

**Thermoelektrische Generatoren:
Herstellungsprozess,
Materialcharakterisierung und
Industrieapplikation**

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informatik und Mathematik
der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaft (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Marcel Schönhoff

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Hilleringmann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Januar 2018

Paderborn 2018

Diss. EIM-E/336

Für meine Frau Lisa, meine Eltern Siegfried und Monika und meinen Bruder André

Thermoelektrische Generatoren: Herstellungsprozess, Materialcharakterisierung und Industrieapplikation

geschrieben von Herrn Marcel Schönhoff

Ziel dieser Arbeit ist es, einen entscheidenden Beitrag zum kommerziellen Durchbruch von thermoelektrischen Generatoren (TEGs) zu leisten. Dazu werden bislang vernachlässigte Hindernisse aus den Bereichen der Herstellung und Charakterisierung von thermoelektrischen (TE)-Materialien sowie der Industrieapplikation von TEGs ausgearbeitet und Lösungen vorgestellt.

Im Bereich der Materialherstellung wird ein massenproduktionstauglicher Sinterprozess für TE-Materialien entwickelt, der sich in ähnlicher Form bereits seit mehreren Jahrzehnten in der Industrie für metallische und keramische Werkstücke im Einsatz befindet. Dazu wird das Basispulver in einer Mühle vorbehandelt, kaltverpresst und anschließend, im Gegensatz zur aktuellen Thermoelektrik-Forschung, drucklos gesintert. Durch den Einsatz von *NOXAL* 4-Gas und eines gestapelten Aufbaus wird die Nitridbildung und das Abdampfen einzelner Materialkomponenten während des Sinterprozesses verhindert. Anhand von Eisendisilizid, Siliziumgermanium und Magnesiumsilizid wird die grundsätzliche Übertragbarkeit des Prozesses auf TE-Materialien bestätigt. Dabei belegen Analysen sowie Materialcharakterisierungen, dass die TE-Materialien in den angestrebten Zusammensetzungen und mit zur Literatur vergleichbaren Qualitäten vorliegen. Durch Anpassung der Sintertemperatur und der Sinteratmosphäre, werden im Vergleich zu Bulkmaterialien, sehr hohe Dichten von 95-97% und eine bis zu 66-fache Leistungssteigerung erreicht. Alle Materialien werden zudem zu funktionstüchtigen TEGs weiterverarbeitet.

Um die so hergestellten TEGs auf ihre Funktionstüchtigkeit zu testen, wird ein Messstand zur Leistungsanalyse entwickelt, der Ausgangsströme und -spannungen in Abhängigkeit von der Temperatur und des Lastwiderstands bestimmt. Darüber hinaus wird ein Konzept zur vollständigen TE-Materialcharakterisierung entwickelt, um die notwendigen Parameter simultan in einem Messdurchgang zu bestimmen, was mithilfe kommerzieller Systeme bislang nicht möglich ist. Hierfür werden Materialparameter, die zur Bestimmung eines Temperaturgradienten bzw. einer konstanten Proben temperatur benötigen, in unterschiedlichen Raumrichtungen ermittelt.

Zur Demonstration des Potenzials von thermoelektrischen Generatoren wird ein modular aufgebauter Prototyp entwickelt, in den kommerzielle TEGs integriert werden und der die flexible Applikation in bestehende Industrieprozesse ermöglicht. Durch drei verschiedene Heißeitenaufsätze ist es möglich, Abwärme aus Strahlung, Abgasen und von heißen Oberflächen zu den TEGs zu leiten und in elektrische Energie umzuwandeln. Da hierzu die TEGs nicht ausgebaut werden müssen, wird auch die thermische Ankopplung nicht verändert. Der Prototyp ermöglicht so einen transparenteren Einsatz dieser Technologie mit kalkulierbaren Anschaffungs- und Installationskosten sowie einen abschätzbaren Ertrag. Er wird bereits in verschiedenen Labortests und bei der *Benteler AG* in einem Industrieprozess eingesetzt.

**Thermoelectric Generators: manufacturing process,
material characterization and industry application****written by Mr. Marcel Schönhoff**

The aim of this thesis is making a significant contribution to the commercial breakthrough of thermoelectric generators (TEGs). Therefore, often uncared obstacles in the field of manufacturing and characterization of thermoelectric (TE)-materials as well as the industry application of TEGs are mentioned and solutions are presented.

For the material manufacturing a mass producible sintering process is developed, which is similarly used in an industry process for metallic and ceramic materials for several decades. Thereby, the basic powder is pretreated in a milling machine, cold pressed and in contrast to current thermoelectric research programs sintered pressurelessly. By the use of *NOXAL 4*-gas and a stacked set-up the formation of nitride and the vaporization of single components during the sintering process are prevented. The transferability of this process to TE-materials is validated for irondisilicide, silicongermanium and magnesium-silicide. Different methods of material characterization show that the TE-materials have the intended composition and a thermoelectric quality, which is comparable to those in literature. By adapting the sintering temperature and the sintering atmosphere very high densities of 95-97% compared to bulk material and up to 66 times higher output power can be achieved. All materials have been further processed to functional TEGs.

For testing the TEGs a measurement set-up is developed that determines output current and output voltage dependent on temperature and load resistance. Furthermore, a concept for a complete thermoelectric characterization is devised to ascertain the necessary parameters in a single measurement which is not possible with commercial systems so far. Therefore, material parameters which need to be measured with a temperature difference and parameters that need to be measured at constant sample temperature are detected in different dimensions.

To demonstrate the potential of TEGs a module-based prototype is developed to integrate commercial TEGs and apply the entire system in industrial processes. By three different hot side attachments heat can be conducted to the TEGs and converted to electrical energy from radiation, waste gas and hot surfaces. As the disassembly of the TEGs is not necessary the thermal coupling is not affected. Thus, the prototype allows a transparent application of this technology with predictable acquisition and installation costs as well as an assessable gain. The developed prototype has already been tested in different laboratory experiments and in an industrial process at *Benteler AG*.

DANKSAGUNG

Die nachfolgende Arbeit konnte in ihrer vorliegenden Form nur durch die Zusammenarbeit und Unterstützung verschiedenster Personen entstehen. Die Größe dieses Kreises, der sich in meiner 5-jährigen Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Sensorik stetig erweitert hat, wurde mir erst bei der Verfassung dieser Seiten bewusst und macht die vorliegende Arbeit für mich persönlich umso wertvoller.

Daher gilt mein besonderer Dank:

- Prof. Dr.-Ing. habil. Ulrich Hilleringmann als Leiter des Fachgebiets Sensorik für das interessante Forschungsthema und die enge Zusammenarbeit, ohne mich in der zur Forschung notwendigen Freiheit einzuschränken. *Ich konnte mit Ihnen jederzeit über Ergebnisse, Fragen und neue Ansätze diskutieren und profitierte oft von Ihrer Erfahrung und menschlichen Art. Sie haben mir eine umfangreiche Infrastruktur für die Durchführung zahlreicher Experimente zur Verfügung gestellt und mir die Möglichkeit gegeben, meine Ergebnisse auf internationalen Konferenzen vorzustellen. Da ich in Ansätzen mitbekommen habe, wie groß der Aufwand und der Druck in der heutigen Zeit ist, die dafür notwendigen finanziellen Mittel zu akquirieren, bin ich Ihnen umso dankbarer für die Stelle in Ihrem Team, in dem ich so viel gelernt habe.*
- Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Joachim Schmid, Leiter des Fachgebiets für Partikelverfahrenstechnik und des Direct Manufacturing Research Centers in der Fakultät des Maschinenbaus der Universität Paderborn für die Übernahme des Zweitgutachtens.

- Meinen ehemaligen und derzeitigen Arbeitskollegen Dr.-Ing. Fabian Assion, Werner Büttner, M.Sc. Jumir Vieira De Carvalho, Dr.-Ing. Thorsten Frers, Dipl.-Ing. Thomas Hett, M.Sc. Sandro César Silveira Jucá, Dr.-Ing. André Kleine, Alexander Kokel, Sebastian Lappe, Dipl.-Wirt.-Ing. Sebastian Meyer zu Hoberge, M.Sc. Thorsten Meyers, Dr.-Ing. Benjamin Ohms, Dipl.-Ing. Dmitry Petrov, M.Sc. Julia Reker, Sabine Schlegelhuber und M.Sc. Fábio Fedrizzi Vidor für die tatkräftige Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima. *Ich habe immer gerne mit euch beim Kaffee über fachliches diskutiert oder herumgealbert, wenn der Arbeitstag mal wieder sehr lang wurde.*
- Den aktuellen Auszubildenden, Miriam Baumhögger und Emma Lose sowie den bereits in die Wirtschaft gewechselten Mikrotechnologen Andreas Brinkschröder, Wiebke Hartmann, Michael Knüpfer und Jana Rot, die mir bei der Fertigstellung der Proben eine große Hilfe waren.
- Alexander Kokel, der insbesondere in den letzten Wochen quasi stets auf Abruf bereitstand und mich tatkräftig unterstützte, wenn ich mir spontan Unterstützung wünschte, weil die Zeit nur so verflog. *Du bist von einem guten SHK halt fast nicht zu unterscheiden ;).*
- Externen Mitarbeitern, wie Dr. Thorsten Wagner und seinen Mitarbeitern M.Sc. Andrej Paul und M.Sc. Markus Schmitz (UPB, AG Wagner) für die XRD-Aufnahmen; Dr. Gerhard Berth, M.Sc. Michael Rüsing und Peter Mackwitz (UPB, AG Zrenner) für die RAMAN-Aufnahmen; Dr.-Ing. Johannes de Boor (DLR, Institut für Werkstoff-Forschung in Köln) für die Materialcharakterisierungen meiner hergestellten Proben; Friedhelm Rump, Hans-Jürgen Volke, Christian Düchting und Michael Schäfers für die technische Beratung und das zeitnahe Anfertigen verschiedenster Werkstücke; Dr.-Ing. Tim Rostek (UPB, LUF) für das Verdichten meiner ersten Grünkörper. *Ihr habt euch alle so verhalten, wie es eigentlich grundsätzlich zwischen verschiedenen Forschungsbereichen ablaufen sollte, leider aber nicht selbstverständlich ist - unkompliziert, freundlich und entgegenkommend.*
- Den eifrigen Studenten, die mich durch ihre Abschlussarbeiten und den dabei gewonnenen Erkenntnissen unterstützt haben: B.Sc. Matthias Günther, M.Sc. Florian Hemmelgarn, M.Sc. Justin Igwe, B.Sc. Jonathan Krüger, M.Sc. Philipp Rathmann, B.Sc. Katja Reimann, Dipl.-Ing. Deniz Sansal, B.Sc. Dustin Siebert, B.Sc. Lena Speerschneider, B.Sc. Marc Temme und M.Sc. Onur Zerey. *Ich hatte immer Spass dabei, zu beobachten, wie ihr euch während der Abschlussarbeit entwickelt und immer zielstrebig und eigenständiger geforscht habt.*

- Für die gewissenhafte Durchsicht von Dr.-Ing. Fabian Assion, Dipl.-Kaufm. Hendrik Jäger, M.Sc. Julia Reker, meinem Vater Siegfried Schönhoff und meinem Bruder André Schönhoff. *Eure fachlichen Anmerkungen, das Aufmerksammachen auf meine zu oft verwendeten „Lieblingswörter“ sowie die geänderten Kommatas waren sehr hilfreich und haben entscheidend zum Feinschliff meiner Arbeit beigetragen.*

- Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung und dem Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung für die Förderungen der Projekte HOTGAMS und AKoTEGmA, die somit auch meine Arbeit zum Teil finanziert haben. Dem Unternehmen Benteler AG, das uns in beiden zuvor genannten Projekten als industrieller Kooperationspartner unterstützt hat und der Firma Promat GmbH, für die kostenlose Bereitstellung verschiedener Isolationsmaterialien.

- Zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders bei meiner Familie bedanken.

Mama und Papa - Eure Liebe, euer Rückhalt und die immerwährende Unterstützung haben mir überhaupt erst ermöglicht, meinen Weg so zu gehen, wie ich es bisher getan hab. Ich hoffe, dass ich irgendwann in der Zukunft meiner eigenen kleinen Familie ein ähnlich gefestigtes und warmherziges Elternhaus bieten werde, wie ihr es fortwährend tut.

Brüderchen - Ich genieße einfach nur unser gutes Verhältnis und muss schmunzeln, wenn ich darüber nachdenke, wie oft wir uns damals gezofft haben. Bleib bitte so wie du bist.

Schatzeli - Du bist meine Traumfrau und die beste Person, der ich begegnen konnte. Du hast mir in den letzten Monaten so viel Verständnis entgegengebracht und mir den Rücken frei gehalten, wenn der ganze Tag eigentlich nur aus Arbeit bestand und ich anschließend auch noch zum Handball wollte. Wir haben jetzt schon so viel miteinander erlebt und ich freue mich auf all das, was da noch kommen wird. Ich liebe dich.

Ich weiß, dass ich mich immer auf jeden von euch verlassen kann und mehr kann ich mir nicht wünschen.

Danke!

INHALTSVERZEICHNIS

Kurzzusammenfassung	III
Inhaltsverzeichnis	IX
1 Vorwort	11
2 Thermoelektrizität, Pulvermetallurgie und Materialcharakterisierung	17
2.1 Thermoelektrische Phänomene	18
2.2 Pulvermetallurgischer Prozess	23
2.2.1 Pulvervorbereitung	25
2.2.2 Formgebung des Pulvers	28
2.2.3 Sintern	31
2.3 Thermoelektrische Charakterisierung	41
2.3.1 Elektrische Leitfähigkeit	43
2.3.2 Seebeck-Koeffizient	45
2.3.3 Wärmeleitfähigkeit	48
2.4 Stand der Technik	51
2.4.1 Thermoelektrische Materialien und Materialgruppen	52
2.4.2 Thermoelektrische Charakterisierung	57
2.4.3 Widerspruch innerhalb der TEG-Forschung	63
3 Messstand	67
3.1 Aufbau und TEG-Charakterisierung	67

3.2	Konzeptentwicklung zur Materialcharakterisierung	72
3.2.1	Aufbau einer Stromquelle für die 4-Punkt-Messung	76
3.2.2	Vorversuche	81
4	Herstellung und Charakterisierung der TEGs	85
4.1	Sintern von kaltgepressten TE-Materialien	85
4.1.1	Allgemeine Erkenntnisse	86
4.1.2	Eisendisilizid - FeSi_2	95
4.1.3	Siliziumgermanium - SiGe	103
4.1.4	Magnesium(halb)silizid - Mg_2Si	106
4.2	Weiterverarbeitung der TE-Materialien zu TEGs	117
4.2.1	Prozessschritte zur Integration	117
4.2.2	Funktionstest und Charakterisierung	122
4.3	Übertragbarkeit des Prozesses auf die industrielle Serienfertigung	129
5	Modulentwicklung zur industriellen Anwendung kommerzieller TEGs	133
5.1	Modulkonzept und Fertigung	134
5.2	Labortests	137
5.3	Feldtests bei der <i>Benteler AG</i>	143
6	Zusammenfassung	155
	Literaturverzeichnis	160
	Formelzeichen und Abkürzungen	179
	Anhang	187
A.1	Pulvermetallurgie	187
A.2	Messstand	191
A.3	Sintern von TE-Materialien	196
A.4	Modulentwicklung	197
	Publikationsliste	201

Thermoelektrische Generatoren (TEGs) sind in der Lage, einen Wärmestrom direkt in einen elektrischen Strom umzuwandeln. Dadurch kann Energie effizienter eingesetzt werden, indem beispielsweise die bei Verbrennungsprozessen entstehende Abwärme nicht vollständig an die Umgebung verloren geht, sondern ein Teil in das System zurückgeführt wird. Der sich aus der Rekuperation ergebende höhere Wirkungsgrad ermöglicht eine ressourcenschonendere und dadurch umweltfreundlichere Nutzung fossiler Energieträger, die 2015 mit 80,1 % in Deutschland nach wie vor den Großteil der verbrauchten Primärenergie ausmachten [Arb16]. Hierbei ist das potentielle Anwendungsfeld dieser Technologie aufgrund der für den Einsatz lediglich erforderlichen Temperaturdifferenz enorm. Die Kaltseite kann dabei oftmals über die Umgebungsluft realisiert werden, sodass in diesen Fällen ausschließlich eine (Ab-)Wärmequelle notwendig ist.

Trotz dieser vielversprechenden Eigenschaft verläuft die Erforschung und der Fortschritt dieser Technologie schleppend. Bereits im Jahr 1821 entdeckte der Deutsche Thomas Johann Seebeck einen der drei thermoelektrischen Effekte, die in TEGs auftreten. Zwei Jahre später entwickelte der Däne Hans Christian Ørsted zusammen mit dem Franzosen Joseph Fourier bereits den ersten TEG¹ aus Antimon und Bismut. Seitdem wurden bis 1961 verschiedenste TEG-Typen aufgebaut und die beiden weiteren thermoelektrischen PELTIER- und THOMSON-Effekte nachgewiesen. Ein tatsächlicher Einsatz blieb jedoch aufgrund des geringen Wirkungsgrades unwirtschaftlich. Trotzdem fand die Technologie ab diesem Zeitpunkt in der Raumfahrt ein praktisches Anwendungsgebiet, das bis heute zur Energiever-

¹ Damals *Thermosäule* genannt in Anlehnung an die *Volta'sche Säule*

sorgung von Satelliten und Missionen jenseits der Mars-Umlaufbahn² dient, bei denen die Intensität der Sonnenstrahlen als Energiequelle nicht ausreichend ist. In diesem Bereich ist die Kosteneffizienz kein limitierender Faktor, sodass TEGs aufgrund ihrer Langlebigkeit, ihrer Robustheit und der wartungsfreien Einsatzmöglichkeit vorteilhaft sind. Bis Ende des 20. Jahrhunderts setzte sich dieser Trend fort. Neue Materialien und Herstellungsprozesse ermöglichten zwar höhere Wirkungsgrade, diese waren allerdings weiterhin nicht hoch genug für einen wirtschaftlich rentablen Einsatz. Die Thermoelektrik wurde zu diesem Zeitpunkt in der Raumfahrt seit über 30 Jahren aktiv zur Energieversorgung eingesetzt und wissenschaftlich verstärkt erforscht, allerdings erhielt das Thema allgemein nur wenig Aufmerksamkeit. Dies änderte sich Anfang des 21. Jahrhunderts infolge des weltweit stetig wachsenden Energiebedarfs und durch die immer weiter ins Bewusstsein vordringende Endlichkeit der fossilen Energieträger. Die Entwicklung seit diesem Zeitpunkt kann dabei auf GARTNERs *Hype Zyklus* übertragen werden, der in Abb. 1.1 dargestellt und typisch für aufkommende Technologien ist [Joh15].

