seit einigen Jahren auch neue Verbindungen untersucht. Hierzu gehören unter anderem die Skutterudite (z.B.  $\text{IrSb}_3$ ) [19,20], Zintl-Phasen (z.B.  $\text{BaZn}_2\text{Sb}_2$ ) [21] und Clathrate (z.B.  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ ) [22,23], welche man unter dem Begriff „Phonon-Glass Electron-Crystal“ zusammenfassen kann. Aber auch sehr komplexe Chalkogenidstrukturen (z.B.  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$ ) [24] und eine Vielzahl anderer Verbindungstypen werden im Rahmen der Thermoelektrika studiert, wie z.B. Oxide (z.B.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ) [25] und Half-Heusler-Verbindungen (z.B.  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ) [26], worauf an dieser Stelle aber nicht mehr eingegangen werden soll.

### **3.1 Strukturtypen der V-VI- und IV-VI-Verbindungen**

Unter dem Begriff V-VI-Verbindungen sind hier Antimon- und Bismut-Chalkogenide der allgemeinen Form  $\text{V}_2\text{VI}_3$  gemeint, wobei das Chalkogen-Element Schwefel, Selen bzw. Tellur sein kann. Diese Verbindungen lassen sich in zwei Strukturtypen aufteilen.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  kristallisiert in der orthorhombischen Stibnit-Struktur [27]. In dieser Struktur ordnen sich die Atome in Zick-Zack-Ketten an, welche parallel zur c-Achse des Kristalls verlaufen.

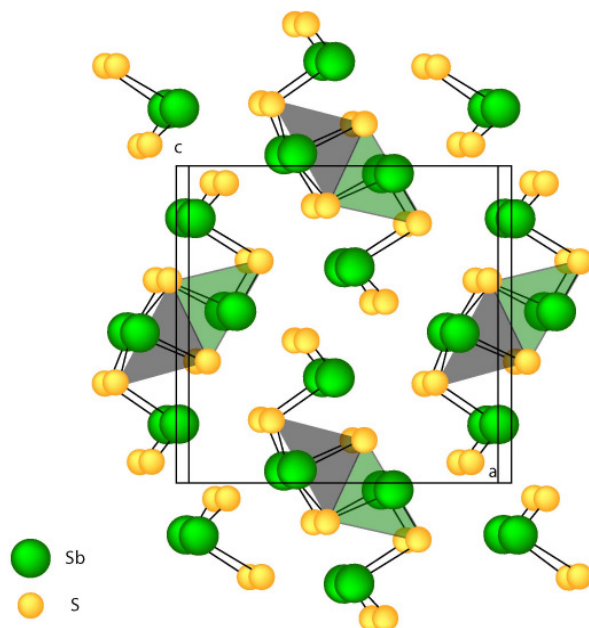


Abb. 3.2: Die Kristallstruktur des Stibnit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  mit der Raumgruppe  $Pbnm$  findet sich auch in den Verbindungen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  wieder, wobei die Antimonplätze (grün) mit Bismutionen besetzt sind bzw. Selen den Schwefel (gelb) ersetzt.

Die Atome bilden mittels kovalenter  $\text{Sb}(\text{Bi})\text{-S}(\text{Se})$ -Bindungen Bänder der allgemeinen Form  $[\text{Sb}_4(\text{Bi})_4\text{S}_6(\text{Se})_6]$  aus, welche parallel zur c-Achse und zur a-Achse verlaufen. Die Bindung zwischen den Bändern ist geringer als in den Bändern. Die zwischen den Bändern vorliegenden Van-der-Waals-Kräfte beruhen auf den elektrischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  kristallisieren in der rhomboedrischen Tetradymit-Struktur ( $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ). In dieser Kristallstruktur ordnen sich die Atome ringförmig in Schichten an, die sich in alternierender Folge übereinander stapeln. Innerhalb dieser Ringstrukturen weisen die Atome kovalente Bindung auf. Die einzelnen Atomschichten sind untereinander kovalent gebunden, wobei die Tellerschichten über schwache Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind (siehe Abb. 3.3). Hierdurch können die Kristalle nicht nur senkrecht zur c-Achse gespalten werden, vielmehr können einzelne dieser Schichten durch Schichten ähnlicher Elemente ausgetauscht werden. Dieser Struktureffekt kann für die Herstellung von Mischkristallen ausgenutzt werden. Ebenfalls kann dieser Effekt bei Abweichungen von der

ideal stöchiometrischen Zusammensetzung beobachtet werden. Dabei erhöht sich lediglich die Anzahl der Schichten einer Atomsorte, wobei die grundlegende Stapelfolge (ABCABC) der kubisch dichten Kugelpackung beibehalten wird [28].

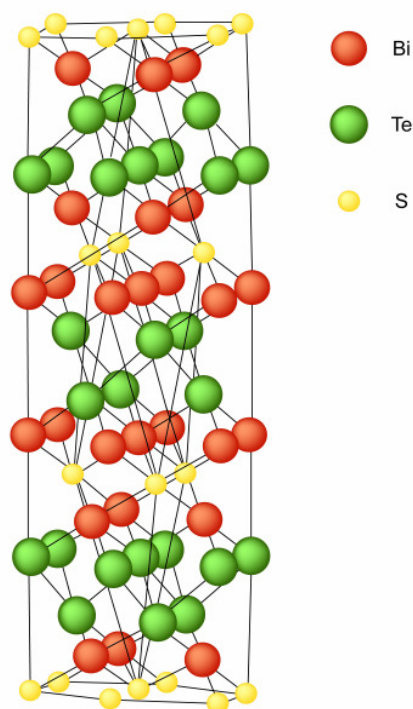


Abb. 3.3: Die Kristallstruktur des Minerals Tetradymit  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  ist in dieser Graphik dargestellt. Die strukturverwandten Verbindungen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kristallisieren ebenfalls in diesem trigonalen Strukturtyp.

Für eine bessere Veranschaulichung sollen an dieser Stelle die Gitterparameter der  $\text{V}_2\text{VI}_3$ -Verbindungen zusammengestellt werden.

Tab. 3.1: Die Gitterkonstanten der stöchiometrischen  $\text{V}_2\text{VI}_3$ -Verbindungen

Verbindung	Zusammensetzung in at%		a	b	c	Kristall- klasse
	gemäß Stöchiometrie					
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ [29]	Sb : 40	S : 60	11,31 Å	3,84 Å	11,23 Å	orthorm.
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Sb : 40	Se : 60	11,79 Å	3,99 Å	11,65 Å	orthorm.
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	Sb : 40	Te : 60	4,25 Å	a = b	30,2 Å	rhombo.
$\text{Bi}_2\text{S}_3$ [30]	Bi : 40	S : 60	10,63 Å	3,84 Å	10,63 Å	orthorm.
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	Bi : 40	Se : 60	4,13 Å	a = b	28,7 Å	rhombo.
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	Bi : 40	Te : 60	4,38 Å	a = b	30,4 Å	rhombo.

Die in dieser Tabelle aufgeführten Verbindungen lassen erkennen, dass die Abweichungen der Gitterkonstanten innerhalb eines Strukturtyps weniger als 2 Å betragen, bedingt durch die unterschiedlichen Ionenradien.

Die Bleichalkogenide kristallisieren im kubischen NaCl-Kristallgitter mit der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Die Atome bilden Oktaeder, wobei jeweils ein Pb-Atom von sechs S-Atomen hier für das Beispiel PbS umgeben sind.

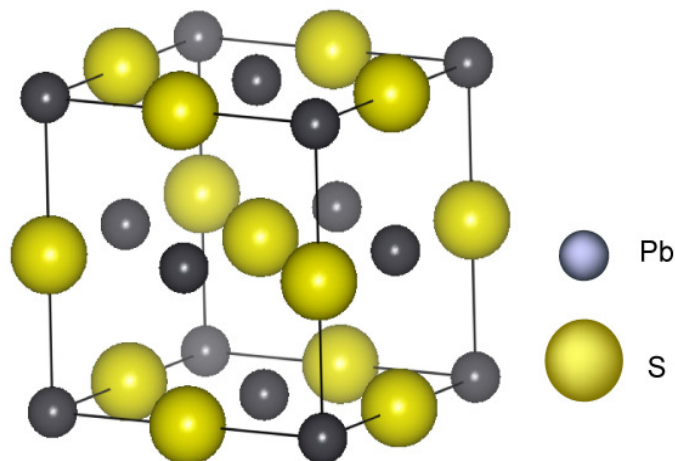


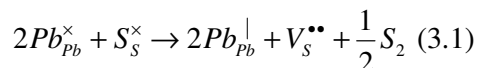
Abb. 3.4: Das Kristallgitter der Verbindung PbS ist hier dargestellt.

Die Strukturverwandten Verbindungen PbSe und PbTe kristallisieren im selben Gittertyp, wobei sich die Gitterkonstante aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien für Schwefel, Selen und Tellur ändert. Die Gitterkonstanten der kubischen Verbindungen betragen  $a = 5,93 \text{ \AA}$  für PbS,  $a = 6,14 \text{ \AA}$  für PbSe und  $a = 6,45 \text{ \AA}$  für PbTe [27].

### 3.2 Nichtstöchiometrie

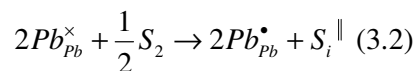
Die Nichtstöchiometrie spielt eine besondere Rolle in Chalkogen-Verbindungen und soll daher an dieser Stelle näher erläutert werden. Unter dem Begriff der Nichtstöchiometrie versteht man ein Abweichen von der stöchiometrischen Zusammensetzung innerhalb einer chemischen Verbindung. Die Nichtstöchiometrie tritt vor allem bei Substanzen mit Metall- oder Nebervalenzbindung (chemische Bindung) auf. Hauptsächlich kann ein Abweichen von der Stöchiometrie bei Chalkogeniden, aber auch bei Metallhydriden, -boriden, -carbiden, -siliciden und -phosphiden sowie Metalllegierungen beobachtet werden.

Die Abweichung von der Stöchiometrie für binäre Verbindungen soll am Beispiel von Bleisulfid PbS näher erläutert werden. Bleisulfid ist bei genauer stöchiometrischer Zusammensetzung PbS (1:1) elektrisch isolierend, erhält aber bereits durch einen geringen Überschuss einer ihrer beiden Komponenten eine elektrische Leitfähigkeit [31]. Überwiegt die elektropositive Komponente (Pb) im Ionengitter z.B. durch einen Anionenunterschuss (S), so erfolgt der Ladungsausgleich zur Wahrung der Elektroneutralität durch die Reduktion von Blei, was nachfolgend mithilfe der Kröger-Vink-Notation beschrieben werden kann [32,33].



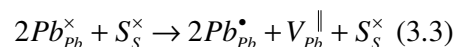
Durch Temper-Prozesse z.B. im Vakuum kann Schwefel aus dem Material abdampfen ( $PbS_{1-\delta}$ ). Dadurch entstehen Leerstellen auf den Schwefelplätzen, welche zweifach positiv (effektive Ladung) gegenüber den mit Schwefelatomen besetzten Schwefelgitterplätzen besitzen. Der Ladungsausgleich im Ionengitter von PbS erfolgt über die Reduktion des Oxidationszustands des Bleis durch Elektronenaufnahme. Durch die Aufnahme von Elektronen zur Reduktion von Blei entstehen positiv geladene Löcher, welche für den Stromtransport zur Verfügung stehen. Das Material ist p-leitend. Man nennt solche Halbleiter auch Reduktionshalbleiter. Eine weitere Möglichkeit für einen Überschuss von Blei im PbS-Gitter ist der Einbau von Bleiionen auf Zwischengitterplätze.

Einen Überschuss der elektronegativen Komponente S kann man z.B. durch Temper-Prozesse in Schwefelatmosphäre erhalten. Dabei wird der überschüssige Schwefel auf Zwischengitterplätzen eingebaut.



Durch den zusätzlichen Einbau von Schwefelionen auf Zwischengitterplätzen erfolgt der Ladungsausgleich durch die Oxidation der Bleiionen unter Abgabe von Elektronen. Man bezeichnet diese Halbleiter auch Oxidationshalbleiter. Durch die Abgabe von Elektronen bei der Oxidation der Bleiionen stehen diese als freibewegliche Ladungsträger für den Stromtransport zur Verfügung. Das Material ist somit n-leitend.

Sollte ein Überschuss an Schwefel gegenüber Blei aufgrund von Bleimangel im Kristallgitter vorliegen, so gibt es Leerstellen auf Bleigitterplätzen  $V_{Pb}$ , welche zweifach negativ geladen sind gegenüber einem ideal besetzten Bleigitterplatz. Diese Ladung wird wie im Beispiel des Schwefelüberschusses durch die Oxidation der Bleiionen unter Abgabe von Elektronen ausgeglichen.



Die meisten Halbleiter-Verbindungen zeigen eine eindeutige Neigung zu Reduktions- bzw. Oxidationshalbleitung. So neigen Verbindungen mit der niedrigsten Oxidationsstufe zu Oxidationshalbleitung (Bsp. FeO), während Verbindungen mit der höchsten Oxidationsstufe zu Reduktionshalbleitung neigen (Bsp. TiO<sub>2</sub>) [31].

Tritt in einer chemischen Verbindung das Metallion in einer mittleren Oxidationsstufe auf, von welcher das Ion sowohl zu einer höheren als auch zu einer niedrigeren Oxidationsstufe übergehen kann, so können durch oxidierende bzw. reduzierende Behandlung n-Leitung bzw. p-Leitung im Material eingestellt werden. Solche Halbleiter können als amphotere Halbleiter bezeichnet werden) [31]. Typische Vertreter amphoterer Halbleiter sind PbS und PbSe.

### **3.3 Materialien**

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese von Antimon-, Bismut- und Bleichalkogeniden untersucht. Die allgemeinen Eigenschaften der Verbindungen werden im Folgenden zusammengefasst.

#### **3.3.1 Antimon-Verbindungen**

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tritt wie die meisten Chalkogenide in zwei Modifikationen auf – kristallin und amorph. Durch Wärmebehandlung sowie durch den Einfluss verschiedener Ionen kann die amorphe Phase in die kristalline überführt werden. Dieser Vorgang ist irreversibel. Kristallines Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> besitzt nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit von ca. 10<sup>-8</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> und einen Seebeck-Koeffizienten von ca. 10<sup>3</sup> μVK<sup>-1</sup> [34]. Untersuchungen an aufgedampften Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Filmen haben ergeben, dass der elektrische Widerstand um drei bis fünf Größenordnungen höher ist als bei Einkristallen, was auf den amorphen Zustand zurückgeführt wird [35]. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> weist eine hohe Photosensitivität auf. Die Bandlücke von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> beträgt bei Raumtemperatur 1,64 eV und bei ca. 70 K 1,76 eV. Antimonsulfid ist eine unstöchiometrische Verbindung. Die Unstöchiometrie wird in dieser Verbindung über den Schwefelgehalt eingestellt. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kann dabei sowohl n- als auch p-Leitung aufweisen. Bei Wärmebehandlung in Abhängigkeit von der Atmosphäre können verschiedene Effekte auftreten. Ein Erhitzen von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre kann aufgrund des hohen Dampfdrucks von Schwefel zu S-Verlusten führen. Beim Erhitzen an Luft bzw. in Sauerstoff

wird  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  zu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  unter Freisetzen von  $\text{SO}_2$  oxidiert. Beim Tempern unter reduzierender Atmosphäre wurde die teilweise Bildung von metallischem Antimon beobachtet [36].

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1,0–1,2 eV bei Raumtemperatur. Die Bandlücke wird größer mit abnehmender Kristallinität. So konnte eine Bandlücke von 1,3 eV für polykristallines, und 1,6 eV für amorphes Antimonselenid bestimmt werden. Kristallines  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  besitzt eine elektrische Leitfähigkeit von ca.  $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und der Seebeck-Koeffizient beträgt ca.  $S = 1,2 \cdot 10^3 \mu\text{VK}^{-1}$ . Antimonselenid kann sowohl p-leitend [37,38] als auch n-leitend [39] sein.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ist ein reiner p-Halbleiter. Antimontellurid weist eine hohe Ladungsträgerkonzentration von  $10^{19}$ - $10^{20} \text{cm}^{-3}$  auf. Die hohe Ladungsträgerkonzentration sowie das positive Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten beruhen auf überschüssigem Antimon im  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Gitter [27]. Die Bandlücke liegt im Bereich 0,19-0,3 eV in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration. Die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt ca.  $2\text{-}4 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und der Seebeck-Koeffizient liegt in der Größenordnung  $80\text{-}100 \mu\text{VK}^{-1}$ .

### **3.3.2 Bismut-Verbindungen**

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  kann sowohl n-leitend als auch p-leitend mit einer Bandlücke von ca. 1,3 eV bei Raumtemperatur [40]. Die elektrische Leitfähigkeit von stöchiometrischem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  beträgt ca.  $10^{-6}$ - $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und der Seebeck-Koeffizient liegt bei ca.  $-700 \mu\text{VK}^{-1}$  [34]. Ein geringer Überschuss an Bismut in  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  erhöht die elektrische Leitfähigkeit auf ca.  $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und reduziert gleichzeitig den Seebeck-Koeffizienten auf ca.  $-140 \mu\text{VK}^{-1}$  [41].

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  besitzt eine Bandlücke von ca. 0,35 eV. Der Seebeck-Koeffizient zeigt bei Raumtemperatur einen Wert von  $-70 \mu\text{VK}^{-1}$ . Dieser steigt auf  $-131 \mu\text{VK}^{-1}$  in Anwesenheit von Selen-Überschuss [42].  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ist überwiegend in der Literatur als n-Halbleiter bekannt, obwohl 1975 Boechko et al. die Synthese von p-leitendem  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  beschrieben hat [43]. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt mit steigender Temperatur um den Faktor  $-0,0037 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  aufgrund der sinkenden Ladungsträgermobilität. Bei niedrigen Temperaturen bis 300 K zeigt  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  extrinsische Leitung, bei Temperaturen im Bereich 300-500 K intrinsische Leitung. Der Wechsel des Leitungstyps beruht auf dem Übergang von der Streuung an Defekten zur Streuung an Phononen [44].

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  besitzt eine Bandlücke von 0,13-0,18 eV. Der Seebeck-Koeffizient beträgt ca.  $150\text{-}200 \mu\text{VK}^{-1}$ . Den höchsten Wert für den Seebeck-Koeffizienten erhält man bei



Raumtemperatur. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass sich der häufig zitierte Seebeck-Koeffizient von  $S = 300\mu\text{VK}^{-1}$  für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auf die Verbindung  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  mit optimierter Dotierung bezieht. Bei Raumtemperatur und nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung ist das Material p-leitend (siehe Abb. 3.5). Mit zunehmender Temperatur sinkt der Seebeck-Koeffizient und wechselt bei ca.  $170\text{ }^\circ\text{C}$  das Vorzeichen. Nahe Raumtemperatur beträgt die elektrische Leitfähigkeit für n- und p-leitendes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $400\text{-}600\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

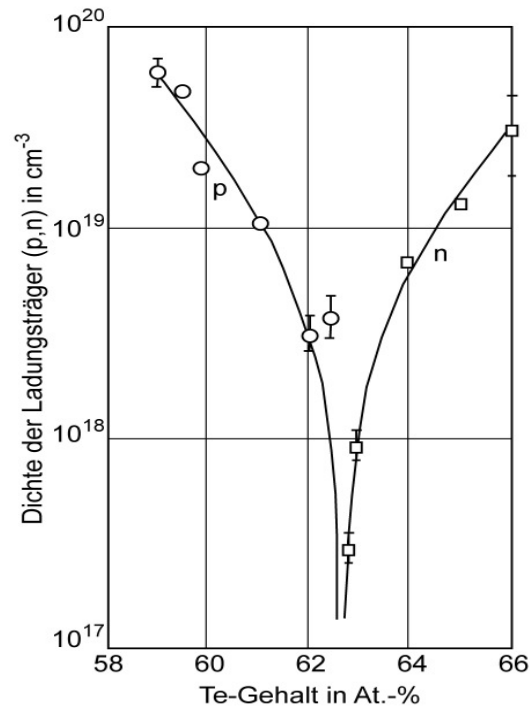


Abb. 3.5: Man kann deutlich in der Graphik erkennen, dass die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bei stöchiometrischer Zusammensetzung (60 At.-%) p-leitend ist. Der Wechsel von p- zu n-Leitung erfolgt bei ca. 62,7 At.-% Tellur [45].

Einen ähnlichen Übergang wie der Ladungsträger in Abb. 3.5 kann man auch beim Seebeck-Koeffizienten verfolgen.

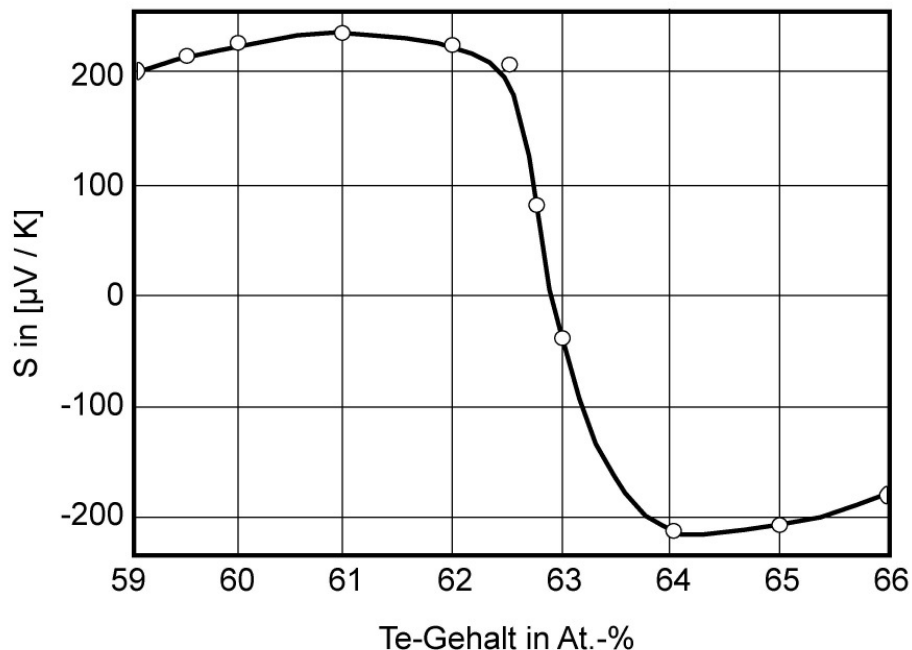


Abb. 3.6: In dieser Graphik ist der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  über die Zusammensetzung bei Raumtemperatur aufgetragen. Es ist gut erkennbar, welchen Einfluss die Zusammensetzung auf die Eigenschaften hat [45].

### 3.3.3 Blei-Verbindungen

PbS kann n-leitend bei Pb-Überschuss bzw. p-leitend bei S-Überschuss sein. Der Leitungstyp kann durch Wärmebehandlung in ausgewählter Atmosphäre eingestellt werden. Die optische Bandlücke liegt bei ca. 0,41 eV. Die effektive Masse der Ladungsträger beträgt ca.  $m^* = 0,17 m_0$ . Der Betrag des Seebeck-Koeffizienten ist umso größer, je kleiner die Ladungsträgerkonzentration ist. So wurden in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration die Werte:  $|S| = 250 \mu\text{VK}^{-1}$  bei  $n = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $|S| = 700 \mu\text{VK}^{-1}$  bei  $n = 1,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt [46].

PbSe ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,29 eV. Der Leitungstyp wird auch hier von der Zusammensetzung bestimmt, ähnlich dem PbS. Die Ladungsträgerkonzentration liegt in der Größenordnung  $2,9 \cdot 10^{18}$ - $4,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und die effektive Masse der Ladungsträger bei ca.  $m_e = 0,11 m_0$  [46]. Bei Raumtemperaturmessungen konnten Seebeck-Koeffizienten im Bereich  $-170$  bis  $-220 \mu\text{VK}^{-1}$  für n-PbSe und  $160 \mu\text{VK}^{-1}$  für p-PbSe bestimmt werden.

PbTe besitzt eine Bandlücke von ca. 0,29 eV [47]. Es zeigt n- bzw. p-Leitung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Verbindung. Die auftretenden Ladungsträgerkonzentrationen in PbTe betragen  $n = 8 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $p = 10^{17} - 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die effektive Masse der Ladungsträger beträgt ca.  $m_e = 0,1 m_0$ . Die thermoelektrische Effektivität beträgt ca.  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  für n-PbTe bzw.  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  für p-PbTe.

Weiterführende Informationen über Bleichalkogenide können Khokhlov [48] entnommen werden. Die wesentlichen physikalischen Eigenschaften der hier aufgeführten Verbindungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Verbindung	Schmelz- Temperatur	Optische Bandlücke	Spez. Widerstand	Ladungsträgerkonzentration 300 K	Elektronen-Beweglichkeit 300 K	Loch-Beweglichkeit 300 K	Effektive Masse	Seebeck-Koeffizient 300 K	Wärmeleitfähigkeit
	°C	eV	$\Omega \text{ cm}$	$\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$m_0$	$\mu\text{V K}^{-1}$	$\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	546	1,7	$10^8$	$4 \cdot 10^{16}$			1,2 (n) 1,8 (p) 0,5±0,1	$1 \cdot 10^3$	
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	612	1,2	$10^6$		15	45	2,1 (n) 1,3 (p)	$1,2 \cdot 10^3$	
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	620	0,3	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{20}$		270	0,3-0,6	$0,1 \cdot 10^3$	0,04-0,055
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	850	1,3	$10^{-2}$	$3 \cdot 10^{18}$	200		$m_c^+ < 0,6$ $m_a^+ < 2,2$	$-0,75 \cdot 10^3$	0,02
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	706	0,35	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{19}$	600		0,3	$-0,1 \cdot 10^3$	
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	585	0,15	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{19}$	800	400	0,51-1,24	$0,18 \cdot 10^3$	0,016
PbS	1119	0,41	3,1		300	200	0,1	$-0,2 \cdot 10^3$	0,025
PbSe	1076	0,29		$3-4 \cdot 10^{18}$	1200-1800	800-900	0,27	$-0,2 \cdot 10^3$	0,016
PbTe	917	0,29		$2 \cdot 10^{16}$	1000-1400	1000-1100	0,2-0,3	-0,1- $+0,4 \cdot 10^3$	0,02

Tab. 3.2 : Die wesentlichen physikalischen Größen der thermoelektrisch interessanten Chalkogenide sind in der Tabelle für Bulk-Materialien zusammengefasst [34,46,48].

#### **4. Elektrochemische Synthesen**

Es gibt zahlreiche Verfahren, um Nanostäbe herzustellen. Sie können durch kontrollierte nasschemische Ätzprozesse hergestellt werden, z.B. Si-Nanostäbe [1]. Ferner können Nanostäbe auch über chemische Fällungsreaktionen erzeugt werden, z.B. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Nanostäbe [2]. Es gibt auch die Möglichkeit, Nanostäbe in Gasphasenprozessen herzustellen. Hierbei kommen sowohl gezielte Zersetzungsreaktionen [3] sowie katalytisches Wachstum mittels CVD (Chemical Vapor Deposition) [4] zum Einsatz.

Die elektrochemische Abscheidung von Materialien in ausgewählte Matrix-Materialien ist im Vergleich zu den aufgeführten Verfahren eine kontrollierte Methode zur Herstellung von geordneten Nanostab-Arrays mit geringem technischen Aufwand. Elektrochemische Abscheidungen von Materialien bzw. elektrochemische Prozesse im Allgemeinen beruhen auf dem Ladungsaustausch an Phasengrenzen, wobei die zwei Phasen der Elektronenleiter (Metall oder Halbleiter) und der Ionenleiter (Flüssigkeiten, Schmelzen oder Festelektrolyte) sind [5]. Die elektrochemischen Verfahren werden einerseits zur Oxidation von Metallen zur Passivierung der Oberflächen und somit als Korrosionsschutz genutzt. Andererseits werden Materialien auf entsprechenden Oberflächen abgeschieden, was u.a. in der Materialveredelung angewandt wird. Ein dritter Aspekt der Elektrochemie liegt in der Herstellung von Batterien, auch als elektrochemische Zelle bekannt. Historische Funde belegen, dass die ersten elektrochemischen Zellen im Zeitraum 250 v.C. bis 250 n.C. hergestellt wurden.

##### **4.1 Aluminiumoxid-Membranen**

Die kontrollierte Synthese von Nanostäben mit homogener Durchmesser-Verteilung erfolgt über das Füllen selbst-geordneter Templat-Strukturen. So wird u.a. makroporöses Silizium genutzt [6], um Nanostäbe bzw. Nanoröhren mit einem Durchmesser von ca. 500nm herzustellen [7]. Für die elektrochemische Abscheidung von Nanostäben werden auch sog. Ion-Track-Etch Membranen aus Polycarbonat genutzt [8]. Diese Membranen entstehen durch die Bestrahlung von Polycarbonat-Filmen mit schweren Ionen und einem anschließenden chemischen Ätzprozess, in dem die Porenkanäle in dem Material aufgeweitet werden. Ein anderes Gebiet der Template sind biologische Templat-Strukturen. So können z.B. Viren zur Herstellung von wenigen Nanometer-dicken Stäben über stromlose Abscheidung [9] bzw. Gasphasen-Prozesse wie der ALD (Atomic Layer Deposition) genutzt werden [10].

In dieser Arbeit wurden poröse Aluminiumoxidmembranen verwendet, da sie mit der selbst-organisierten hexagonalen Porenanordnung, der monodispersen Porendurchmesser-Verteilung und den gut kontrollierbaren bzw. einstellbaren Aspekt-Verhältnissen die reproduzierbare Synthese hochgeordneter Nanostäbe gewährleisten.

#### **4.1.1 Bildung poröser Templatstrukturen**

Die reproduzierbare Synthese thermoelektrischer Nanostäbe erfolgt durch die elektrochemische Abscheidung der entsprechenden Verbindungen in poröse Aluminiumoxid-Membranstrukturen. Diese Membranstrukturen werden über ein Eloxalverfahren unter Verwendung polykristallinen Aluminiums hergestellt.