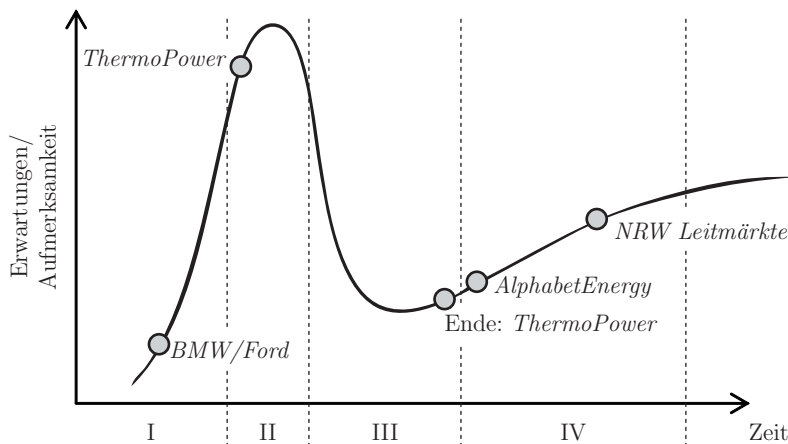


Abbildung 1.1: Hype-Zyklus nach FENN bezogen auf die Thermoelektrik [Tul13]

In einer ersten Phase (I) wuchsen das Interesse und die Erwartungen zunächst langsam an. *BMW* und *Ford* kooperierten in einem Projekt von 2004 bis 2011, um thermische Energie aus dem Abgasstrang eines PKWs in elektrische Energie umzuwandeln. Innerhalb dieses Zeitraums erforschten sowohl diverse Automobilhersteller als auch Forschungseinrichtungen verschiedene Ansätze, um mittels TEGs Abwärme zu rekuperieren. Öffentliche Fördermittel, wie beispielsweise das vom *Bundesministerium für Bildung und Forschung* (BMBF) geförderte Projekt *Thermopower*, verstärkten dabei die ohnehin steigende Auf-

² Der Mars-Rover *Curiosity* wird beispielsweise vollständig durch TEGs mit Energie versorgt

merksamkeit und führten in Phase II zum sogenannten *Gipfel der überzogenen Erwartungen*. Resultat dessen waren Prognosen für den TEG-Einsatz im Kfz-Bereich, die eine elektrische Leistungsumwandlung von bis zu 2 kW in Aussicht stellten. Die Einspeisung in das Bordnetz sollte die Lichtmaschine überflüssig machen und somit zu einer Treibstoffersparnis von bis zu 10 % führen. Bereits vor dem Ende von *Thermopower* im Jahr 2015 nahm das Interesse an dieser Technologie wieder stark ab. In dieser Phase III erkannten die Automobilhersteller, dass der notwendige technologische Fortschritt nicht zeitnah zu realisieren ist, und dass die Kosten und das Gewicht dieser Module für den Einsatz im PKW zu hoch sind. Zwar gab es in diesem Bereich weiterhin vereinzelte Pilotprojekte, aber das Gros der Branche zog sich zurück und beobachtet seitdem eher passiv die Entwicklung. Momentan befindet sich die Thermoelektrik in Phase IV, in der Weiterentwicklungen sukzessiv zu höheren Wirkungsgraden führen und TEGs auch wirtschaftlich wieder zunehmend interessant werden. Mit steigendem Verständnis werden Applikationsmöglichkeiten und Erfolgchancen realistischer eingeschätzt, was für die Thermoelektrik zu einer Fokussierung auf nicht-mobile Anwendungen führt, bei denen das zusätzliche Gewicht kein Nachteil ist. Ein Beispiel dafür ist das amerikanische Unternehmen *AlphabetEnergy*, welches seit 2014/2015 einen mit TEGs ausgestatteten Gas-Verbrennungsmotor kommerziell anbietet. Nachdem Fortsetzungsprojekte wie etwa *ThermoPower2* ausblieben, besitzen neue Förderungen wie die *NRW Leitmärkte* mit wieder wachsenden Erwartungen Schwerpunkte im Bereich des industriellen Einsatzes von TEGs. Nichtsdestotrotz fokussiert sich die aktuelle Forschung auch in diesem positiven Trend beinahe ausnahmslos auf die Herstellung von thermoelektrischen (TE)-Materialien mit größtmöglichen Wirkungsgraden. Dabei werden jedoch drei elementare Aspekte teils vollständig vernachlässigt, die einen kommerziellen Durchbruch dieser Technologie weiterhin verhindern können.

- In der Messtechnik sind weitere Fortschritte notwendig, um etwaige Optimierungsansätze in der Materialforschung besser beurteilen und vergleichen zu können. Vor allem in den letzten Jahren wurden zwar viele neue, auch kommerziell erhältliche, Messsysteme entwickelt, mehrheitlich werden die benötigten Parameter allerdings weiterhin in zwei separaten Messungen ermittelt. Da sich Materialien während der ersten Messung und der damit einhergehenden starken Erwärmung verändern können, treten teils erhebliche Messungenauigkeiten auf. Problematisch ist daher, dass weiterhin kein Messsystem existiert, welches alle notwendigen Parameter zur vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung unabhängig voneinander in einer einzigen Messung ermittelt.

- Der nahezu ausschließlich zur Herstellung von TE-Materialien verwendete Prozess ist nicht massenproduktionstauglich und eine Vielzahl aktueller TE-Materialien bestehen aus Elementen, deren Vorkommen sehr begrenzt sind. Beides führt dazu, dass einer stark erhöhten Nachfrage derzeit nicht nachgekommen werden könnte.
- Praxistests von TEG-Modulen in industriellem Umfeld finden nur sehr vereinzelt statt, wodurch etwaige Prototyp-Anwendungen höchst kundenspezifisch sind. Dadurch ist weder der Installationsaufwand noch der Ertrag für andere Industriezweige abschätzbar, da die thermische Ankopplung von Anwendung zu Anwendung stark variiert.

Die vorliegende Arbeit zeigt Lösungsansätze zu genau diesen drei Hindernissen auf.

Das Kapitel 2 beschreibt zunächst die physikalischen und messtechnischen Grundlagen sowie den derzeitigen Stand der Technik. Zudem wird insbesondere der Widerspruch zwischen dem angestrebten kommerziellen Durchbruch und den dafür eingesetzten Mitteln erläutert.

Anschließend erläutert das Kapitel 3 die Entwicklung eines Messstands, der eingesetzt wird, um hergestellte TEGs auf ihre Funktionstüchtigkeit zu testen und deren Leistungsvermögen zu bestimmen. Darüber hinaus ist er so aufgebaut, dass er in einem nächsten Schritt erweiterbar und dadurch auch für die vollständige thermoelektrische Charakterisierung von TE-Materialien geeignet ist. Das dazu entwickelte Konzept beinhaltet einen simplen, aber dennoch neuartigen Ansatz, der die simultane Bestimmung von allen notwendigen Parametern erlaubt.

In Kapitel 4 wird der massenproduktionstaugliche Herstellungsprozess beschrieben und für die Fertigung von Proben aus Eisendisilizid, Siliziumgermanium und Magnesiumsilizid angewendet. Das so hergestellte TE-Material wird charakterisiert und zu funktionstüchtigen TEGs weiterverarbeitet. Schließlich wird der gesamte Herstellungsprozess kritisch hinsichtlich seiner Übertragbarkeit auf die industrielle Serienfertigung von TE-Materialien untersucht.

Das Kapitel 5 beinhaltet die Fertigung eines Moduls, in das kommerziell erhältliche TEGs integriert werden können und das eine leichte Applikation in bestehende Industrieprozesse erlaubt. Der modulare Aufbau ermöglicht dabei über verschiedene Aufsätze die Rekupera-

tion von Abwärme aus Strahlung, Abgasen oder von heißen Oberflächen. Das entwickelte Modul wird sowohl im fachgebietseigenen Labor als auch bei der *Benteler AG* in Dinslaken im industriellen Umfeld getestet.

Abschließend werden die gewonnenen Ergebnisse in Kapitel 6 zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten gegeben.

Obwohl in allen drei Bereichen wichtige Erkenntnisse durch neuartige Entwicklungen ermittelt werden konnten, liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Herstellung von TE-Materialien. Eine solche Fokussierung ist aufgrund der Komplexität jedes einzelnen Themenfeldes zwingend erforderlich, sie führt aber dazu, dass die Umsetzung des Konzeptes für die Materialcharakterisierung und Verbesserung des entwickelten Prototyps sowie Simulationen der Applikation teils nur in Form erster Ansätze in diese Arbeit einfließen können. Nichtsdestotrotz zeigen die vielversprechenden Ergebnisse auch in diesen Bereichen Potential auf, das in weiterführenden Arbeiten unbedingt ausgeschöpft werden sollte.

KAPITEL 2

THERMOELEKTRIZITÄT, PULVERMETALLURGIE UND MATERIALCHARAKTERISIERUNG

Dieses Kapitel fasst die relevanten physikalischen und messtechnischen Grundlagen zusammen, die den Übergang in den späteren Forschungsteil dieser Arbeit erleichtern. Dazu ist es in vier Unterkapitel aufgeteilt. Im ersten Teil werden die drei thermoelektrischen Effekte beschrieben und der generelle Aufbau von TEGs erläutert. Außerdem wird der Bezug zur thermoelektrischen Gütezahl ZT und des damit verbundenen Gesamtwirkungsgrades von TEGs hergestellt. Der zweite Abschnitt fasst die klassische pulvermetallurgische Herstellung der Materialien und die einzelnen Prozessschritte zusammen. Der dritte Bereich gibt eine Einführung in die thermoelektrische Materialcharakterisierung sowie einen Überblick über verschiedene Messmethoden zur Ermittlung der relevanten Parameter. Abschließend wird der Stand der Technik erläutert. Dabei wird insbesondere auf die Heißpressverfahren eingegangen, die momentan in der Forschung fast ausschließlich zur Herstellung von TE-Materialien verwendet werden. Sie besitzen einen entscheidenden Nachteil, der im Kapitel 2.4.3 näher beschrieben wird und aufgrund dessen ein Kaltpressverfahren in der vorliegenden Arbeit entwickelt wird.

2.1 Thermoelektrische Phänomene

Die Thermoelektrizität umfasst drei thermoelektrische Effekte, die den Zusammenhang von Temperatur und Elektrizität beschreiben. Im Jahr 1821 entdeckte Thomas Johann Seebeck den nach ihm benannten SEEBECK-Effekt, der Grundlage für die Funktionsweise von TEGs ist. In seinem historischen Experiment hatte er Bismut (Bi) und Antimon (Sb) zu einer Leiterschleife verbunden. Bei der Erhitzung einer der beiden Kontaktstellen fiel ihm auf, dass sich die Ausrichtung einer Kompassnadel innerhalb der Leitschleife änderte. Das Vorhandensein des dafür notwendigen Magnetfeldes begründete SEEBECK zunächst in einer direkten Magnetisierung der Metalle durch die eingebrachte Wärme [See23]. Später stellte sich diese Annahme als falsch heraus, da das Magnetfeld infolge eines elektrischen Stroms innerhalb der Leiterschleife entsteht. Der Stromfluss resultiert dabei aus der SEEBECK-Spannung, deren Ursache in Abbildung 2.1 durch Betrachtung der Ladungsträgerverteilung in einem Metallstab veranschaulicht wird.

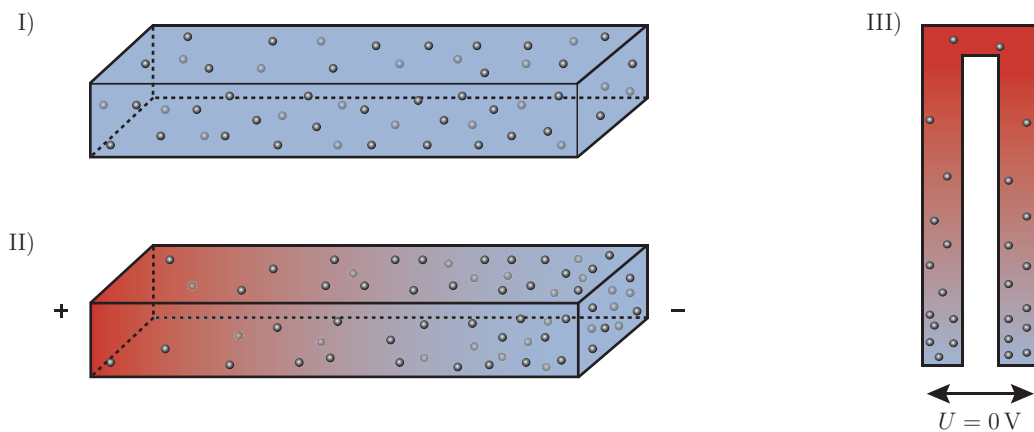


Abbildung 2.1: Ladungsträgerverteilung in einem Metallstab ohne (I) und mit Temperaturgradient (II/III)

Bei homogener Temperatur sind Elektronen im gesamten Metall gleichmäßig verteilt und bewegen sich willkürlich. Es entsteht im zeitlichen Mittel ein elektrisch neutraler Zustand (I). Dies ändert sich bei einseitiger Erwärmung des Stabes, da die Elektronen auf der Heißeite infolge der höheren Temperatur eine größere Energie besitzen und sich somit schneller bewegen als Elektronen auf der Kaltseite. Die Bewegung ist dabei zwar weiterhin zufällig, allerdings sammeln sich Elektronen durch die unterschiedliche Energie am kalten Ende des Stabes (II). Somit ist der Leiter nicht mehr elektrisch neutral, sondern besitzt einen positiven Pol an der Heißeite und einen negativen Pol an der Kaltseite. Durch

diesen Effekt ergibt sich eine Spannung zwischen den beiden Polen, die vom SEEBECK-Koeffizienten S des Materials und der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{\text{Hei\ss}} - T_{\text{Kalt}}$ abhängt. Diese Spannung kann nicht direkt gemessen werden, sondern erfordert ein zweites Material. Ohne dieses ist die Elektronenverteilung lediglich von der Temperaturdifferenz abhängig, die bei einem Messgerät zu beiden Eingängen identisch ist. Die gemessene Spannung ist in diesem Fall gleich Null (III). Für zwei unterschiedliche Materialien A und B kann hingegen eine Spannung gemessen werden, die über die Gleichung

$$U_{\text{Seeb}} = \int_{T_{\text{Kalt}}}^{T_{\text{Hei\ss}}} S_{\text{B}}(T) - S_{\text{A}}(T) dT \quad (2.1)$$

definiert ist. Um hohe Spannungen zu erreichen, werden für thermoelektrische Anwendungen hauptsächlich Halbleitermaterialien eingesetzt. Diese besitzen vergleichsweise hohe SEEBECK-Koeffizienten, welche zudem abhängig von der Dotierung positiv (p-leitend) und negativ (n-leitend) sind. Für p-leitende Halbleiter gilt eine zu Abbildung 2.1 analoge Betrachtung, jedoch sind hier Löcher die maßgebenden Ladungsträger.

Dreizehn Jahre nach SEEBECKs Entdeckung wies Jean Peltier im Jahr 1834 die Umkehrbarkeit des Effektes nach. Er lötete an beide Enden eines Metallstabs je einen Stab aus einem anderen Material und prägte einen Strom ein. Dabei beobachtete er einen Wärmefluss \dot{Q} , der einer Kontaktstelle Wärme entzog und der anderen Kontaktstelle hinzufügte. Dieser Wärmefluss ist über

$$\dot{Q} = (\Pi_{\text{A}} - \Pi_{\text{B}}) \cdot I \quad (2.2)$$

definiert, wobei Π_{A} und Π_{B} materialspezifische PELTIER-Koeffizienten sind und I dem eingebrachten Strom entspricht. Die SEEBECK- und PELTIER-Effekte sind dabei über

$$\Pi = S \cdot T_{\text{abs}} \quad (2.3)$$

miteinander verknüpft und von der absoluten Temperatur T_{abs} abhängig. Der dritte thermoelektrische Effekt ist der THOMSON-Effekt. Dieser beschreibt einen veränderten Wärmefluss aufgrund eines vorhandenen Stromflusses. Der Effekt überlagert sich mit der JOULEschen Erwärmung³ und ist wesentlich geringer ausgeprägt, sodass er im Vergleich zu den beiden zuerst genannten Phänomenen zu vernachlässigen ist. Da TEGs zur Umwandlung von thermischer in elektrische Energie eingesetzt werden, ist der SEEBECK-Effekt

³ Erwärmung eines elektrischen Leiters infolge eines Stromflusses

maßgebend für die generelle Funktionsweise. Abbildung 2.2 zeigt den klassischen Aufbau von zur Zeit kommerziell erhältlichen TEGs.

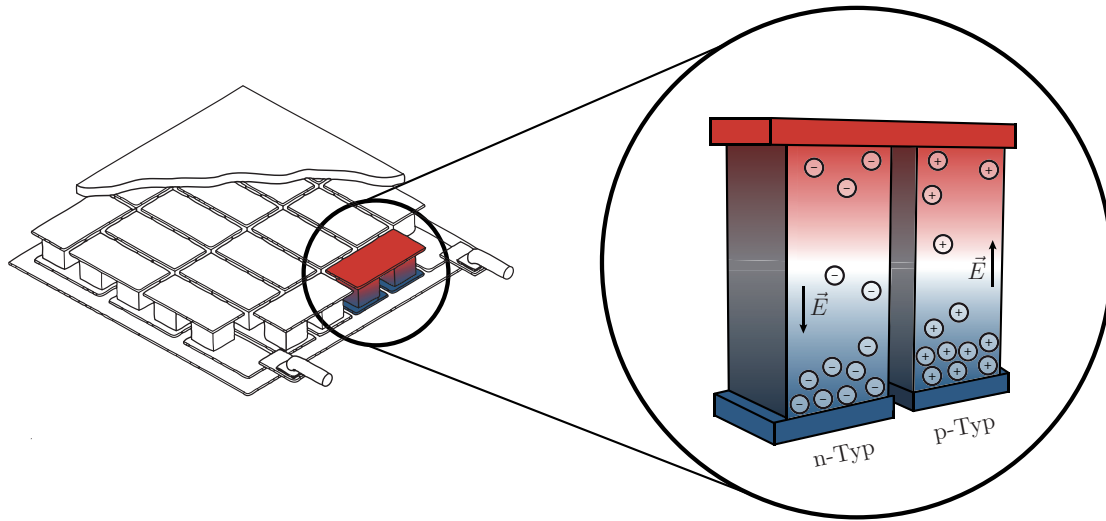


Abbildung 2.2: Klassischer Aufbau eines TEGs und eines einzelnen Thermopaars (vgl. [Her14])

Er besteht aus einer nahezu beliebig skalierbaren Anzahl einzelner Thermopaare (vergrößerter Ausschnitt), die elektrisch seriell verbunden sind. Aluminiumoxid (Al_2O_3)-Keramikplatten schützen das TE-Material vor mechanischen Belastungen und sind zugleich Kontaktflächen zur Heiß- bzw. Kaltseite. In der Praxis führt eine Temperaturdifferenz zwischen diesen beiden Kontaktflächen zu einem Wärmefluss durch den TEG, der teilweise in einen elektrischen Strom umgewandelt wird. Der Wirkungsgrad dieser Umwandlung ergibt sich über

$$\eta = \frac{P}{\dot{Q}} \quad (2.4)$$

durch das Verhältnis von umgewandelter elektrischer Leistung P zu dem zugeführten Wärmestrom \dot{Q} . Die elektrische Leistung ist über

$$P = I^2 \cdot R_L = \left(\frac{(S_A - S_B)(T_{\text{Hei\ss}} - T_{\text{Kalt}})}{R_A + R_B + R_L} \right)^2 \cdot R_L = \left(\frac{S_{A,B} \cdot \Delta T}{R_A + R_B + R_L} \right)^2 \cdot R_L \quad (2.5)$$

definiert und somit, neben der Temperaturdifferenz, vom kombinierten SEEBECK-Koeffizienten $S_{A,B}$ und den Widerständen beider Schenkelmateriale R_A und R_B sowie vom Lastwiderstand R_L abhängig. Bei Vernachlässigung von Konvektions- und Abstrahlungsverlusten ergibt sich der Wärmefluss mit

$$\dot{Q} = \Pi_{A,B} \cdot I + (K_A + K_B) \cdot \Delta T - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot (R_A + R_B) \quad (2.6)$$

aus dem PELTIER-Effekt, der Wärmeleitung mit den Wärmeleitwerten K_A und K_B sowie der Annahme, dass die Hälfte der JOULEschen Erwärmung aufgrund des Stromflusses zur Wärmequelle zurück geführt wird. Mithilfe der Gleichung 2.3 kann die Formel zu

$$\dot{Q} = S_{A,B} \cdot I \cdot T_{\text{Hei\ss}} + (K_A + K_B) \cdot \Delta T - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot (R_A + R_B) \quad (2.7)$$

für die Wärmeaufnahme an der Hei\ssseite umgeformt werden [Jul12]. Durch Einsetzen beider Definitionen in die Gleichung 2.4 gilt somit

$$\eta = \frac{2R_L \Delta T S_{A,B}^2}{2(K_A + K_B)(R_A + R_B + R_L)^2 + S_{A,B}^2[(R_A + R_B)(T_{\text{Hei\ss}} + T_{\text{Kalt}}) + 2R_L T_{\text{Hei\ss}}]} \quad (2.8)$$

für den Wirkungsgrad, der in Abhängigkeit des Lastwiderstands für

$$\frac{\partial \eta}{\partial R_L} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.9)$$

maximal wird [Sie16]. Nach mehreren Rechenschritten ergibt sich, dass der Lastwiderstand hierfür

$$R_L = (R_A + R_B) \sqrt{1 + \frac{(T_{\text{Hei\ss}} + T_{\text{Kalt}}) \cdot S_{A,B}^2}{2 \cdot (R_A + R_B)(K_A + K_B)}} \quad (2.10)$$

betragen muss, was mit den definierten Variablen

$$Z = \frac{S_{A,B}^2}{(R_A + R_B)(K_A + K_B)} \quad \text{und} \quad \bar{T} = \frac{T_{\text{Hei\ss}} + T_{\text{Kalt}}}{2} \quad (2.11)$$

zu

$$R_L = (R_A + R_B) \sqrt{1 + Z\bar{T}} \quad (2.12)$$

umgeformt werden kann. Mit dem sich daraus ergebenden Verhältnis von Lastwiderstand zum Widerstand des TEGs ergibt sich über

$$M = \frac{R_L}{R_A + R_B} = \sqrt{1 + Z\bar{T}} \quad (2.13)$$

für den Wirkungsgrad aus Gleichung 2.8

$$\eta = \frac{\Delta T (M - 1)}{M \cdot T_{\text{Hei\ss}} + T_{\text{Kalt}}} = \frac{\Delta T}{T_{\text{Hei\ss}}} \cdot \frac{M - 1}{M + \frac{T_{\text{Kalt}}}{T_{\text{Hei\ss}}}} = \frac{\Delta T}{T_{\text{Hei\ss}}} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_{\text{Kalt}}}{T_{\text{Hei\ss}}}} = \eta_C \cdot \eta_{\text{ZT}} \quad (2.14)$$

mit dem CARNOT-Wirkungsgrad η_C . Die Grenzwertbildung

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} \eta = \frac{\Delta T}{T_{\text{Hei\ss}}} = \eta_C \quad (2.15)$$

verdeutlicht hierbei, dass der CARNOT-Wirkungsgrad dem maximal erreichbaren Wirkungsgrad des Umwandlungsprozesses entspricht. Das über die Gleichungen aus 2.11 definierte ZT beinhaltet bislang noch die geometrischen Abmessungen der einzelnen Thermo-schenkel. Für eine allgemeinere Definition wird die Formel daher über

$$Z\bar{T} = \frac{S_{A,B}^2 \cdot \bar{T}}{(R_A + R_B)(K_A + K_B)} = \frac{S_{A,B}^2 \cdot \bar{T} \cdot \frac{l}{A}(\sigma_A + \sigma_B)}{\frac{A}{l}(\lambda_A + \lambda_B)} = \frac{S_{A,B}^2 \cdot (\sigma_A + \sigma_B)}{\lambda_A + \lambda_B} \cdot \bar{T} \quad (2.16)$$

durch die Verwendung des spezifischen Widerstands ρ_{Wid} bzw. der elektrischen Leitfähigkeit σ und der thermischen Leitfähigkeit λ angepasst, sodass sich die Querschnittsfläche und die Länge des Materials in der Gleichung aufheben. Daraus resultiert für ein einzelnes Material mit

$$Z\bar{T} = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot \bar{T} \quad (2.17)$$

die dimensionslose Gütezahl $Z\bar{T}$, die in der Thermoelektrik anerkannt ist und gegenwärtig als Maß für die thermoelektrische Materialqualität verwendet wird [Jul12]. Aus den beiden Definitionen für $Z\bar{T}$ und η wird somit ersichtlich, dass ein effektiver TEG-Einsatz hohe Prozesstemperaturen mit maximalen Temperaturdifferenzen erfordert und das Material einen hohen SEEBECK-Koeffizienten, eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine niedrige thermische Leitfähigkeit erfordert. Insbesondere die zuletzt genannten Eigenschaften lassen sich jedoch nur bedingt kombinieren, da Ladungsträger stets auch Wärme transportieren. Die daraus resultierende Kopplung von σ und λ wird über das WIEDEMANN-FRANZ-Gesetz

$$\frac{\lambda}{\sigma \cdot T_{\text{abs}}} = \text{konstant} \quad (2.18)$$

anschaulich, welches für Metalle gilt [CT60]. In Anbetracht hoher Temperaturdifferenzen müssen zudem unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten berücksichtigt werden, die beispielsweise Auswirkungen auf die mechanische Verbindung, die elektrische Kontaktierung und die Wärmeein- bzw. -auskopplung haben.

2.2 Pulvermetallurgischer Prozess

Der Ausdruck *Pulvermetallurgie* bezeichnet das Herstellen von Halbzeugen⁴ und Formteilen aus Pulver. Dazu wird das Basispulver zu einem sogenannten Grünkörper verdichtet und in einem Glühschritt unterhalb der Schmelztemperatur erhitzt. Durch die verhältnismäßig geringen Prozesstemperaturen kam diese Technologie erstmals um 1900 in der industriellen Erzeugung von Formteilen aus Wolfram (W) und Molybdän (Mo) zu einer großtechnischen Anwendung. Diese Materialien erfordern mit $T_{S,Mo}=2630\text{ °C}$ und $T_{S,W}=3410\text{ °C}$ Schmelztemperaturen, die damals technologisch nicht in Schmelz- und Gießverfahren erreicht werden konnten. Obwohl Lichtbogen- und Elektronenstrahlöfen solche Temperaturen inzwischen erreichen, bleibt die Pulvermetallurgie fester Bestandteil der Werkstückherstellung [KH48]. Dies resultiert aus den weiteren Vorteilen des Verfahrens, wie der hohen Werkstoffausnutzung und den geringen Fertigungstoleranzen [Lan93]. Zudem sind pulvermetallurgische Prozesse kostengünstig und energieeffizient [SWK07]. Der für die Thermoelektrik entscheidende Vorteil ist jedoch die Möglichkeit, quasi beliebige Materialverbindungen herstellen zu können. Durch die Sinterung unterhalb der Schmelztemperatur entsteht keine flüssige Phase und eine Entmischung infolge begrenzter Löslichkeiten der Einzelkomponenten findet nicht statt [Sch13].

Die klassische Pulvermetallurgie besteht im Wesentlichen aus drei Prozessschritten, die in Abbildung 2.3 dargestellt sind. Das Ausgangsmaterial besteht aus verschiedenen Komponenten in Pulverform, die, abhängig von der gewünschten Zusammensetzung, direkt verwendet oder in einer Mühle vermischt bzw. vorbehandelt werden. Anschließend wird das Pulver in eine sogenannte Matrize geschüttet, welche bereits die endgültige Form des Werkstücks vorgibt. Durch eine Presse wird das Pulver innerhalb der Matrize verdichtet. Der entstandene Grünkörper kann, abhängig von den Ausgangspulvern, eine hohe Dichte und Festigkeit besitzen oder noch porös und instabil sein. Im anschließenden Sinterprozess erfolgt eine Wärmebehandlung, bei der sich die einzelnen Partikel durch verschiedene Materialtransportmechanismen verbinden und das Werkstück seine endgültige Festigkeit erhält.

⁴ Beispielsweise Bleche, Rohre, Stäbe, etc., die zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden

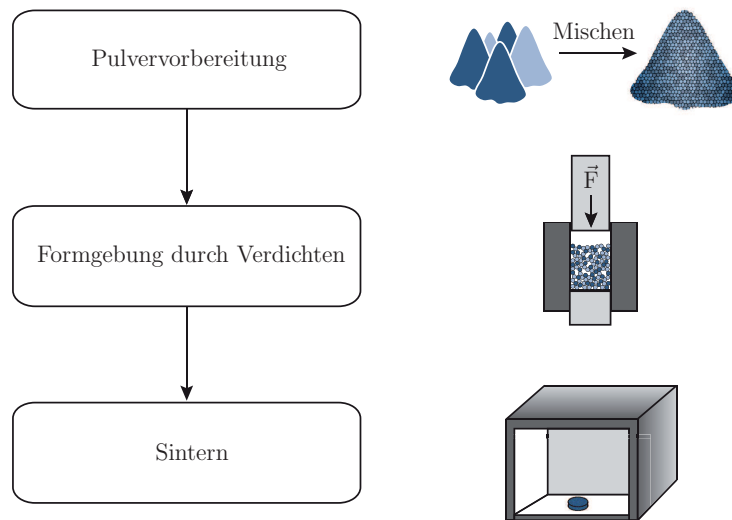


Abbildung 2.3: Prozessschritte der klassischen Pulvermetallurgie

Die Komplexität der einzelnen Prozessschritte ist dabei stark von den Eigenschaften des Ausgangspulvers und dem Anforderungsprofil des Werkstücks abhängig. Ein Werkstück, das beispielsweise lediglich bei Raumtemperatur mechanisch beansprucht wird und bei dem die Form- und Maßgenauigkeit zweitrangig sind, kann ohne größeren Aufwand durch den oben beschriebenen Prozess hergestellt werden. Die dafür häufig verwendeten Metalllegierungen sind als Pulvergemische kommerziell erhältlich und können direkt in ihre endgültige Form verdichtet und gesintert werden. Für TE-Materialien hingegen gibt es momentan kein kommerziell erhältliches Basispulver. Die einzelnen Bestandteile müssen separat gekauft und vermischt werden. Zudem sind die Materialien häufig spröde und lassen sich nur mit geringem Druck verdichten, wodurch der Grünkörper vergleichsweise brüchig und porös ist. Da im Allgemeinen TE-Materialien mit hohen Dichten angestrebt werden, sind die Parameter des Sinterprozesses so zu wählen, dass die nach dem Verdichten vorhandenen Poren geschlossen werden. Die anschließende Weiterverarbeitung des Materials zu funktionstüchtigen TEGs beinhaltet zusätzliche Fertigungsschritte wie beispielsweise Schleifen, Sägen, Kleben, Kontaktieren, etc.

Obwohl beide Beispiele an dieser Stelle nur oberflächlich behandelt werden, zeigen sie dennoch, wie individuell einzelne Prozessschritte und Prozessparameter auf das Material und das Anforderungsprofil abgestimmt werden müssen. Da jeder einzelne Prozessschritt zudem Auswirkungen auf die Nachfolgenden hat, wird die Pulvermetallurgie insgesamt

so umfangreich und komplex, dass sie nicht in einer geschlossenen Theorie beschrieben werden kann [SWK07]. Im Folgenden werden daher die einzelnen Prozessschritte mit ihren wichtigsten Parametern erläutert, um zunächst ein grundsätzliches Verständnis für die Zusammenhänge und den Einfluss auf nachfolgende Prozessschritte zu vermitteln.

2.2.1 Pulvervorbereitung

Wie zuvor beschrieben, muss im ersten Schritt der Pulvermetallurgie das Ausgangspulver vorbereitet werden. Abhängig von der gewünschten Materialzusammensetzung des Werkstücks kann dies aus einem homogenen Pulver oder aus einem heterogenen Gemisch mit verschiedenen Bestandteilen bestehen. Die dafür einsetzbaren elementaren Pulver sind kommerziell erhältlich, wohingegen Pulver aus Materialverbänden wesentlich geringer verbreitet sind. In beiden Fällen müssen aber die Pulvereigenschaften berücksichtigt werden, da sie einen entscheidenden Einfluss auf die nachfolgenden Prozessschritte haben. Dies wird an den drei nachfolgenden Eigenschaften exemplarisch verdeutlicht:

- **Form:** Sphärisches Pulver mit glatter Oberfläche lässt sich vergleichsweise stark verdichten, da die Partikel leicht aneinander vorbei gleiten können. Die Form sorgt allerdings auch für einen minimalen Kontakt zwischen den Partikeln, wodurch die Formstabilität der Grünkörper gering ist [KH48]. Zudem sind die Sintereigenschaften häufig schlecht, sodass das Werkstück nur eine geringe endgültige Festigkeit erreicht. Pulver mit schwammartiger und somit höherer spezifischer Oberfläche besitzt zwar bessere Sintereigenschaften, lässt sich dadurch aber schlechter verdichten, da hohe Reibungskräfte zwischen den Partikeln entstehen. Hieraus können wiederum höhere Porositäten und eine letztendlich schlechtere Stabilität resultieren.
- **Größe:** Kleine Partikelgrößen sind vorteilhaft bei Gemischen, da sich daraus verhältnismäßig kurze Diffusionswege der einzelnen Reaktionsedukte ergeben [KH48]. Außerdem können beim Mischprozess homogenere Verteilungen auf kleineren Skalen erreicht werden. Mit abnehmender Partikelgröße sinkt jedoch auch die Fließeigenschaft des Pulvers, wodurch es sich schlechter in die Matrize schütten lässt. Die gleichmäßige Verteilung ist jedoch essentiell, da ansonsten lokal variierende Druckverhältnisse beim Verdichten zu Rissen oder ungleichmäßigen Dichten im Grünkörper führen.

- **Duktilität:** Materialien können nur eine begrenzte Menge an Kraft aufnehmen, bevor sie brechen oder reißen. Mit steigender mechanischer Spannung verformt sich das Material zunächst reversibel und kann bei Entlastung in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehren. Bei weiterer Erhöhung der Kraft verformt sich das Material plastisch und verbleibt auch ohne äußere Krafteinwirkung in der neuen Form. Dieses Verformungsvermögen bis zum sogenannten Versagen wird Duktilität genannt und besitzt insbesondere für den Verdichtungsschritt große Bedeutung [Cal12]. Pulverpartikel aus duktilen Materialien wie beispielsweise Aluminium, Kupfer, Eisen oder Nickel verformen sich unter Druck ineinander, wodurch bereits während des Verdichtens sehr hohe Dichten und Festigkeiten erreicht werden können. Spröde Stoffe wie Silizium, Keramik, Gusseisen, etc. verformen sich dagegen nur minimal und eine plastische Verformung findet quasi nicht statt. In diesem Fall darf der Druck während der Formgebung nur sehr gering sein, da die Partikel sonst überpresst werden und Brüche innerhalb der Grünkörper auftreten.