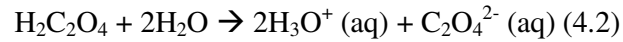
Unter dem Begriff Eloxalverfahren versteht man die elektrochemische Oxidation von Aluminium, was vor allem in der Industrie ein gängiges Verfahren für den Korrosionsschutz ist. Besonders durch die Arbeiten von Hideki Masuda und Kenji Fukuda ist die elektrochemische Oxidation von Aluminium zur Erzeugung geordneter Porenstrukturen in den Fokus für Nanostab-Synthesen gerückt [11]. Für die elektrochemische Oxidation von Aluminium können eine Vielzahl von sauren Elektrolyten verwendet werden [12], wobei aber nur bei Phosphorsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Malonsäure ein Selbstordnungsprozess der Poren bisher beobachtet werden konnte [13,14].

#### **4.1.2 Barrierenoxidschichten**

Der Prozess der Anodisation von Aluminium erfolgt unter Verwendung einer der genannten Säuren und unter Anlegen eines elektrischen Feldes. Das elektrische Feld bewirkt die Drift der Ionen im Elektrolyten (z.B. Oxalsäure) sowie auch durch das gebildete Barrierenoxid hindurch. Die Oxidation des Aluminiums erfolgt über die Reaktion mit Wasser.



Da die Oxidation des Aluminiums nur an der Grenzfläche Oxid/Metall erfolgt [15], müssen die Wassermoleküle durch das Oxid transportiert werden. Dies wird durch den Elektrolyten realisiert. Durch die Dissoziation von Säuren in Wasser liegen sowohl die Säure-Anionen als auch die Protonen in hydratisierter Form vor, d.h. sie sind von Wassermolekülen umgeben (formell gekennzeichnet durch die Abkürzung aq).



Die negativ geladenen Anionen können unter dem angelegten elektrischen Feld durch das Barrierenoxid driften, wobei das “mitgeführte” Wasser (Hydrathülle) dann mit dem Aluminium unter Bildung von Aluminiumoxid reagiert. Dass die Anionen der Säure durch das Oxid driften, konnten u.a. Lei Zhang und Mitarbeiter durch energiedispersive Röntgenanalyse an Aluminiumoxidmembranen nachweisen [16]. Parallel dazu können auch die oxidierten Aluminiumionen durch das Oxid in den Elektrolyten driften, wobei an der Grenzfläche Elektrolyt/Oxid keine Oxidbildung stattfindet. Den Nachweis von Aluminium in Elektrolytlösungen erbrachten Feiyue Li und Mitarbeiter, wobei sie feststellten, dass ca. 30 % des gelösten Aluminiums in den Elektrolyten übergehen und nicht zur Bildung von Aluminiumoxid beitragen [17].

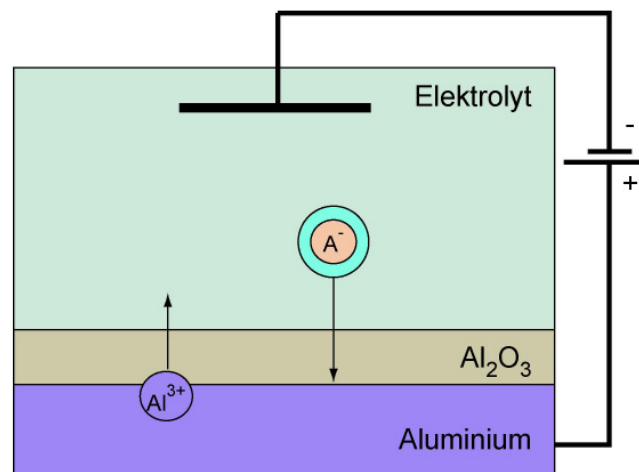
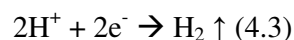


Abb. 4.1: Die Graphik zeigt die Ionendrift durch das Aluminiumoxid unter dem angelegten elektrischen Feld. Die von einer Hydrathülle (blau) umgebenen Anionen der Säure ( $\text{A}^-$ ) können durch das Oxid zur Grenzfläche Oxid/Metall driften, an der die Wassermoleküle mit dem Aluminium reagieren. Ebenfalls können die Aluminiumionen durch das Oxid in den Elektrolyten driften.

Bei der Reaktion der Wassermoleküle mit dem Aluminium entstehen Protonen, welche unter dem elektrischen Feld zur Elektrode driften, wo sie zu Wasserstoff reduziert werden.



Parallel zur Oxidation von Aluminium erfolgt an der Grenzfläche Elektrolyt/Oxid eine chemische Auflösung des Oxids durch die verwendete Säure.



Durch die parallel ablaufenden Prozesse der Oxidbildung und der Oxidauflösung ist die maximale Schichtdicke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran begrenzt und erreicht ihr Maximum, wenn die Bildungs- und die Auflösungsgeschwindigkeit gleich groß sind. Dieser Zustand wird erreicht, da die Ionendrift durch das Oxid mit zunehmender Schichtdicke aber bei gleichbleibendem elektrischen Feld verlangsamt wird bis die Oxidation und die Auflösung im Gleichgewicht sind. Die maximal auftretende Schichtdicke  $d_{\text{Ox}}$  des Oxidfilms wird durch das angelegte elektrische Feld  $U_{\text{Ox}}$  bestimmt [18].

$$d_{\text{Ox}} \approx \alpha * U_{\text{Ox}} ; (\alpha \approx 1,2 - 1,4 \text{ nmV}^{-1}) \quad (4.5)$$

#### **4.1.3 Bildung poröser Strukturen**

Durch die chemische Auflösung des Oxids an der Grenzfläche Elektrolyt/Oxid entstehen auf der Oberfläche des Oxids lokale Unebenheiten. Diese Unebenheiten bewirken lokale Feldverstärkungen in der Oxidoberfläche, welche zu verstärkten Auflösungen führen [19]. Dabei ist die Feldstärke im Zentrum der lokalen Vertiefung am höchsten und nimmt außen hin ab. Die feldverstärkte Auflösung des Oxids an diesen lokalen Oberflächenunebenheiten bewirkt das Porenwachstum senkrecht in Richtung Aluminium mit nahezu konstantem Porendurchmesser bei gleichzeitiger Oxidneubildung an der Grenzfläche Oxid/Metall [20]. Wenn der Porenboden den Bereich der Phasengrenze Oxid/Metall erreicht, setzt das Wachstum der Poren in der Ebene ein. Treffen beim lateralen Wachstum zwei benachbarte Poren aufeinander, sinkt die Feldstärke im Kontaktbereich aufgrund des abgetragenen dazwischenliegenden Metalls [20]. Das zwischen den Poren verbleibende Oxid entspricht dann dem doppelten Wert des Barrierenoxids (Oxid am Porenboden). Für die Dicke des Barrierenoxids gilt:

$$D_{\text{Barriere}} = 1,2 \text{ nmV}^{-1} * U_{\text{Ox}} \quad (4.6)$$



Das zwischen zwei benachbarten Poren verbleibende Oxid wird wie das Barrierenoxid durch das elektrische Feld bestimmt:

$$D_{\text{int}} = 2,5 \text{ nmV}^{-1} * U_{\text{Ox}} \quad (4.7)$$

Die Entwicklung des homogenen Oxidfilms, der sich über die gesamte Aluminiumoberfläche erstreckt, über die lokalen Inhomogenitäten durch die Auflösungserscheinungen des Elektrolyten bis hin zur homogenen Porenverteilung über die gesamte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran lässt sich leicht über die folgende Graphik nachvollziehen.

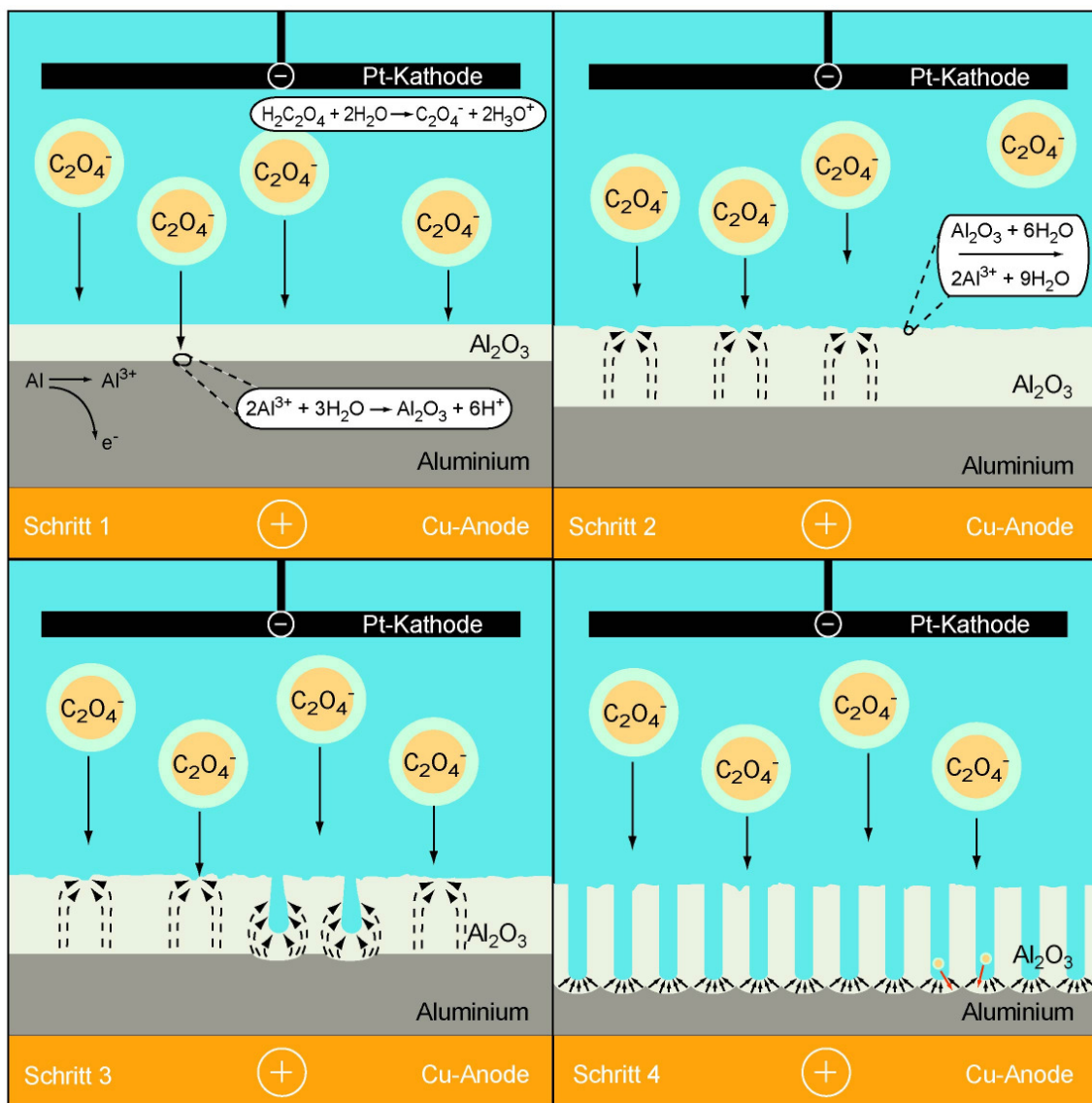


Abb. 4.2: In dieser Graphik sind die einzelnen Stadien der Porenbildung und des Wachstums dargestellt. Schritt 1 zeigt die Ionendrift der hydratisierten Oxalationen (Anionen der

Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) durch das homogene Barriereoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter dem angelegten elektrischen Feld sowie die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Grenzfläche Aluminium/Aluminiumoxid. In Schritt 2 ist die chemische Auflösung der Oxids an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt gezeigt, welche zu lokalen Unebenheiten in der Oxidoberfläche führt. Die lokalen Vertiefungen in der Oxidoberfläche bewirken lokale Feldverstärkungen, welche zu verstärkten Auflösungen führen (Schritt 3). Mit zunehmender Porendichte im Oxid treten verstärkt Wechselwirkungen zwischen benachbarten Poren auf, welche ein hexagonales Wachstum der Poren bewirken (Schritt 4).

Die Bildung des porösen Oxids unter einem konstanten elektrischen Feld kann natürlich auch über den Stromverlauf während des Prozesses verfolgt werden.

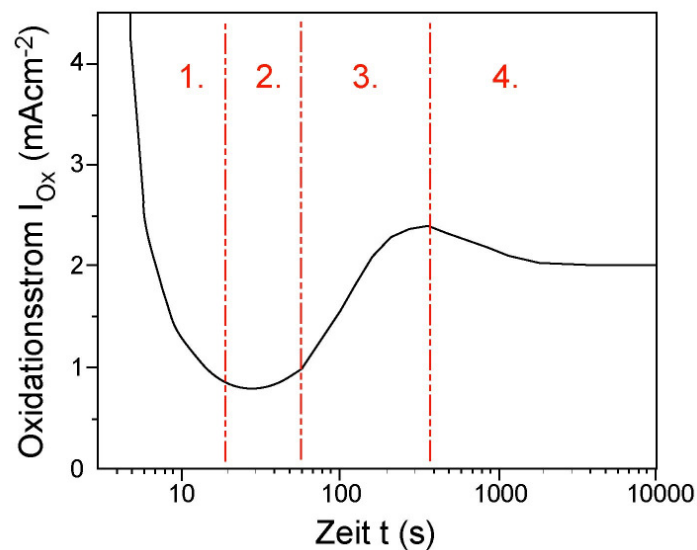


Abb. 4.3: Die zuvor beschriebenen einzelnen Stadien der Porenbildung können über den Stromverlauf nachvollzogen werden. Die Abschnitte lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1.: Bildung und Wachstum eines homogenen Oxidfilms, 2.: Fokussierung der Feldlinien an lokalen Unebenheiten auf der Oxidoberfläche, 3.: Porenbildung durch feldverstärkte Oxidauflösung, 4.: Porenwachstum [18].

Aus der Abbildung 4.2 geht nicht hervor, was passiert, wenn zwei benachbarte mit dem Wachstum beginnende Poren einen geringeren Abstand von einander haben, als den durch Formel 4.7 gegebenen. Liegen zwei Initialporen sehr dicht beieinander, so verdichten sich die Feldlinien zwischen den benachbarten Poren (siehe Abb. 4.4). Hierdurch erhöht sich die Auflösungsrate des Oxids sowie die Oxidationsrate an der Phasengrenze Oxid/Metall, wodurch die Oxidwand zwischen den Poren abgetragen wird [20].

## Poreninitiierung

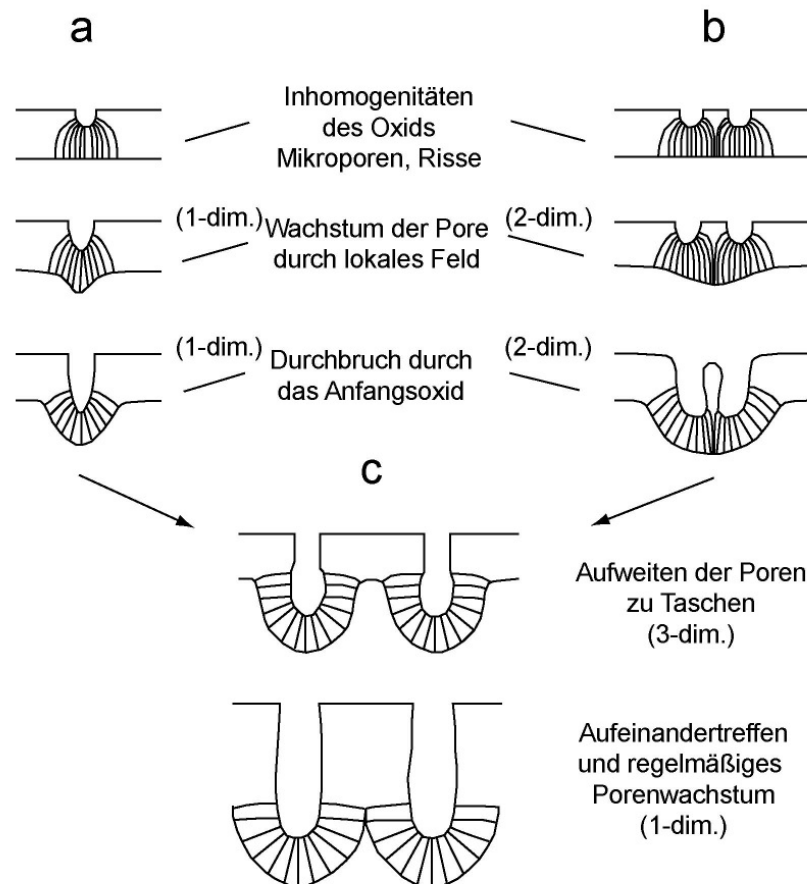


Abb. 4.4: In der Graphik ist das Wachstum einer isolierten Pore (a) dem zweier eng benachbarter Poren (b) gegenübergestellt. Im Fall (b) verstärken sich die Feldlinien zwischen den benachbarten Poren, wodurch die Oxidwand abgetragen wird und eine größere Pore entsteht [20].

### 4.1.4 Herstellung – labortechnischer Aufwand

Für die Synthese hochgeordneter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Porenstrukturen werden polykristalline gewalzte Aluminiumscheiben des Herstellers Goodfellow verwendet. Die Aluminiumchips (99,999% Reinheit) werden nach dem Entfetten mittels Aceton mithilfe einer Lösung aus 75 ml Ethanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und 25 ml Perchlorsäure  $\text{HClO}_4$  und unter Anlegen einer Spannung von ca. 20 V bei Raumtemperatur ca. 4 min poliert. Dabei wird die natürlich gebildete dünne Oxidschicht sowie mehrere Mikrometer des Aluminiums selbst abgetragen, um die Oberflächenrauigkeit lokal bis auf wenige Nanometer zu reduzieren. Das Polieren des

Aluminiums kann mit dem Prozess der Oxidation verglichen werden, wobei die Auflösungsrates größer als die Oxidationsrate ist. Beim Polieren wird die Lösung permanent gerührt, um eine homogene Konzentrationsverteilung in der Polierlösung zu erhalten. Die elektrochemische Zelle, in die der Aluminiumchip eingebaut wurde, wird auch für die nachfolgenden Prozesse zur elektrochemischen Oxidation verwendet. Nach einem intensiven Reinigungsprozess mittels Isopropanol und destilliertem Wasser kann der Aluminiumchip mittels z.B. Oxalsäure eloxiert werden.

Es gibt drei bekannte Verfahren, um unter Verwendung entsprechender Säuren einen Selbstordnungsprozess der Porenkanäle im Aluminiumoxid ausnutzen zu können. Bei Verwendung von Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , Oxalsäure  $H_2C_2O_4$  bzw. Phosphorsäure  $H_3PO_4$  tritt unter Anlegen einer entsprechenden Spannung innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs (0-10 °C) ein Selbstordnungsprozess der Porenkanäle im Oxid auf, wobei sich die Poren hexagonal innerhalb größerer Domänen ausrichten. Diese Methoden zur Herstellung selbstgeordneter Porenstrukturen sind auch unter dem Begriff des Milden Eloxierens bekannt. Parallel dazu existiert das Verfahren des Harten Eloxierens, welches in der Industrie ein gängiges Verfahren ist, um z.B. Kochgeschirr und Karosserieteile zu beschichten. Bei diesem Verfahren erfolgt unter Anlegen von Spannungen im Bereich 100-150 V ein beschleunigtes Wachstum kompakter Aluminiumoxidfilme mit geringer Porosität. Forschern am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik ist es gelungen, ein hartes Eloxalverfahren für die Herstellung hochgeordneter poröser  $Al_2O_3$ -Membranen mittels Oxalsäure  $H_2C_2O_4$  und Schwefelsäure  $H_2SO_4$  zu entwickeln [21,22]. Über dieses neue Verfahren ist es möglich, perfekt geordnete Porenstrukturen mit hohen Aspektverhältnissen ( $> 1000$ ) herzustellen (Wachstumsgeschwindigkeit  $50-100 \mu m h^{-1}$ ).

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Synthese geordneter Porenstrukturen über das etablierte Verfahren des Milden Eloxierens.

Tab.4.1: Syntheseparameter für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membranen mit selbstgeordneter Porenstruktur (Mildes Eloxieren)

<i>Parameter</i>	<i>Schwefelsäure</i>	<i>Oxalsäure</i>	<i>Phosphorsäure</i>
Konzentration	0,3 M	0,3 M	1 w%
Spannung	25 V	40 V	195 V
Temperatur	6 – 8 °C	8 – 14 °C	-1 – 0 °C
Wachstumsgeschwindigkeit des Oxids	7,6 μmh <sup>-1</sup>	3,5 μmh <sup>-1</sup>	2 μmh <sup>-1</sup>

Um einen möglichst stabilen Oxidationsprozess zu gewährleisten, wird die elektrochemische Zelle nach dem Einfüllen der entsprechenden Säure über steuerbare Kühlplatten auf den notwendigen Temperaturbereich (siehe Tabelle 4.1) gekühlt. Die Steuerung erfolgt über Kühlaggregate vom Typ Haake Phoenix II C25P. Über einen in der Elektrode integrierten Rührer wird durch die ständige Umwälzung des Elektrolyten eine homogene Temperatur- sowie Konzentrationsverteilung realisiert. Zusätzlich wird die homogene Temperaturverteilung auch durch einen isolierenden Styropormantel unterstützt, welcher das gesamte System umschließt.

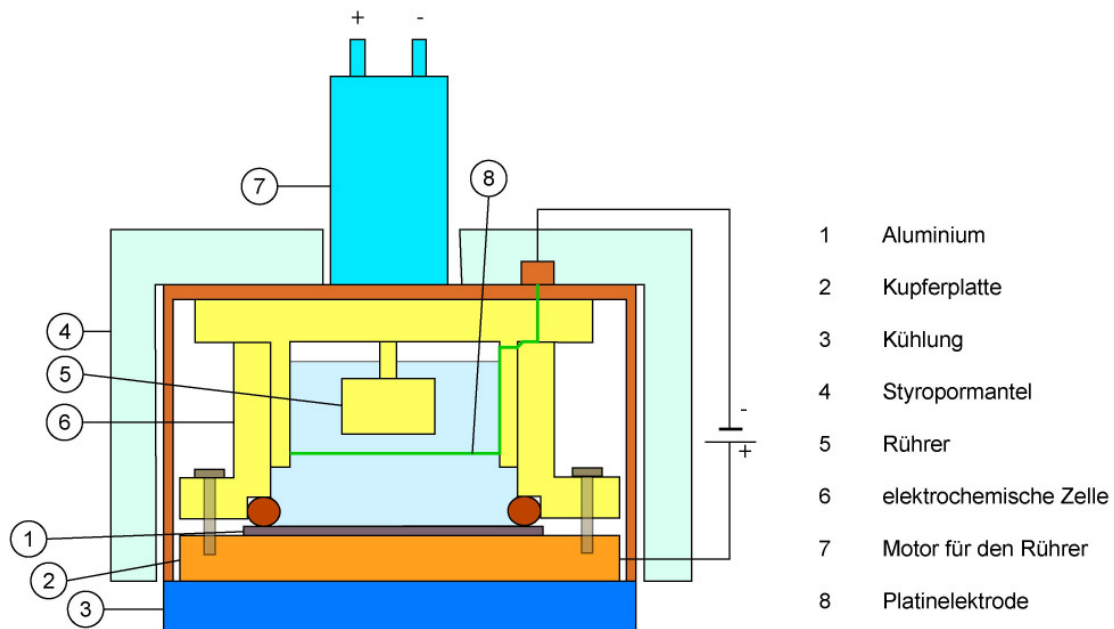


Abb. 4.5: In der schematischen Darstellung ist der allgemeine Aufbau einer elektrochemischen Zelle für die Synthese poröser Aluminiumoxids dargestellt.

Um möglichst hochgeordnete Porenstrukturen zu erzielen, erfolgt die Herstellung der Membranenstruktur in einem Zwei-Schritt-Verfahren. Man löst die Membranenstruktur mittels Chromsäure  $H_2CrO_4$  chemisch auf. Die Chromsäure greift nur das Oxid, aber nicht das Metall an. Somit bleibt die Strukturierung der Metalloberfläche durch die Porenböden erhalten. In einer zweiten Anodisation setzt die Porenbildung definiert an diesen Vertiefungen ein. Man nutzt nicht die gebildete Membran der ersten Anodisation, da eine gute Ordnung der Poren nur auf der Unterseite der Membran (Seite der Porenböden) gewährleistet ist. Auf der Oberseite der Membran sind die Porenöffnungen statistisch entsprechend der beginnenden Porenbildung an lokalen Unebenheiten verteilt. Es ist auch möglich, die Vorstrukturierung des Aluminiums durch geeignete Imprint-Stempel zu realisieren [23]. Der Vorteil dieser mechanischen Vorstrukturierung liegt in der monodomänen Porenordnung, während bei der Zwei-Schritt-Anodisierung mehrere Domänen hexagonaler Porenanordnung entstehen.

Für die elektrochemische Abscheidung von Metallen und Halbleitern in den Porenkanälen auf metallischen Elektrodenkontakten ist es notwendig, die Porenböden zu öffnen. Dies wird über die Reduktion des Barriereoxids realisiert. Im Anschluss an die zweite Oxidation wird die angelegte Spannung (siehe Tab. 4.1) schrittweise nach der folgenden Gesetzmäßigkeit reduziert:

$$U(t) = U_{Ox} * e^{(-t/\tau)} \quad (4.8)$$

Hierbei sind die Größen  $U(t)$  die resultierende Spannung ( $U(t) = 0,01 \text{ V}$ ),  $t$  die Zeit und  $\tau$  das Zeitintervall (bei Verwendung von Oxalsäure ist  $\tau = 14 \text{ min}$ ). Die ursprünglich angelegte Spannung wird exponentiell bis auf den Wert  $U = 0,01 \text{ V}$  reduziert. Unter dem kleineren elektrischen Feld erfolgt eine neue Porenbildung. Die Bildung dieser Mikroporen erfolgt in der Barrierschicht der Poren. Das so abgedünnte Oxid lässt sich in schwachen Säuren (z.B. 5 w%  $H_3PO_4$ ) leicht auflösen, während die Poren nur geringfügig aufgeweitet werden.

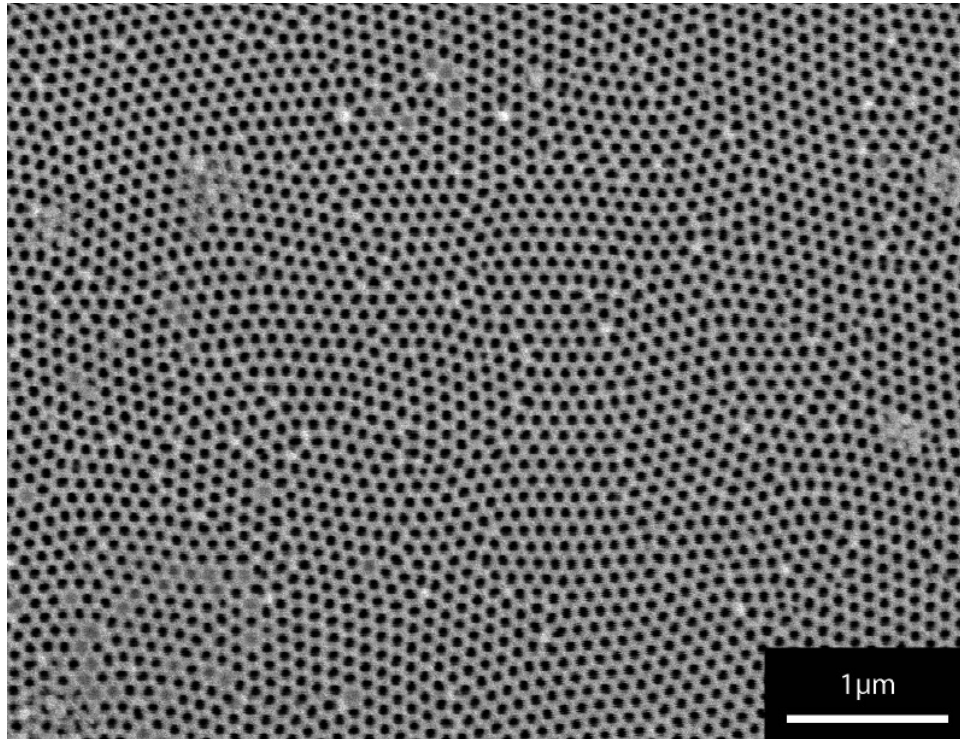


Abb. 4.6: In dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme ist eine mittels Oxalsäure hergestellte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran zu sehen. Die Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 50 nm ordnen sich hexagonal in größeren Domänen in der Größenordnung 1  $\mu\text{m}$  an.

Bevor die Goldelektrode für die elektrochemische Abscheidung auf der Aluminiumoxidmembran aufgebracht werden kann, muss das Aluminium auf der Rückseite der Membran mittels Kupferchlorid-Lösung ( $\text{CuCl}_2$ ) entfernt werden.

#### **4.2 Elektrochemische Abscheidung der Nanostäbe**

Für die elektrochemische Abscheidung in die Porenstrukturen wird ein elektrischer Kontakt auf der Aluminiumoxidmembran benötigt. Es stehen verschiedene Metalle (z.B. Silber Ag, Gold Au, Nickel Ni, Chrom Cr) als Elektrodenmaterial zur Verfügung, welche mittels einer Sputteranlage (Cressington Sputter Coater, Modell 108 auto) auf eine Seite der freitragenden Membran aufgedampft werden können. Beim Sputtern (auch als Kathodenzerstäubung bekannt) werden in einer evakuierten Kammer unter einem angelegten elektrischen Feld Argon-Atome zunächst ionisiert und dann bedingt durch das elektrische Feld zur Kathode (als Target bezeichnet) hin beschleunigt, wobei die Atome des Targetmaterials (z.B. Gold) aus den obersten Atomlagen herausgeschlagen werden. Diese werden unter einem Magnetfeld fokussiert und lagern sich so auf der Oberfläche der Probe

(Membran) ab. Die Atome verteilen sich statistisch auf der Oberfläche, wobei kein geschlossener Film auf der Membran entsteht. Um bei einer späteren elektrochemischen Abscheidung eine möglichst homogene Porenfüllung über der gesamten Membranenfläche zu erzielen, wird auf den aufgedampften Goldfilm Gold elektrochemisch aus einem Feingold-Elektrolyt (AURUNA<sup>®</sup> 5000 der Fa. Umicore, Reinheit der Goldüberzüge 99,95 % laut Hersteller) abgeschieden. Diese Abscheidung erfolgt galvanostatisch mit einer angelegten Stromdichte von ca.  $1,6 \text{ mAcm}^{-2}$ . Man kann zusätzlich den Elektrodenkontakt in den Poren verbessern, indem eine zweite elektrochemische Abscheidung von Gold analog in den Poren erfolgt.