Diese Art der Zusammenhänge kann weiter fortgesetzt werden, jedoch demonstrieren die oben aufgeführten Beispiele bereits exemplarisch den Einfluss einzelner Parameter auf nachfolgende Prozessschritte. Für die spätere Funktion des TE-Materials ist zudem die Reinheit des Pulvers entscheidend, da Verunreinigungen als unerwünschte Dotierung direkten Einfluss auf die Eigenschaft des Materials besitzen. Bei der Pulverauswahl für ein heterogenes Gemisch müssen zudem die einzelnen Partikelgrößen aufeinander abgestimmt werden. Dies veranschaulicht folgendes Beispiel:

Um ein Pulvergemisch aus 5 at-% Bor (B) und 95 at-% Silizium (Si) herzustellen, werden zwei Pulver verwendet, die beide eine sphärische Form und durchschnittliche Partikelgrößen von 20 μm besitzen. Aus Dichte und Molvolumen ergibt sich, dass $5,46 \dots \cdot 10^{14}$ B-Atome in einem Partikel enthalten sind. Für das gewünschte Mischungsverhältnis sind daher $1,03 \dots \cdot 10^{16}$ Si-Atome erforderlich, die für eine Reaktion der Stoffe möglichst dicht angeordnet sein müssen. Über die umgekehrte Rechnung ergibt sich, dass diese Anzahl von Si-Atomen in 50 Pulverpartikeln enthalten sind. Räumlich können sich aber lediglich 16 Si-Partikel mit direktem Kontakt um das B-Partikel anordnen⁵. Die weiteren Partikel lagern sich ohne direkten Kontakt in „zweiter Reihe“ an und besitzen dadurch einen wesentlich längeren Diffusionsweg zu den Reaktionspartnern. Abhängig von den Diffusionskoeffizienten können daraus unzumutbare Sinterzeiten resultieren. Durch Wahl eines feineren B-Pulvers mit einer Partikelgröße von beispielsweise 5 μm ist es zumindest theo-

⁵ Die Rechnung und das zu Grunde liegende Modell wird im Anhang unter A.1 ab Seite 187 erläutert

retisch möglich, dass je ein Si-Partikel direkten Kontakt mit einem B-Partikel besitzt. Bei Betrachtung der Diffusionswege scheint somit die Verwendung möglichst feiner Pulver optimal. Partikelgrößen unter $2,5\ \mu\text{m}$ sind jedoch gesundheitsschädlich für die Atemwege und zudem wesentlich teurer als vergleichbare gröbere Pulver [WSL10].

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren werden die verschiedenen Pulver kommerziell erworben und in einer Mühle weiterverarbeitet. In der Pulvermetallurgie hat sich dabei der Einsatz von Kugelmühen durchgesetzt, bei denen Mahlkörpern über Rotation mechanische Bewegungsenergie zugeführt wird, die sie über Stöße und Reibung auf das Mahlgut übertragen. Die Vorteile gegenüber anderer Mühlentypen liegen in der verhältnismäßig geringen Prozesszeit und dem reproduzierbar einstellbaren Energieeintrag. Abbildung 2.4 zeigt den generellen Aufbau einer Planetenkugelmühle.

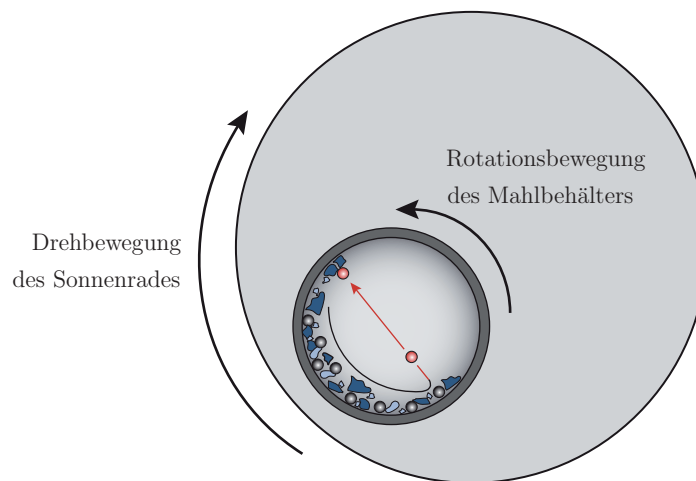


Abbildung 2.4: Wirkprinzip einer Planetenkugelmühle in der Draufsicht (vgl. [DBU16])

Diese Sonderform der Kugelmühle wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, da sie einen sehr flexibel einstellbaren und hohen Energieeintrag ermöglicht. Sie ist dadurch charakterisiert, dass sich ein Mahlbehälter um die eigene Achse dreht und dabei auf einem sogenannten Sonnenrad exzentrisch gelagert ist, welches entgegengesetzt rotiert. Durch diese gegenläufige Bewegung wirken im Inneren des Mahlbehälters durch Kollisionen zwischen mehreren Mahlkugeln oder zwischen Mahlkugeln und der Mahlbehälterwand Prall-, Scher- und Reibkräfte auf das Mahlgut. Durch die Umdrehungszahl und das *Ball to Powder Ratio*⁶ (BPR) kann der Energieeintrag und die Art der auftretenden Kräfte eingestellt werden. Durch Kombination von geringen Umdrehungszahlen mit nur vereinzelt Mahlkörpern ist der Energieeintrag sehr gering und es findet kein Mahlprozess, sondern ledig-

⁶ Gewichtsverhältnis zwischen den Mahlkörpern und dem Mahlgut

lich eine Vermischung der einzelnen Komponenten statt. Bei einem Prozess mit geringen Umdrehungszahlen und einem BPR $\leq 5:1$ wird Material durch Reib- und Scherkräfte zermahlen. Die grau dargestellten Mahlkugeln reiben am Rand des Mahlbehälters (Bewegung in schwarz) über das Pulver und zerkleinern so die einzelnen Partikel. Durch Kombination von hohen Umdrehungszahlen mit einem großen BPR $\geq 10:1$ wirken hingegen verstärkt Prallkräfte auf das Pulver [LL98]. Die rot dargestellten Mahlkörper werden durch den Mahlbehälter geschleudert und treffen an der Mahlbehälterwand auf die Pulverpartikel. Da die kinetische Energie der Mahlkörper sehr hoch ist, können sich selbst duktile Materialien nicht mehr ausreichend plastisch verformen und werden zerkleinert oder es findet bei Pulvergemischen eine mechanische Vorlegierung statt. Dabei sorgt die hohe Energie beim Aufprall der Mahlkörper für ein sich ständig wiederholendes Aufbrechen und Kaltverschweißen der einzelnen Pulverpartikel. Bei ausreichender Mahldauer resultiert daraus ein sehr homogenes Pulvergemisch, in dem die Partikel aus mechanisch festen Verbindungen der verschiedenen Einzelkomponenten bestehen. Neben den kurzen Diffusionswegen während des Sintervorgangs ist dies auch für den Umgang mit dem Pulver vorteilhaft, da Pulvergemische mit unterschiedlichen Partikelgrößen ansonsten wegen des sogenannten *Paranuss*-Effektes⁷ zur Entmischung tendieren. Da der Mahlprozess direkten Einfluss auf die Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit der Pulverpartikel besitzt, beeinflusst er aufgrund der bereits erwähnten Zusammenhänge auch signifikant die nachfolgenden Formgebungs- und Sinterprozesse. Vor allem für die oft schwierig zu verarbeitenden TE-Materialien ist dieser Prozessschritt eine wesentliche Möglichkeit der Einflussnahme auf die weitere Verarbeitbarkeit des Pulvers.

2.2.2 Formgebung des Pulvers

Nach der Vorbereitung muss das Pulver verdichtet werden. Das Verfahren mit der größten wirtschaftlichen Bedeutung ist hierbei das Matrizenpressen [Bei12]. Dabei wird eine definierte Menge des Basispulvers in eine sogenannte Matrize eingebracht, die bereits die endgültige Form des Werkstückes besitzt. Durch die anschließende Verdichtung kann die Porosität des Werkstückes beeinflusst werden. Wird das Pulver drucklos mittels Rütteln oder Vibration verdichtet, ergeben sich relativ große Porenräume, die beispielsweise für Filter oder selbstschmierende Lager notwendig sind. Wird hingegen unter Druck zwischen

⁷ Der *Paranuss*-Effekt beschreibt die Entmischung von Partikeln bei Bewegung, die unterschiedliche Größen oder Dichten besitzen

zwei Stempelflächen verdichtet, ergeben sich wesentlich höhere Dichten und das Werkstück wird infolgedessen mechanisch belastbarer. Daher wird im Folgenden auf die drei gängigen Formgebungsverfahren mittels Matrizen unter uniaxialem Druck eingegangen.

Das in Abbildung 2.5 dargestellte einseitige Verdichten besitzt den simpelsten Aufbau. Dabei wird das Pulver in die Matrize geschüttet und besitzt zunächst verhältnismäßig große materialfreie Porenräume (I). Durch Schütteln oder Vibrationen finden Umordnungsvorgänge der einzelnen Partikel statt und minimieren diese Porenräume (II). Bei zusätzlicher Ausübung von Druck können materialabhängig sogenannte Brücken brechen, Oxidhäute aufreißen und sich Partikel plastisch verformen. Dadurch wird die Kontaktfläche zwischen den Partikeln größer und es können sich Pulverteilchenagglomerate bilden (III).

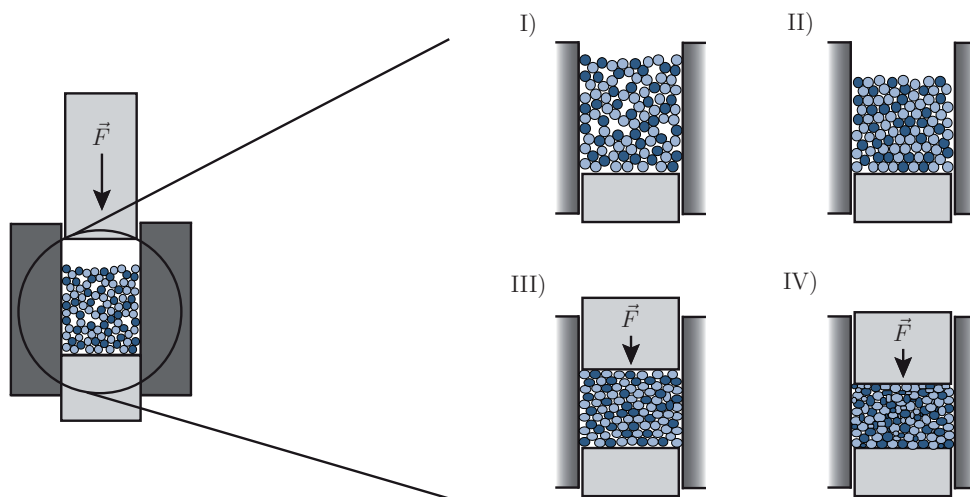


Abbildung 2.5: Verdichtungsprozess im Pulver beim einseitigen Pressen

Wird der Druck weiter erhöht, brechen Partikel, deren Verformungsvermögen erschöpft sind und es entstehen Kaltverfestigungen. Die Hohlräume sind weitestgehend aufgefüllt und der Grünkörper besitzt eine erste Festigkeit (IV) [SF86]. Abhängig von der Temperatur während des Verdichtens wird zudem zwischen Kalt-, Warm- und Heißpressen unterschieden. Beim Kaltpressverfahren (KPV) wird keine zusätzliche Wärme hinzugefügt, sodass bei Raumtemperatur verdichtet wird. Ab 1994 wurde das Warmpressen eingeführt. Dabei liegt die Arbeitstemperatur zwischen 80-150 °C, wodurch sich Materialien besser plastisch verformen lassen [SWK07]. Wird die Arbeitstemperatur weiter erhöht, können die Formgebung und der Sinterprozess direkt kombiniert werden. Daraus resultieren einige Vorteile, die zum ausschließlichen Einsatz solcher Heißpressverfahren (HPV) zur Herstellung von TE-Materialien geführt haben. Auf eine detailliertere Betrachtung der Vor- und Nachteile wird im Kapitel *Widerspruch innerhalb der TEG-Forschung* eingegangen.

Ein Problem des einseitigen Verdichtens ist die ungleichmäßige Dichteverteilung innerhalb des Grünkörpers. Diese resultiert zum einen aus der einseitigen Krafteinwirkung des Stempels und zum anderen aus den Reibungskräften zwischen den Pulverpartikeln und der Matrizenwand. In Abbildung 2.6 ist die daraus resultierende inhomogene Dichteverteilung anhand eines Nickelgrünkörpers exemplarisch dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die Dichten und somit die wirkenden Kräfte mit zunehmender Tiefe in den meisten Bereichen abfallen. Besonders deutlich wird dies am Rand der Matrize, da dort zusätzliche Reibungskräfte auftreten.

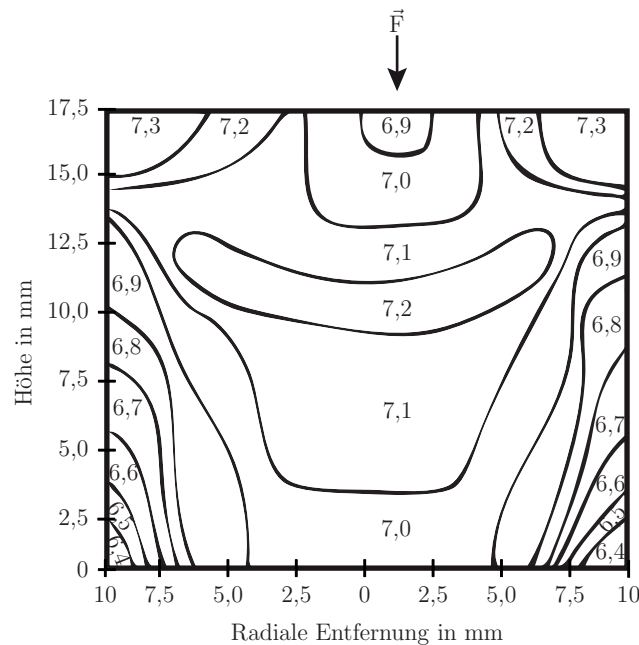


Abbildung 2.6: Dichteverteilung in g/cm^3 eines einseitig verdichteten Nickelgrünkörpers [SF86]

Neben den axialen Spannungen durch die Stempelflächen entstehen im Pulver zudem auch radiale Spannungen in Richtung der Matrizenwand. Die axialen Spannungen können bei Entlastungen teilweise durch Längenzunahme des Grünkörpers abgebaut werden. Die radialen Spannungen verbleiben jedoch zunächst nahezu unverändert im Grünkörper. Durch den Ausstoß aus der Matrize können diese Spannungen abgebaut werden. Übersteigen die dabei auftretenden Kräfte die Festigkeit des Grünkörpers, entstehen allerdings Horizontalrisse, die den Grünkörper unbrauchbar machen. Auch wenn sich dieser Effekt durch den Einsatz von Gleitmitteln wie Paraffin reduzieren lässt, so stellt er doch die Grenze des maximal anwendbaren Pressdrucks dar.

Eine gleichmäßigere Dichteverteilung wird durch den Einsatz eines zweiseitigen uniaxialen Pressens erreicht. Dabei wird der Druck nicht nur vom oberen Stempel gegen den fest-

stehenden unteren Stempel aufgebaut, sondern der untere Stempel wird zusätzlich aktiv in Richtung des oberen Stempels bewegt. Die Reibung des Pulvers sorgt zwar weiterhin für Inhomogenitäten, allerdings fallen diese geringer aus und sind symmetrisch zur zentral liegenden sogenannten Pressneutralen. Dadurch wird ein gleichmäßigeres und stärkeres Verdichten ermöglicht und die maximale Dicke der Grünkörper kann verdoppelt werden [SF86]. Eine alternative zweiseitige Pressmethode ist das Pressen mittels schwebender Matrize. Dabei ist der untere Stempel wie beim einseitigen Pressen starr, allerdings ist die Matrize auf Federn gelagert. Beim Druck vom oberen Stempel bewegt sich die Matrize durch die bereits angesprochenen radialen und die Reibungskräfte abwärts, bis die Federkraft gleich groß ist. Durch diese Relativbewegung ergibt sich eine Druck- und Dichteverteilung im Grünkörper, die mit dem des zweiseitigen Verdichtens vergleichbar ist⁸. Der für die Industrie interessante Druckbereich für das Kaltpressen von Grünkörpern liegt zwischen 150-600 MPa, was einer Kraft von 1 500-6 000 kg/cm² entspricht [SF86]. Für die in dieser Arbeit hergestellten TE-Materialien liegen die verwendeten Drücke mit 68-980 MPa (700-10 000 kg/cm²) sowohl unter als auch über diesen typischen Werten.

2.2.3 Sintern

In der klassischen Pulvermetallurgie erhält das Werkstück während des Sinterns im Ofen seine endgültige Festigkeit. Charakteristisch für diesen Prozess sind Temperaturen, bei denen die Aufschmelzung einzelner Komponenten nur teils (Flüssigphasensintern) oder gar nicht (Festphasensintern) auftritt und die äußere Form des ursprünglichen Grünkörpers somit erhalten bleibt. Nichtsdestotrotz wird während des Prozesses ausreichend Aktivierungsenergie in Form von Wärme hinzugefügt, damit sich die einzelnen Pulverpartikel miteinander verbinden und die Werkstücke ihre endgültigen Dichten, Festigkeiten und physikalischen Eigenschaften erhalten. Die treibende Kraft für diesen Prozess oder auch dabei stattfindende chemische Reaktionen ist dabei das natürliche Bestreben des Gesamtsystems, einen energetisch stabileren Zustand zu erreichen. Physikalisch bedeutet dies eine Reduzierung der GIBBS-Energie G , die über

$$G = H - T \cdot S_{\text{Ent.}} \quad (2.19)$$

⁸ Der Aufbau des zweiseitigen Verdichtens und der schwebenden Matrize sind im Anhang unter A.1 auf der Seite 190 dargestellt

von der Enthalpie H , der absoluten Temperatur T und der Entropie S_{Ent} abhängig ist. Daraus folgend ist ein energetisch stabilerer Zustand einerseits durch die Reduzierung der Enthalpie erreichbar. Diese ist wiederum über

$$H = E_i - p \cdot V \quad (2.20)$$

definiert, wobei E_i der inneren Energie und $p \cdot V$ der Volumenarbeit entspricht. Die innere Energie ist die Summe verschiedener Komponenten wie der potenziellen Energie, der Schwingungsenergie der Atome oder der chemischen Bindungsenergien zwischen Atomen bzw. Molekülen. Da $p \cdot V$ im Verhältnis zu E_i in der Regel vernachlässigbar ist und die innere Energie bei Reaktionen meistens als Wärmeenergie in Erscheinung tritt, wird der Begriff Enthalpie häufig vereinfacht mit Wärme gleichgesetzt. Andererseits kann eine niedrigere GIBBS-Energie durch die Erhöhung der Entropie S_{Ent} erreicht werden. Da diese Größe sehr theoretisch ist und verschiedene Definitionen existieren, gibt es auch eine Vielzahl unterschiedlicher Veranschaulichungen, worunter die der „Entropie als Maß für die Unordnung“ am weitesten verbreitet ist. Dieses Beispiel ist aber häufig irreführend, da das alltägliche Verständnis von Ordnung bzw. Unordnung nicht dem physikalischen Verständnis entspricht. Aus diesem Grund wird im Folgenden ein alternativer statistischer Ansatz zur Veranschaulichung angeführt. Hierbei wird die Entropiedefinition nach BOLTZMANN über

$$S_{\text{Ent}} = k_B \cdot \ln(p_i) \quad (2.21)$$

verwendet. Dabei entspricht k_B der BOLTZMANN-Konstanten und p_i der Anzahl von möglichen Einzelzuständen, die jeweils zu einem gewünschten Gesamtsystem führen. Die Entropie ist somit abhängig von der Wahl des Gesamtsystems und von den gewählten Bedingungen, die daran gestellt werden. Das in Abbildung 2.7 dargestellte Beispiel verdeutlicht dies:

Als Gesamtsystem werden vier unterschiedliche Gasmoleküle betrachtet, die sich frei in einem begrenzten Raum bewegen können.

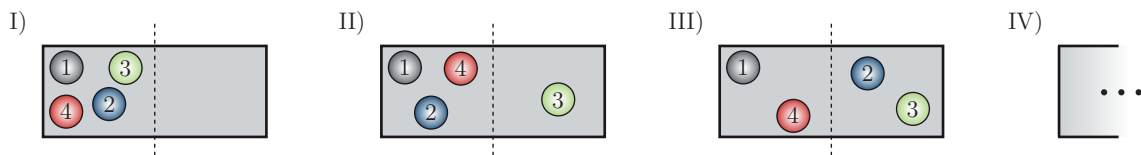


Abbildung 2.7: Beispiel zur stochastischen Entropiedefinition

Für die Betrachtung wird der Raum in zwei Hälften aufgeteilt und fünf unterschiedliche Bedingungen an das Gesamtsystem gestellt. Für den Fall I sollen sich alle Gasmoleküle in der linken Hälfte befinden und keins in der Rechten. Für diese Bedingung gibt es nur einen möglichen Zustand. Für den Fall II gilt die Bedingung, dass in der linken Hälfte drei Gasmoleküle sind und sich lediglich eines in der rechten Hälfte befindet. Diese Bedingungen erfüllen vier unterschiedliche Einzelzustände, da jedes unterschiedliche Molekül auf der rechten Seite zulässig ist. Die Tabelle 2.1 zeigt die Weiterführung dieser Überlegung. Da es insgesamt 16 mögliche Zustände gibt, kann die Wahrscheinlichkeit für eine spezifische Bedingung ausgerechnet werden. Diese ist für den Fall III am höchsten, sodass sich mit fortschreitender Zeit dieser Zustand einstellen wird. Das Beispiel zeigt somit anschaulich das natürliche Bestreben, Unterschiede auszugleichen.

Tabelle 2.1: Übersicht der Wahrscheinlichkeiten für unterschiedlich gewählte Bedingungen

Gewählte Bedingung	Mögliche Einzelzustände (p_i)	Wahrscheinlichkeit
4:0	1	1/16
3:1	4	4/16
2:2	6	6/16
1:3	4	4/16
0:4	1	1/16

Durch Einsetzen von p_i in Gleichung 2.21 ergibt sich somit für Fall I eine minimale Entropie von $S_{\text{Ent}}=0$, da $\ln(1)=0$ ist. Für Fall III hingegen erhöht sich die Entropie. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist dabei nachvollziehbar, da sich bei höherer Temperatur die Gasmoleküle schneller bewegen und der beschriebene Ausgleich schneller stattfindet. Zusammengefasst finden chemische Reaktionen, oder Prozesse im Allgemeinen nur dann freiwillig statt, wenn das System dadurch seine innere Energie und seine Entropie in einem solchen Maß ändern kann, dass es einen stabileren Zustand durch Reduzierung seiner GIBBS-Energie erreicht. Stabilität ist folglich gleichbedeutend mit einem ausgeglichenen Zustand mit geringer innerer Energie, wodurch die Veränderung dieses Zustandes unwahrscheinlich ist. Da bei Reaktionen der Unterschied des vorherigen Zustandes (G_1) zu dem Zustand nach der Reaktion (G_2) entscheidend ist, wird die Gleichung 2.19 zu

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S_{\text{Ent}} \quad (2.22)$$

angepasst, wobei $\Delta G = G_2 - G_1$ gilt und analoges für ΔH und ΔS_{Ent} . Freiwillig stattfindende Reaktionen ergeben sich somit lediglich für $\Delta G < 0$. Auch für den Sinterprozess ist die Reduzierung der GIBBS-Energie die Grundlage für verschiedene Reaktionen. Durch die entstehende Verbindung zwischen verschiedenen Partikeln wird beispielsweise die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie reduziert, was wiederum die innere Energie absenkt. Beide Energietypen werden anhand der Abbildung 2.8 veranschaulicht, die den Ausschnitt eines Wassertropfens in der Umgebungsluft darstellt. Im Inneren der Flüssigkeit wirken verschiedene Kräfte $\vec{F}_{i,x}$ auf die einzelnen Moleküle, die sich in Summe jedoch gegenseitig aufheben.

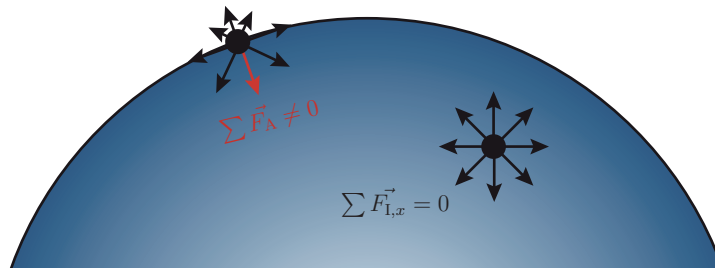


Abbildung 2.8: Kräfteinwirkungen auf Wassermoleküle im Inneren und an der Oberfläche

An der Oberfläche ist der Anteil in Richtung der Umgebungsluft dagegen wesentlich geringer, wodurch sich eine senkrecht zur Oberfläche, nach Innen gerichtete Kraft \vec{F}_A ergibt, die als Oberflächenspannung bekannt ist. Je größer die Oberflächenspannung γ ist, desto mehr Arbeit ΔW muss entgegen dieser Kraft verrichtet werden, um ein Molekül vom Innern zur Oberfläche zu bewegen. Sie ist über

$$\gamma = \frac{\Delta W}{\Delta A_O} \quad (2.23)$$

definiert, wobei ΔA_O der daraus resultierenden Oberflächenvergrößerung entspricht. Die zu leistende Arbeit wird an der Oberfläche als potenzielle Energie (J/m^2) gespeichert, weshalb der Ausdruck Oberflächenenergie häufig gleichbedeutend zur Oberflächenspannung verwendet wird. Das gleiche Prinzip tritt auch bei Feststoffen auf, die mit einem Gas in Kontakt gebracht werden. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten sind die auftretenden Kräfte dort jedoch nicht direkt sichtbar oder messbar, da die Atome ihre feste Anordnung nicht verlassen können. Dort können sie beispielsweise über die Analyse des Benetzungsverhaltens mit verschiedenen Flüssigkeiten ermittelt werden, worauf hier jedoch nicht weiter eingegangen wird, da es für diese Arbeit nicht von Relevanz ist. Häufig wird zusätzlich

zwischen der Oberflächen- und der Grenzflächenenergie bzw. der Grenzflächenspannung unterschieden. In den meisten Fällen wird der Begriff Oberflächenenergie verwendet, wenn die beschriebenen Kräfte in einer Gasumgebung bei Feststoffen oder Flüssigkeiten auftreten. In allen weiteren Fällen, wie zwischen zwei Festkörpern oder zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern, werden hingegen die Begriffe Grenzflächenspannung oder Grenzflächenenergie verwendet. Die grundsätzlichen Prinzipien sind jedoch äquivalent.

In Abbildung 2.9 sind die verschiedenen Stadien zweier Pulverpartikel während eines Festphasensinterprozesses anhand eines vereinfachten Modells aufgezeigt. In Phase I besitzen beide Partikel separat betrachtet aufgrund ihrer sphärischen Form einen energetisch günstigen Zustand, da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen minimal ist. Durch den Kontakt beider Partikel kann das Gesamtsystem jedoch die auftretenden Grenzflächen- und Oberflächenenergien durch Materialtransportmechanismen (II) und die Verbindung beider Partikel reduzieren.

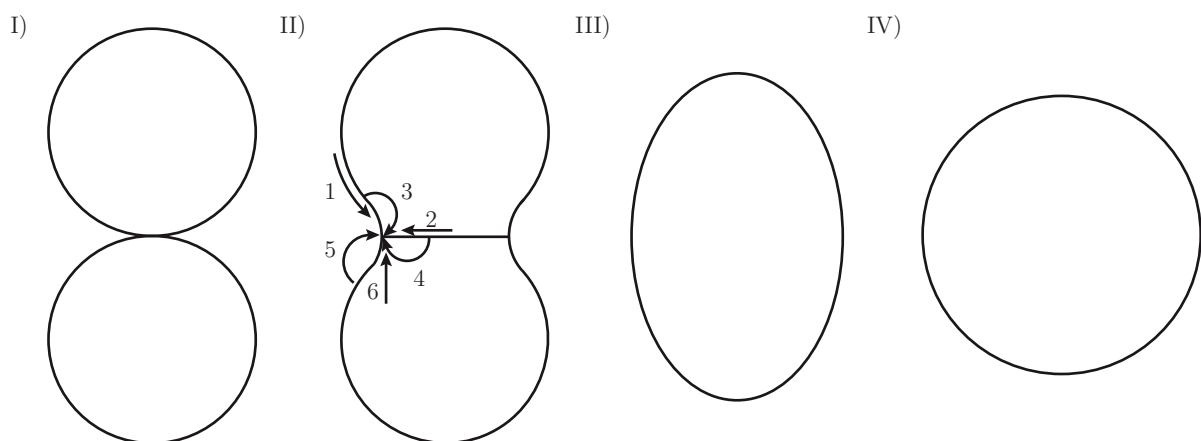


Abbildung 2.9: Verschiedene Stadien des Zusammensinterns von sphärischer Partikel inklusive beteiligter Materialtransportmechanismen (vgl. [Kön11][SF86][Rah03]):

Pfad 1/2: Diffusion entlang der Oberfläche bzw. der Korngrenze,

Pfad 3/4: Diffusion durch das Volumen von der Oberfläche bzw. der Korngrenze

Pfad 5: Gasphasentransport, Pfad 6: Viskoses Fließen

Diffusionsprozesse entlang der eingezeichneten Pfade finden dabei sowohl an der Oberfläche und Korngrenze, als auch durch das Volumen statt. Des Weiteren kann durch einen Dampfüberdruck an konvexen Bereichen (Oberfläche der Partikel) Material verdampfen und in konkaven Bereichen mit Dampfunterdruck (Sinterhals der Kontaktfläche) wieder kondensieren. Durch die Erhöhung der Temperatur werden die Stoffe zudem viskoser, sodass sie sich auch unterhalb der Schmelztemperatur bis hin zu einem einzigen sphärischen

Partikel verformen können (III/IV). Beim Flüssigphasensintern dringt die Schmelze durch die Kapillarkräfte zwischen die Partikel ein und es ergeben sich zusätzliche Transportwege. Wie groß die einzelnen Transportanteile sind und wie weit dieser Prozess fortschreitet, bzw. Reaktionen zwischen unterschiedlichen Materialien stattfinden, ist stark von den Prozess- und Materialparametern abhängig. Bei allgemeinerer Betrachtung des Gesamtsystems ergeben sich während des Sinterprozesses drei unterschiedliche Phasen, die in Abbildung 2.10 dargestellt sind.

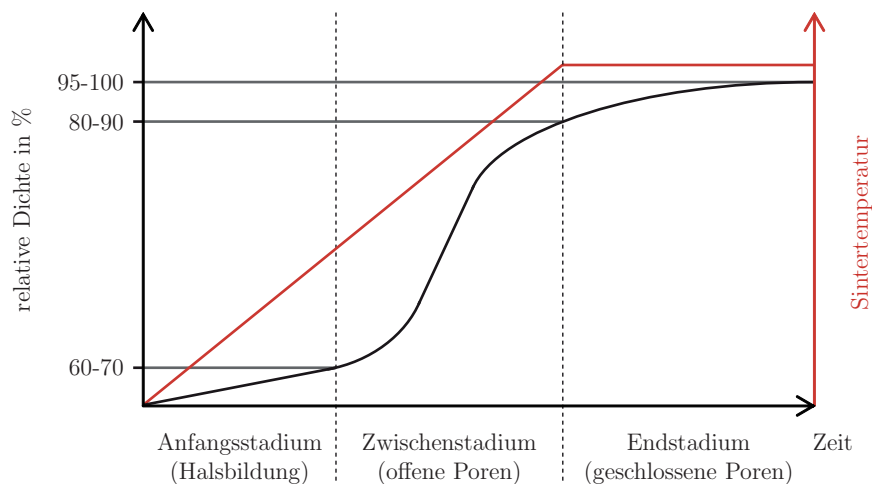


Abbildung 2.10: Dichteentwicklung während verschiedener Sinterstadien (vgl. [SST07])

Während des Aufheizens entstehen die bereits beschriebenen Sinterhalse an den Kontaktstellen benachbarter Partikel. In dieser Anfangsphase des Prozesses entstehen Poren, die zu diesem Zeitpunkt noch miteinander verbunden sind, weshalb lediglich relative Dichten von 60-70 % des jeweiligen Bulkmaterials⁹ erreicht werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung und während der maximalen Sintertemperatur gibt es ein Zwischenstadium, in dem Material zu diesen Poren hin transportiert wird. Durch diese Auffüllung verdichtet sich der Grünkörper weiter und erreicht eine relative Dichte von bis zu 90 %. Wie weit sich diese Verdichtung mit der Zeit in der Endphase fortsetzt, ist erneut vom Material und den Prozessparametern abhängig. Durch diese Art der Verdichtung tritt mit dem Sinterprozess eine Schrumpfung des Werkstückes auf, die bis zu 20 % betragen kann [Pro11].

⁹ Bulkmaterialien sind massive Volumenwerkstoffe, die im Gegensatz zu Nanomaterialien keinerlei zusätzliche Eigenschaften durch ein vergrößertes Oberflächen-Volumen-Verhältnis oder quanten-physikalische Effekte besitzen [VZ06][REA12]

Das industriennahe Temperaturprofil, das auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, ist in Abbildung 2.11 qualitativ dargestellt und ist in zwei Aufheizphasen unterteilt. In der Aufheizphase I wird eine verhältnismäßig geringe Temperatur erreicht, die dann für ungefähr eine Stunde gehalten wird. In diesem Bereich II werden etwaig eingesetzte Sinteradditive wie Gleit- oder Haftmittel langsam ausgetrieben, da ein zu schnelles Abdampfen den Grünkörper zerstören kann. In der anschließenden zweiten Aufheizphase wird am Ende des Bereiches III die maximale Sintertemperatur erreicht und bleibt in Phase IV konstant. Die in diesem Bereich festgelegte Sinterdauer ist dabei vom zu sinternenden Material und der Temperatur abhängig und variiert von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden. In der Phase V kühlt der Ofen schließlich auf Raumtemperatur ab, sodass die Werkstücke entnommen werden können. Die einstellbaren Prozessparameter sind somit die Temperatur, die Haltezeiten bei konstanter Temperatur und die Aufheiz- bzw. Abkühlrampe.