#### **4.2.1 Organische Lösungsmittel**

Elektrochemische Depositionen bzw. die Elektrochemie beschreibt allgemein die Wissenschaft von den Strukturen und Prozessen an der Phasengrenze zwischen einem elektronischen Leiter (der Elektrode) und einem ionischen Leiter (dem Elektrolyten) [24]. Unter einer Phasengrenze versteht man die Bereiche zweier aneinander grenzender Phasen, deren Eigenschaften sich von denen im Phaseninneren deutlich unterscheiden.

Elektrochemische Abscheidungen, wie sie auch hier zur Synthese der thermoelektrischen Nanostäbe in den Membranen genutzt werden, gehören zur Gruppe der Redoxreaktionen. Redoxreaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen ein Reaktionspartner Elektronen abgibt (Oxidation), welche von einem anderen Reaktionspartner aufgenommen werden (Reduktion). Somit sind elektrochemische Abscheidungen chemische Reaktionen mit Ladungsübergängen, welche an Grenzflächen (z.B. Metall / Elektrolyt oder Halbleiter / Elektrolyt) stattfinden. Diese Ladungsübergänge (Oxidation und Reduktion) finden räumlich getrennt statt, d.h. die Reduktion erfolgt an der Kathode und die Oxidation entsprechend an der Anode.

Elektrochemische Abscheidungen bzw. Beschichtungen werden meist in wässrigen Systemen untersucht. In den letzten Jahren ist die Zahl der Arbeiten mit nichtwässrigen Elektrolyten stark angestiegen. Unter nichtwässrigen Elektrolyten fasst man organische Lösungen, Salzschnmelzen und feste bzw. nichtflüssige Elektrolyten zusammen [25].

Nichtwässrige Elektrolyten zeigen gegenüber wässrigen Elektrolyten einige Vorteile. Sie besitzen höhere Ionen-Leitfähigkeiten, welche zusätzlich weniger temperaturabhängig sind im Vergleich zu wässrigen Lösungen. Sie bieten generell größere Temperaturfenster für elektrochemische Abscheidungen bei wesentlich variableren Spannungsbereichen, d.h. je



nach Wahl des geeigneten Lösungsmittel sind Abscheidungen bis ca.  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $T > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  möglich. Innerhalb dieser Temperaturbereiche zeigen nichtwässrige Elektrolyten höhere chemische Stabilitäten gegenüber Zersetzungsreaktionen als wässrige Elektrolyten. Viele nichtwässrige Lösungsmittel weisen darüber hinaus auch eine höhere Zersetzungsspannung auf als Wasser und bieten daher einen breiten Potentialbereich von mehreren Volt für elektrochemische Untersuchungen an im Vergleich zu Wasser, dessen Zersetzungsspannung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei ca. 1,3 V liegt [5,26].

Nichtwässrige Flüssigkeiten sind oftmals bessere Lösungsmittel als Wasser. Verbindungen, die in Wasser inert sind, können in anderen Lösungsmitteln durchaus reagieren; andererseits sind z.B. Alkalimetalle gerade in nichtwässrigen Systemen stabil.

Organische Lösungsmittel, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit genutzt wurden, weisen natürlich auch einige Nachteile auf. Viele organische Lösungsmittel sind leicht entflammbar bzw. selbstentzündlich und können teilweise toxisch sein [27]. Zum Anderen kann Wasser aus der Luft eine elektrochemische Abscheidung aus organischen Lösungsmitteln stören, da sich Wasser gut in einigen organischen Lösungsmitteln (z.B. Dimethylsulfoxid  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ) löst, und so die Löslichkeit der Edukte (Ausgangsstoffe) herabsetzt. Diese Umstände erfordern meist einen höheren präparativen Aufwand (z.B. Arbeiten unter Inertgas-Atmosphäre in der Glovebox) gegenüber elektrochemischen Abscheidungen aus wässrigen Lösungen.

#### **4.2.1.1 Einfluss des Lösungsmittels auf den Prozess**

Wie bereits erwähnt, bieten organische Lösungsmittel gegenüber wässrigen Lösungen ein größeres Temperaturfenster für elektrochemische Abscheidungen. Depositionen können sowohl bei Raumtemperatur als auch bei relativ hohen Temperaturen ( $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erfolgen [28]. Ein wesentlicher Unterschied zwischen wässrigen und nichtwässrigen Elektrolyten liegt im unterschiedlichen Lösungsverhalten. So können organische Lösungsmittel Verbindungen und Elemente lösen, welche in wässrigen Lösungen inert bzw. unlöslich sind. Es gibt verschiedene Unterteilungen, um Lösungsmittel zu beschreiben. Ein Ansatz nach L.F. Audrieth und F. Kleinberg ist die Einteilung der Lösungsmittel in ionisierende und nicht-ionisierende Lösungsmittel [29]. Als ionisierend werden dabei polare Lösungsmittel bezeichnet, welche hauptsächlich ionare und auch kovalente Verbindungen lösen. Eine andere Einteilung ist nach Brønsted die Unterscheidung zwischen Säuren und Basen. Eine Brønsted-Säure kann ein oder mehrere Protonen abgeben (Protonendonator), während Brønsted-Basen

Protonen aufnehmen können (Protonenakzeptor). Strukturell sind Brønsted-Säuren Lösungen, welche im flüssigen Zustand Wasserstoff-Brückenbindungen ausbilden können. Eine deutliche Abgrenzung gibt es aber nicht, da auch einige Lösungsmittel (z.B. Dimethylsulfoxid), welche nicht zu den Brønsted-Säuren gehören, eine gewisse Tendenz zum Ionisieren eines Protons z.B. aus einer CH<sub>3</sub>-Gruppe zeigen.

Im Bereich der Koordinationschemie unterteilt man die Lösungsmittel allgemein in Donor-Lösungsmittel und Akzeptor-Lösungsmittel [30]. Donor-Lösungsmittel reagieren im allgemeinen mit Akzeptor-Molekülen bzw. Akzeptor-Ionen. Da die meisten Metallionen Elektronenpaar-Akzeptoren sind, werden Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Donor-Lösungsmitteln zu solvatisierten Metallionen führen. Akzeptor-Lösungsmittel reagieren entsprechend mit Donor-Verbindungen. Da die meisten Anionen Elektronenpaar-Donatoren sind, bilden diese im Akzeptor-Lösungsmittel solvatisierte Anionen. Einige Lösungsmittel zeigen auch die Fähigkeit, sowohl mit Elektronenpaar-Akzeptoren als auch mit Donatoren zu reagieren, wobei auch hier keine scharfe Trennung möglich ist. Als Beispiel sei hier das Wasser genannt, welches beim Lösen von Kochsalz NaCl sowohl um die Natriumionen Na<sup>+</sup> als auch um die Chloridionen Cl<sup>-</sup> Hydrathüllen bildet.

Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln anstelle von wässrigen Lösungen für elektrochemische Abscheidungen haben einen wesentlichen Einfluss auf den Depositionsprozess. Die Wechselwirkungen der solvatisierten Ionen mit dem Lösungsmittel führen zu einer Verschiebung der Redoxpotentiale gegenüber den bekannten Standardredoxpotentialen, welche in wässrigen Elektrolyten bestimmt werden. Organische Lösungsmittel weisen häufig eine höhere Viskosität auf, welche einen wesentlichen Einfluss auf die Transportgeschwindigkeit der Ionen im Elektrolyten hat. Viele organische Lösungsmittel sind nicht volatil und bieten somit auch die Möglichkeit der Deposition bei höheren Temperaturen, was unter Umständen eine höhere Kristallinität zur Folge haben kann. Der chemische Charakter organischer Lösungsmittel kann die elektrochemische Abscheidung von leicht oxidierbaren Elementen (z.B. Aluminium, Silizium, Bismut) ermöglichen [31].

#### **4.2.2 Abscheidung von Verbindungshalbleitern**

Da die elektrochemische Abscheidung der entsprechenden Verbindungen dem Teilprozess Reduktion zugeschrieben werden kann, sollen jetzt ausschließlich die Prozesse an der Kathode genauer betrachtet werden.

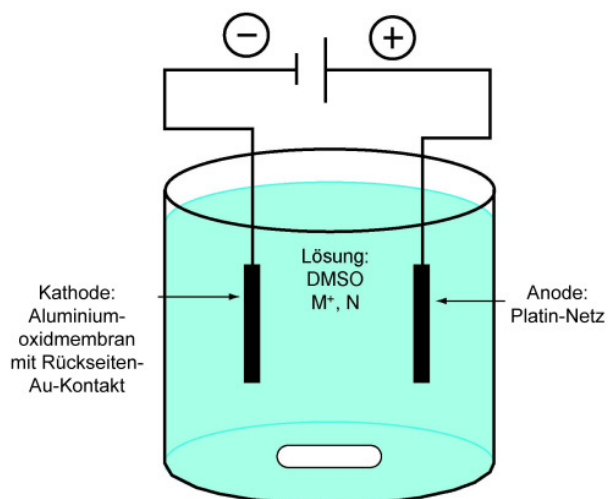


Abb. 4.7: Eine elektrochemische Zelle besteht im einfachsten Fall aus zwei Elektroden (Anode, Kathode) und der Elektrolytlösung.

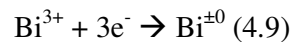
Die elektrochemische Abscheidung von Verbindungshalbleitern ist ein komplexer Prozess. Das grundlegende Rezept für die elektrochemischen Abscheidungen von Metallchalkogeniden aus organischen Lösungsmitteln wurde aus den Arbeiten von A.S. Baranski et al. [28] und D. Xu et al. [32] abgeleitet. Im Lösungsmittel (Dimethylsulfoxid  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  bzw. Monoethylenglykol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) werden die Ausgangsstoffe in Form von Salzen (Chloride) und als Elemente gelöst. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die einzelnen Rezepturen.

Tab. 4.2: In der Tabelle sind die Zusammensetzungen der Elektrolytlösungen für die einzelnen Verbindungen aufgelistet (eigene Rezepte).

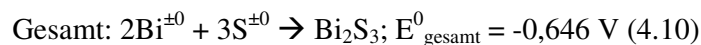
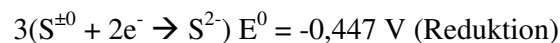
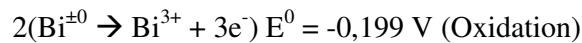
Verbindung	Lösungsmittel	Salze	Chalkogene	Zusatz
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,055 M $\text{BiCl}_3$	0,19 M S	
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,055 M $\text{BiCl}_3$	0,19 M Se	
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	1,0 M $\text{BiCl}_3$	0,01 M $\text{TeCl}_4$	0,3 M KI
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,055 M $\text{SbCl}_3$	0,19 M S	
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,055 M $\text{SbCl}_3$	0,19 M Se	
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	1,0 M $\text{SbCl}_3$	0,01 M $\text{TeCl}_4$	0,3 M KI
$\text{PbS}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,055 M $\text{PbCl}_2$	0,19 M S	
$\text{PbSe}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,055 M $\text{PbCl}_2$	0,19 M Se	
$\text{PbTe}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	1,0 M $\text{PbCl}_2$	0,01 M $\text{TeCl}_4$	0,3 M KI

Der Depositionsprozess für die Verbindungshalbleiter soll am Beispiel von Bismutsulfid  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  erläutert werden. Der dabei ablaufende Prozess ist auf die übrigen Verbindungen analog übertragbar.

Für die elektrochemische Abscheidung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in den Porenkanälen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran werden für den Elektrolyt 0,055 M  $\text{BiCl}_3$  und 0,19 M elementarer Schwefel in Dimethylsulfoxid (kurz: DMSO) gelöst. Da sich Schwefel erst bei Temperaturen oberhalb 80 °C vollständig löst, muss sowohl zum Lösen als auch für anschließende Depositionsexperimente die Lösung auf eine Temperatur  $T > 80$  °C erwärmt werden. Im Elektrolyt liegen nach dem vollständigen Lösen der Ausgangsstoffe die solvatisierten Ionen  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Cl}^-$  sowie gelöster aber nicht ionisierter Schwefel vor. Die elektrochemische Abscheidung erfolgt bei ca. 110 °C und konstantem Umwälzen der Lösung mit 50 rpm als galvanostatischer Prozess mit einer angelegten Stromdichte von ca. 2,56  $\text{mAcm}^2$ . Unter dem angelegten Feld wandern die solvatisierten  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen zur Anode, in diesem Fall zum Gold (Elektrodenkontakt) am Ende der Porenkanäle. Die  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen werden an der Anode reduziert und es bilden sich kristalline Bismutpartikel auf der Goldoberfläche.



Das so gebildete Bismut reagiert anschließend mit dem gelösten Schwefel unter der Bildung von Bismutsulfid  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .



Die Standardredoxpotentiale beziehen sich auf wässrige Lösungen. Die Reaktion von Bismut mit Schwefel unter Bildung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ist ebenfalls eine Redoxreaktion, wobei das Bismut Elektronen abgibt (Oxidation), die vom Schwefel aufgenommen werden (Reduktion). Aus der Energiebilanz kann die freie Enthalpie  $\Delta G$  für diese Reaktion berechnet werden nach:

$$\Delta G = -nFE^0 \quad (4.11)$$

mit  $n$  der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen,  $F$  der Faraday-Konstante und  $E^0$  der ermittelten Energie für die Reaktion. Für die Bildung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  erhält man eine freie Enthalpie von  $\Delta G(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 373,98 \text{ kJmol}^{-1}$  (bezogen auf wässrige Systeme). Da der Wert ein positives Vorzeichen besitzt, heißt das, dass die Reaktion von Bismut mit Schwefel unter Bildung von Bismutsulfid nicht spontan, sondern nur unter Energiezufuhr abläuft.

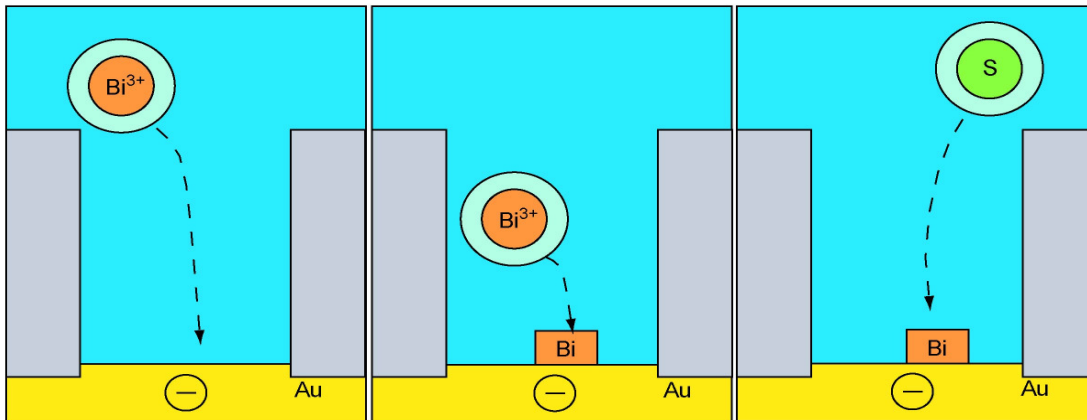


Abb. 4.8: Die Graphik soll die Abscheidung von Bismut sowie die anschließende Redoxreaktion mit Schwefel zu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  darstellen.

Ob das gebildete  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  stabil ist bzw. sich leicht wieder auflöst, kann über das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung bestimmt werden. Die Berechnung der Lösungsenthalpie aus dem Löslichkeitsprodukt soll an dieser Stelle Schritt für Schritt aufgeführt werden.

Die Löslichkeit  $L$  eines Salzes  $\text{A}_m\text{B}_n$  bestimmt sich nach folgendem Zusammenhang:

$$L = \frac{c_{eq}(A^+)}{m} = \frac{c_{eq}(B^-)}{n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{n^n * m^m}} \quad (4.12)$$

mit der Konzentration der Kationen  $c_{eq}(A^+)$ , der Konzentration der Anionen  $c_{eq}(B^-)$ , den Stöchiometrieindizes  $m$  und  $n$  und dem Löslichkeitsprodukt  $K_L$  des zu betrachtenden Salzes. Das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  wird über die Ionenkonzentrationen bestimmt durch:

$$K_L = c_{eq}(A^+)^m * c_{eq}(B^-)^n \quad (4.13)$$

Die Lösungsenthalpie  $\Delta G^0$  für die Auflösung des Salzes kann über den folgenden bekannten Zusammenhang bestimmt werden:

$$\Delta G^0 = -RT \ln [K_L] \quad (4.14)$$

mit der universellen Gaskonstante R und der absoluten Temperatur T bei der Reaktion. Die Löslichkeit von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in wässrigen Lösungen beträgt ca.  $L = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$  [33,34]. Hieraus lässt sich das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  berechnen:

$$L = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g mol}^{-1} = \frac{c_{\text{eq}}(\text{Bi}^{3+})}{2} = \frac{c_{\text{eq}}(\text{S}^{2-})}{3} = \sqrt[2+3]{\frac{K_L(\text{Bi}_2\text{S}_3)}{2^2 \cdot 3^3}} \quad (4.15)$$

$$K_L(\text{Bi}_2\text{S}_3) = (1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g mol}^{-1})^5 \cdot 4 \cdot 27 \quad (4.16)$$

$$K_L(\text{Bi}_2\text{S}_3) = (1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g mol}^{-1})^5 \cdot 108 \quad (4.17)$$

Somit ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt  $K_L(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 2,04 \cdot 10^{-17} \text{ g}^5 \text{ mol}^{-5}$  mit den Ionenkonzentrationen für  $\text{Bi}^{3+}$   $c_{\text{eq}}(\text{Bi}^{3+}) = 2 \cdot L = 2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g mol}^{-1} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$  und für  $\text{S}^{2-}$   $c_{\text{eq}}(\text{S}^{2-}) = 3 \cdot L = 3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g mol}^{-1} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$ .

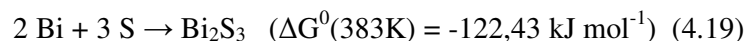
Nun kann die Lösungsenthalpie für die Auflösung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bestimmt werden über die Formel (4.14). Die Berechnung erfolgt für die Depositionstemperatur von  $T = 383 \text{ K}$  (Temperatur des Elektrolyten beim Depositionsexperiment). Es ergibt sich hieraus:

$$\Delta G^0(383\text{K}) = -8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 383 \text{ K} \cdot \ln(2,04 \cdot 10^{-17} \text{ g}^5 \text{ mol}^{-5}) = 122,43 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4.18)$$

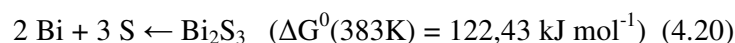
Der Wert  $\Delta G^0(383\text{K}) = 122,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ , der aus dem Löslichkeitsprodukt berechnet wurde, stellt die freie Enthalpie für die Auflösung dar. Somit ergibt sich für die Bildung, also der Umkehrung der Auflösung, ein Vorzeichenwechsel. Das negative Vorzeichen der Bildungsenthalpie für die Bildung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  gibt an, dass dieser Prozess „freiwillig“ abläuft und Energie bei dieser Reaktion frei wird. Das gebildete  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ist gegenüber Auflösungserscheinungen sehr stabil, also nur schwer löslich. Zusammenfassend sind die beiden Reaktionen der Bildung und Auflösung nochmals gegenüber gestellt.

Redoxreaktion:

$$\Delta G^0 < 0$$



$$\Delta G^0 > 0$$



Die Berechnungen der Energiebilanzen für die Bildung von Antimonsulfid und Bleisulfid können im Anhang nachgelesen werden, wobei diese auch für wässrige Lösungen bestimmt wurden.

#### 4.2.2.1 Bestimmende Faktoren

Die Bildung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in den Poren der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Den größten Einfluss auf die Abscheidung der Verbindungen in den Poren nehmen die Transportprozesse der Ionen, darunter versteht man die Diffusion und die Migration.

Die ständige Stoffumwandlung beim Ablauf elektrochemischer Reaktionen führt zu einer Verarmung der Reaktanden an der Elektrode, während die Produkte angereichert werden. Dies führt zu einem Konzentrationsgradienten zwischen dem Inneren des Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche, und somit zu einem Stofftransport durch Diffusion. Dabei kann der Konzentrationsgradient im Elektrolyten selbst durch Konvektion reduziert werden. Dies erfolgt im allgemeinen durch konstantes Rühren der Lösung während der Depositionsexperimente. Die Konvektion kann einen Konzentrationsgradienten aber nur bis kurz vor der Membranoberfläche ausgleichen. Innerhalb der Porenkanäle erfolgt der Stofftransport nur über Diffusion und Migration.

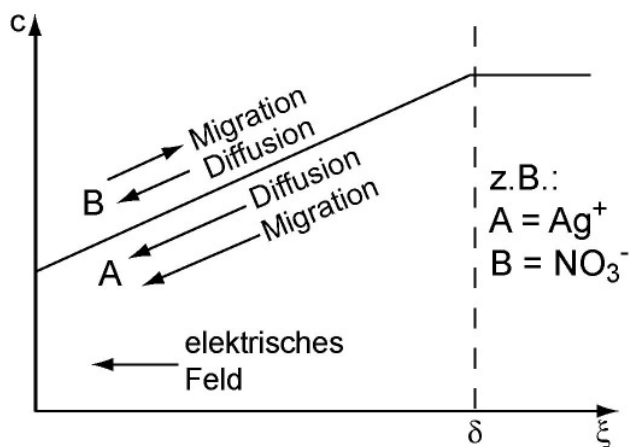


Abb. 4.9: In dieser Graphik sind Diffusion und Migration unter einem elektrischen Feld am Beispiel von Silber-Ionen  $\text{Ag}^+$  und Nitrat-Ionen  $\text{NO}_3^-$  dargestellt [35].

Es ist zu erkennen, dass die Diffusion den Stofftransport bedingt durch Konzentrationsgradienten gewährleistet, während die Migration den Stofftransport unter Einfluss der elektrischen Feldes darstellt. Angewendet auf das Beispiel der Abscheidung von

Bismutsulfid in den Poren bedeutet es, dass der Transport der Bismut-Ionen  $\text{Bi}^{3+}$  zur Elektrode sowohl durch die Ionenwanderung unter dem elektrischen Feld (Migration) als auch durch den Konzentrationsgradienten (Diffusion) erfolgt. Der Stofftransport des gelösten Schwefels in den Poren erfolgt nur durch Diffusion. Eine Migration findet hier nicht statt, da der Schwefel in Molekülform aber nicht als geladenes Ion vorliegt. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die Chlorid-Ionen  $\text{Cl}^-$ , welche ebenfalls im Elektrolyten aufgrund des gelösten Ausgangsstoffs  $\text{BiCl}_3$  vorhanden sind, auch in die Poren aufgrund des vorliegenden Konzentrationsgradienten diffundieren können. Jedoch wird diese Diffusion mit der entgegengerichteten Migration aufgrund der entgegengesetzten Ladung überlagert. Somit kann die Diffusion von Chlorid-Ionen in die Poren vernachlässigt werden.

Die Bildung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , welche sich in die zwei Teilschritte elektrochemische Abscheidung von Bismut(1) und die Redoxreaktion von Bismut mit Schwefel (2) aufteilt, wird somit in erster Linie von der Diffusion des Schwefels in den Poren bestimmt. Die Abscheiderate von Bismut kann über die angelegte Stromdichte nach dem Faraday-Gesetz kontrolliert werden:

$$Q = nzF \quad (4.21)$$

mit Q der Ladung, n der Stoffmenge, z der Anzahl der bei der Reduktion umgesetzten Elektronen und F der Faraday-Konstante. Wenn man die Ladung Q und die Stoffmenge n wie folgt umschreibt:

$$Q = It \quad (4.22)$$

mit I der Stromstärke, t der Zeit und

$$n = \frac{m}{M} \quad (4.23)$$

mit m der Masse und M der molaren Masse erhält man:

$$It = \frac{mzF}{M} \quad (4.24)$$



Nach Umstellen der Formel nach der Masse  $m$  und unter Berücksichtigung der Dichte  $\rho$  für das abzuscheidende Material kann eine Abscheiderate als Schichtdicke bezogen auf eine bestimmte Fläche (nachfolgend bezogen auf die Fläche von  $1 \text{ cm}^2$ ) ermittelt werden, welche nur von der angelegten Stromstärke bestimmt wird:

$$m = \frac{ItM}{zF} \quad (4.25)$$

$$h = It \frac{M}{zF\rho A} \quad (4.26)$$

Die Größe  $h$  ist der Quotient aus der Masse  $m$  und der Dichte  $\rho$  bezogen auf die Fläche von  $A = 1 \text{ cm}^2$ . Für die Reduktion der Bismut-Ionen erhält man so eine Abscheiderate von  $h = I * t * 738,2 \text{ nmA}^{-1}\text{s}^{-1}$  mit  $M_{\text{Bi}} = 208,98 \text{ gmol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{Bi}} = 9,78 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $z = 3$  und  $F = 9,64853 * 10^4 \text{ Asmol}^{-1}$  (Faraday-Konstante) (beziehungsweise eine Abscheiderate von  $h = I * t * 1,3 \text{ }\mu\text{mA}^{-1}\text{s}^{-1}$  für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mit  $M_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = 514,16 \text{ gmol}^{-1}$ ,  $z = 6$ ,  $\rho_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = 6,78 \text{ gcm}^{-3}$ ). Für die Abscheidung von Antimon erhält man bei der Reduktion der Antimon-Ionen eine Abscheiderate von  $h = I * t * 628,1 \text{ nmA}^{-1}\text{s}^{-1}$  mit  $M_{\text{Sb}} = 121,76 \text{ gmol}^{-1}$  und  $\rho_{\text{Sb}} = 6,697 \text{ gcm}^{-3}$  (analog erhält man für Antimonsulfid eine Abscheiderate von  $h = I * t * 1,27 \text{ }\mu\text{mA}^{-1}\text{s}^{-1}$  mit  $M_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 339,68 \text{ gmol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 4,60 \text{ gcm}^{-3}$  und  $z = 6$ ) bzw. für die Reduktion der Blei-Ionen eine Abscheiderate von  $h = I * t * 946,8 \text{ nmA}^{-1}\text{s}^{-1}$  mit  $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ gmol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{Pb}} = 11,34 \text{ gcm}^{-3}$  und  $z = 2$ , da das Blei in diesem Fall zweiwertig ist. Für Bleisulfid erhält man analog eine Abscheiderate von  $h = I * t * 1,65 \text{ }\mu\text{mA}^{-1}\text{s}^{-1}$  mit  $M_{\text{PbS}} = 239,26 \text{ gmol}^{-1}$  und  $\rho_{\text{PbS}} = 7,49 \text{ gcm}^{-3}$ .

#### **4.2.2.2 Konzept Multilagen-Nanostäbe**

Inspiziert von den Arbeiten von M.S. Dresselhaus [36] und R. Venkatasubramanian [37] entstand die Überlegung, wie man Übergitter und Nanostäbe miteinander kombinieren könnte. Die Idee hinter dem Konzept ist die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit entlang einer Nanostabachse durch den gezielten Einbau von Phononenbarrieren.

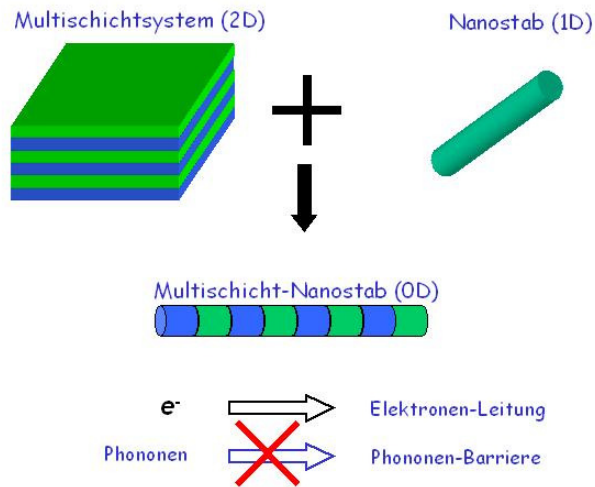


Abb. 4.10: Die Kombination von Übergittern (Multischichtsystemen) mit Nanostäben in Multischicht-Nanostäben soll die thermische Leitfähigkeit solcher Nanostäbe deutlich reduzieren, indem die Phononen an den einzelnen Phasengrenzen gestreut werden, während die Elektronen diese relativ ungehindert passieren können. Die Reduktion der thermischen Leitfähigkeit bei nahezu gleichbleibender elektrischer Leitfähigkeit führt zu einer deutlichen Steigerung der thermoelektrischen Effektivität  $ZT$ .

Die Synthese solcher Multilagen-Nanostäbe mittels elektrochemischer Abscheidung kann durch mehrere Elektrolytbäder realisiert werden. Die elektrochemische Abscheidung erfolgt unter den gleichen Parametern wie die Abscheidung von nur einer Verbindung. Die Synthese von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Multilagen-Nanostäben erfolgt über wechselnde Abscheidungen in vier Bädern. Um ein Mischen der beiden Elektrolyten für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  während der Abscheidungen zu verhindern, wird die Probe nach jeder Abscheidung in ein Reinigungsbad (reines Lösungsmittel, hier Monoethylenglykol) getaucht unter dem gleichen angelegten Feld, damit die noch in den Porenkanälen enthaltenen Ionen der Elektrolytlösung abgeschieden werden können, bevor die Probe in das nächste Bad übergeht.