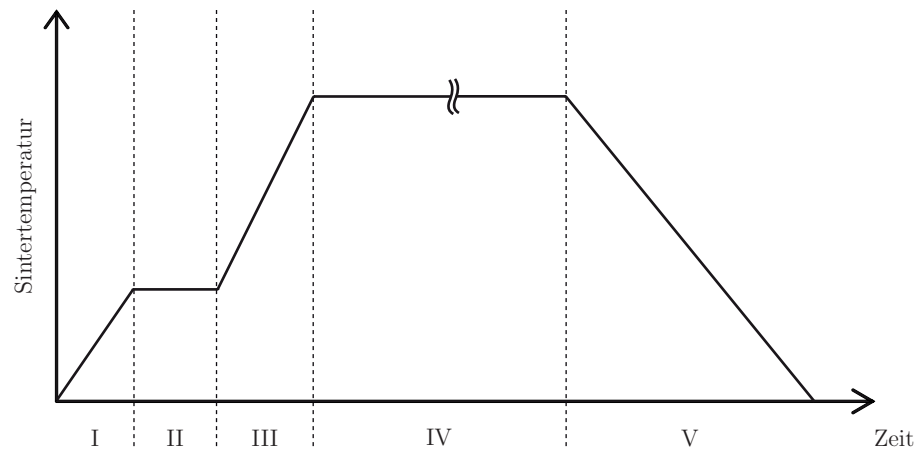


Abbildung 2.11: Sintertemperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit

Als Richtwert gilt dabei für einphasige Pulver eine Sintertemperatur von ungefähr $3/4$ bis $4/5$ der Schmelztemperatur des Materials. Bei Pulvergemischen liegt die Temperatur hingegen knapp unter- oder oberhalb der Komponente mit dem niedrigsten Schmelzpunkt [Nuß13]. Über diese Temperatur wird die zugeführte Energie vorgegeben, die für die bereits beschriebenen Materialtransportmechanismen notwendig ist. Zusammen mit der Haltezeit gibt die Temperatur somit vor, ob und wie weit die Verdichtung fortschreitet. Des Weiteren können durch lange Sinterzeiten Diffusionsprozesse stattfinden, die zur Homogenisierung des Werkstücks beitragen. Insbesondere im Bereich der Thermoelektrik werden zudem Dotierstoffe zur Steigerung des thermoelektrischen Wirkungsgrades eingesetzt, die ebenfalls ausreichend Zeit benötigen, um sich durch Diffusionsprozesse homogen zu verteilen und

vollständig elektrisch aktiv zu sein. Die Steigung der Aufheiz- und Abkühlrampen müssen generell ausreichend klein sein, sodass die Grünkörpertemperatur homogen ist und sowohl chemische Reaktionen als auch die Verdichtung gleichmäßig stattfindet.

Ein zusätzlicher Parameter, der ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf das Sintern besitzt, ist die Prozessatmosphäre. In der Forschung werden häufig Vakua eingesetzt, da so Reaktionen der Atmosphäre mit den Proben weitestgehend ausgeschlossen sind. Dazu wird die Ofenkammer je nach angeschlossener Pumpe auf Prozessdrücke von 5 bis $1 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Dampfen während des Prozesses Bestandteile der Proben ab, werden diese direkt abgesaugt und es kann eine Art Selbstreinigung stattfinden. Da jedoch aus reduzierten Umgebungsdrücken auch reduzierte Verdampfungstemperaturen resultieren, kann dem Grünkörper weniger Energie zugeführt werden, was wiederum direkten Einfluss auf den Sinterprozess hat. Für höhere Prozessdrücke zwischen 1 mbar und Atmosphärendruck¹⁰ können zum einen reine Inertgase verwendet werden. Sie bestehen aus reaktionsträgen Gasen wie Stickstoff (N_2) oder Argon (Ar), die unerwünschte chemische Reaktionen mit Elementen aus der Umgebungsluft vermeiden. Zum Anderen werden insbesondere in der Industrie häufig Gasgemische eingesetzt, die von Anfang an oder durch die Verbrennung während des Sinterprozesses, aus Inertgas und Wasserstoff (H) oder aus Inertgas und Kohlenstoffmonoxid (CO) bestehen. Sowohl H als auch CO streben nach einer Reaktion mit Sauerstoff (O) zu Wasserdampf (H_2O) bzw. Kohlenstoffdioxid (CO_2). Finden diese Reaktionen mit Sauerstoff aus dem Grünkörper statt, werden Oxidhüllen reduziert und damit Diffusionsbarrieren abgebaut. Somit ist ein direkter Partikelkontakt gewährleistet und das Material diffundiert ungehindert. Diese Reduktion findet allerdings auch hier nur dann statt, wenn sich dadurch die GIBBS-Energie reduziert. Für diese Art der Reaktion zwischen Prozessgasen und Grünkörpern wird in der Materialforschung der allgemein gültige Zusammenhang aus Gleichung 2.19 grafisch in sogenannten (RICHARDSON-)ELLINGHAM-Diagrammen dargestellt. Da ΔH und ΔS_{Ent} ohne Phasenwechsel konstant sind, ergibt sich ein von der Temperatur abhängiger, linearer Zusammenhang, bei dem ΔS_{Ent} der Steigung und ΔH dem Ordinatenabschnitt entspricht. Das resultierende ELLINGHAM-Diagramm ist für verschiedene Materialien und deren Oxidationsreaktion in Abbildung 2.12 dargestellt [Mas16]. Die Reaktion von Silber (Ag) zu Silberoxid (Ag_2O) führt beispielsweise zu einer relativ geringen Änderung der GIBBS-Energie und ist deswegen am oberen Ende des Diagramms aufgetragen. Das Oxid besitzt dadurch eine schwache Stabilität und kann leicht reduziert werden, da sich die GIBBS-Energie verhältnismäßig einfach durch Reaktionen

¹⁰ Normgemäßer Atmosphärendruck auf Meereshöhe: 1013,25 mbar

verringern lässt. Magnesium (Mg) befindet sich dagegen am unteren Ende des Diagramms und verringert seine GIBBS-Energie durch die Reaktion mit O_2 bereits so stark, dass eine weitere Reduzierung nur sehr schwer möglich ist. Da diese Reaktionen abhängig von den Prozessatmosphären sind, existieren auf der rechten Seite weitere Achsen, die sich in dieser Abbildung auf den Partialdruck des Sauerstoffs und das Verhältnis H_2/H_2O beschränken. Um die Interpretation des ELLINGHAM-Diagramms zu veranschaulichen, sind zwei Beispiele anhand von Silizium eingetragen. Dazu wurde zunächst der grüne Bereich hinzugefügt, der unterhalb der Linie zur Oxidationsreaktion von Silizium liegt. Werden die Prozessparameter so gewählt, dass sich ein Zustand innerhalb dieses Bereichs ergibt, löst sich der Sauerstoff aus der Verbindung mit Silizium, um seine GIBBS-Energie zu reduzieren. Dadurch wird das Siliziumdioxid reduziert und das reine Silizium kann ohne hinderliche Oxidhäute zusammen sintern. Werden im Prozess Schutzgasatmosphären oder Vakua eingesetzt, wird die Achse des Sauerstoffpartialdrucks verwendet, der je nach Anlagentyp direkt eingestellt wird oder gemessen werden muss.

In dem gewählten Beispiel wird eine Prozesstemperatur von $1\,100\text{ °C}$ und ein Sauerstoffpartialdruck von $pO_2=10^{-18}$ angenommen (blaue Linie). Durch Verbindung des Sauerstoffpols mit dem angenommenen Druck und der eingezeichneten Senkrechten bei der Prozesstemperatur ergibt sich ein Schnittpunkt, der oberhalb des grünen Bereichs liegt. Unter diesen Prozessbedingungen wird das Silizium nicht reduziert, sondern weiter oxidiert. Um bei gleichbleibendem Sauerstoffpartialdruck Silizium zu reduzieren, muss die Prozesstemperatur auf mindestens $1\,430\text{ °C}$ erhöht werden. Alternativ kann auch der Partialdruck auf $pO_2=10^{-26}$ reduziert werden, um bei $1\,100\text{ °C}$ die gewünschte Reaktion zu erreichen. Bei der Verwendung von Wasserstoff wird das gleiche Prinzip auf die zweite Achse angewandt, die das Verhältnis von Wasserstoff zu Wasserdampf angibt. Aufgrund des wesentlich niedriger liegenden Wasserstoffpols kann Siliziumdioxid bereits bei $1\,100\text{ °C}$ und einem Verhältnis von $H_2/H_2O=10^8$ reduziert werden. Aufgrund dieser reduzierenden Wirkung wird Wasserstoff häufig in der Industrie eingesetzt, wobei es in der Regel mit Inertgasen vermischt wird, um Kosten zu sparen. Nichtsdestotrotz behält das Diagramm seine Gültigkeit, da die Verdünnung lediglich das H_2/H_2O -Verhältnis beeinflusst.

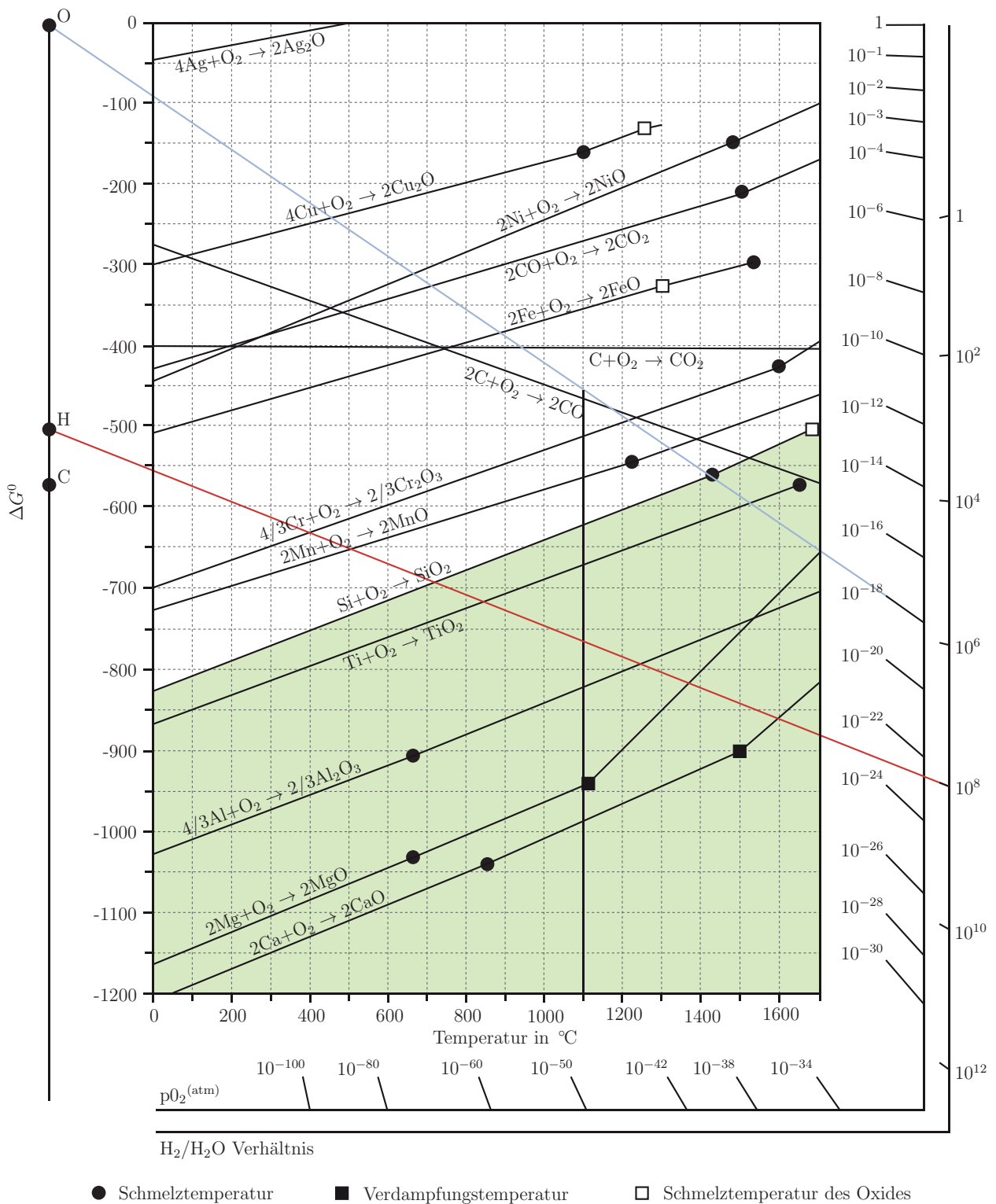


Abbildung 2.12: (RICHARDSON-)ELLINGHAM Diagramm für verschiedene Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Partialdruck des Sauerstoffs bzw. des H_2/H_2O Verhältnisses (vgl. [Pal04][Uni16])

2.3 Thermoelektrische Charakterisierung

Wie bereits im Kapitel 2.1 beschrieben, ist die willkürlich definierte thermoelektrische Effektivität Z das anerkannte Maß für die Qualität eines TE-Materials. Sie ermöglicht den Vergleich verschiedener Materialien und die Bewertung etwaiger Optimierungsansätze. Somit ist die messtechnische Erfassung der darin enthaltenen Größen ein essentieller Bestandteil der Forschung. Die dabei verwendeten Messsysteme müssen grundsätzlich eine möglichst hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit besitzen. Ein Messsystem mit hoher Reproduzierbarkeit liefert bei identischem Versuchsaufbau stets gleiche Messergebnisse und ist somit unabhängig von äußeren Einflüssen. Bei geringerer Reproduzierbarkeit streuen die Ergebnisse und es ergibt sich eine Abweichung um einen Mittelwert. Diese ist zufällig und kann zwar statistisch erfasst, aber nicht vollständig korrigiert werden.

Die Genauigkeit ist ein Maß für die Differenz zwischen gemessenem (Mittel-)Wert und dem tatsächlichen Wert. Dabei auftretende systematische Fehler, wie Offsets, können durch Analysen mit Referenzmaterialien genau ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt werden. Aus beiden Anforderungen resultieren für die TE-Charakterisierung verschiedene zu berücksichtigende Aspekte, die im Folgenden zusammengefasst sind. Dabei liegt der Fokus auf den unterschiedlichen Messprinzipien. Einen Überblick der aktuell verwendeten Messsysteme wird später separat im „Stand der Technik“-Kapitel gegeben.

Die HARMAN-Methode wurde in den 50er Jahren entwickelt und bietet eine schnelle Möglichkeit, den ZT -Wert direkt aus einer einzigen Messung zu bestimmen [Har58]. Dazu wird, wie in Abbildung 2.13 dargestellt, ein Strom I von außen über zwei Kontaktierungen in das TE-Material eingeprägt. Infolge des PELTIER- und des JOULESchen Effektes entsteht ein Temperaturgradient entlang des TE-Materials, wodurch wiederum eine SEEBECK-Spannung U_{Seeb} resultiert [SBZ⁺05]. Die gemessene Spannung U entspricht der Summe der Spannungen U_{Seeb} und U_{R} , die gemäß des OHMSchen-Gesetzes entlang eines stromdurchflossenen Widerstands abfällt. Um beide Größen voneinander separieren zu können wird der Stromfluss kurz abgeschaltet. Dadurch fällt U_{R} direkt auf Null und die gemessene Spannung entspricht U_{Seeb} . Aus beiden bekannten Größen kann somit ZT_{HARMAN} über das Verhältnis

$$ZT_{\text{HARMAN}} = \frac{U_{\text{Seeb}}}{U_{\text{R}}}(\cdot\beta) \quad (2.24)$$

ermittelt werden. Bei zusätzlicher Einführung eines Korrekturfaktors β kann zudem die Genauigkeit durch die Berücksichtigung von Kontaktwiderständen und der auftretenden Wär-

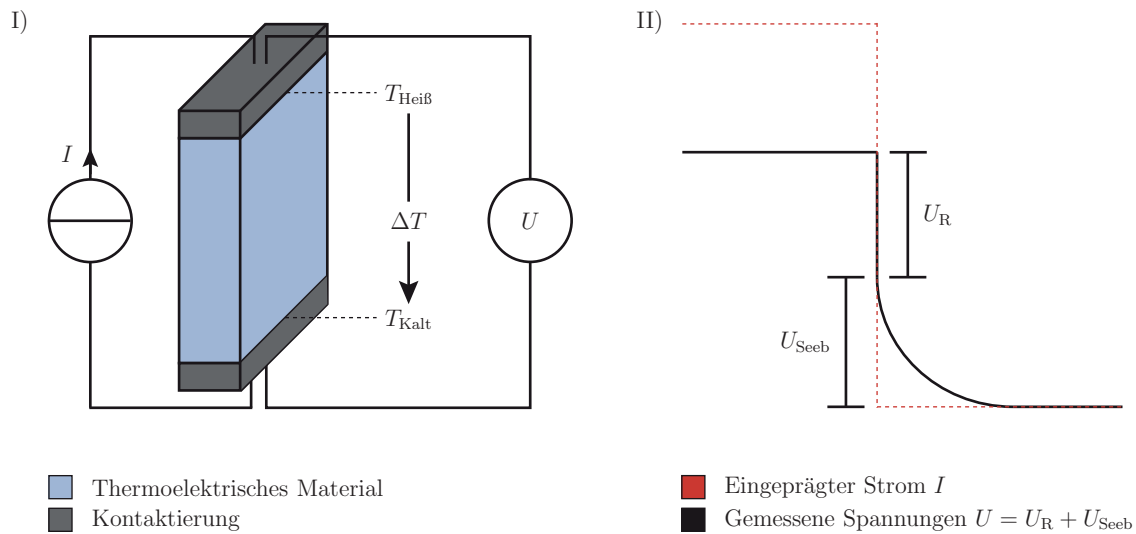


Abbildung 2.13: Aufbau (I) und Messprinzip (II) der transienten Harman-Methode zur direkten Bestimmung von ZT (vgl. [ZYSS05])

mestralung erhöht werden [JJK⁺07]. Alternativ existiert auch die *Porcupine*-Methode. Hierbei werden Wechselsignale verwendet und die OHMSche- von der SEEBECK-Spannung anstelle einer zeitlichen durch eine frequenzabhängige Analyse differenziert. Die Genauigkeiten beider Methoden ist vergleichbar. Weitere Informationen kann der entsprechenden Literatur entnommen werden [MGCT13].

Der Hauptnachteil beider Methoden ist, dass der SEEBECK-Koeffizient S , die elektrische Leitfähigkeit σ und die Wärmeleitfähigkeit λ gar nicht oder nur voneinander abhängig bestimmt werden können. Dadurch sind exakte Analysen, die für ein tiefgehendes Materialverständnis notwendig sind, nicht möglich. Daher existieren verschiedene Messsysteme, mit denen die einzelnen Parameter bestimmt werden können. Da alle drei Parameter von der Temperatur abhängig sind, werden dabei verschiedene Wärme- und Kältequellen eingesetzt, um Materialien innerhalb eines möglichst breiten Temperaturspektrums zu charakterisieren. Vor allem der hohe Temperaturbereich ist problematisch, da sich die Probe während der Messung beispielsweise durch chemische Reaktionen mit der Umgebungsluft oder durch Diffusionsprozesse verändern kann. Dies kann soweit führen, dass die gleiche Probe während verschiedener Messungen quasi aus unterschiedlichem Materialien besteht und die ermittelten Parameter, trotz korrekter Einzelmessungen, nicht zueinander passen. Aus diesem Grund finden Messungen häufig unter Inertgas-Atmosphäre oder im Vakuum statt, da so die Wahrscheinlichkeit für eine unerwünschte Reaktionen mit der Umgebungsluft verringert wird. Nichtsdestotrotz sollten die unten beschriebenen Messprinzipien im

optimalen Fall so in einem Messsystem kombiniert werden, dass eine simultane Messung aller Parameter möglich ist.

2.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit σ beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes, elektrischen Strom zu leiten. Sie entspricht dem Kehrwert des spezifischen Widerstands ρ_{Wid} , der über

$$\rho_{\text{Wid}} = R \cdot \frac{A}{l} \quad (2.25)$$

definiert ist und somit vom elektrischen Widerstand R , der Querschnittsfläche A und der Länge l abhängt. Für rechteckige Proben können A und l direkt gemessen werden. R ergibt sich nach dem OHMSchen-Gesetz aus dem Verhältnis eines bekannten Stroms I und des dadurch resultierenden Spannungsabfalls U entlang der Probe. Hierzu kann beispielsweise die 2-Punkt-Messung (I) aus Abbildung 2.14 eingesetzt werden.

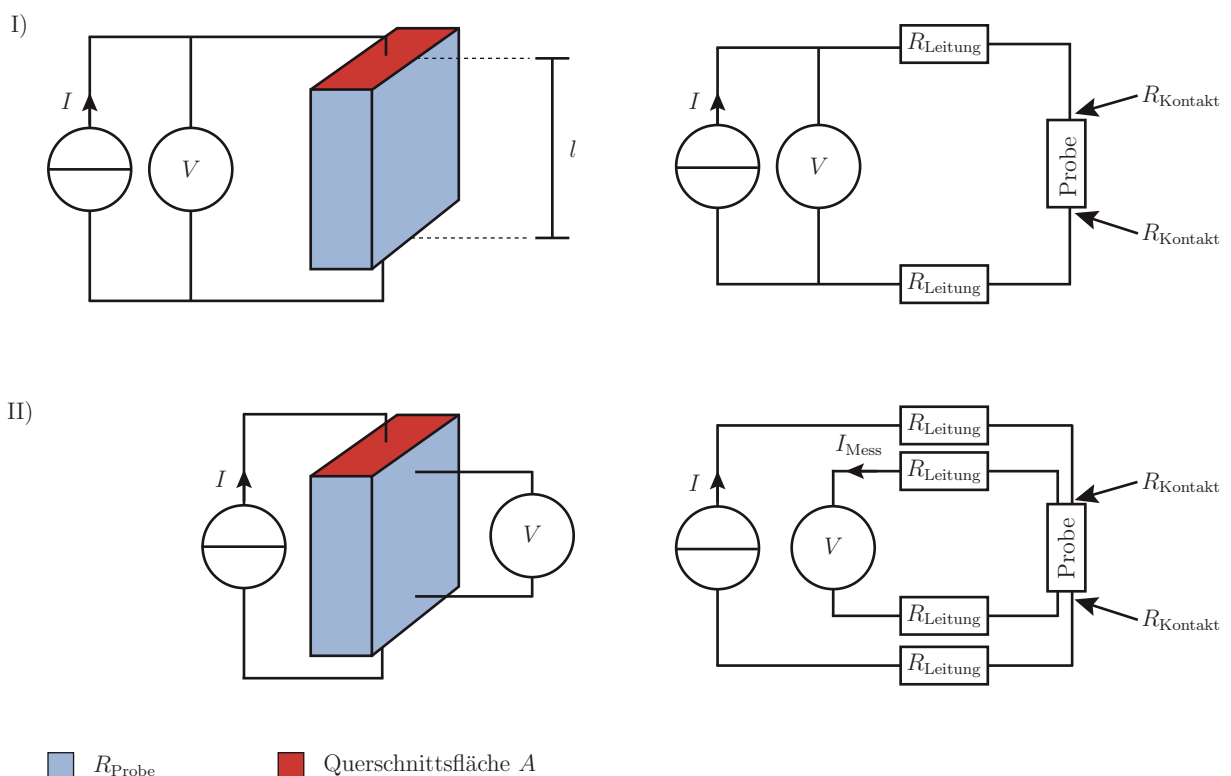


Abbildung 2.14: Versuchsaufbau (links) und Ersatzschaltbild (rechts) der 2-Punkt- (I) und 4-Punkt-Messung (II) zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. [Sch06])

Dabei werden über die gleichen Anschlüsse sowohl ein bekannter Strom eingepreßt als auch die Spannung gemessen. Anhand des Ersatzschaltbildes und des 2. KIRCHHOFFSchen-Gesetzes ergibt sich der gemessene Gesamtwiderstand zu

$$R_{\text{Ges}} = \frac{U}{I} = 2R_{\text{Leitung}} + 2R_{\text{Kontakt}} + R_{\text{Probe}} \quad (2.26)$$

mit R_{Leitung} und R_{Kontakt} als parasitäre Widerstände neben den zu ermittelnden Probenwiderstand R_{Probe} . Je kleiner also der Widerstand der Probe ist, desto größer wird der relative Messfehler. Zudem können die Kontaktwiderstände bei diesem Messaufbau einen zufälligen Fehler verursachen, wenn keine reproduzierbare Kontaktierung gewährleistet ist. Aus diesem Grund wird stattdessen, insbesondere bei geringen Widerständen, eine 4-Punkt-Methode (II) eingesetzt. Für diese Art der Messung bleibt der Strompfad identisch, jedoch werden zwei zusätzliche Anschlüsse zur Messung der auftretenden Spannung verwendet. Bei analoger Betrachtung des Ersatzschaltbildes bleibt der Ausdruck für R_{Ges} aus Gleichung 2.26 unverändert. Da das Spannungsmessgerät aber einen sehr hohen Innenwiderstand besitzt, ist der Strom $I \gg I_{\text{Mess}}$. Somit können die Kontakt- und Leitungswiderstände quasi vernachlässigt werden und die Messung ist wesentlich genauer. Bei dieser Art der Messung wird die Kenntnis der Probengeometrie vorausgesetzt. Diese kann bei rechteckigen Proben zwar direkt ermittelt werden, jedoch ist die notwendige exakte Messung der geometrischen Größen die häufigste Ursache für auftretende Messungenauigkeiten [BBW⁺14]. Genau an dieser Stelle besitzt die VAN DER PAUW-Methode ihren größten Vorteil. Sie entspricht einer speziellen Form der 4-Punkt-Messung, die eine homogene Dicke voraussetzt, aber unabhängig von der äußeren Form der Probe ist. Hierbei finden zwei Messungen statt, deren Aufbau in Abbildung 2.15 dargestellt sind. Zunächst wird in einem ersten Schritt beispielsweise der Strom $I_{1/2}$ über die Kontakte $K_{\text{H},1}$ und $K_{\text{H},2}$ eingepreßt und die Spannung $U_{3/4}$ zwischen den Kontakten $K_{\text{H},3}$ und $K_{\text{H},4}$ gemessen (I). Zum daraus resultierenden Widerstand

$$R_{1/2,3/4} = \frac{U_{3/4}}{I_{1/2}} \quad (2.27)$$

kann analog in einer zweiten Messung ein $R_{1/4,2/3}$ durch die Stromeinkopplung über $K_{\text{H},1}$ und $K_{\text{H},4}$ und Messung der Spannung zwischen $K_{\text{H},2}$ und $K_{\text{H},3}$ (II) bestimmt werden.

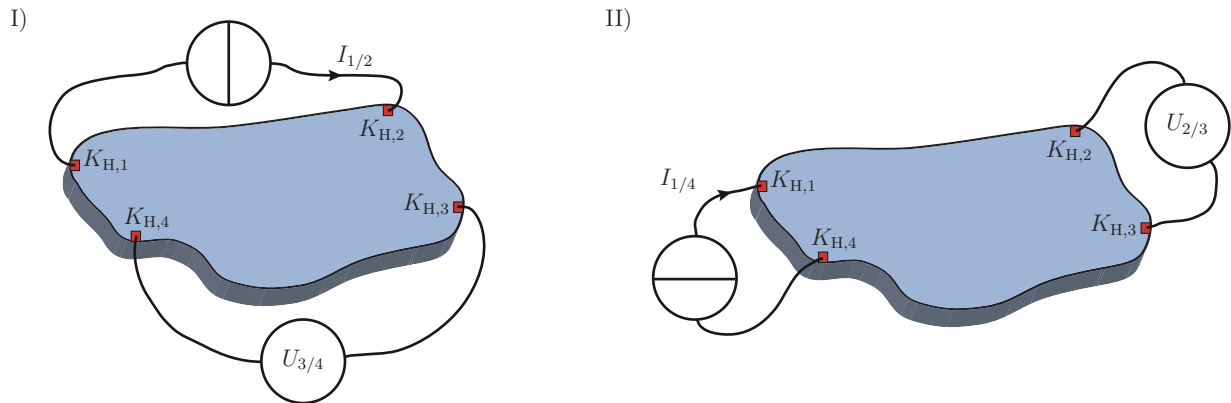


Abbildung 2.15: Aufbau beider Teilmessungen zur Widerstandsbestimmung mithilfe der VAN DER PAUW-Methode.

Beide Widerstandswerte sind notwendig, um über

$$\rho_{\text{Wid}} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot d \cdot \frac{(R_{1/2,3/4} + R_{1/4,2/3})}{2} \cdot F_{\text{Korr}} \quad (2.28)$$

den spezifischen Widerstand ermitteln zu können. Dabei entspricht d der Dicke der Probe und F_K einem Korrekturfaktor, der abhängig von dem Verhältnis der beiden Widerstände zwischen 0 und 1 liegt und in einem Graphen abgelesen werden kann¹¹. Beide Messmethoden setzen somit unterschiedliche Kenntnisse der Probengeometrie voraus und können eingesetzt werden, um die elektrische Leitfähigkeit des TE-Materials zu bestimmen.

2.3.2 Seebeck-Koeffizient

Der SEEBECK-Koeffizient S beschreibt das Verhältnis zwischen der anliegenden Temperaturdifferenz ΔT und der daraus resultierenden SEEBECK-Spannung U_{Seeb} . Er ist über

$$S = \frac{U_{\text{Seeb}}}{\Delta T} \quad (2.29)$$

definiert. Zur Bestimmung von S ist daher lediglich die Messung der Temperaturdifferenz und der daraus resultierenden Spannung nötig. Beide Parameter müssen dabei an identischen Punkten der Probe gemessen werden, um das Messergebnis nicht zu verfälschen. Zur Temperaturmessung können beispielsweise Thermoelemente verwendet werden. Sie

¹¹ Die genaue Definition und der Graph zum Korrekturfaktor F_{Korr} ist im Anhang unter A.2 auf Seite 191 dargestellt

sind aus zwei verschiedenen Materialien aufgebaut, die an der Spitze des Thermoelementes verschweißt sind. Abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen dieser Kontaktstelle und den nicht verbundenen Enden der Materialien ergibt sich eine kombinierte SEEBECK-Spannung, die in eine Temperatur umgerechnet werden kann. Die daraus resultierende Temperatur entspricht der Temperaturdifferenz zwischen diesen zwei Punkten. Deshalb muss zur Bestimmung der absoluten Temperatur an der Thermoelementspitze die Temperatur an der sogenannten Kaltstelle gemessen und addiert werden. Thermoelemente werden sehr häufig in der Industrie verwendet, da sie, abhängig vom Thermoelement-Typ, für einen großen Temperaturbereich von -270 bis 2400 °C eingesetzt werden können, robust und verhältnismäßig kostengünstig sind [Nau04]. Insbesondere der hohe Temperaturbereich ist für die thermoelektrische Charakterisierung essentiell, sodass aufgrund dieser Bedingung lediglich Widerstandsthermometer als Alternative eingesetzt werden können. Bei diesen wird der Widerstand gemessen und die Temperatur kann wegen des in großen Bereichen linearen Zusammenhangs beider Parameter berechnet werden. Aufgrund der höheren Genauigkeit und der nochmals geringeren Anschaffungskosten sind Widerstandsthermometer in der Industrie am weitesten verbreitet. Für die Messung des SEEBECK-Koeffizienten müssen Spannung und Temperatur jedoch in einem möglichst kleinen und identischen Punkt gemessen werden. Da Thermoelemente in wesentlich kleineren Bauformen existieren, werden sie fast ausschließlich zur Temperaturmessung bei thermoelektrischen Charakterisierungen eingesetzt. Abbildung 2.16 zeigt zwei typische Messaufbauten mit unterschiedlicher Messspitzenanordnung.

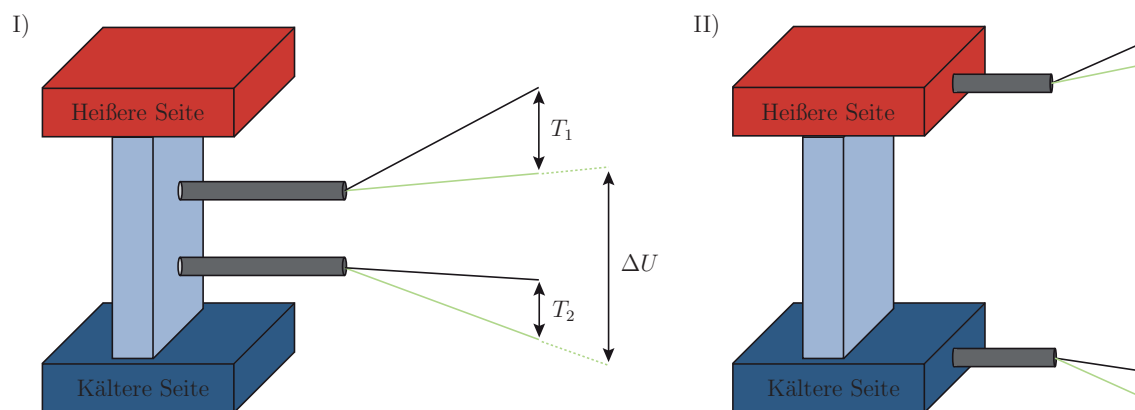


Abbildung 2.16: Messaufbau zur Bestimmung des SEEBECK-Koeffizienten durch 4-Punkt-Messung (I) und 2-Punkt-Messung (II) (vgl. [Lev13])

In beiden Fällen wird der notwendige Temperaturgradient über getrennt steuerbare Wärmequellen generiert. Durch gezieltes Ansteuern lässt sich dabei auch die mittlere Tempe-

ratur der Probe langsam erhöhen, sodass Messwerte temperaturabhängig aufgenommen werden können. Alternativ dazu ist es ebenfalls gängig, eine zusätzliche Heizung zu verwenden, die den gesamten Probenraum homogen aufheizt.

In der 4-Punkt-Methode (I) werden zwei Thermoelemente direkt an die Probe gedrückt. Wie bereits beschrieben, können über die Spannungen, die sich zwischen den offenen Enden der unterschiedlichen Materialien einstellen, die Temperaturen T_1 und T_2 bzw. $\Delta T = T_1 - T_2$ ermittelt werden. Die Verwendung von zwei Thermoelementen ermöglicht hierbei, zusätzlich die elektrische Spannung U_{Seeb} zwischen diesen beiden Punkten zu messen. Dazu müssen von beiden Thermoelementen des gleichen Typs jeweils die Drähte aus gleichem Material verwendet werden. Auf diese Weise findet die Messung der Spannung und der Temperaturen exakt im gleichen Punkt statt und S lässt sich über den Quotienten beider Größen ermitteln. Problematisch an diesem Messaufbau ist der thermische Kontakt zwischen den Thermoelementen und der Probe. Ist dieser durch kleine Kontaktflächen zu gering, nimmt die Spitze des Thermoelementes nicht vollständig die Temperatur der Probe an. Dieser Effekt wird zusätzlich durch auftretende Konvektion an den Messspitzen verstärkt, bei der Wärme an die umgebende Luft übertragen wird. Ein Anbohren der Probe und das somit mögliche Versenken der Thermoelementspitzen verbessert zwar die Messung, allerdings wird die Probe dadurch nachhaltig beschädigt. Bei guter thermischer Ankopplung können die Thermoelemente hingegen als Wärmesenke fungieren und zu viel Wärme aus der Probe ziehen. Beide Effekte führen zu Messergebnissen, die unterhalb der tatsächlichen Temperatur liegen.

Bei der 2-Punkt-Methode (II) sind die Thermoelemente hingegen in die Heizplatten eingelassen. Dadurch wird ein guter thermischer Kontakt gewährleistet, es findet keine Konvektion an den Thermoelementspitzen statt und bei ausreichender Heizleistung kann der Wärmeverlust durch die Thermoelemente regelungstechnisch kompensiert werden. Der größte Nachteil in diesem Aufbau ist, dass die Messung der Spannung und der Temperatur nicht im selben Punkt stattfindet. Abhängig von den thermischen und elektrischen Kontaktwiderständen zwischen der Probe und den Wärmequellen ergeben sich somit zwangsläufig Messungenauigkeiten.