## **5. Ergebnisse**

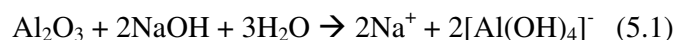
Die synthetisierten Nanostäbe in dieser Arbeit wurden im Wesentlichen strukturell unter dem Gesichtspunkt der Synthese und zusätzlich ansatzweise unter dem Fokus der thermoelektrischen Eigenschaften bzw. der thermoelektrischen Qualität untersucht.

### **5.1 Strukturelle Charakterisierung**

Die in den Porenstrukturen abgeschiedenen Materialien wurden zunächst optisch mittels Rasterelektronenmikroskopie (JSM6300F von Jeol) und Transmissionselektronenmikroskopie (JEM1010 von Jeol) untersucht. Die Nanostäbe wurden in Aluminiumoxidmembranen mit einem Porendurchmesser von ca. 50 nm und einer Membrandicke von ca. 20 - 30  $\mu\text{m}$  abgeschieden. Diese Nanostäbe weisen Aspektverhältnisse  $> 600$  (Länge / Durchmesser) auf. Für die Röntgendiffraktometrie (Philips X'Pert) wurden die Nanostäbe wie abgeschieden gemessen.

#### **5.1.1 V-VI-Verbindungen**

Für die strukturellen Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop wurden die Nanostäbe mittels 10 gew% Natriumhydroxidlösung aus der Membran herausgelöst. Dabei wird die Membran aufgelöst während die Nanostäbe chemisch stabil sind.



Nach mehrfachem Spülen der Lösung mit deionisiertem Wasser (Reinstwasseranlage Milli-RX 75 von Millipore) wird die pH-neutrale Suspension auf ein Silizium-Substrat getropft und anschließend getrocknet. Dieser Prozess des HerauslöSENS der Nanostäbe aus der Oxidmembran wird für diese Arbeit generell angewendet.

##### **5.1.1.1 Bismut-Verbindungen**

Die Bismut-Verbindungen in dieser Arbeit wurden aus organischen Elektrolyten bei Temperaturen von ca.  $T \geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Inertgas-Atmosphäre ( $\text{N}_2$ ) in einer Glovebox in porösen Aluminiumoxid-Membranen abgeschieden.

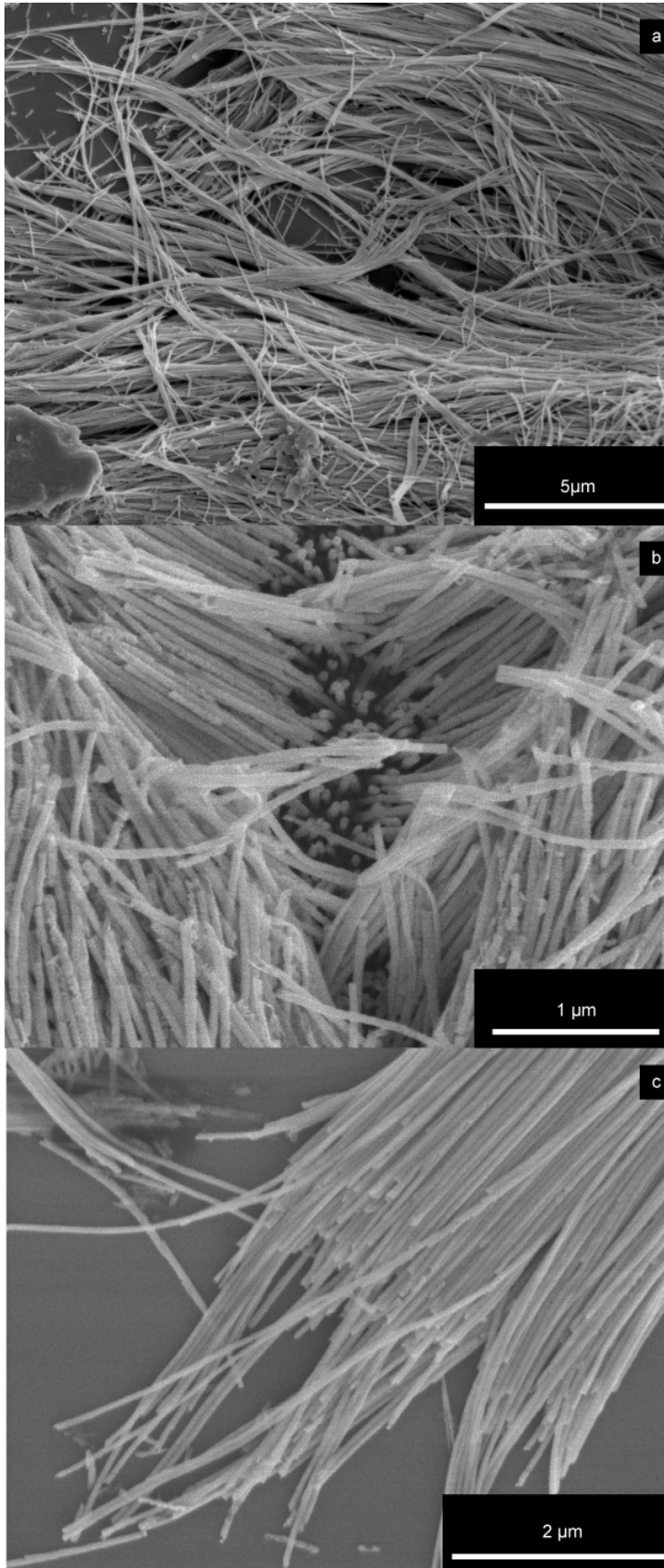
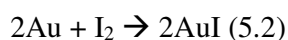


Abb. 5.1: In dieser Abbildung sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bismut-Verbindungen dargestellt. Für diese Abbildungen wurde jeweils die Membran nach der elektrochemischen Abscheidung mittels 10 w% NaOH-Lösung aufgelöst. Die Nanostab-Suspension wurde mit destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen, anschließend auf ein Substrat getropft und getrocknet. Alle Nanostäbe weisen einen Stabdurchmesser von ca. 50 nm auf und Längen von ca. 2-20 μm. In (a) sind Bismutsulfid-Nanostäbe mit hohen Aspektverhältnissen zu erkennen. In (b) sind Bismutselenid-Nanostäbe zu sehen, welche sich noch auf dem elektrischen Kontakt (Goldfilm) befinden. In (c) sind isolierte Nanostäbe aus Bismuttellurid zu sehen.

Die REM-Aufnahme (Abb. 5.1) zeigt, dass die elektrochemische Abscheidung von Bismutsulfid in die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templatstruktur zur Synthese von homogenen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanostäben geführt hat. Die elektrochemischen Abscheidungen von Bismutselenid und Bismuttellurid führten ebenfalls zu homogenen Nanostäben mit hohen Aspektverhältnissen.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen gibt es verschiedene Möglichkeiten der Probenpräparation. Für die Betrachtung von einzelnen aus der Membran herausgelösten Nanostäbe bietet sich die Möglichkeit an, den Elektrodenkontakt (Goldfilm) auf der Unterseite der Membran chemisch zu entfernen, bevor die Membran selbst aufgelöst wird.



Für das Auflösen von Gold wird eine Kaliumjodid-Lösung mit dem Mischungsverhältnis  $\text{KI} : \text{I}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 \text{ g} : 1 \text{ g} : 40 \text{ ml}$  bei Raumtemperatur verwendet. Das Jod reagiert mit dem Gold unter Bildung des Salzes Goldjodid, dessen Löslichkeit in Wasser durch das Kaliumjodid noch erhöht wird [1]. Der Goldfilm wird mit einer Ätzrate von ca.  $1 \mu\text{m min}^{-1}$  abgetragen. Das Entfernen des Elektrodenmaterials für die Elektronenmikroskopie ist aber nicht zwingend notwendig, wie man in Abbildung 5.1b sehen kann.

Die rasterelektronischen Untersuchungen isolierter Nanostäbe der Bismut-Verbindungen zeigen, dass die elektrochemischen Abscheidungen aus organischen Elektrolyten bei Temperaturen  $T \geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$  ein geeignetes Verfahren zur Herstellung homogener Nanostäbe mit hohen Aspektverhältnissen sind.

Um Aussagen über die Abscheidungen bzw. das Wachstum der Nanostäbe in den Poren treffen zu können, bietet es sich an, Querschnittsaufnahmen gefüllter Membranen zu betrachten. Man belässt die Nanostäbe in der Membran und betrachtet die Bruchkante der gefüllten Membran.

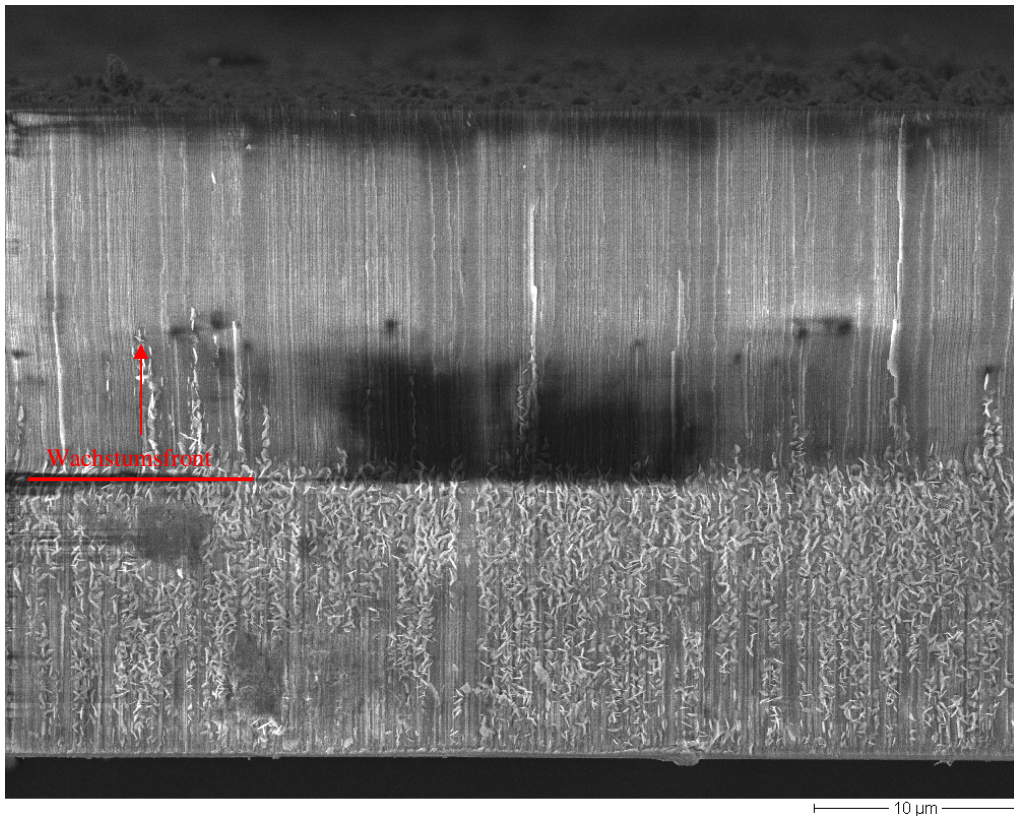


Abb. 5.2: In dieser Querschnittsaufnahme einer mit Bismuttellurid gefüllten Membran ist zu erkennen, dass das Material homogen in den Porenkanälen mit nahezu konstanter Wachstumsfront (rot markiert) abgeschieden wird. Der Füllgrad der Poren ist in der Graphik durch eine rote Linie markiert (Wachstumsfront) und die Richtung des Wachstums ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Nur in wenigen einzelnen Poren kann eine höhere Abscheiderate beobachtet werden. Dies kann von lokalen Inhomogenitäten im Elektrodenmaterial hervorgerufen werden, welche ein erhöhtes elektrisches Feld und somit ein bevorzugtes Wachstum in diesen Porenkanälen bedingen.

Aufgrund des unterschiedlich sprödebrüchigen Verhaltens der Nanostäbe geben solche Querschnittsaufnahmen (Abb. 5.2) nicht immer eine repräsentative Aussage über den Füllgrad der Membranen bei elektrochemischen Depositionen.

Die Röntgenanalyse (XRD) der Nanostäbe erfolgte an den gefüllten Membranen, um eine hinreichend hohe Intensität der Nanostäbe gegenüber der Untergrundstreuung zu erzielen. Die Aluminiumoxid-Membranen verhalten sich röntgenamorph, d.h. sie tragen keine Röntgenreflexe zu den Röntgenspektren bei. Die Röntgendiffraktometrie der Proben erfolgte mittels  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan. Dabei bewegt sich die Probe mit dem Winkel  $\theta$  um die Röntgenquelle,

während der Detektor unter dem Winkel  $2\theta$  die Röntgenbeugung misst (Bragg-Brentano-Geometrie).

Die detektierten Reflexe entstehen durch Beugung der Röntgenstrahlung an den Netzebenen der Kristalle unter Erfüllung des Bragg-Gesetzes:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (5.3)$$

mit  $n$  der Ordnungszahl,  $\lambda$  der Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  der Netzebenenabstand und  $\theta$  dem Beugungswinkel. Die Röntgenbeugung an  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  gefüllten Membranen ergab das folgende Röntgendiffraktogramm.

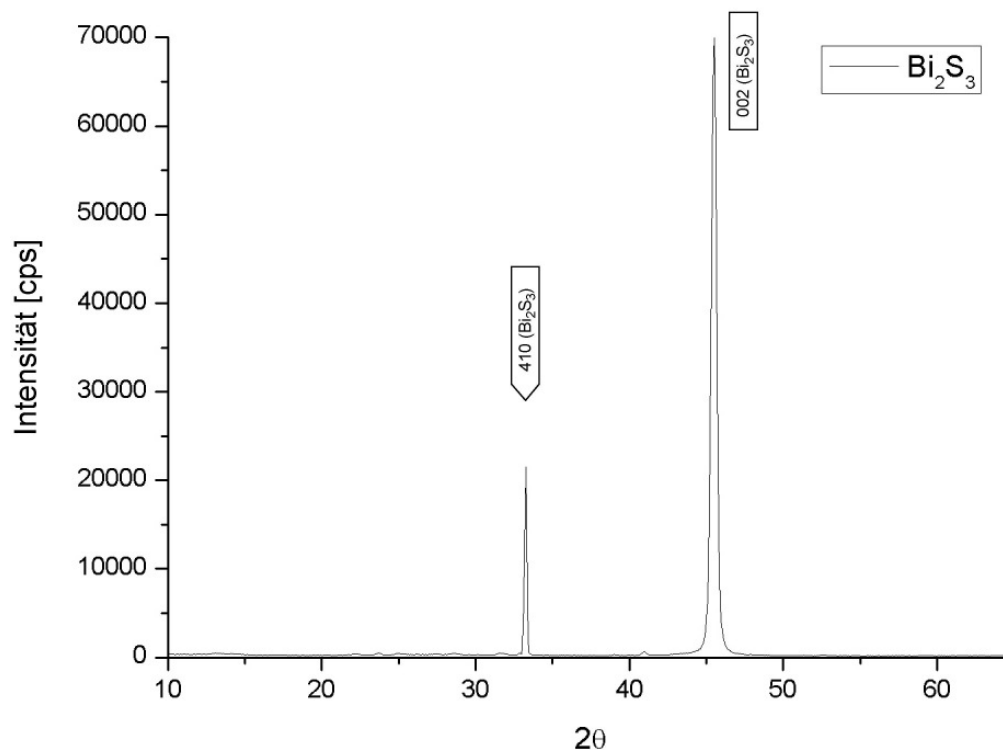


Abb. 5.3: Im Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sind nur zwei Reflexe deutlich zu erkennen. Man kann daraus rückschließen, dass das abgeschiedene Material nicht nur kristallin ist, sondern auch eine Vorzugsorientierung in den Porenkanälen aufweist.

Die Bismutsulfid-Nanostäbe sind orientiert entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (001) in den Porenkanälen gewachsen. Da in dem Röntgendiagramm auch der Reflex der (410)-Ebene detektiert wurde, kann man erkennen, dass das Material nicht einkristallin ist. Es zeichnet sich

aber aufgrund dieser wenigen Reflexe eine entsprechende Vorzugsorientierung der Kristallite in den Nanostäben ab.

Mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnten diese Annahmen bestätigt werden.

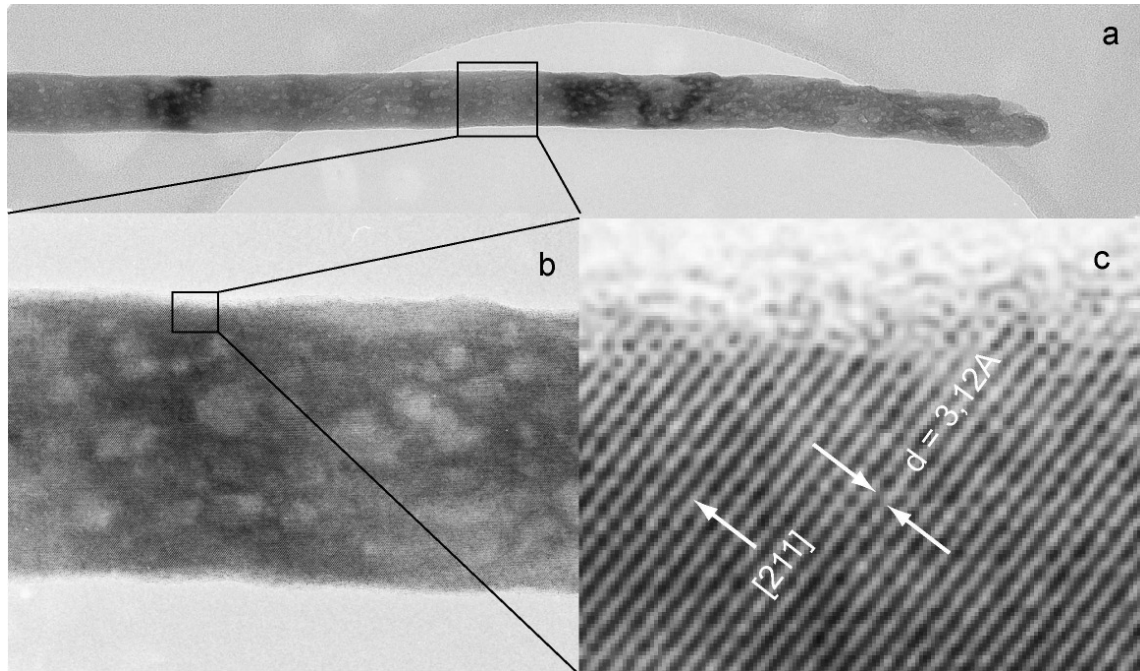


Abb. 5.4: In der Abbildung ist ein  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanostab mit einem Durchmesser von 50 nm zu erkennen (a). Bei geringer Vergrößerung (b) ist zu erkennen, dass der Nanostab nicht homogen einkristallin ist, sondern sich aus einzelnen Kristalliten zusammensetzt. Bei genauerer Betrachtung (c) sind Netzebenen mit einem Abstand von  $d = 3,12 \text{ \AA}$  zu erkennen, welche der Netzebenenschar (211) zugeordnet werden kann.

Wie bereits die Röntgendiffraktometrie vermuten ließ, konnten mittels elektrochemischer Deposition kristalline  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Nanostäbe hergestellt werden. Die Nanostäbe sind zwar nicht einkristallin, aber die Kristallite sind relativ gut zueinander ausgerichtet, so dass eine Vorzugsorientierung der Nanostäbe in den Porenstrukturen bestimmt werden konnte. Die gute Ausrichtung der Kristallite untereinander kann an den Elektronenbeugungsdiagrammen erkannt werden.



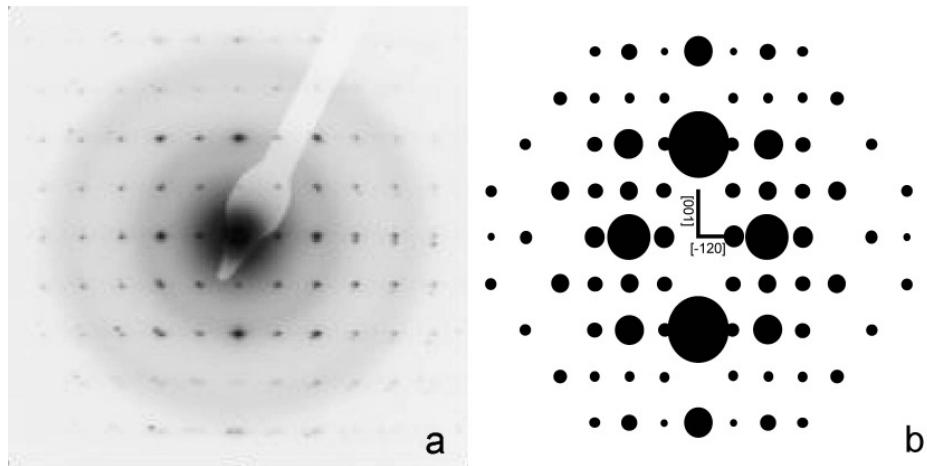


Abb. 5.5: In dem Elektronenbeugungsdiagramm (SAED) von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sind die Beugungsreflexe deutlich zu erkennen (a). Bei genauerer Betrachtung kann man bei den Reflexen höherer Beugungsordnung (im äußeren Bereich des Diagramms) eine Aufspaltung der Reflexe bzw. der Peaks erkennen, woraus man entnehmen kann, dass das Material nicht einkristallin sondern polykristallin jedoch mit einer guten Ausrichtung der Kristallite untereinander. In der Abbildung rechts (b) ist das simulierte Elektronenbeugungsdiagramm zu dieser Verbindung dargestellt. Die unterschiedlichen Durchmesser der Kreise geben die Intensität der Reflexe wider. Das Diagramm wurde mit dem Programm „Electron Microscopy Image Simulation“ erstellt [2].

Die Röntgenbeugung an Bismutselenid und Bismuttellurid ergab in beiden Fällen Phasengemische. Für Bismutselenid wurden im Röntgenbeugungsdiagramm Reflexe detektiert, welche unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen der allgemeinen Form  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  zugeordnet werden können.

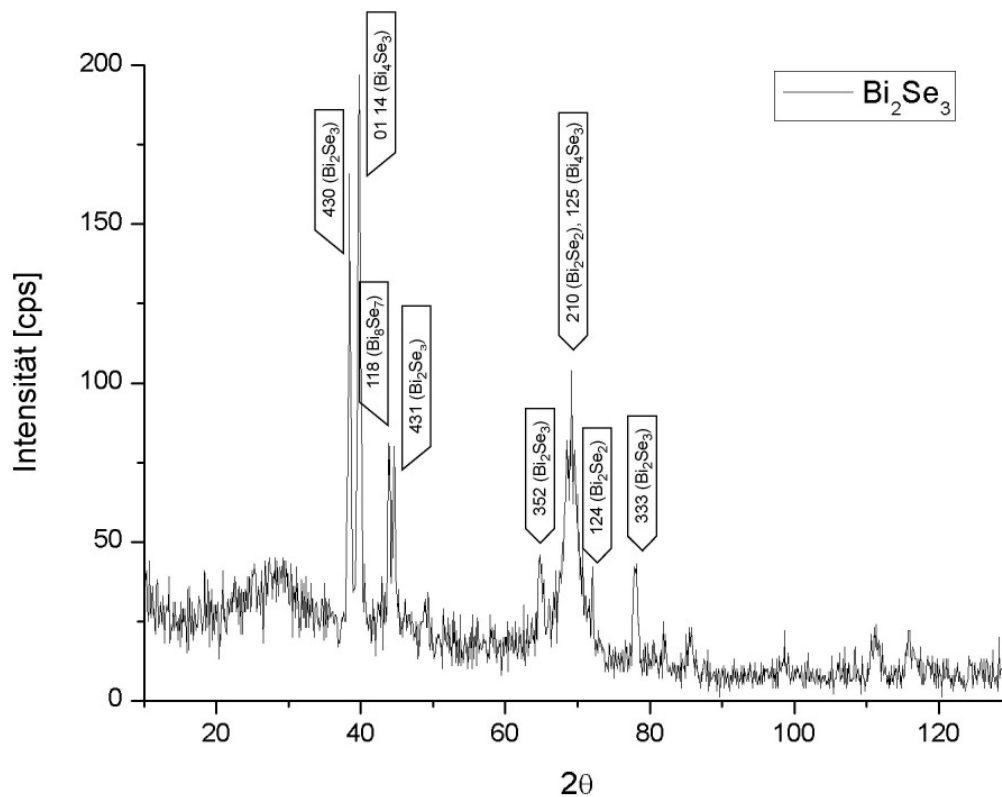


Abb. 5.6: In dem Röntgendiagramm von Bi<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> ist deutlich zu erkennen, dass die gemessenen Reflexe verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen zugeordnet werden müssen. Neben der stöchiometrischen Verbindung Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> liegen auch die Bismut-reicheren Verbindungen Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, Bi<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> sowie Bi<sub>8</sub>Se<sub>7</sub> vor.

Wie in dem Röntgendiagramm (Abb. 5.6) deutlich zu erkennen ist, führte die Synthese nicht zu einphasigen Nanostäben, wie es bei Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> beobachtet werden konnte. Neben der stöchiometrischen Verbindung Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> haben sich bei der elektrochemischen Abscheidung auch Bismut-reichere Phasen gebildet. Hierzu zählen unter anderem die folgenden Zusammensetzungen: Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, Bi<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, Bi<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>8</sub>Se<sub>7</sub>. Die Bildung dieser Bismut-reicheren Phasen beruht auf der Tatsache, dass der Transport der Selen-Moleküle in die Porenkanäle nur auf der Diffusion bedingt durch Konzentrationsgradienten beruht, während der Transport der Bismut-Ionen in die Porenkanäle sowohl durch Diffusion als auch durch Migration (Ionttransport aufgrund des angelegten elektrischen Feldes) bestimmt wird. Somit erfolgt der Transport der Bismut-Ionen deutlich schneller als der Antransport der Selen-Moleküle.

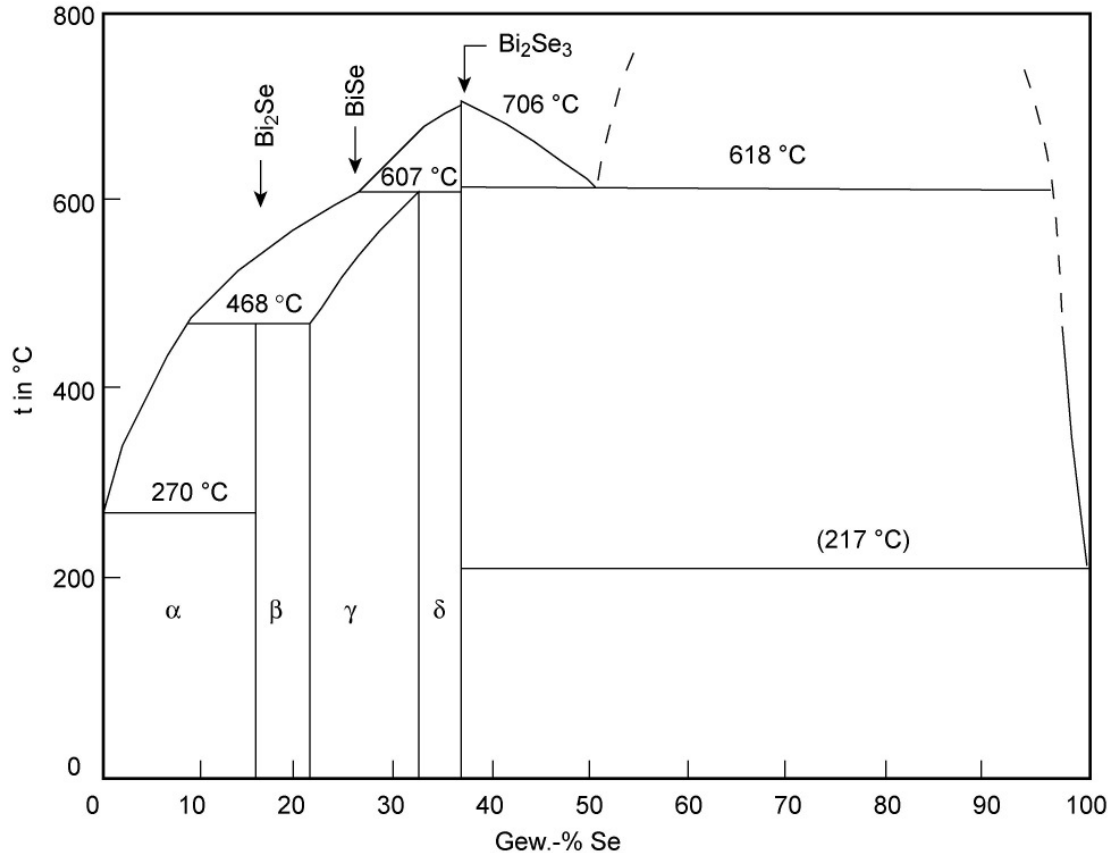


Abb. 5.7: Das Phasendiagramm von binären System Bi-Se zeigt, dass neben der stöchiometrischen Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auch Bismut-reichere Verbindungen existieren [3].

Bismutselenid weist genau wie Bismuttellurid eine Tetradymit-Struktur auf, welche auch Bismut-reichere Verbindungen erlaubt (siehe Abb. 5.7). Der schichtweise Aufbau dieser Struktur ermöglicht einen einfachen Austausch der Schichtpakete aufgrund der Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Selen-Selen-Schichten. Im Fall von  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  bedeutet das, dass zwischen die Selen-Selen-Schichten Bismut-Schichten sitzen, was Bos et al. am Beispiel für  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  beschrieben haben [4]. Bos und Kollegen haben die Mischkristallreihe von Bi –  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  strukturell und unter dem Fokus der thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Den strukturellen Aufbau, den sie für diese Mischkristallreihe gefunden haben, lässt sich wie folgt darstellen (Abb. 5.8).

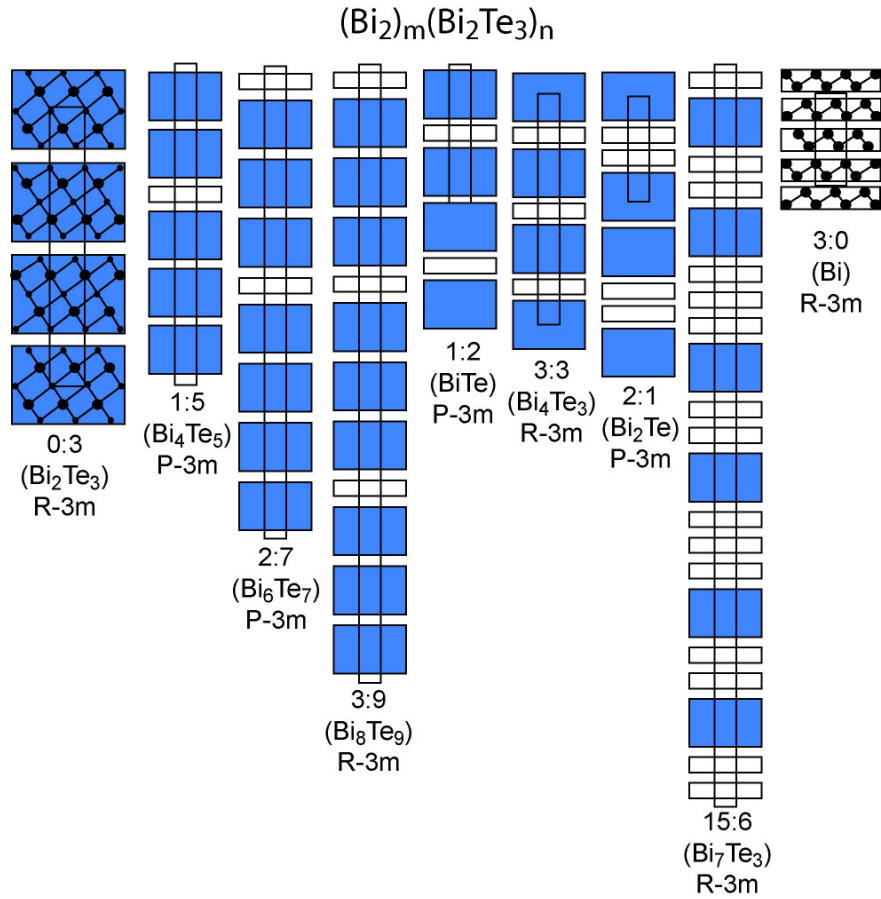


Abb. 5.8: Die Schemazeichnung aus Bos et al. [4] beschreibt den segmentweisen Aufbau der Kristalle der Mischreihe Bi –  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , welcher unterschiedliche Zusammensetzungen der allgemeinen Form  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  erlaubt. Die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Tellur-Tellur-Schichten in der Tetradymit-Struktur ermöglichen den Einbau zusätzlicher Bismut-Schichten und bieten so eine Variabilität der Zusammensetzung an.

Durch diesen strukturellen Aufbau (Abb. 5.8) ist die Bildung Bismut-reicherer Verbindungen im Fall der Bismutselenid-Nanostäbe möglich. Ähnliche Ergebnisse ergaben sich bei der Synthese von Bismuttellurid.

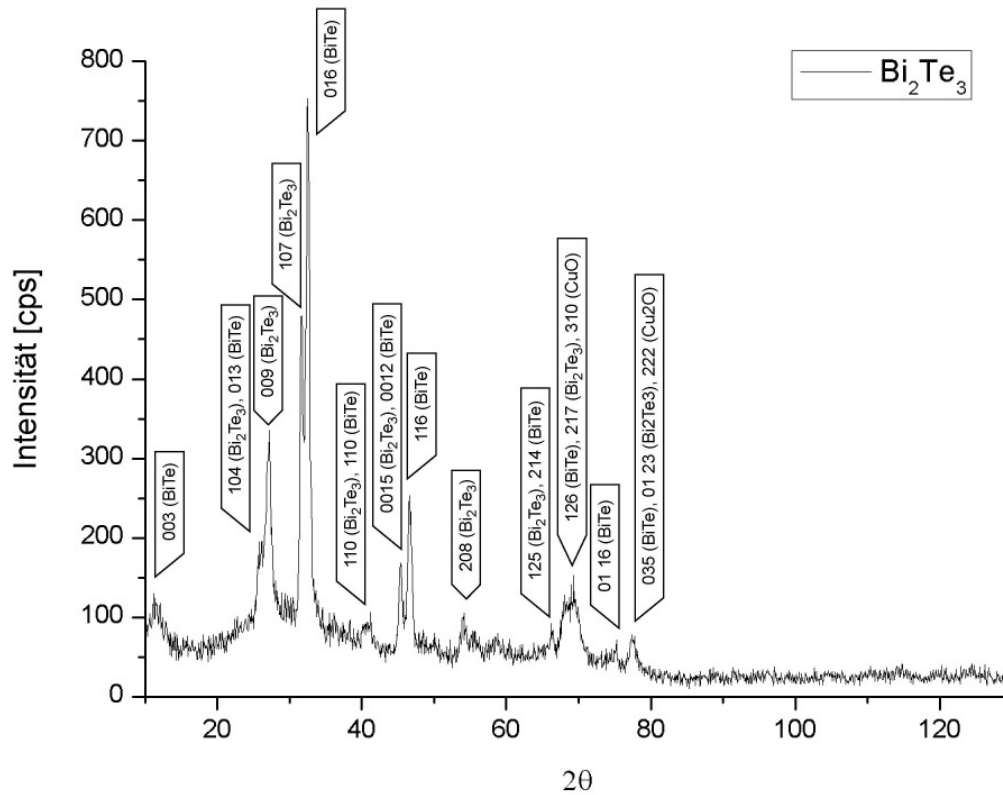


Abb. 5.9: In Röntgendiagramm von Bi<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> liegen neben der stöchiometrischen Verbindung Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> auch die Bismut-reichere Verbindung BiTe sowie Kupferoxid CuO, Cu<sub>2</sub>O vor.

In dem Röntgendiagramm konnten neben der stöchiometrischen Phase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> auch die Bismut-reichere Verbindung BiTe gefunden werden. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Reflexe dieser Phasen häufig überlagern, was wiederum auf die zugrundeliegende Tetradymit-Struktur zurückzuführen ist. Wie die Abb. 5.8 deutlich zeigt, ist die Bildung Bismut-reicherer Verbindungen durch den zusätzlichen Einbau von Bismut-Schichten zwischen die Schichtpakete der Tetradymit-Struktur möglich. Dies wird auch durch das Phasendiagramm des binären Systems Bismut-Tellur wiedergegeben (Abb. 5.10).

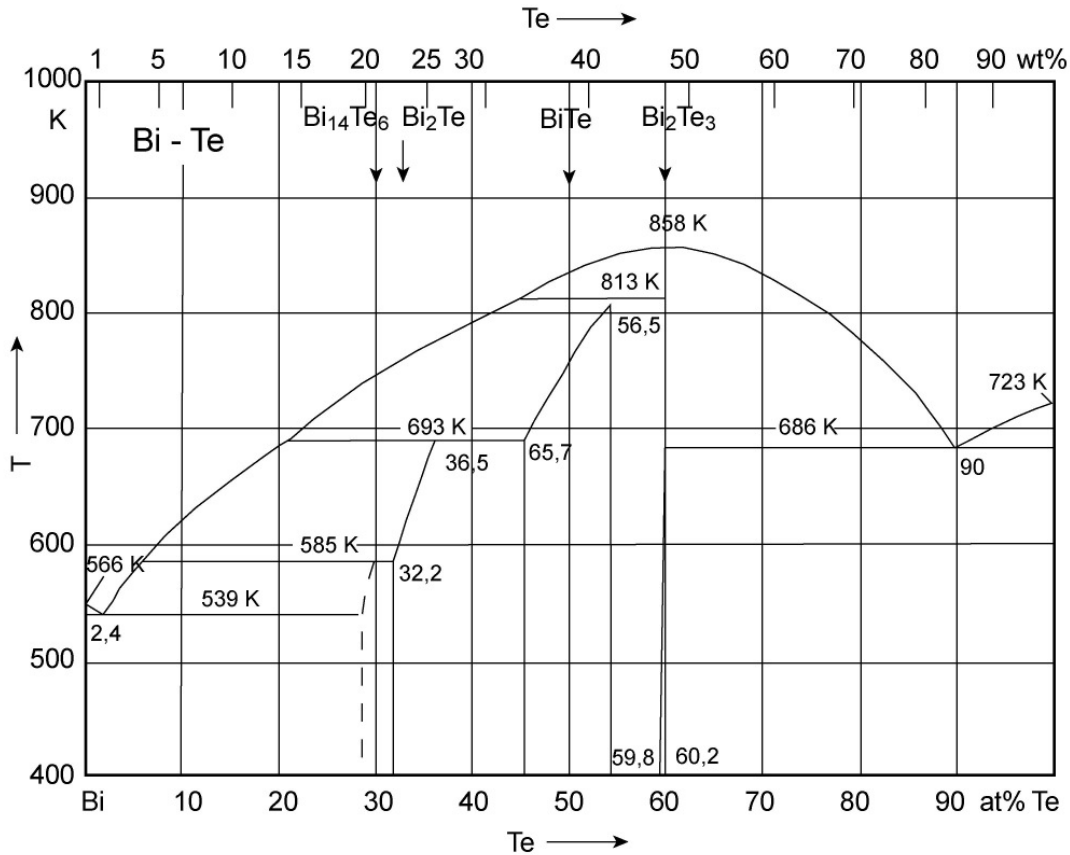


Abb. 5.10: Das Phasendiagramm von Bi-Te zeigt, dass neben der bekannten Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auch weitere Bismut-reichere Verbindungen vorliegen [5].

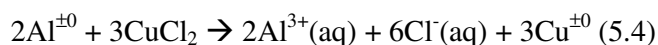
Da die Röntgendiagramme von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Abb. 5.6) und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Abb. 5.9) keine einphasigen stöchiometrischen Diffraktogramme für die  $\text{Bi}_2\text{VI}_3$  zeigen, sondern jeweils Phasengemische mit unterschiedlichen Stöchiometrien aufzeigen, wurden für diese Proben chemische Analysen mittels Röntgenfluoreszenz an der Uni Hamburg durchgeführt.

Ähnlich wie für die REM-Aufnahmen wurden die Nanostäbe aus der Membran gelöst. Die wässrige, pH-neutrale Suspension wurde auf einen Glasprobenträger getropft und getrocknet. Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde mit einem XRF-Spektroskop S2 PICOFOX der Firma Bruker durchgeführt. Dieses Verfahren ermöglicht eine quantitative Elementanalyse.

Mit Hilfe der chemischen Analyse konnte das stöchiometrische Verhältnis von Bismut zum jeweiligen Chalkogen (Schwefel, Selen, Tellur) sowie elementare Verunreinigungen bestimmt werden. Für die Stöchiometrien der Bismut-Verbindungen konnte jeweils ein deutlicher Chalkogen-Mangel festgestellt werden. In Summe ergaben die XRF-Daten die folgenden Zusammensetzungen:  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0,69}$  für Bismutselenid und  $\text{Bi}_2\text{Te}_{0,31}$  für Bismuttellurid.

Die chemische Analyse der Proben wurde nicht unmittelbar nach der Synthese durchgeführt. Sie erfolgte an getemperten Proben, welche eine Wärmebehandlung von ca. 200 °C für ca. 2 h in Stickstoffatmosphäre erfahren haben. Es ist ein deutlicher Verlust bzw. Mangel der Chalkogenkomponente gegenüber dem Bismut zu erkennen. Dies beruht auf zwei Ursachen. Zum einen beruht der Transport der Chalkogenkomponente in den Porenkanälen während der elektrochemischen Abscheidung ausschließlich auf Diffusion, welche von einem Konzentrationsgradienten hervorgerufen wird. Zum anderen bewirkt die Wärmebehandlung in Stickstoffatmosphäre einen Chalkogen-Verlust aufgrund der hohen Partialdrücke von Schwefel, Selen und Tellur. Im Fall von Bismutsulfid konnte kein Schwefel detektiert werden.

In den Röntgendiagrammen von Bismutselenid (Abb. 5.6) und Bismuttellurid (Abb. 5.9) konnte auch Kupferoxid detektiert werden. Kupfer wurde auch in der XRF-Analyse bestimmt. Die Ursache für das Vorhandensein von Kupfer liegt in der Synthese der Aluminiumoxid-Membranen. Beim Trennen der Membran vom Aluminiumsubstrat wird das Substrat chemisch mithilfe von Kupferchlorid-Lösung aufgelöst.



In diesem Prozess wird Aluminium oxidiert und geht in Lösung, während zeitgleich die Kupfer-Ionen des Kupferchlorids zu elementarem Kupfer reduziert werden. Diese Kupferpartikel können in die Poren der Membran eindringen. Ein anschließender Reinigungsprozess mittels Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  löst das Kupfer auf der Membran auf. Hierbei scheint das Kupfer in den Poren nicht vollständig entfernt zu werden. Das Kupfer wird in den Röntgendiagrammen als Kupferoxid und nicht als elementares Kupfer detektiert. Die Kupferpartikel sind in den Porenkanälen oxidiert. Das quantitative Verhältnis von Kupfer zu den Elementen der abgeschiedenen Verbindungen in den XRF-Daten (siehe Anhang) sind nicht repräsentativ für die Zusammensetzung der Nanostäbe, da die Proben für die XRF-Analyse einer Suspension entnommen wurden, und so keine quantitative Aussage darüber gegeben werden kann, wie viele Nanostäbe in einem Tropfen Suspension enthalten sind und wie viel Kupfer in einem Tropfen gelöst ist. Diese Daten können ausschließlich qualitativ betrachtet werden.

Zhao et al. konnten an SnSe-Nanostäben in einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran die Oxidation dieser Nanostäbe unter Wärmebehandlung beobachten [6]. Da bei der chemischen Analyse mittels

XRF kein Sauerstoffgehalt bestimmt werden kann, ist es an dieser Stelle nicht möglich, die Oxidation der Nanostäbe in dieser Arbeit quantitativ zu bestimmen.

Die Messdaten der Röntgenfluoreszenzanalyse sind im Anhang enthalten.

#### **5.1.1.2 Antimon-Verbindungen**

Die elektrochemische Abscheidung der Antimon-Verbindungen in die porösen Aluminiumoxid-Template führte zu ähnlichen Ergebnissen wie die Bismut-Verbindungen. Die rasterelektronischen Aufnahmen der einzelnen Verbindungen zeigen, dass die elektrochemische Deposition zur Herstellung von Nanostäben mit hohen Aspektverhältnissen führte.

Wie in der folgenden Abbildung (Abb. 5.11) gut zu erkennen sein wird, weisen die Antimonsulfid-Nanostäbe gewisse Oberflächenrauigkeiten auf. Diese erlauben die Vermutung, dass die Kristallinität geringer ist als bei der strukturverwandten Verbindung  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Stibnit-Struktur). Die Stibnit-Struktur, in der auch die Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  kristallisiert, ist durch die Ausbildung von Bändern der allgemeinen Form  $[\text{A}_4\text{B}_6]$  gekennzeichnet, wobei A mit Antimon bzw. Bismut besetzt ist und B mit Schwefel bzw. Selen. Innerhalb dieser Bänder sind die Atome kovalent gebunden, während die Bänder untereinander über schwache Van-der-Waals-Kräfte verbunden sind (siehe Kapitel 3 – Thermoelektrische Materialien).



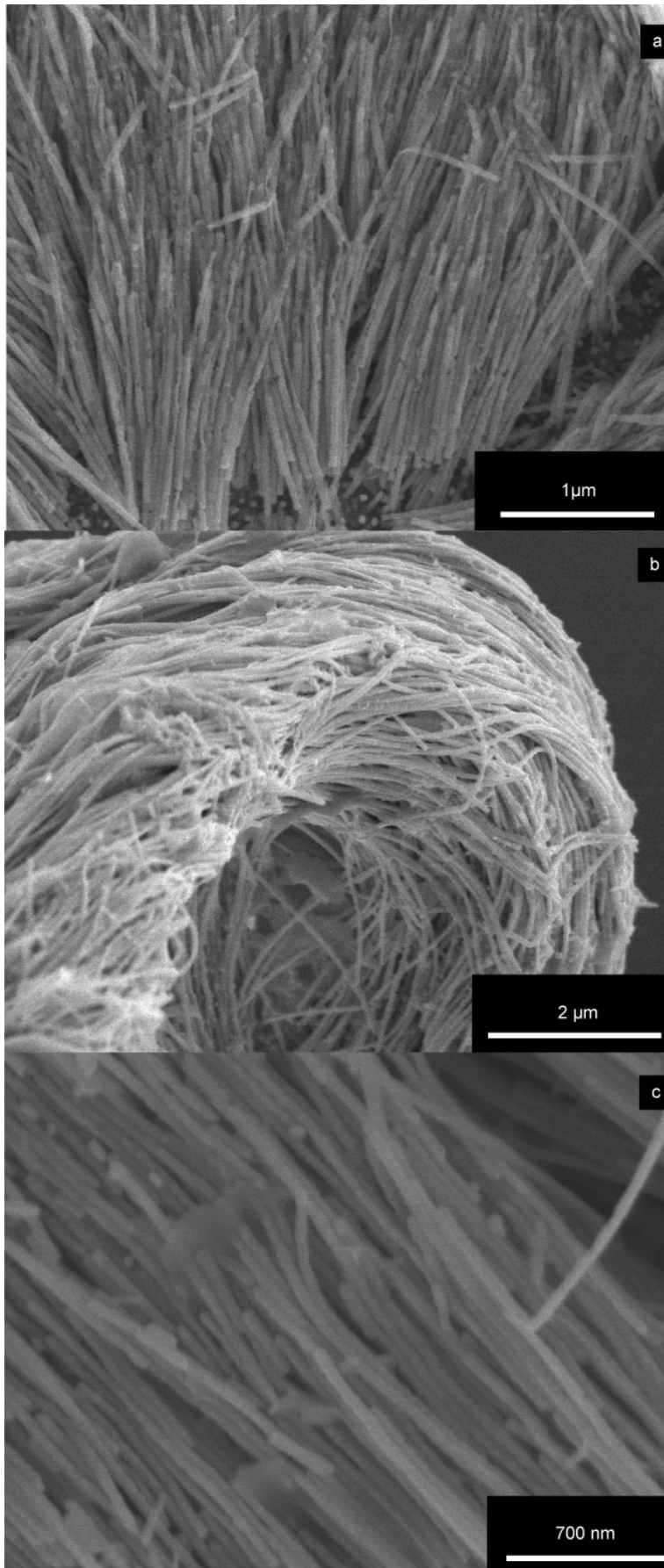


Abb. 5.11: In dieser Graphik sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der abgeschiedenen Antimonverbindungen dargestellt. In (a) sind Antimonsulfid-Nanostäbe zu sehen. Diese Nanostäbe zeigen in der REM-Aufnahme deutlich Oberflächenrauigkeiten.

In (b) sind Antimonselenid-Nanostäbe gezeigt. In (c) sind Antimontellurid-Nanostäbe dargestellt. Alle Nanostäbe zeigen einen Durchmesser von ca. 50 nm und Längen von einigen Mikrometern.

Die elektrochemisch abgeschiedenen Antimon-selenid-Nanostäbe weisen eine ähnliche Oberflächenrauigkeit auf wie im Beispiel Antimonsulfid. Die deutliche Oberflächenrauigkeit, sowohl bei der elektrochemischen Deposition von Antimonsulfid als auch Antimon-selenid kann möglicherweise auf den gemeinsamen Struktur-Typ zurückgeführt werden, da eine solche Oberflächenrauigkeit bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Antimontellurid nicht beobachtet wurde.

Die durch die Oberflächenrauigkeit bereits vermutete Polykristallinität der Antimon-Verbindungen konnte mittels Röntgendiffraktometrie untermauert werden.

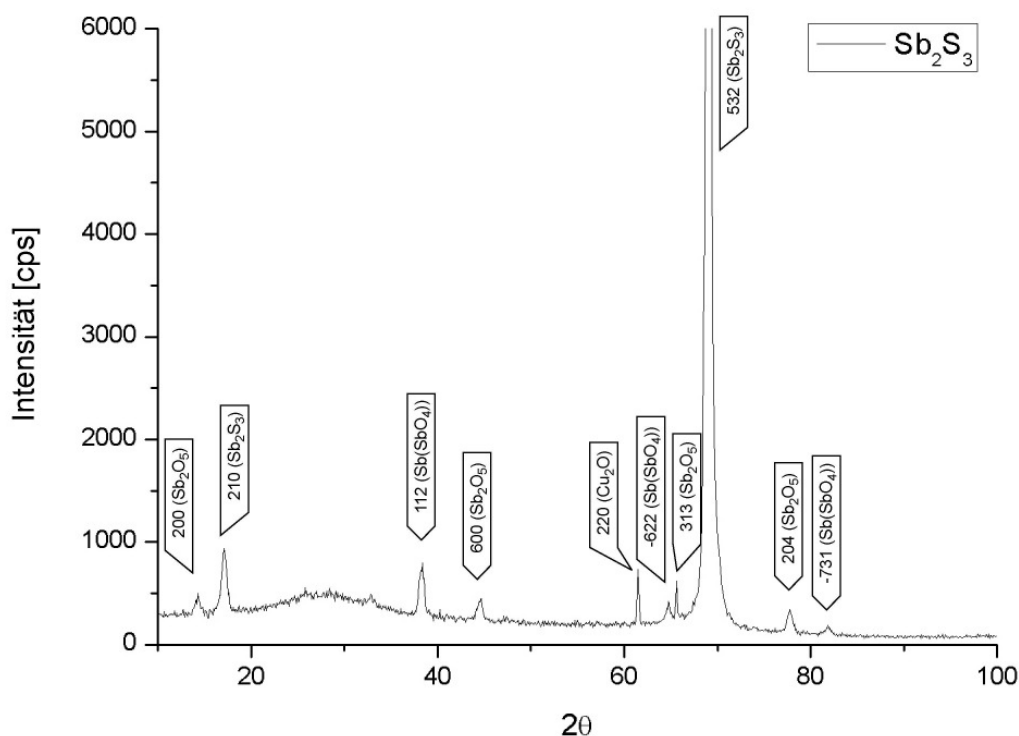


Abb. 5.12: Im Röntgendiagramm von Antimonsulfid ist zu erkennen, dass die Peaks gegenüber der Untergrundstreuung relativ klein sind. Daraus kann geschlossen werden, dass das Material nicht nur polykristallin ist, sondern die Kristallite selbst sehr klein sind und so die Intensität der Reflexe relativ gering ist. Ferner kann ein Phasengemisch erkannt werden. Neben dem stöchiometrischen Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> liegen auch die Antimonoxide Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Sb(SbO<sub>4</sub>) sowie Kupferoxid Cu<sub>2</sub>O vor.

Die elektrochemische Abscheidung von Antimon-Verbindungen scheint nicht zu einem Antimonüberschuss zu führen, wie es bei den Bismut-Verbindungen (Bismutselenid

und Bismuttellurid) beobachtet werden konnte. Die Stibnit-Struktur scheint kein überschüssiges Antimon in die Struktur einzubauen wie es bei der Tetradymit-Struktur beobachtet wurde. Dies zeigt sich auch im Antimon-Schwefel-Phasendiagramm (Abb. 5.13).

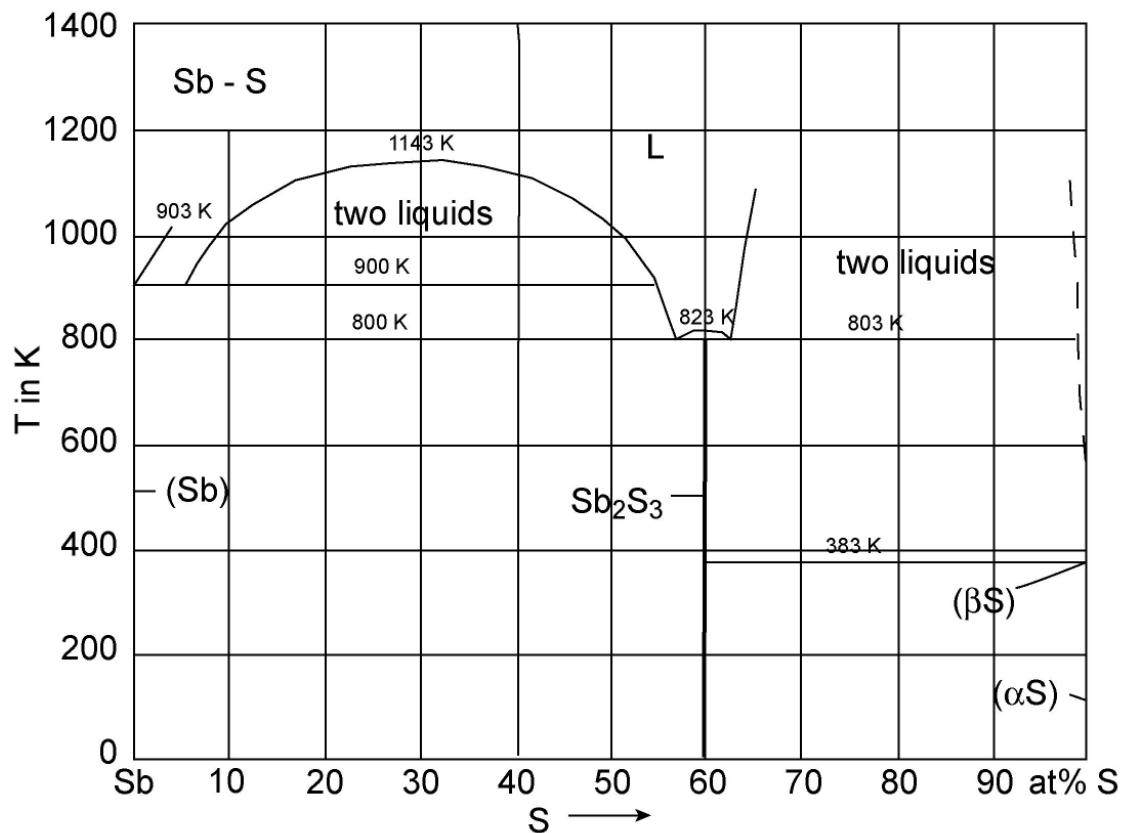


Abb. 5.13: Das Phasendiagramm von Antimon-Schwefel zeigt, dass sich in diesem System nur die bekannte Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Verbindung ausbildet [7].

Die Stibnit-Struktur, in der die Verbindung Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kristallisiert, baut keine zusätzlichen Antimon-Schichten in die Bänder-Struktur dieser Verbindung ein. Vielmehr zeigt sich, dass sich neben dem Antimonsulfid auch Oxide gebildet haben. Ein durch die elektrochemische Abscheidung (galvanostatisch) bedingt hervorgerufener Überschuss von Antimon gegenüber der Chalkogenkomponente wird nicht in die Kristallstruktur von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> eingebaut. Vielmehr wird überschüssiges Antimon oxidiert und bildet so die im XRD-Diagramm (Abb. 5.12) detektierten Antimonoxide. Die Oxidation von überschüssigem Antimon kann durch Wasser im Elektrolyten hervorgerufen werden, da die verwendeten Lösungsmittel hygroskopisch sind. Ferner enthalten die Aluminiumoxidmembranen aufgrund der Herstellung selbst Wasser in der Struktur, was die Oxidation von Antimon begünstigt. Ähnliche Ergebnisse erbrachte die Synthese der Antimonselenid-Nanostäben.

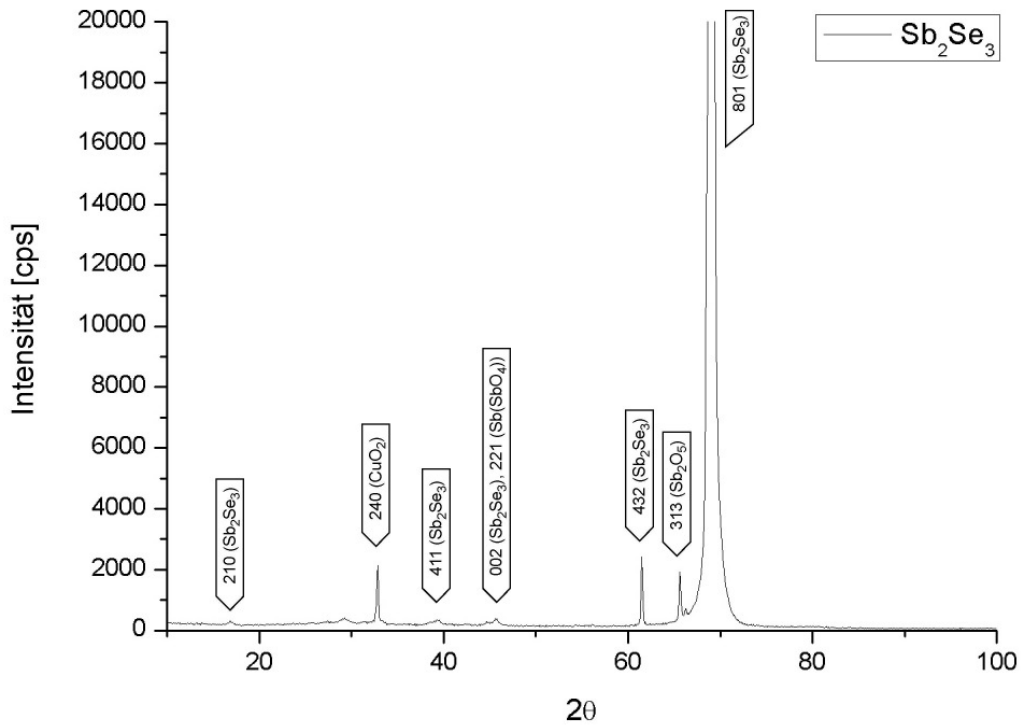


Abb. 5.14: Im Röntgendiagramm von Antimonselepid konnte die stöchiometrische Verbindung Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> eindeutig identifiziert werden. Neben dem Antimonselepid lagen auch Antimonoxide Sb(SbO<sub>4</sub>) und Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowie Kupferoxid CuO<sub>2</sub> vor.

Im Beugungsdiagramm von Antimonselepid konnte die Verbindung Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> deutlich bestimmt werden. Antimonselepid bildet vergleichbar zu Antimonsulfid nur eine Phase aus, wie dem folgenden Phasendiagramm (Abb. 5.15) entnommen werden kann.

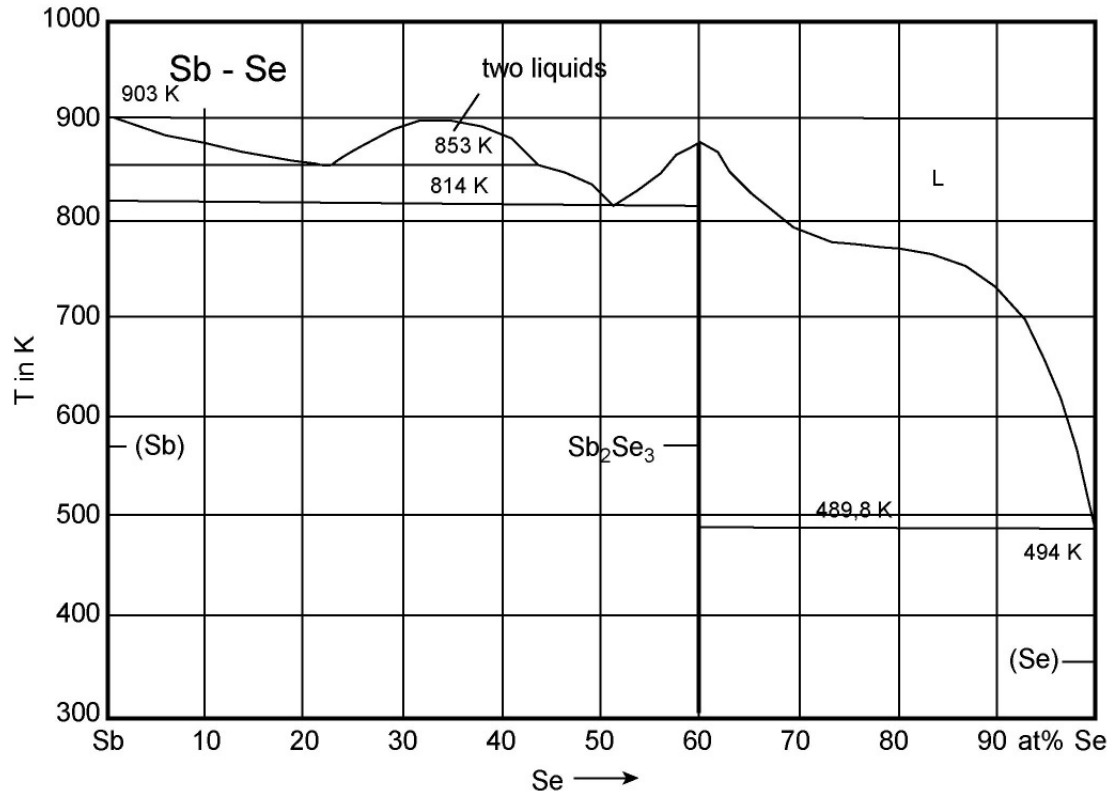


Abb. 5.15: Im Phasendiagramm von Antimon-Selen zeigt sich, dass sich in diesem System nur die Verbindung  $Sb_2Se_3$  ausbildet [7].

Im Röntgendiagramm von Antimonselenid (Abb. 5.14) liegen neben der Verbindung von Antimonselenid auch Antimonoxide vor. Ein durch die Abscheidung hervorgerufener Überschuss von Antimon gegenüber Selen wird nicht in die Kristallstruktur eingebaut sondern oxidiert und bildet so Antimonoxide.

Antimontellurid hingegen kristallisiert in der Tetradymit-Struktur, welche einen Überschuss einer der beiden Komponenten leicht ausgleichen kann.

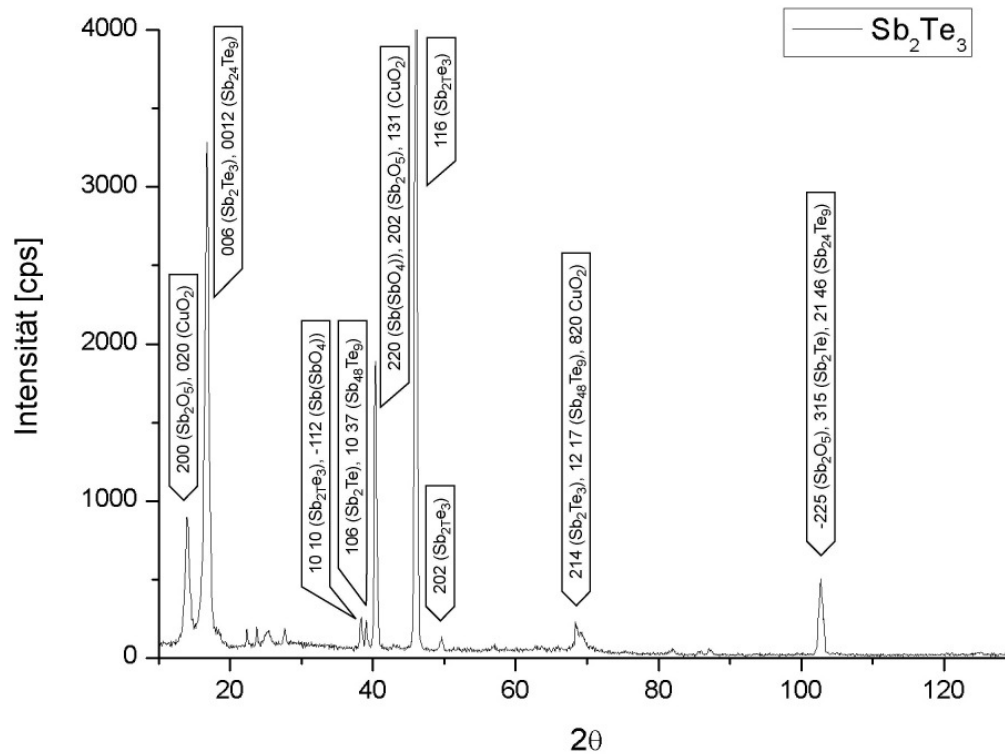


Abb. 5.16: Im Röntgendiagramm von Antimontellurid ist zu erkennen, dass neben der stöchiometrischen Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auch Antimon-reichere Verbindungen wie  $\text{Sb}_2\text{Te}$ ,  $\text{Sb}_{24}\text{Te}_9$  und  $\text{Sb}_{48}\text{Te}_9$  vorliegen. Zusätzlich sind im Röntgendiagramm auch Antimonoxide  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Sb}(\text{SbO}_4)$  sowie Kupferoxid  $\text{CuO}_2$  zu erkennen.

Wie im Röntgendiagramm von Antimontellurid erkennbar ist, wird die stöchiometrische Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  von Antimon-reicheren Verbindungen überlagert. Die Tetradymit-Struktur gleicht den verlangsamten Transport des Tellurs gegenüber dem Antimon durch den Einbau von Antimonschichten zwischen die Schichtpakete der Tetradymit-Struktur aus (siehe Abb. 5.8). Dass so die Bildung von Antimon-reicheren Verbindungen möglich ist, zeigt sich auch in dem Phasendiagramm dieses Systems (Abb. 5.17).

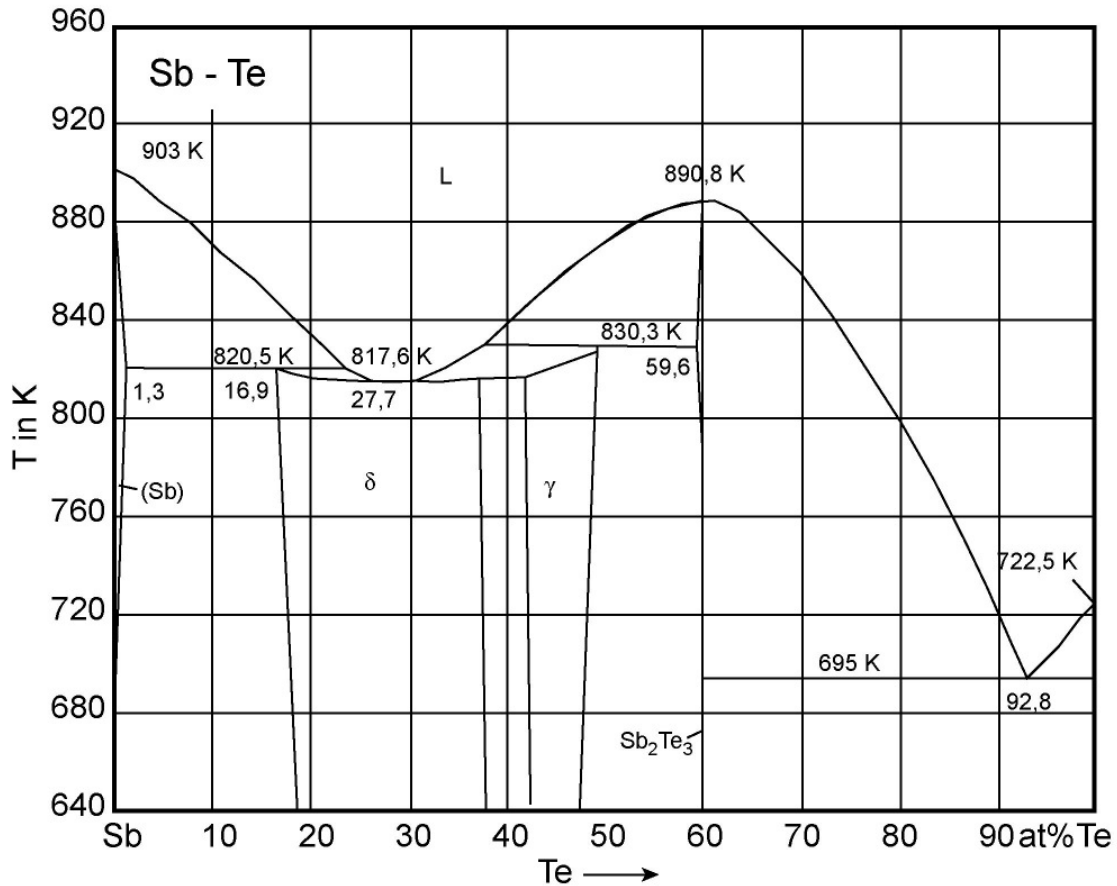


Abb. 5.17: Das Phasendiagramm vom binären System Sb-Te zeigt, dass sich neben der bekannten Verbindung  $Sb_2Te_3$  auch Antimon-reichere Phasen ausbilden können [7].

Um eine genauere Aussage über die chemische Zusammensetzung der Antimon-Verbindungen zu treffen, wurden diese Proben ebenfalls mittels Röntgenfluoreszenz untersucht. Dabei konnten für die abgeschiedenen Verbindungen die folgenden Zusammensetzungen bestimmt werden:  $Sb_2S_{1,18}$  für Antimonsulfid,  $Sb_2Se_{2,4}$  für Antimonselenid und  $Sb_{1,3}Te_3$  für Antimontellurid.

Die chemische Analyse erfolgte wie im Fall der Bismut-Verbindungen nach einer Wärmebehandlung. Man kann erkennen, dass Antimonsulfid und Antimonselenid jeweils einen Mangel der Chalkogenkomponente aufweisen. Da diese beiden Verbindungen in der Stibnit-Struktur kristallisieren, welche keinen zusätzlichen Einbau von Antimon in die Kristallstruktur ermöglicht, liegt das im Vergleich zur Chalkogenkomponente überschüssige Antimon in oxidiert Form als Antimonoxid ( $Sb_2O_5$  und  $Sb(SbO_4)$ ) vor.

Im Fall von Antimontellurid liegt ein Überschuss von Tellur gegenüber Antimon vor. Ein Einbau von überschüssigem Tellur in die Kristallstruktur ist in der Literatur nicht

bekannt. Für den Überschuss von Tellur gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen ist es möglich, dass das überschüssige Tellur oxidiert und als  $\text{TeO}_2$  vorliegt, welches eventuell nicht kristallin ist und so im Beugungsdiagramm nicht auftaucht. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass kein Tellurüberschuss vorliegt. In der XRF-Analyse tritt eine Überlagerung der Peaks für Antimon und Tellur auf, wobei eine genaue Quantifizierung schwierig wird [8]. An dieser Stelle kann nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich um einen Fehler in der Messtechnik handelt, oder ob eventuell amorphes Telluroxid  $\text{TeO}_2$  vorliegt.

In den XRD-Diagrammen der Antimon-Verbindungen ist Kupferoxid detektiert worden. Das Kupfer aus dem Ablösen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran vom Substrat konnte in der XRF-Analyse bestimmt werden. Das bestimmte quantitative Verhältnis von Kupfer zu den Elementen der abgeschiedenen Verbindungen ist nicht repräsentativ für die chemische Zusammensetzung der Nanostäbe, da das quantitative Verhältnis der Nanostäbe im Suspensionstropfen zum gelösten Kupfer im Tropfen nicht bekannt ist.

In der chemischen Analyse von Bismuttellurid und Antimontellurid konnte zusätzlich Jod bestimmt werden. Das Jod stammt aus den Elektrolytbädern für die Abscheidung der Telluride. Das grundlegende Elektrolytrezept für die meisten Verbindungen in dieser Arbeit beruht auf Bismutchlorid bzw. Antimonchlorid und elementarem Schwefel bzw. Selen gelöst in DMSO. Da sich Tellur nicht in DMSO löst, wurde für die Abscheidung der Telluride ein anderes Rezept auf Basis von Ethylenglykol genutzt (siehe Kapitel 4 – Elektrochemie).

Für diese Elektrolyte wurden Bismutchlorid bzw. Antimonchlorid und Tellurchlorid  $\text{TeCl}_4$  in Ethylenglykol gelöst und Kaliumjodid KI als Komplexbildner zugesetzt, um den Prozess der elektrochemischen Abscheidung der Telluride zu stabilisieren. Ein Teil des Jodid-Ionen wurde bei den elektrochemischen Abscheidungen der Telluride mit abgeschieden, wie aus der chemischen Analyse hervorgeht.

### **5.1.2 Blei-Verbindungen (IV-VI-Verbindungen)**

Die elektrochemische Abscheidung der  $\text{V}_2\text{VI}_3$ -Verbindungen in den Porenstrukturen führte zu Nanostäben, welche einen schichtweisen Aufbau entlang der kristallographischen c-Achse (Tetradymit-Struktur) aufweisen bzw. in Ketten- bzw. Bänder-Strukturen (Stibnit-Struktur) kristallisieren. Diese beiden Strukturtypen bilden auch in der Natur nadelförmige Kristalle aus, wodurch sich diese Verbindungen gut für die Synthese von Nanostäben in Porenstrukturen eignen. Die Abscheidung der kubischen Blei-Verbindungen, welche in der



Kochsalz-Struktur kristallisieren, führte nur teilweise zu Nanostäben mit hohen Aspektverhältnissen, wie der folgenden Abbildung 5.18 entnommen werden kann.

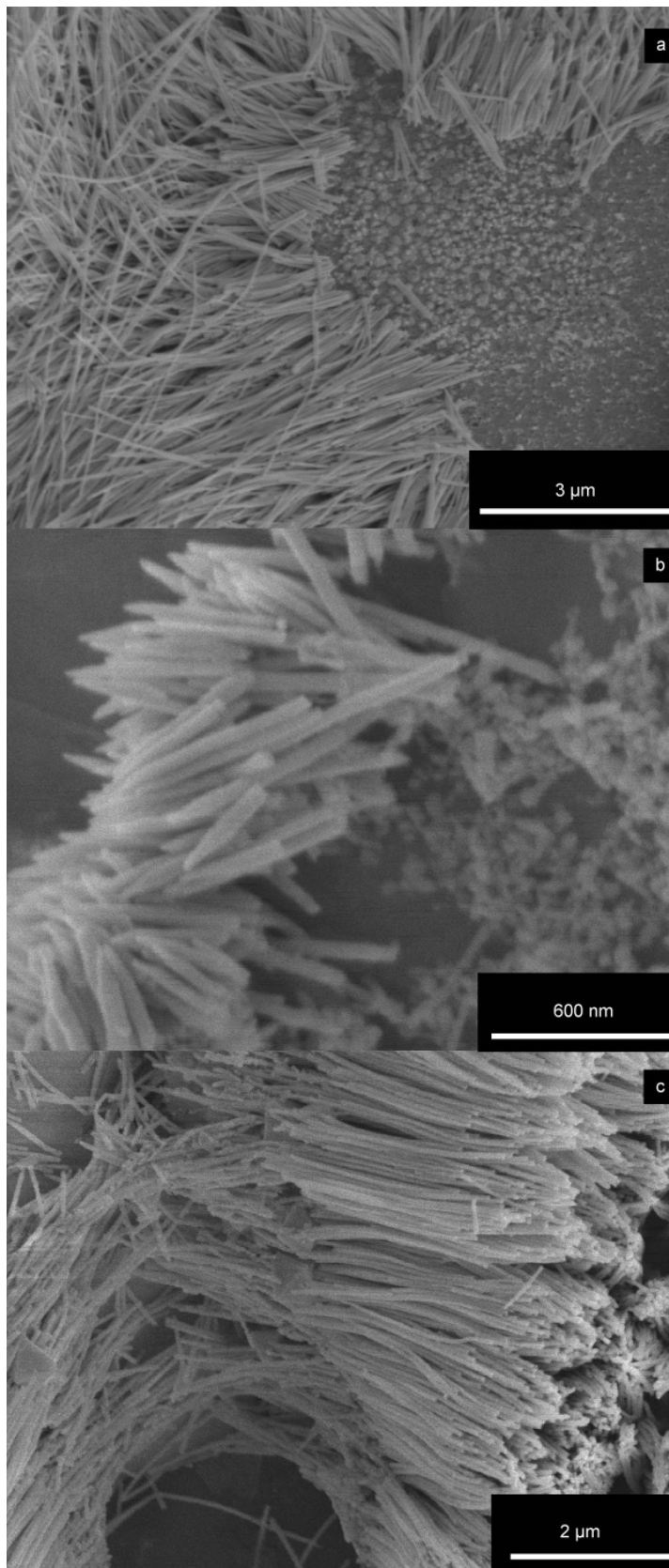


Abb. 5.18: In der Graphik sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der abgeschiedenen Bleiverbindungen dargestellt. In (a) sieht man Bleisulfid-Nanostäbe. In (b) liegen Bleiselenid-Nanostäbe vor. In (c) sind Bleitellurid-Nanostäbe abgebildet. Im Vergleich zu den abgeschiedenen V-VI-Verbindungen weisen die Nanostäbe der Bleiverbindungen deutlich kleinere Aspektverhältnisse auf als die V-VI-Verbindungen.

Die elektrochemische Deposition von Bleisulfid in die Porenkanäle (50 nm Durchmesser) ermöglichte die Herstellung von homogenen PbS-Nanostäben (Abb. 5.18 a).

In der REM-Aufnahme von Bleiselenid ist das spröde Verhalten der Nanostäbe deutlich zu erkennen. Dabei brechen die Stäbe bevorzugt in Teilchen mit einem Aspektverhältnis von eins, d.h. Durchmesser und Höhe der Bruchstücke sind annähernd gleich. Die Synthese von Bleitellurid-Nanostäben führte ebenfalls zu kleinen Aspektverhältnissen wie im Fall von Bleiselenid.

Die kubische Kristallstruktur der Blei-Verbindungen begünstigt eine Synthese von Nanostäben mittels elektrochemischer Abscheidung nicht. Das bei den Blei-Verbindungen beobachtete spröde Verhalten bzw. die Ausbildung von Nanostäben mit kleinen Aspektverhältnissen deutet die bevorzugte Bildung von würfelförmigen Kristalliten an. Talapin et al. zeigten in ihrer Arbeit an kolloidalen Bleiselenid-Nanostäben, dass Bleiselenid (wie auch Bleisulfid und Bleitellurid) in würfelförmigen Kristalliten kristallisiert [9]. Die Struktur der Nanostäbe bzw. die Agglomeration der Kristallite zu Nanostäben kann durch den Zusatz ausgewählter oberflächenaktiver Stoffe kontrolliert werden.

In der Röntgenanalyse der Blei-Verbindungen zeigt sich, dass die kubischen Verbindungen den Überschuss von Blei, wie er durch die verschiedenen Transportgeschwindigkeiten bei der elektrochemischen Abscheidung hervorgerufen wird, nicht durch die Ausbildung neuer Strukturen anderer Stöchiometrien ausgleicht. Vielmehr geht aus den XRD-Diffraktogrammen hervor, dass überschüssiges Blei oxidiert und so Bleioxide bildet.

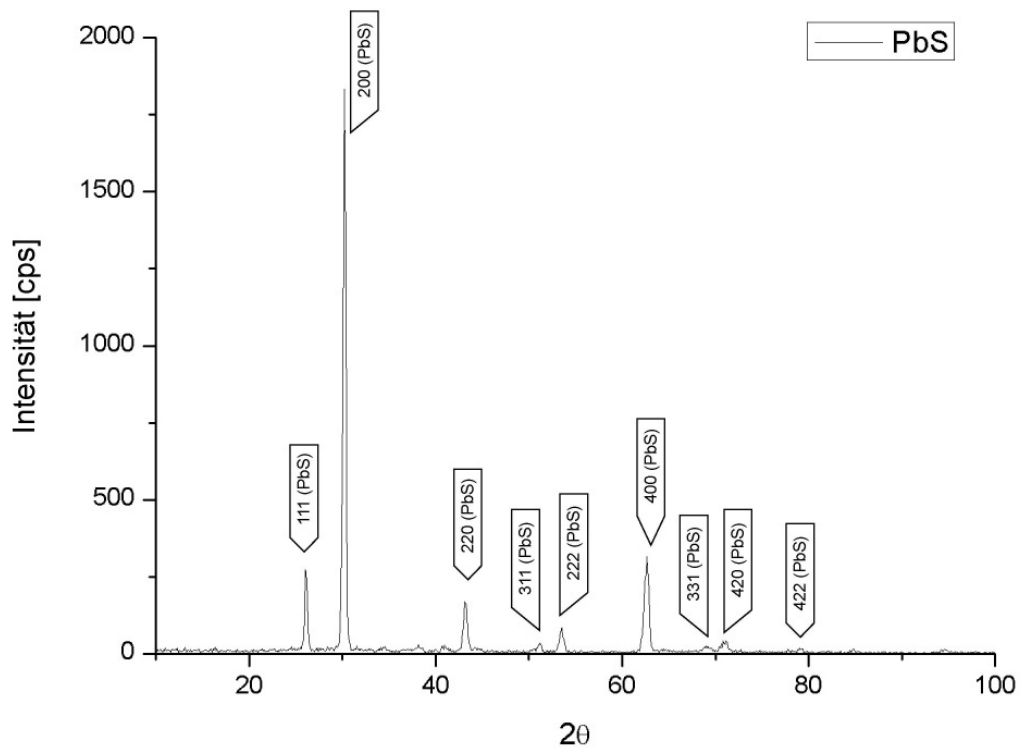


Abb. 5.19: Im Röntgendiagramm von Bleisulfid konnte die stöchiometrische Verbindung PbS eindeutig bestimmt werden.

Aufgrund der Vielzahl der Reflexe im Röntgendiagramm für die kubische Verbindung PbS kann man annehmen, dass die Nanostäbe polykristallin sind. Die Kristallite sind unterschiedlich innerhalb der Nanostäbe orientiert, wobei sich eine Vorzugsorientierung entlang der kristallographischen a-Achse andeutet (Reflexe 200 und 400). PbS kristallisiert in der für Kochsalz typischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Diese Raumgruppe findet man auch in den Röntgendiagrammen für Bleiselenid und Bleitellurid.

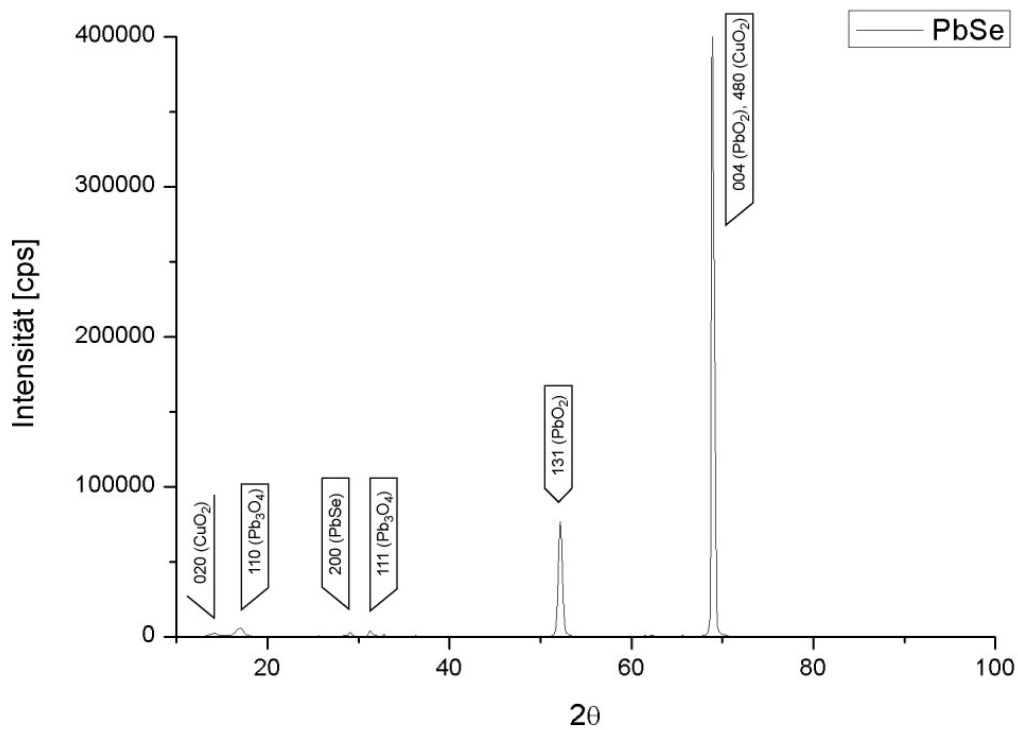


Abb. 5.20: Im Röntgendiagramm von Bleiselenid sind neben der stöchiometrischen Zusammensetzung PbSe auch Bleioxid PbO<sub>2</sub> und Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Kupferoxid CuO<sub>2</sub> zu sehen.

Die elektrochemische Abscheidung von PbSe zeigt, dass sich neben Bleiselenid überwiegend Bleioxide gebildet haben. Die verschiedenen Transportgeschwindigkeiten von Blei und Selen bei der elektrochemischen Abscheidung von Bleiselenid im Zusammenhang mit dem Röntgendiagramm lassen vermuten, dass bei der Deposition fast ausschließlich Blei in den Porenkanälen abgeschieden wird. Der Transport von Selen zur Bildung von Bleiselenid ist zu gering, so dass das Blei oxidiert als PbO<sub>2</sub> und Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vorliegt, und kaum als PbSe.

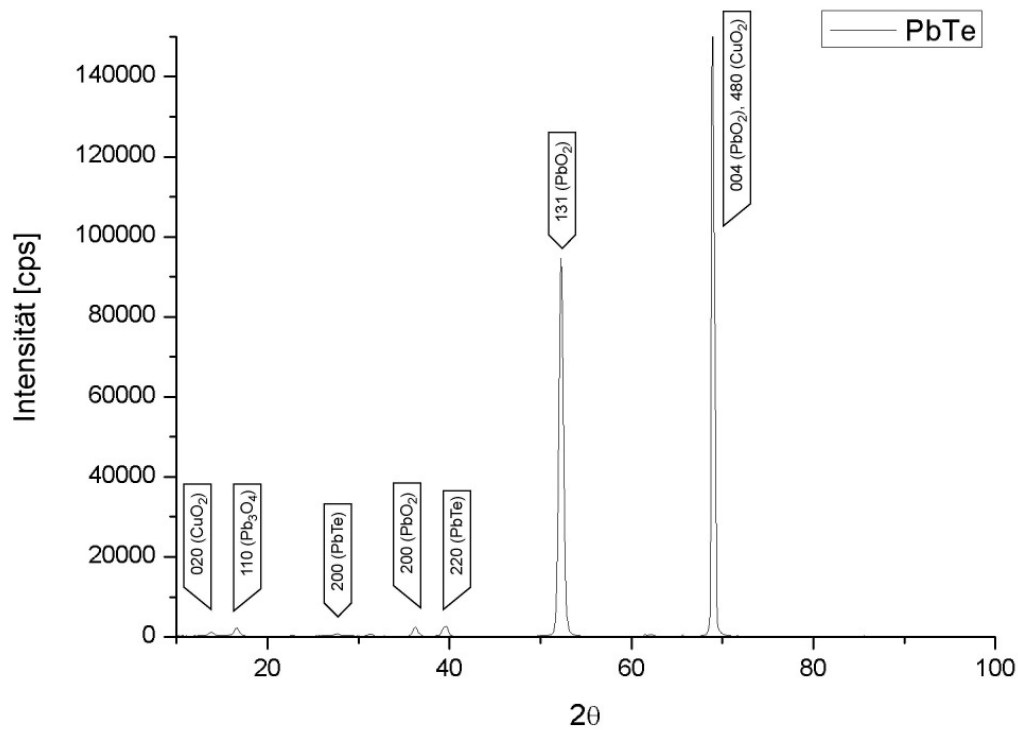


Abb. 5.21: Im Röntgendiagramm von Bleitellurid liegt neben der stöchiometrischen Verbindung PbTe vor allem Bleioxid PbO<sub>2</sub> und Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und in geringem Maße Kupferoxid CuO<sub>2</sub> vor.

Die elektrochemische Abscheidung von Bleitellurid führte, wie am Beispiel von Bleiselenid zu sehen war, im geringen Maße zur Bildung von PbTe. Überwiegend hat die Synthese zur Bildung von Bleioxiden geführt. Wie im Fall von Bleiselenid erfolgte bei der elektrochemischen Abscheidung überwiegend die Deposition von Blei in den Porenkanälen. Der diffusionsbasierte Transport von Tellur in die Poren führte in geringem Maße zur Bildung von Bleitellurid. Überwiegend lässt sich die Oxidation von Blei zu PbO<sub>2</sub> und Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in den Porenkanälen beobachten.

Der deutliche Mangel der Chalkogenkomponenten in den Bleiverbindungen ließ sich auch in der Röntgenfluoreszenz-Analyse bestimmen. Die durchschnittlichen Zusammensetzungen für die Bleiverbindungen lassen sich wie folgt angeben: PbS<sub>0,21</sub> für Bleisulfid, PbSe<sub>0,05</sub> für Bleiselenid und PbTe<sub>0,005</sub> für Bleitellurid. Der Mangel der Chalkogene in den abgeschiedenen Bleiverbindungen zeigt, dass der diffusionsbasierte Transport dieser Elemente während der elektrochemischen Abscheidung unter galvanostatischen Bedingungen nicht ausreicht, um die Porenstrukturen homogen mit Bleisulfid, Bleiselenid bzw. Bleitellurid

zu füllen. Um den Transport der Chalkogene gegenüber den Bleiionen zu verbessern, bietet es sich an, die Abscheidung nicht unter galvanostatischen Bedingungen durchzuführen. Eine gepulste Deposition dieser Verbindungen, wie sie in der Arbeit von Saloniemi an gepulst abgeschiedenen Dünnschichten beschrieben wurde, ermöglicht einen besseren Transport der Chalkogene [10]. Bei einer gepulsten Abscheidung solcher Bleiverbindungen wird mittels kurzer Strompulse Blei abgeschieden. Zwischen diesen Strompulsen, der sogenannten „Off-Zeit“, erfolgt der diffusionsbasierte Transport der Chalkogene. Diese Zeitspanne (Off-Zeit) kann entsprechend der Diffusionsgeschwindigkeit der Elemente in den Elektrolyten variiert werden.

### **5.1.3 Multilagen-Nanostäbe**

In dieser Arbeit wurde auch ein Ansatz zur Herstellung von Multilagen-Nanostäben mittels elektrochemischer Abscheidung verfolgt, um die Phasengrenzen entlang des Nanostabs als zusätzliche Streuzentren für Phononen zu nutzen. Theoretische Arbeiten in der Gruppe von M. Dresselhaus zeigen, dass durch einen segmentierten Aufbau von Nanostäben eine Steigerung der thermoelektrischen Effektivität  $ZT$  durch die Streuung der Phononen und somit durch eine Reduktion der thermischen Leitfähigkeit erzielt werden kann [11].

Durch die in Kapitel 4 beschriebene Synthese der Multilagen-Nanostäbe über mehrere Tauchbäder konnten erfolgreich Multilagen-Nanostäbe aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Segmenten erzeugt werden.

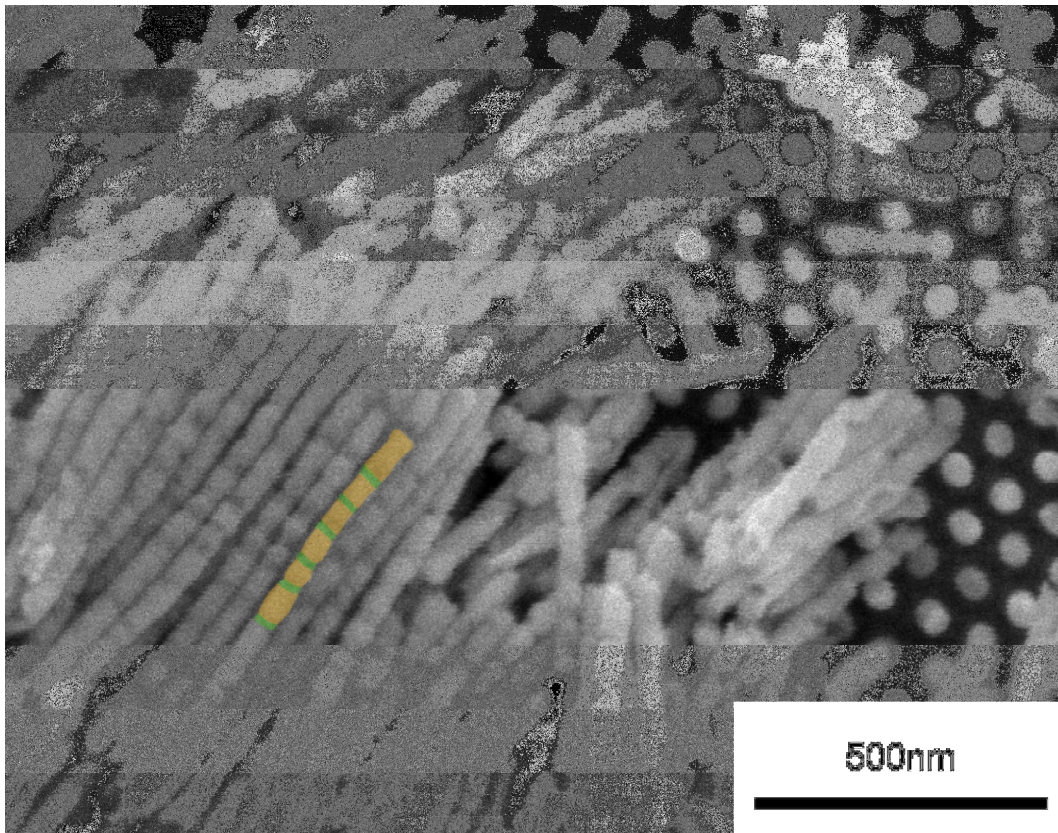


Abb. 5.22: In der REM-Aufnahme sind Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Multilagen-Nanostäbe zu sehen. Die Segmente sind entlang eines Nanostabs zur besseren Deutlichkeit eingefärbt. Hierbei bestehen die größeren Segmente (orange) aus Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und die kleineren Segmente (grün) aus Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Diese Materialien sind, wie sich später gezeigt hat, nicht für Synthese von Multilagen-Nanostäben geeignet. Beiden Verbindungen besitzen die gleiche Kristallstruktur (Tetradymit-Struktur) mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten, wodurch die Verbindungen für ein epitaktisches Wachstum der Segmente aufeinander sehr geeignet sind, was Venkatasubramanian et al. an epitaktisch gewachsenen Dünnschichten zeigte [13]. Die Elemente diffundieren jedoch in den Nanostäben bedingt durch die lokalen Konzentrationsgradienten in der Struktur, so dass die Segmentierung sich mit der Zeit aufhebt und ein annähernd homogener Mischkristall entsteht. Dieses Problem der Diffusion kann durch das Einbringen von Diffusionsbarrieren (Verbindungen anderer chemischer Zusammensetzung und Kristallstruktur) gelöst werden, wie D.C. Johnson gezeigt hat [12]. Diese Diffusionsbarrieren wirken als Phononenbarrieren, reduzieren aber auch drastisch die elektrische Leitfähigkeit.

## **5.2 thermoelektrische Charakterisierung**

Um eine möglichst hohe Effizienz für thermoelektrische Bauelemente zur Kühlung bzw. zur Gewinnung elektrischer Energie aus Temperaturgradienten zu erhalten, soll nochmals erwähnt werden, welche physikalischen Größen die thermoelektrische Effektivität  $ZT$  bestimmen.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}} \quad (5.5)$$

Eine hohe thermoelektrische Effektivität  $ZT$  benötigt einen hohen Seebeck-Koeffizienten  $S$ , eine hohe elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  sowie eine niedrige thermische Leitfähigkeit  $\kappa$ , welche sich aus einem elektronischen Beitrag  $\kappa_{el}$  und dem Beitrag der Gitterschwingungen  $\kappa_{ph}$  zusammensetzt.

Die Verfahren zur Bestimmung der einzelnen physikalischen Größen, die zur Ermittlung von  $ZT$  benötigt werden, sind für Bulk-Materialien etabliert. Die Messverfahren für nanostrukturierte Materialien befinden sich für solche thermoelektrischen Größen teilweise noch in der Entwicklung, da der Fokus nanostrukturierter Thermoelektrika zunächst nur auf zweidimensionalen Dünnschichten beruht.

### **5.2.1 Seebeck-Koeffizient $S$**

Der nach seinem Entdecker benannte Seebeck-Koeffizient  $S$  eines thermoelektrischen Materials gibt den Spannungsabfall innerhalb des Materials bei einem von außen aufgeprägten Temperaturgradienten an. Um den Seebeck-Koeffizienten  $S$  an Nanostäben zu bestimmen, wurde ein Messaufbau genutzt, welcher in einer Kooperation des französischen Forschungsinstituts Institut Néel (CNRS) in Grenoble und dem Unternehmen Schneider Electric France (Grenoble) entwickelt wurde.



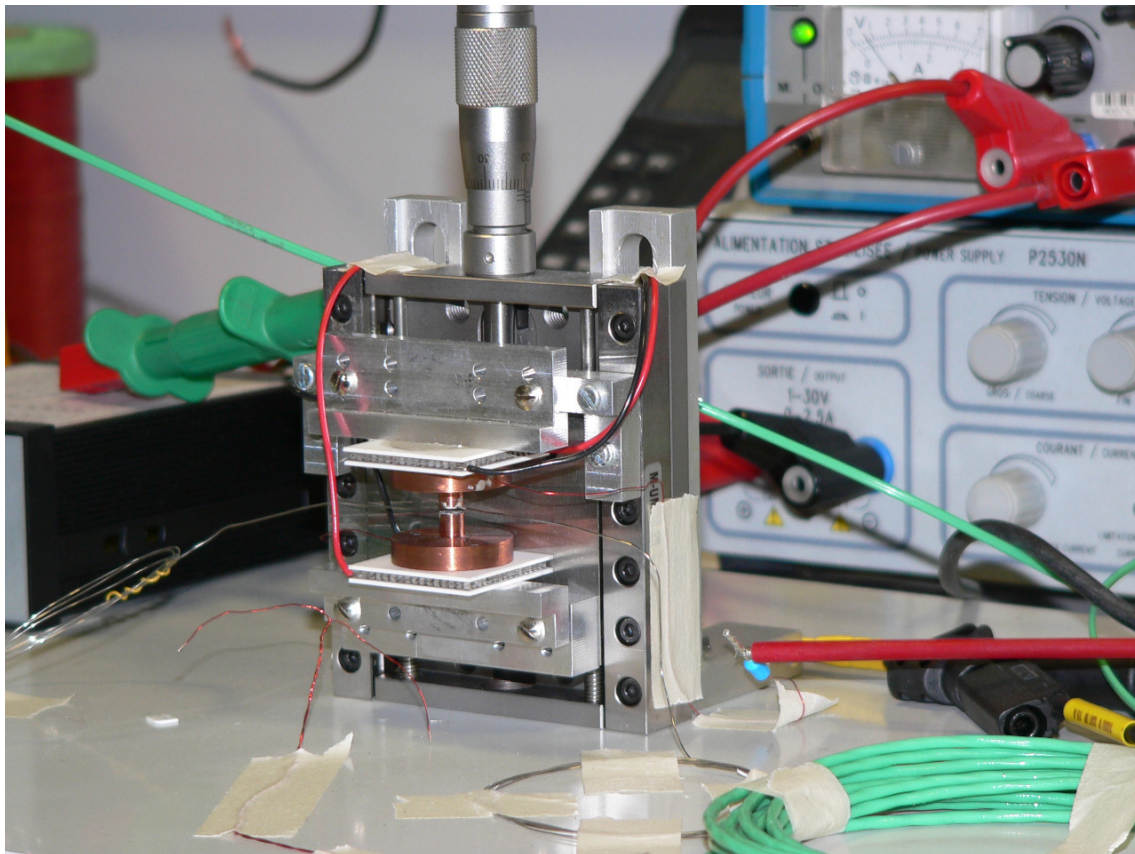


Abb. 5.23: Auf dem Foto ist der Seebeck-Messaufbau zu sehen, welcher von Daniel Bourgault (Schneider Electric France) und Laurent Cagnon (Institut Néel) entwickelt wurde.

Die Messung erfolgt über das gesamte Nanostab-Ensemble. Die Probe wird zwischen zwei Kupferzylindern (ca. 5 mm Durchmesser, 5 mm Höhe) eingespannt. In der Oberfläche der Zylinder, welche jeweils in Kontakt mit der Probe sind, wurden Thermoelemente eingebracht, um den Temperaturgradienten zu messen, welcher an der Probe anliegt. Der äußere Temperaturgradient wird durch zwei Peltierelemente aufgeprägt (siehe Abb. 5.23). Über die Kupferdrähte, welche in die größeren Kupferzylinder (ca. 20 mm Durchmesser, 5 mm Höhe) eingelassen sind, kann der Spannungsabfall über der Probe gemessen werden.

Für einen möglichst guten elektrischen Kontakt für die Messung des Seebeck-Koeffizienten  $S$  wird das Elektrodenmaterial (Goldfilm auf der Unterseite der Membran) nach der elektrochemischen Abscheidung nicht entfernt. Zusätzlich erfolgt die elektrochemische Abscheidung in die Porenkanäle so lang, bis nicht nur die Porenkanäle vollständig gefüllt sind, sondern das Material darüber hinaus wächst, so dass sich ein Film auf der Oberfläche der Membran bildet. So kann ein höchst möglicher Füllgrad der Membran gewährleistet werden. Über die Messung des Spannungsabfalls bei anliegendem Temperaturgradienten kann der Seebeck-Koeffizient  $S$  (in  $\mu\text{VK}^{-1}$ ) ermittelt werden.

Tab. 5.1: Die Seebeck-Koeffizienten wurden dem Messaufbau entsprechend bei Raumtemperatur und unter Normalatmosphäre im Labor unter Anliegen eines Temperaturgradienten von ca. 30 °C bestimmt.

Verbindung	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	PbS	PbSe	PbTe
S [ $\mu\text{VK}^{-1}$ ]	90	55	68	20	-24	21	28	36	---

Bei einem Vergleich dieser gemessenen Werte mit den in Tabelle 3.2 aufgeführten Seebeck-Koeffizienten aus den Literaturangaben für Bulkmaterialien, wird ersichtlich, dass die gemessenen Werte ungefähr um eine Größenordnung ( $10^1$ ) kleiner sind. Hierfür gibt es mehrere Ursachen. Zum einen sind die Nanostäbe in den Porenkanälen polykristallin. Durch die unterschiedliche Orientierung der einzelnen Kristallite der anisotropen Verbindungen können unterschiedliche Leitfähigkeiten auf die Ladungsträger wirken. Zusätzlich wirken die Korngrenzen als Streuzentren sowohl für die Elektronen als auch die Phononen. Eine weitere Ursache für die niedrigen Seebeck-Koeffizienten liegt in der Tatsache, dass die Nanostäbe eingebettet in einer Aluminiumoxidmembran gemessen werden. Aluminiumoxid besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von ca.  $\kappa = 20 - 25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  bei Raumtemperatur [14,15]. Die Wärmeleitfähigkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist somit um eine Größenordnung ( $10^1$ ) größer als die Wärmeleitfähigkeiten der hier untersuchten Verbindungen. Es ist somit anzunehmen, dass der gemessene Temperaturgradient an der Probe nicht mit dem Temperaturgradienten entlang eines Nanostabs übereinstimmt. Um eine genauere Aussage über den Seebeck-Koeffizienten S von Nanostab-Ensembles treffen zu können, ist es notwendig, das Material der Membran durch Materialien mit einer niedrigen thermischen Leitfähigkeit auszutauschen bzw. Membranen mit niedriger thermischer Leitfähigkeit als Templat für die elektrochemische Abscheidung zu nutzen. Eine weitere Ursache für die geringen Seebeck-Werte liegt in der starken Abweichung der chemischen Zusammensetzung gegenüber den idealen Stöchiometrien. In der Arbeit von Bos et al. wurde die Mischkristallreihe Bismut-Bismuttellurid unter dem Blickpunkt der Struktur und der thermoelektrischen Eigenschaften untersucht [4]. Die gemessenen Seebeck-Koeffizienten S sind in der folgenden Graphik (Abb. 5.24) dargestellt.

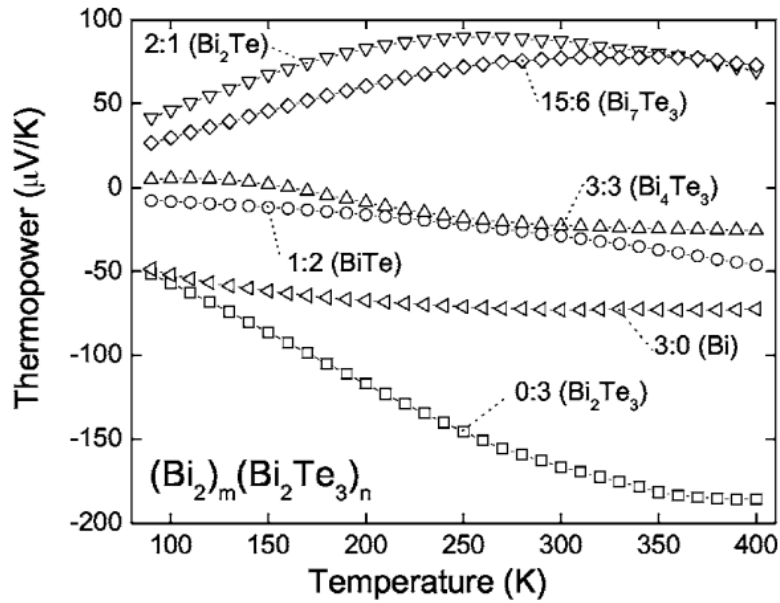


Abb. 5.24: In dieser Graphik sind die Seebeck-Koeffizienten  $S$  (Thermopower) der verschiedenen Mischkristalle des Systems  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  aufgetragen.

In der Graphik der Seebeck-Koeffizienten  $S$  für verschiedene Verbindungen im Mischkristallsystem Bismut-Bismutellurid kann man erkennen, dass sehr Bismut-reiche Verbindungen, wie z.B.  $\text{Bi}_7\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}$  vergleichbare Werte zu dem in dieser Arbeit an Bismutellurid bestimmten Seebeck-Koeffizienten zeigen (siehe Tabelle 5.1).

Die gemessenen Seebeck-Koeffizienten  $S$  der in Tab.5.1 aufgeführten Verbindungen liegen in der Größenordnung, die auch an elektrochemisch abgeschiedenen Dünnschichten bestimmt wurden [16,17]. Ein erster Ansatz zur Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten  $S$  ist die Wärmebehandlung des entsprechenden Materials [16,18,19], wobei im allgemeinen die Kristallinität der Verbindungen erhöht wird. Die oben aufgeführten Verbindungen wurden bei ca. 200 °C unter Stickstoff-Atmosphäre in der Glovebox getempert.

Tab. 5.2: Die Seebeck-Koeffizienten wurden bestimmt, nachdem die Proben bei ca. 200 °C für ca. 2 h getempert wurden.

Verbindung	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	PbS	PbSe	PbTe
$S$ [ $\mu\text{VK}^{-1}$ ]	17	29	32	16	-17	-15	11	9	---

Im Vergleich zu den Werten vor der Wärmebehandlung zeigt sich, dass das Tempern eine Reduktion der Beträge der Seebeck-Koeffizienten nach sich zieht. Die Ursache hierfür

liegt in der Reduktion der Gitterdefekte durch die Wärmebehandlung [20]. Eine andere Ursache liegt in der Änderung der Stöchiometrie begründet. Bei der Wärmebehandlung kann eine der beiden Komponenten einer Verbindung aus der Struktur heraus sublimieren, in diesem Fall die Chalkogene (Schwefel, Selen, Tellur), wobei sich die Stöchiometrie ändert und sich gleichzeitig die Dotierungskonzentration im Material erhöhen kann [17]. Wenn die Dotierung im Material zu hoch wird, nimmt der Seebeck-Koeffizient  $S$  ab. Man spricht dann von einem degenerierten Halbleiter. Augustine et al. konnten bei der Wärmebehandlung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$  beobachten, dass die Seebeck-Koeffizienten der Verbindungen bei Raumtemperatur ein Maximum aufwiesen, und mit zunehmender Temperatur die Seebeck-Koeffizienten stark abfielen, was auf die Degeneration der Halbleiter durch zu hohe Dotierungen zurückgeführt wurde [20,21].

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zeigten bei der Wärmebehandlung die Tendenz zur Oxidation, wobei die Aluminiumoxidmembranen die Oxidation begünstigen, was Zhao et al. in ihrer Arbeit an ZnSe-Nanostäben beweisen konnten [6]. Ferner konnten in der chemischen Analyse Elemente wie Kupfer und Jod bestimmt werden, welche einen wesentlichen Einfluss als Dotierungselemente auf die Werte der Seebeck-Koeffizienten haben. Die Bestimmung der genauen Konzentrationen dieser Elemente in den Nanostäben wird ein Bestandteil der nachfolgenden Untersuchungen dieser Proben werden.

## **6. Zusammenfassung**

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die elektrochemische Deposition von Verbindungshalbleitern in poröse Aluminiumoxidmembranen ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Nanostäben ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden poröse Aluminiumoxid-Membranen mittels 0,3 M Oxalsäure hergestellt. Die selbstgeordneten Membranen mit monodisperser Durchmesser- und Porenverteilung von 50 nm und Porenlängen von ca. 20 µm ermöglichten die Synthese von Nanostäben mit hohen Aspektverhältnissen.

Für die elektrochemischen Abscheidungen wurden organische Lösungsmittel genutzt. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, die Depositionen innerhalb eines großen Temperaturbereichs durchzuführen. Ferner kann die chemische Bandbreite der abzuscheidenden Elemente und Verbindungen gegenüber wässrigen Lösungen deutlich erhöht werden. So können u.a. leicht oxidierbare Metalle wie z.B. Kupfer, Bismut oder Eisen elektrochemisch abgeschieden werden. Zusätzlich können störende Randeffekte, wie die Wasserstoff-Entwicklung in wässrigen Lösungen oder die erwähnte Oxidation von Metallen durch den Einsatz organischer Lösungsmittel weitgehend unterdrückt werden.

Durch die elektrochemische Abscheidung in die Porenstrukturen unter galvanostatischen Bedingungen konnte gezeigt werden, welchen Einfluss die unterschiedlich wirkenden Transportgrößen beim Transport der Elemente in den Porenkanälen auf die resultierenden Nanostäbe haben. Es wurde gezeigt, dass die Abscheidung unter Anlegen eines konstanten Stroms zur Verarmung einer der beiden Komponenten aus der binären Verbindung führt, da diese Komponente (Chalkogen-Elemente) nur bedingt durch Diffusion aufgrund vorliegender Konzentrationsgradienten in die Porenkanäle transportiert wird. Diese Verarmung wurde zusätzlich durch die langen Diffusionswege begünstigt.

Die Untersuchung der hergestellten Nanostäbe hat gezeigt, dass ein galvanostatisches Abscheiden der Verbindungen nur zu polykristallinem Material führt. Die Ursache liegt in der Bildung der Verbindung an der Elektrode. Es werden zunächst die Pnictogen-Elemente (Bismut, Antimon) bzw. Blei an der Elektrode reduziert und damit abgeschieden. Diese Metallpartikel reagieren anschließend mit den Chalkogen-Molekülen unter Austausch von Ladungsträgern (Redoxreaktion). Parallel zu diesem Reaktionsprozess werden weiterhin Bismut, Antimon bzw. Blei abgeschieden. Dadurch entstehen immer neue Kristallkeime, welche mit den Chalkogen-Elementen reagieren. Die elektrochemische Abscheidung von binären Verbindungen unter galvanostatischen Bedingungen führt zur Bildung zahlreicher Kristallite und somit zur Bildung polykristalliner Nanostäbe.

Dieses Verfahren ermöglicht kein homogenes Kristallwachstum für die Herstellung von einkristallinen Nanostäben aus binären Verbindungen.

Die hier untersuchten Verbindungen lassen sich in drei Strukturtypen aufteilen. Man unterscheidet die rhomboedrische Tetradymit-Struktur (Vertreter:  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ), die orthorhombische Stibnit-Struktur (Vertreter:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) und die kubische Kochsalz-Struktur (Vertreter:  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ ).

Die Röntgenanalyse der Proben zeigte, dass die Verbindungen je nach Strukturtyp unterschiedliche Zusammensetzungen nach den Abscheideprozessen besaßen. So konnte nicht, wie zuvor angenommen, vergleichbare stöchiometrische Zusammensetzungen für die  $\text{V}_2\text{VI}_3$ - und die  $\text{IV}_1\text{VI}_1$ -Verbindungen bei vergleichbaren Syntheseparametern beobachtet werden. Die Abweichungen von den idealen stöchiometrischen Zusammensetzungen hingen stark mit der Kristallstruktur zusammen. So wurde für die Verbindungen der Tetradymit-Struktur eine deutliche Verschiebung der Zusammensetzung von der idealen Stöchiometrie hin zu Pnictogen-reicheren Zusammensetzungen beobachtet ( $\text{V}_{2+x}\text{VI}_{3-x}$  mit  $x > 0$ ). Der schichtförmige Aufbau der Struktur erlaubt eine Verschiebung der Stöchiometrie durch den strukturellen Ausgleich. Hier können Schichten einer Atomsorte (Bismut, Antimon) zwischen die Schichtpakete der Tetradymit-Struktur gesetzt werden. Die Struktur ist daher auch für die Bildung von Mischkristallen geeignet.

Die orthorhombische Stibnit-Struktur sowie die kubische Kochsalz-Struktur erlauben den strukturellen Ausgleich der Stöchiometrie-Verschiebung hingegen nicht. Vielmehr scheinen in diesen Fällen zwei Bildungsprozesse parallel abzulaufen. Wie bereits beschrieben, verlaufen die Bildung der jeweiligen Verbindung und die Abscheidung neuer Metallkeime parallel. Dabei bildet sich die entsprechende Verbindung so weit, wie Chalkogen-Moleküle zur Verfügung stehen, so dass letztlich Kristallite der gewünschten Verbindung neben Metallkeimen vorliegen. Diese lösen sich wieder auf (insofern sie den kritischen Keimradius nicht überschreiten) oder oxidieren an Luft nach Abschluss des Abscheideprozesses bzw. in der Porenstruktur direkt. Diese Hypothese wird durch die beobachteten Oberflächenrauigkeiten der Nanostäbe, vielmehr jedoch durch die Röntgenanalyse untermauert.

Die niedrigen Messwerte für die Seebeck-Koeffizienten  $S$  in der Arbeit sind in mehreren Faktoren begründet. Zum einen kann die niedrige Thermospannung (Seebeck-Koeffizient  $S$ ) auf der Polykristallinität der Nanostäbe beruhen. Dem widersprechen jedoch die vergleichsweise hohen Seebeck-Werte, welche an gesputterten polykristallinen Proben bestimmt wurden [1].

Einen weitaus größeren Einfluss auf die Seebeck-Werte ist in der starken Verschiebung der Stöchiometrie für die Verbindungen der Tetradymit-Struktur ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) zu finden. Bos und Kollegen konnten am Beispiel der Mischkristallreihe  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Thermospannung aufzeigen [2].

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Verunreinigung bzw. unfreiwillige Dotierung der Nanostäbe durch Kupfer und teilweise durch Jod (im Fall der Telluride). Kupfer bzw. Kupferoxid, welches in den Röntgenspektren bestimmt wurde, weist deutlich kleinere Thermospannungen auf als die V-VI- bzw. IV-VI-Verbindungen. So konnte Suda et al. Thermospannungen im Bereich von  $100-200 \mu\text{VK}^{-1}$  für Li- bzw. Al-dotiertes  $\text{CuO}$  bestimmen [3]. Uchiyama und Kollegen ermittelten einen Seebeck-Wert von ca.  $0,7 \mu\text{VK}^{-1}$  für  $\text{Cu}_2\text{O}$  [4]. Den Einfluss von Jod als Dotierungselement wurde von Snyder und Toberer untersucht [5]. Sie konnten für geringe Jod-Konzentrationen (bis 0,1 %) eine Erhöhung der gesamten thermoelektrischen Effektivität  $ZT$  sowie eine Verschiebung des Maximums von  $ZT$  zu höheren Temperaturen beobachten. Der Einfluss höherer Jod-Konzentrationen, welche vermutlich in den Proben von Bismutellurid und Antimontellurid vorliegen, wurde nicht untersucht. Fortführend sollen an den Proben (wie abgeschieden) weitere chemische Analysen durchgeführt werden, um die Gehalte von Kupfer und Jod in den Proben als Feststoff quantitativ zu bestimmen.

Ein weiterer bedeutender Faktor für die bestimmten Seebeck-Koeffizienten  $S$  ist die Tatsache der Oxidation der Nanostäbe. In nahezu allen Proben sind die Nanostäbe teilweise oxidiert, was auch aus den XRD-Diagrammen hervorging. Um die Oxidation der Nanostäbe zu unterbinden, bieten sich zwei Lösungsansätze an. Zum einen könnten die Proben nach der elektrochemischen Abscheidung eine Wärmebehandlung unter einer entsprechenden Schwefel-, Selen- bzw. Tellur-Atmosphäre erfahren. Ein anderer Ansatz könnte die Verwendung nichtoxidischer Templatstrukturen sein oder die Beschichtung der Porenwände (z.B. mittels Atomic Layer Deposition) mit geeigneten Materialien vor der elektrochemischen Beschichtung.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an einzelnen Nanostäben wurde ansatzweise im Rahmen dieser Arbeit getestet. Hierfür wurden in Zusammenarbeit mit der Ruhr-Universität Bochum einzelne Nanostäbe mittels E-Beam Lithographie elektrisch kontaktiert. Die Oxidation der Nanostäbe ermöglichte keine gute elektrische Kontaktierung. Hier werden noch fortführende Arbeiten durchgeführt.

## **Literaturverzeichnis**

### **Kapitel 1 – Einleitung:**

- [1] T. Tritt, M.A. Subramanian and guest editors, *MRS Bulletin* **31** (2006), p. 188-198
- [2] H.J. Goldsmid, R.W. Douglas, *British Journal of Applied Physics* **5** (1954), p. 386-390
- [3] M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, S.B. Cronin, M.R. Black, O. Rabin, G. Dresselhaus, *Thermal Conductivity 26: Thermal Expansion 14*, Book Series: Thermal Conductivity, (2005), p. 3 - 15
- [4] R. Venkatasubramanian et al., *Nature* **413** (2001), p. 597- 602
- [5] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge, *Science* **297** (2002), p. 2229-2232
- [6] C.E. Cross, J.C. Hemminger, R.M. Penner, *Langmuir* **23**, (2007), p. 10372 – 10379
- [7] N.D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, U. Gösele, *Journal of Crystal Growth* **290**, (2006), p. 6 – 10
- [8] H.J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, C. Himcinschi, A. Berger, H. Leipner, A. Dadgar, A. Krost, S. Christiansen, U. Gösele, M. Zacharias, *Nanotechnology* **17**, (2006), p. S231 – S239

### **Kapitel 2 – Theorie:**

- [1] W. Schmickler, „Grundlagen der Elektrochemie“, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, (1996)
- [2] R. Müller, „Grundlagen der Halbleiter-Elektronik“, Springer-Verlag, Berlin, (1975)
- [3] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, *Physik Journal* **6**, (2007), p. 35 - 41
- [4] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Physical Review B* **47**, (1993), p. 12727 – 12731
- [5] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Physical Review B* **47**, (1993), p. 16631 - 16634

### **Kapitel 3 – thermoelektrische Materialien:**

- [1] T. Tritt, M.A. Subramanian and guest editors, *MRS Bulletin* **31** (2006), p. 188-198
- [2] H.J. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc.* **LXXI**, 4 (1958), p. 633-646



- [3] H.T. Langhammer, M. Stordeur, H. Sobotta, V. Riede, *Phys. Status Solidi B* **109**, 673 (1982)
- [4] C.H. Champness, W.B. Muir, P.T. Chiang, *Can. J. Phys.* **45**, 3611 (1967)
- [5] N.Kh. Abrikosov, T.E. Svechnikova, S.N. Chizhevskaya, *Inorg. Mater.* **14**, 32 (1978)
- [6] W.M. Yim, A. Amith, *Solid-State Electron.* **15**, 1141 (1972)
- [7] O. Öktü, G.A. Saunders, *Proc. Phys. Soc., London* **91**, 156 (1967)
- [8] A.W. Smith, *Phys. Rev.* **32**, 178 (1911)
- [9] A.L. Jain, *Phys. Rev.* **114**, 1518 (1959)
- [10] G.E. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 487 (1962)
- [11] A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch, London 1957)
- [12] V. Fano, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton 1995), p. 257
- [13] E.A. Skrabek, D.S. Trimmer, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton 1995), p. 267
- [14] K. Hoang, S.D. Mahanti, J. Androulakis, M.G. Kanatzidis, *Materials and Technologies for direct thermal-to-electric energy conversion*, Book Series: MRS Symposium Proceedings 886 (2006), p. 181-185
- [15] D.I. Bilc, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **74**, 12 (2006)
- [16] C.B. Vining, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton 1995), p. 329
- [17] M.C. Steele, F.D. Rosi, *J. Appl. Phys.* **29**, 151 (1958)
- [18] D.M. Rowe, C.M. Bhandari, *Appl. Energy* **6**, 347 (1980)
- [19] G.A. Slack, V. Tsoukala, *J. Appl. Phys.* **76**, 1665 (1994)
- [20] G.S. Nolas, G.A. Slack, D.T. Morelli, T.M. Tritt, A.C. Ehrlich, *J. Appl. Phys.* **79**, 4002 (1996)
- [21] X.J. Wang, M.B. Tang, J.T. Zhao, H.H. Chen, X.X. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 23 (2007) Art-Nr. 232107
- [22] C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *C.R. Acad. Sc. Paris* **260**, 4764 (1965)
- [23] J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros, *Science* **150**, 1713 (1965)
- [24] D. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C.R. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M.G. Kanatzidis, *Science* **287**, 1024 (2000)
- [25] R. Funahashi, S. Urata, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **4**, 4 (2007), p. 297-307

- [26] A.P. Litvinchuk, B. Lorenz, F. Chen, J. Nylen, U. Haussermann, S. Lidin, L.M. Wang, A.M. Guloy, *Applied Phys. Lett.* **90**, 18 (2007) Art-Nr. 181920
- [27] N.Kh. Abrikosov, V.F. Bankina, L.V. Poretskaya, L.E. Shilimova, E.V. Skudnova, *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds*, Plenum Press, New York (1969)
- [28] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Wismut – Ergänzungsband, System Nummer 19 (1964) Verlag Chemie Weinheim
- [29] R. Caracas, X. Gonze, *Physics and Chemistry of Minerals* **32**, (2005) p. 295-300
- [30] L.F. Lundegaard, E. Makovicky, T. Boffa-Ballaran, T. Balic-Zunic, *Physics and Chemistry of Minerals* **32**, (2005) p. 578-584
- [31] H. Hintenberger, *Naturwissenschaften* **29** (Kurze Originalmitteilungen), (1941), p. 79-80
- [32] F.A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, (1964) North-Holland Publishing Co. Amsterdam
- [33] <http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/courses/3.pdf>
- [34] J. Black, E.M. Conwell, L. Seigle, C.W. Spencer, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, (1957), p. 240-251
- [35] C. Kunze, *Ann. Physik* **1**, (1958) 165
- [36] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Achte Auflage, Antimon Teil B, System Nummer 18 (1949) Verlag Chemie Weinheim
- [37] R. Bacewicz, R.F. Cizek, *Journal of Crystal Growth* **109**, (1991), p. 133-136
- [38] K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, *Materials Chemistry and Physics* **73**, (2002), p. 6-12
- [39] C.B. Roy, D.K. Nandi, P.K. Mahapatra, *Electrochimica Acta* **31**, (1986), p. 1227-1229
- [40] J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, *Physica Status Solidi (b)* **232**, (2002), p. 220-230
- [41] P.P. Konorov, *Zh. Tekh. Fiz.* **26**, (1956) p. 1126
- [42] B. Cülliöty, *Metal Technol.* **15**, (1948)
- [43] V.A. Boechko, V.I. Isarev, *Inorg. Mater.* **11**, (1975), p. 1288-1290
- [44] K. Hashimoto, *Mem. Fac. Sci. Kyusyu Univ., Ser. B.* 2, (1958)
- [45] C.B. Satterthwaite, R.W. Ure, *Physical Review* **108**, (1957) p. 1164-1170
- [46] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Blei Teil C, System Nummer 47, (1961) Verlag Chemie Weinheim
- [47] W.W. Scanlon, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, (1959), p. 423-428

- [48] D. Khokhlov, Lead Chalcogenides – Physics and Applications, Vol. 18, Book Series: Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices, Taylor & Francis, New York (2003)

#### **Kapitel 4 – Elektrochemie:**

- [1] A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature* **451**, (2008), p. 163 - 168
- [2] H. Bao, X. Cui, C.M. Li, Y. Gan, J. Zhang, J. Guo, *U. Phys. Chem. C* **111**, (2007), p. 12279-12283
- [3] Y.F. Lin, H.W. Chang, S.Y. Lu, C.W. Liu, *J. Phys. Chem. C* **111**, (2007) p. 18538
- [4] D.S. Kim, R. Ji, H.J. Fan, F. Bertram, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, A. Krost, J. Christen, U. Gösele, M. Zacharias, *Small* **3**, (2007), p. 76 - 80
- [5] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie I + II*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1985)
- [6] S. Matthias, F. Müller, C. Jamois, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, *Advanced Materials*, **16** (2004), p. 2166 – 2170
- [7] L. Zhao, T. Lu, M. Zacharias, J. Yu, J. Shen, H. Hofmeister, M. Steinhart, U. Gösele, *Advanced Materials*, **18** (2006), p. 363 –366
- [8] T. Ohgai, K. Hjort, R. Spohr, R. Neumann, *J. Appl. Electrochem.*, **38** (2008), p. 713 – 719
- [9] S. Balci, A.M. Bittner, K. Hahn, C. Scheu, M. Knez, A. Kadri, C. Wege, H. Jeske, K. Kern, *Electrochimica Acta*, **51** (2006), p. 6251 – 6257
- [10] M. Knez, A. Kadri, C. Wege, U. Gösele, H. Jeske, K. Nielsch, *Nanoletters* **6**, (2006), p. 1172 - 1177
- [11] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268** (1995), p. 1466 – 1468
- [12] G.A. Dorsey, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966), p. 169 – 172
- [13] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, Part 2, (1998), L1340 – L1342
- [14] W. Lee, K. Nielsch, U. Gösele, *Nanotechnology*, **18** (2007), Art.-Nr. 475713
- [15] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998), p. 1173 – 1175
- [16] L. Zhang, B. Cheng, W. Shi, E.T. Samulski, *J. Materials Chemistry*, **15** (2005), p. 4889 – 4893
- [17] F. Li, L. Zhang, R.M. Metzger, *Chem. Mater.*, **10** (1998), p. 2470 – 2480

- [18] K. Nielsch, Hochgeordnete Ferromagnetische Nano-Stabensembles, Dissertation (2002) Halle
- [19] T. O'Sullivan, G.C. Wood, Proceedings of the Royal Scientific Society A, **317** (1970) p. 511
- [20] D. Ebling, Elektronische und ionische Prozesse in Submikronstrukturen und deren Präparation im System Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dissertation (1991) Düsseldorf
- [21] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, Nature Materials **5**, (2006), p. 741-747
- [22] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele, ACS Nano **2**, (2008), p. 302-310
- [23] W. Lee, R. Ji, C.A. Ross, U. Gösele, K. Nielsch, Small **2** (2006), p. 978 - 982
- [24] W. Schmickler, „Grundlagen der Elektrochemie“, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, (1996)
- [25] G. Mamantov, A.I. Popov, „Chemistry of Nonaqueous Solutions – Current Progress“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1994)
- [26] C. Janiak, H.J. Meyer, T.M. Klapötke, E. Riedel, „Moderne Anorganische Chemie“, Walter de Gruyter (2003)
- [27] Y. Marcus, „The Properties of Solvents“, Wiley Series in Solution Chemistry – Vol. 4, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (1999)
- [28] A.S. Baranski, W.R. Fawcett, J. Electrochem. Soc., **127** (1980), p. 766 – 767
- [29] L.F. Audrieth, F. Kleinberg, “Non-Aqueous Solvents”, John Wiley & Sons, New York, (1953)
- [30] V. Gutmann, “Coordination Chemistry on Non-Aqueous Solutions”, Springer-Verlag, Wien, (1968)
- [31] B. Nayak, M.M. Misra, J. Appl. Electrochemistry **7**, (1977), p. 45-50
- [32] D. Xu, D. Chen, Y. Xu, X. Shi, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, Pure Appl. Chem. **72**, (2000), p. 127 – 135
- [33] A. Seidell, W.F. Linke, Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds Vol. 1 und 2, New York (1953)
- [34] H. Stephen, Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 1: Binary Systems, (1979)
- [35] K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin, (1961)
- [36] Y.M. Lin, M.S. Dresselhaus, Physical Review B **68**, (2003), Art. 075304
- [37] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Nature **413**, (2001), p. 597 – 602

## **Kapitel 5 – Ergebnisse:**

- [1] W. Eidelloth, R.L. Sandstrom, Applied Physics Letters 59, (1991), p. 1632 – 1934
- [2] <http://cecm.insa-lyon.fr/CIOLS/crystal1.pl>
- [3] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Wismut – Ergänzungsband, System Nummer 19 (1964) Verlag Chemie Weinheim
- [4] J.W.G. Bos, H.W. Zandbergen, M.H. Lee, N.P. Ong, R.J. Cava, Phys. Rev. B **75**, (2007), Art.-Nr. 195203
- [5] Landolt-Börnstein Group IV Physical Chemistry Vol. 5b, B-Ba – C-Zr, (1992), Springer-Verlag
- [6] L. Zhao, M. Yosef. M. Steinhart, P. Göring, H. Hofmeister, U. Gösele, S. Schlecht, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, (2006), p. 311-315
- [7] Landolt-Börnstein Group IV Physical Chemistry Vol. 5j, Pu-Re – Zn-Zr, (1998), Springer-Verlag
- [8] <http://www.structuredmaterials.com/images/techmonogrpahs/Chalcogenide1.pdf>
- [9] D.V. Talapin, H. Yu, E.V. Shevchenko, A. Lobo, C.B. Murray, J. Phys. Chem. C **111**, (2007), p. 14049-14054
- [10] H. Saloniemi, Electrodeposition of PbS, PbSe and PbTe Thin Films, Dissertation (2000)
- [11] Y.M. Lin, M.S. Dresselhaus, Physical Review B 68, (2003), Art. 075304
- [12] M.M. Smeller, F.R. Harris, D.C. Johnson, 24th International Conference on Thermoelectrics (2005), Proceedings, p. 253 – 254
- [13] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, Nature **413**, (2001), p. 597 – 602
- [14] [http://www.corstec.com/pro\\_html/a12o3.htm](http://www.corstec.com/pro_html/a12o3.htm)
- [15] <http://members.aol.com/crystkorth/material/al2o3.htm>
- [16] D.H. Kim, G.H. Lee, Materials Science and Engineering: B 131, (2006), p. 106 – 110
- [17] N.G. Stoltz, G.J. Snyder, 21<sup>st</sup> International Conference on Thermoelectrics (2002), Proceedings, (2002), p. 28 – 30
- [18] H. Böttner, D. Ebling, H. Kölbl, A. Schubert, A. Gavrikov, A. Mahlke, J. Nurnus, Proc. Estonian Acad. Sci. Eng. 13, (2002), p. 354 – 362
- [19] T. Kajikawa, M. Serizawa, K. Kamio, 21<sup>st</sup> International Conference on Thermoelectrics (2002), Proceedings, (2002), p. 94 – 97

- [20] S. Augustine, E. Mathai, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, (2003), p. 745 – 754
- [21] W.M. Yim, F.D. Rosi, *Solid State Electronics* **15**, (1972), p. 1121 – 1140

### **Zusammenfassung**

- [1] M. Stölzer, V. Bechstein, J. Meusel, 16th International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, (1997), p.93-96
- [2] J.W.G. Bos, H.W. Zandbergen, M.H. Lee, N.P. Ong, R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **75**, (2007), Art.-Nr. 195203
- [3] S. Suda, S. Fujitsu, K. Koumoto, H. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys* **31**, (1992), p. 2488-2491
- [4] H. Uchiyama, Y. Hasegawa, H. Morita, A. Kourokouchi, K. Wada, T. Komine, 25th International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, (2006), p. 379-381
- [5] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Nature Materials* **7**, (2008), p. 105-114

## **Anhang**

Im hier folgenden Anhang sind die Messdaten der chemischen Analyse sowie die Berechnungen der Energiebilanzen für die Redoxreaktionen aus den Löslichkeitsprodukten zur Bildung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{PbS}$  enthalten.

mg/l  
jeweils drei Träger

	<b>Sb2Te3</b>				<b>Sb2Se3</b>		
	nur Ga als intern.Std				Träger 3	Träger 309	Träger 481
	75x	133	355	Element	mg/l, Verdünnung berücksichtigt		
				S	0,061	0,040	0,039
S				Cl	0,356	0,445	0,409
Cl	0,989	1,004	0,965	K	0,101	0,063	0,067
K	0,063	0,080	0,083	Ca	0,257	0,079	0,109
Ca	0,063	0,067	0,121	Fe	0,027	0,017	0,013
Sc	0,005			Ni	0,001	0,001	0,001
Ti				Cu	0,868	0,824	0,879
Fe	0,005	0,005	0,007	Zn	0,016	0,005	0,007
Ni				Se	0,724	0,724	0,743
Cu	3,779	3,796	3,731	Se			
Zn	0,009	0,005	0,016	Sb	0,619	0,648	0,555
Ga	1,333	1,333	1,333	Te			
As				I			
As				Pt	0,001	0,005	0,007
Se	0,004	0,004	0,004	Pt			
Se				Au			
Sb	0,813	0,795	0,764	Au			
Te	1,692	1,829	1,820	Pb			
I	2,733	2,675	2,601	Pb			
W				Bi			
Au	0,053	0,043	0,056	Bi			
Au							
Pb							
Pb							
Bi	0,008	0,005	0,007				
Bi							



<b>Bi2S3, nur Ga als intern.Std</b>				<b>Bi2Se3</b>			
mg/l, Verdünnung berücksichtigt				mg/l, Verdünnung berücksichtigt			
Element	Träger 20	Träger 39	Träger 73x	Element	Träger 20.	Träger 35	Träger 395
S				S			0,041
Cl	0,739	0,536	0,751	Cl	0,371	0,289	0,285
K				K	0,077	0,217	0,240
Ca	0,229	0,176	0,165	Ca	0,169	0,108	0,064
Fe	0,005	0,059	0,009	Ti	0,005		
Ni	0,004		0,003	Fe	0,011	0,025	0,055
Cu	1,235	2,484	1,355	Ni			0,003
Zn	0,013	0,007	0,003	Cu	0,063	0,103	0,063
Ga	1,333	1,333	1,333	Zn	0,019	0,005	0,007
Se		0,007		Se	0,076	0,241	0,080
Se				Se			
Sb				Sb			
Te	0,079	0,192	0,108	Te			
I				I		0,029	
Ir	0,073	0,076	0,069	Ir	0,004	0,020	0,003
Ir				Ir			
Pt	0,013	0,015	0,017	Pt	0,004	0,003	0,004
Pt				Pt			
Au	1,785	1,225	1,236	Au	0,013	0,048	0,011
Au				Au			
Pb				Pb			
Pb				Pb			
Bi	4,033	4,599	3,091	Bi	0,185	0,773	0,187
Bi				Bi			

	PbTe				PbSe		
	Träger 386	Träger 31	Träger 950		Träger 180	Träger 8	Träger 415
Element	mg/l, Verdünnung berücksichtigt			Element	mg/l, Verdünnung berücksichtigt		
S	0,719	1,807	1,379	S	0,675	0,588	0,804
Cl				Cl	0,000	0,281	0,460
K				K		0,092	
Ca	0,059	0,353	0,284	Ca	0,077	0,187	0,072
Fe	0,011	0,037	0,032	Cr	0,016	0,004	0,000
Ni		0,004	0,004	Fe	0,132	0,017	0,015
Zn		0,073	0,055	Ni	0,033	0,036	0,036
As		0,361	0,141	Cu	0,355	0,143	0,168
As				Zn	0,005	0,013	0,008
Se	0,011	0,020	0,013	As	0,113	0,095	0,100
Se				As			
Sb				Se	1,088	0,625	0,720
Te	0,125			Se			
I				Sb			
Os	0,011	0,031	0,035	Te			
Os				I			
Ir	0,084	0,315	0,257	Ir	0,140	0,105	0,125
Ir				Ir			
Pt	0,021	0,055	0,044	Pt	0,160	0,069	0,089
Pt				Pt			
Au	0,059	0,077	0,063	Au	0,017	0,008	0,013
Au				Au			
Pb	25,364	54,703	50,208	Pb	18,811	13,305	15,061
Pb				Pb			
Bi			0,004	Bi	0,008		
Bi				Bi			



	PbS		
	Träger 27	Träger 346	Träger 943
Element	mg/l, Verdünnung berücksichtigt		
S	2,136	2,563	2,555
Cl	0,321	0,120	0,047
K			
Ca	0,124	0,105	0,207
Fe	0,023	0,008	0,015
Ni	0,007	0,007	0,005
Cu	0,071	0,168	0,136
Zn	0,012	0,005	0,024
As	0,068	0,067	0,072
As			
Se	0,001	0,003	0,005
Se			
Cd			0,561
Sb			
Te			
I			
Ir	0,060	0,077	0,072
Ir			
Pt	0,021	0,024	0,024
Pt			
Au	0,003	0,008	0,005
Au			
Pb	10,369	11,855	11,713
Pb			
Bi	0,001		0,001
Bi			

Löslichkeitsprodukt  $K_L$

$$K_L = c_{eq}(A^+)^m * c_{eq}(B^-)^n$$

Löslichkeit L des Salzes  $A_mB_n$

$$L = \frac{c_{eq}(A^+)}{m} = \frac{c_{eq}(B^-)}{n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{n^n * m^m}}$$

Beispiel:  $Bi_2S_3$

$$L = 1,8 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1} = \frac{c_{eq}(Bi^{3+})}{2} = \frac{c_{eq}(S^{2-})}{3} = \sqrt[2+3]{\frac{K_L(Bi_2S_3)}{2^2 * 3^3}}$$

$$K_L(Bi_2S_3) = (1,8 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1})^5 * 4 * 27$$

$$K_L(Bi_2S_3) = (1,8 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1})^5 * 108$$

$$K_L(Bi_2S_3) = 2,04 * 10^{-17} \text{ g}^5 \text{ mol}^{-5}$$

$$c_{eq}(Bi^{3+}) = 2 * L = 2 * 1,8 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1} = 3,6 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$$

$$c_{eq}(S^{2-}) = 3 * L = 3 * 1,8 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1} = 5,4 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln [K_L]$$

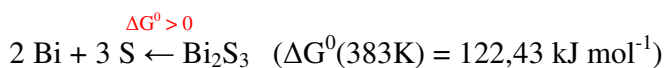
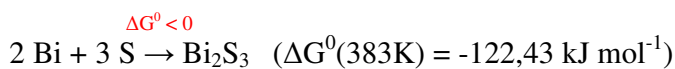
$$\Delta G^0(300K) = - 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 300 \text{ K} * \ln(2,04 * 10^{-17} \text{ g}^5 \text{ mol}^{-5})$$

$$\Delta G^0(300K) = 95,56 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta G^0 > 0$$

$$\Delta G^0(383K) = - 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 383 \text{ K} * \ln(2,04 * 10^{-17} \text{ g}^5 \text{ mol}^{-5})$$

$$\Delta G^0(383K) = 122,43 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (T = 383K entspricht Synthesetemperatur) } \Delta G^0 > 0$$

Redoxreaktion:



Löslichkeitsprodukt  $K_L$

$$K_L = c_{eq}(A^+)^m * c_{eq}(B^-)^n$$

Löslichkeit L des Salzes  $A_mB_n$

$$L = \frac{c_{eq}(A^+)}{m} = \frac{c_{eq}(B^-)}{n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{n^n * m^m}}$$

Beispiel:  $Sb_2S_3$

$$L = 1,7 * 10^{-3} \text{ g mol}^{-1} = \frac{c_{eq}(Sb^{3+})}{2} = \frac{c_{eq}(S^{2-})}{3} = \sqrt[2+3]{\frac{K_L(Sb_2S_3)}{2^2 * 3^3}}$$

$$K_L(Sb_2S_3) = (1,7 * 10^{-3} \text{ g mol}^{-1})^5 * 4 * 27$$

$$K_L(Sb_2S_3) = (1,7 * 10^{-3} \text{ g mol}^{-1})^5 * 108$$

$$K_L(Sb_2S_3) = 1,53 * 10^{-12} \text{ g}^5 \text{ mol}^{-5}$$

$$c_{eq}(Sb^{3+}) = 2 * L = 2 * 1,7 * 10^{-3} \text{ g mol}^{-1} = 3,4 * 10^{-3} \text{ g mol}^{-1}$$

$$c_{eq}(S^{2-}) = 3 * L = 3 * 1,7 * 10^{-3} \text{ g mol}^{-1} = 5,1 * 10^{-3} \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln [K_L]$$

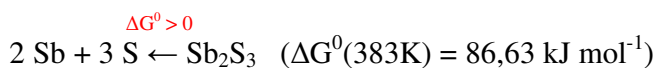
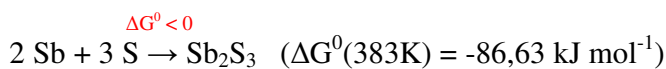
$$\Delta G^0(300K) = - 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 300 \text{ K} * \ln(1,53 * 10^{-12} \text{ g}^5 \text{ mol}^{-5})$$

$$\Delta G^0(300K) = 67,85 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta G^0 > 0$$

$$\Delta G^0(383K) = - 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 383 \text{ K} * \ln(1,53 * 10^{-12} \text{ g}^5 \text{ mol}^{-5})$$

$$\Delta G^0(383K) = 86,63 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (T = 383K \text{ entspricht Synthesetemperatur}) \quad \Delta G^0 > 0$$

Redoxreaktion:



Löslichkeitsprodukt  $K_L$

$$K_L = c_{eq}(A^+)^m * c_{eq}(B^-)^n$$

Löslichkeit L des Salzes  $A_mB_n$

$$L = \frac{c_{eq}(A^+)}{m} = \frac{c_{eq}(B^-)}{n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{n^n * m^m}}$$

Beispiel: PbS

$$L = 2,2 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1} = c_{eq}(Pb^{2+}) = c_{eq}(S^{2-}) = \sqrt{K_L(PbS)}$$

$$K_L(PbS) = (2,2 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1})^2$$

$$K_L(PbS) = 4,84 * 10^{-8} \text{ g}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$c_{eq}(Pb^{2+}) = L = 2,2 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$$

$$c_{eq}(S^{2-}) = L = 2,2 * 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln [K_L]$$

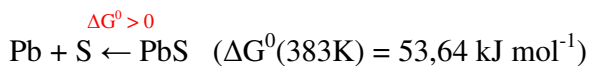
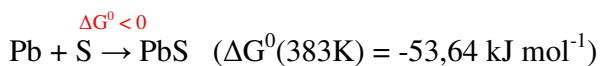
$$\Delta G^0(300K) = - 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 300 \text{ K} * \ln(4,84 * 10^{-8} \text{ g}^2 \text{ mol}^{-2})$$

$$\Delta G^0(300K) = 42,01 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta G^0 > 0$$

$$\Delta G^0(383K) = - 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 383 \text{ K} * \ln(4,84 * 10^{-8} \text{ g}^2 \text{ mol}^{-2})$$

$$\Delta G^0(383K) = 53,64 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (T = 383K \text{ entspricht Synthesetemperatur}) \quad \Delta G^0 > 0$$

Redoxreaktion:



## **Konferenzbeiträge und Publikationen**

### **Internationale Konferenzen:**

- 27.11.-02.12.2005 MRS (Materials Research Society) Fall-Meeting, Boston (USA)  
“Electrochemically-deposited  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and  $\text{Pb}_{3x}\text{Bi}_{2(1-x)}\text{S}_3$  nanowires” (Poster)
- 06.08.-10.08.2006 25<sup>th</sup> ICT (International Conference on Thermoelectrics) Wien (Österreich)  
“Electrochemically-deposited  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and  $\text{Pb}_{3x}\text{Bi}_{2(1-x)}\text{S}_3$  nanowires from nonaqueous electrolytes“ (Vortrag)
- 03.06.-07.06.2007 26<sup>th</sup> ICT Jeju Südkorea  
“Ordered Nanowires” (Vortrag)
- 03.08.-07.08.2008 27<sup>th</sup> ICT Corvallis (USA)  
“Synthesis of thermoelectric nanowires by electrodeposition from organic solvents” (Poster)

### **Publikationen:**

A nonaqueous way to thermoelectric nanowires

J. Sommerlatte, W. Lee, R. Scholz, U. Goesele, K. Bente, K. Nielsch

25<sup>th</sup> ICT'06: XXV INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS, PROCEEDINGS (2006) p. 252-253

Thermoelektrische Multitalente

J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner

Physik Journal Vol. 5 (2007) p. 35-41

Ordered nanowires based on V-VI materials: From synthesis in organic electrolytes to electrical characterization

J. Sommerlatte, L. Cagnon, D. Bourgault, U. Goesele, K. Nielsch

PROCEEDINGS ICT 07: TWENTY-SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOELECTRICS (2008) p. 5-6

Patterning of magnetic structures on austenitic stainless steel by local ion beam nitriding

E. Menéndez, A. Martinavicius, M.O. Liedke, G. Abrasonis, J. Fassbender, J. Sommerlatte,

K. Nielsch, S. Suriñach, M.D. Baró, J. Nogués, J. Sort

Acta Materialia Vol. 56, (2008), p. 4570-4576





## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Jana Sommerlatte

Halle (Saale), den 05. November 2008

## **Danksagung**

Für das Gelingen dieser Arbeit habe ich zahlreiche Unterstützung erfahren, und möchte ich dafür bedanken.

In erster Linie gilt mein Dank Prof. Ulrich Gösele vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle und Prof. Kornelius Nielsch von der Universität Hamburg für die Vergabe des spannenden Themas und der permanenten Betreuung während dieser Zeit.

Ich möchte mich auch bei Dr. Woo Lee für die Unterstützung bei der labortechnischen Arbeit bedanken.

Herrn Andreas Schubert und Herrn Dr. Stephan Senz vom MPI Halle danke ich für die Unterstützung bei der Röntgenanalyse der Proben.

Bei Dr. Julien Bachmann (Uni Hamburg) und Dr. Roland Scholz (MPI Halle) möchte ich mich für die Untersuchungen der Proben am Transmissionselektronenmikroskop bedanken. Herrn Renbin Yang (MPI Halle) danke ich für die EDX-Analyse ausgewählter Proben.

Dr. Laurent Cagnon (Institut Néel, Grenoble) und Dr. Daniel Bourgault (Schneider Electric, Grenoble) danke ich für die Unterstützung bei den Seebeck-Messungen.

Prof. Jose Broekart und Frau Angela Schlenker von der Uni Hamburg danke ich für die chemische Analyse der Proben mittels Röntgenfluoreszenz.

Dr. Saskia F. Fischer, Markus Wahle und Sven Buchholz von der Ruhr-Universität Bochum möchte ich für die elektrischen Messungen an Nanostäben danken.

Für die elektrischen Messungen an gefüllten Membranen möchte ich Raimar Rostek (Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik Freiburg) danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. Dirk Ebling, Jan König und vor allem Dr. Harald Böttner (Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik Freiburg) für die hilfreichen Diskussionen und die permanente Unterstützung.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des Instituts, die mich während meiner Arbeit so hilfreich unterstützt haben.

## Lebenslauf

Name: Jana Sommerlatte  
Geboren: 03.07.1978 in Halle / Saale  
Familienstand: ledig



## Bildung

1985 – 1991 Realschule „Carl Loewe“ in Löbejün  
1991 – 1997 Trothagymnasium „Hanns Eisler“ in Halle  
1997 – 2003 Studium Mineralogie an der Martin-Luther-Universität Halle / Wittenberg  
2003 – 2005 Studium Mineralogie an der Universität Leipzig  
2005 Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik  
„Herstellung und Charakterisierung von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Nanostäben“  
Seit 2005 Doktorandin am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik  
Thema: „Herstellung und Charakterisierung von Thermoelektrischen Nanostäben“