Die Unterscheidung zwischen 4- bzw. 2-Punkt-Methode wirkt zunächst begrifflich verwirrend, da in beiden Fällen je zwei Thermopaare zur Messung verwendet werden. Beide Messaufbauten stellen aber das jeweilige thermische Pendant zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit dar. Bei der 4-Punkt-Methode findet die Temperaturmessung örtlich getrennt von der Wärmeein- bzw. Wärmeauskopplung statt. Dadurch führen thermische

Kontaktwiderstände zwischen der Probe und den Wärmequellen zu keinerlei Messungenauigkeiten. Bei der 2-Punkt-Methode findet die Temperaturmessung und die Wärmeinspeisung hingegen an der selben Stelle statt. Aufgrund dieser Analogie können beide Messaufbauten kombiniert werden, um während der SEEBECK-Messung zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen. Dazu müssen die Wärmequellen lediglich mit einer Stromquelle verbunden werden. Der eingeprägte Strom ergibt mit den Thermoelementen als Messspitzen zur Spannungsbestimmung eine elektrische 2- bzw. 4-Punkt-Messung. Bei dieser Art der Kombination ist zu beachten, dass die durch den Stromfluss verursachte Spannung in dem Moment der elektrischen Leitfähigkeitsmessung signifikant höher ist als die SEEBECK-Spannung. Dies wird durch einen ausreichend hohen Strom oder einen möglichst kleinen Temperaturgradienten erreicht.

2.3.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes, Energie thermisch durch einen Wärmefluss \dot{Q} zu transportieren. Gemäß des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik fließt dieser stets in Richtung der kälteren Stelle. Bei Betrachtung eines 1-dimensionalen Falles, wie in Abbildung 2.17 dargestellt, ist der Wärmestrom nach dem FOURIERSchen-Gesetz über

$$\dot{Q} = \lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{l} \quad (2.30)$$

gegeben. Dabei entspricht A der zur Wärmeleitung verfügbaren Querschnittsfläche und l der Distanz zwischen den Messpunkten zur Bestimmung der Temperaturdifferenz von ΔT durch $T_{\text{Hei\ss}}$ und T_{Kalt} .

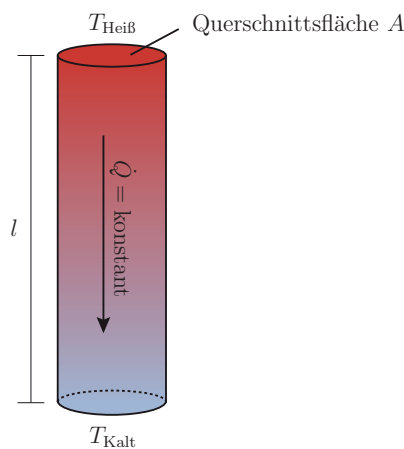


Abbildung 2.17: Eindimensionale Wärmeleitung nach FOURIER

Durch Messung oder gezieltes Einbringen eines bekannten Wärmestroms und der Kenntnis der Geometrie sowie des Temperaturgradientens, kann λ über

$$\lambda = \frac{\dot{Q}}{A} \cdot \frac{l}{\Delta T} \quad (2.31)$$

ermittelt werden. Diese Messmethode setzt voraus, dass die vollständige Wärme innerhalb des Körpers transportiert wird. Dies ist jedoch lediglich bei Temperaturen unter 50 K der Fall [Cah89]. Oberhalb dieser Temperatur nimmt mit steigender Temperatur zunächst der Transport durch Konvektion und anschließend auch durch Strahlung zu. Dadurch verliert der Körper innere Energie und die aufgestellten Bilanzen werden zunehmend ungenauer. Um diese Verluste zu minimieren, finden diese Messmethoden häufig unter Vakuum statt, da dadurch ein Wärmeverlust durch Konvektion ausgeschlossen ist. Alternativ werden teilweise auch beheizte Schilde um die Probe aufgebaut oder spezielle Isolationsmaterialien verwendet, die einen minimalen Temperaturunterschied zwischen Probe und der direkt angrenzenden Umgebung ermöglichen und somit die erwähnten Verluste reduzieren. Neben der direkten Bestimmung kann λ auch indirekt über

$$\lambda = \alpha \rho_{\text{abs}} C_W \quad (2.32)$$

mit α als Temperaturleitfähigkeit und ρ_{abs} als absolute Dichte und der spezifischen Wärmekapazität C_W bestimmt werden. Die Temperaturleitfähigkeit ist dabei eng mit der thermischen Leitfähigkeit verbunden, beschreibt allerdings anstelle der Menge des Energietransportes die zeitliche Veränderung der Temperatur, d. h. wie schnell sich die Wärme in einem Raum ausbreiten kann. Daraus folgend müssen ρ_{abs} , α und C_W in separaten Messungen bestimmt werden, um λ indirekt ermitteln zu können. Für die Dichte wird die Probe gewogen und das Volumen bei einfachen geometrischen Proben direkt gemessen. Bei beliebigen Formen wird hingegen häufig das ARCHIMEDES-Prinzip¹² angewandt. Zur Bestimmung von α werden Flash-Analysen eingesetzt, deren genereller Aufbau in Abbildung 2.18-I gezeigt ist. Dabei wird über die Probenrückseite mittels eines sehr kurzen Lichtimpulses eine thermische Energie eingebracht. Währenddessen wird die Oberflächentemperatur der Vorderseite über einen Infrarotsensor kontinuierlich aufgezeichnet.

¹² Auf einen in einer Flüssigkeit aufgehängten Körper wirkt eine Auftriebskraft, die dem Gewicht des vom Körper verdrängten Volumens entspricht. Bei Wasser mit einer Dichte von 1 g/cm³ bedeutet dies, dass der Zahlenwert der festgestellten Gewichtsänderung dem Volumen entspricht.

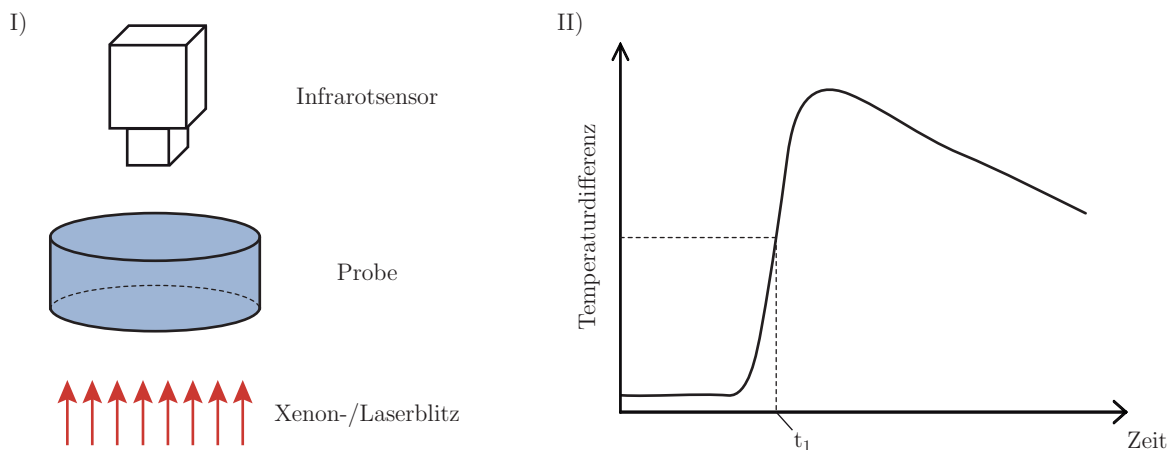


Abbildung 2.18: Prinzip (I) und Signalauswertung des Infrarotsensors (II) der Flash-Methode zur Bestimmung des Temperaturleitwertes

Diese erhöht sich mit fortschreitender Zeit, erreicht ein Maximum und fällt anschließend wieder langsam ab (II). Die Zeit zwischen Aussendung des Lichtimpulses und Erreichen des halben Maximalwertes der Temperaturdifferenz geht als t_1 in

$$\alpha = \frac{1,38 \cdot \rho_{\text{abs}}}{\pi \cdot t_1} \quad (2.33)$$

ein und erlaubt zusammen mit der Dichte die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit. Die erforderliche Wärmekapazität C_W gibt das Verhältnis von eingebrachter Wärmemenge Q und der damit verbundenen Temperaturänderung über

$$C_W = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (2.34)$$

an, wobei m der Masse des Körpers und somit einer Gewichtsnormierung entspricht. Die Wärmekapazität wird heutzutage fast ausschließlich über die in Abbildung 2.19 dargestellte Differenz-Kalorimetrie (DSC) bestimmt. Dazu werden zwei Behälter aufgeheizt, in denen sich die zu charakterisierende Probe sowie ein Referenzmaterial getrennt befinden. Bei der Wärmestrom-DSC (I) wird die Wärme von außen zugeführt und ist für beide Behälter identisch. Aufgrund des unterschiedlichen Inhalts besitzen die Behälter jedoch unterschiedliche Temperaturen, welche auf der Rückseite der Stellfläche mittels Thermoelementen gemessen und in den Wärmestrom umgerechnet werden. Bei der Leistungs-DSC (II) ist der äußere Aufbau identisch, allerdings liegen beide Behälter zusätzlich auf einer getrennt steuerbaren Heizplatte. Diese wird von einer Regelung so angesteuert, dass die Temperaturdifferenz zwischen den Proben möglichst gering ist. Anstelle der Temperatur

wird hierbei die dazu notwendige Leistungsdifferenz ΔP gemessen und in die Wärmemenge umgerechnet.

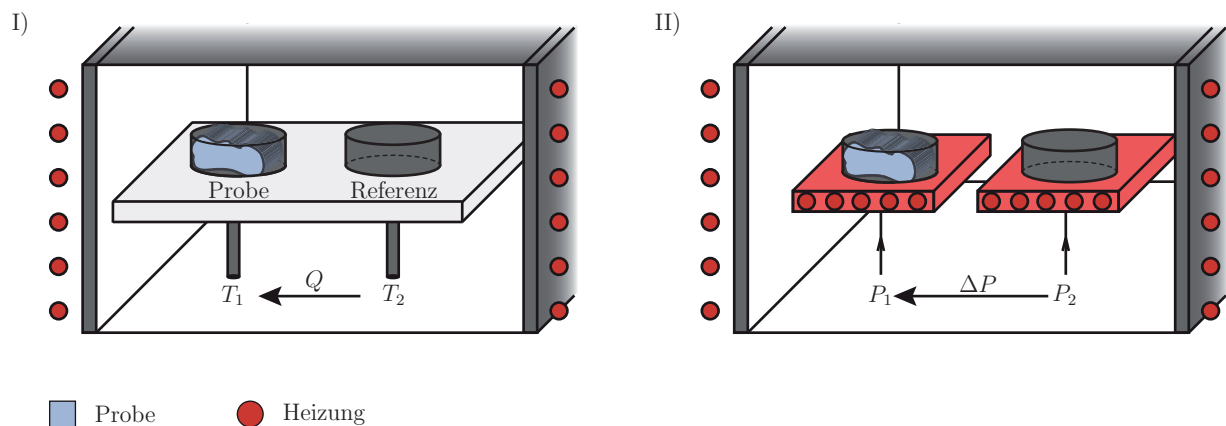


Abbildung 2.19: Wärmestrom (I)- bzw. Leistungsdifferenzkalorimetrie (II) zur Bestimmung der Wärmekapazität von Materialien

Beide Methoden liefern somit die zugeführte Wärmemenge und durch zusätzliche Thermoelemente die daraus resultierende Temperaturänderung, sodass sich C_W bestimmen lässt [HHF03].

2.4 Stand der Technik

Die Forschungsbemühungen im Bereich der Thermoelektrik nehmen bereits seit mehreren Jahrzehnten stetig zu. Sichtbar wird dies beispielsweise an der Anzahl der pro Jahr erscheinenden Veröffentlichungen, die sich von ungefähr 400 im Jahr 1996 auf mehr als 1 600 im Jahr 2010 vervierfacht hat [Har11]. Nichtsdestotrotz trug erst der Thermoelektrik-Hype in den Jahren 2004 bis 2015 entscheidend dazu bei, dass sich eine ausreichend große Thermoelektrik-Community gebildet hat, die jährlich eigene Fachtagungen¹³ ausrichtet und Bestandteil der führenden Materialkonferenzen der *Material Research Society* (MRS) ist [Jän09]. Trotz dieser positiven Entwicklung und verschiedener sich bereits im Einsatz befindlicher TEG-Prototypen findet die aktuelle Forschung weiterhin fast ausschließlich im Bereich der Materialwissenschaft statt. Da hierbei die thermoelektrische Charakterisierung essentiell ist, wird der aktuelle Forschungsstand beider Bereiche im Folgenden kurz zusam-

¹³ ICT/ECT: International/European Conference on Thermoelectrics

mengefasst. Abschließend wird in einem separaten Kapitel auf den Widerspruch zwischen dem Ziel der aktuellen Forschung und den dafür eingesetzten Mitteln eingegangen.

2.4.1 Thermoelektrische Materialien und Materialgruppen

Da die Materialforschung Bestandteile aus Chemie, Mathematik, Physik und für TEGs zusätzlich aus der Elektrotechnik beinhaltet, gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze zur Herstellung von TE-Materialien mit hohen ZT -Werten. Wie bereits in Gleichung 2.17 gezeigt, ist die thermoelektrische Gütezahl ZT dabei abhängig von den Parametern S , σ und λ . Wird das allgemeine Verhalten dieser drei Parameter in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration aufgetragen, ergibt sich daraus Abbildung 2.20.

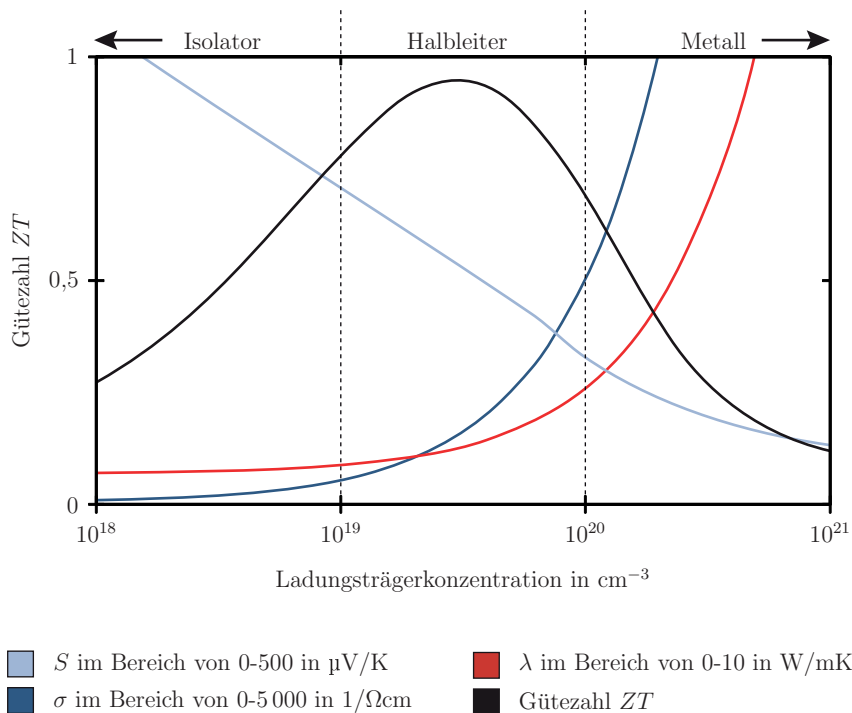


Abbildung 2.20: S , σ , λ und ZT in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte (vgl. [ST08]).

Der resultierende Verlauf für ZT ermöglicht aufgrund zu geringer SEEBECK-Koeffizienten und zu hoher thermischer Leitfähigkeiten keine effizienten TE-Materialien im Bereich der Metalle. Für Isolatoren hingegen zeigen diese beiden Parameter ein sehr gutes thermoelektrisches Verhalten. Da Oxid-Verbindungen wie Zinkoxid (ZnO) zudem thermisch extrem belastbar, in der Regel ungiftig und günstig sind, fokussiert sich ein Teil der aktuellen Thermoelektrik-Forschung auf diese Materialgruppe für TEG-Applikationen ober-

halb von 1000 °C. Aufgrund der zu geringen elektrischen Leitfähigkeiten liegen die Gütezahlen in diesem Hochtemperaturbereich bislang jedoch unterhalb von $ZT=0,5$, wodurch das Gros der TE-Forschung im Bereich der (hochdotierten) Halbleiter stattfindet [LZL⁺16][Han14]. Dabei sind Gütezahlen von $ZT=1,5-2$ anzustreben, um nach Einschätzung von KÖNIG¹⁴ TEGs wirtschaftlich rentabel einsetzen zu können [Jan16]. Zwar existieren mittlerweile etliche Veröffentlichungen mit Gütezahlen von $ZT\approx 1,5$ und teils auch $ZT>2$, jedoch sind diese Materialien aktuell nicht für großtechnische Praxisanwendungen geeignet [PLFT⁺11][PSL⁺11][BHB⁺12]. Dafür müssen die Materialien neben einem hohen ZT -Wert in großen Mengen möglichst günstig herzustellen und sowohl mechanisch als auch thermisch stabil sein. Aus diesem Grund haben sich auch nanostrukturierte TE-Materialien bislang nicht durchgesetzt, obwohl sie durch Nanodrähte, Quantenpunkte oder Übergitter bereits früh hohe Gütezahlen von $ZT>2$ erreichten [VSCO01][ZF⁺15][LLZZ10]. Stattdessen besitzen Bulkmaterialien aufgrund der oben genannten Anforderungen das derzeit höchste Potenzial für einen zeitnahen wirtschaftlichen Durchbruch [WPB⁺13][Jän09][KT16]. Die meisten dieser Materialien besitzen Gütezahlen von $ZT\leq 1$ und nur wenige erreichen bislang das anzustrebende $ZT\approx 1,5$ [GZD⁺16]. Die größte Herausforderung ist es dabei, die elektrische- und thermische Leitfähigkeit entkoppelt voneinander zu optimieren. Dazu werden teils aufwendig Wärme- und Ladungsträgertransporte simuliert und Bandstrukturen durch unterschiedlichste Materialverbindungen gezielt erstellt [XYW⁺16]. Auch Dotierungen werden häufig eingebracht, da die unterschiedlichen Massen der Atome Streuzentren für die phononische Wärmeleitung ergeben, ohne die elektrische Leitfähigkeit nennenswert zu beeinflussen [Bir58]. Im Folgenden wird ein kurzer allgemeiner Überblick aktueller thermoelektrische Bulkmaterialien und Materialgruppen gegeben.

Chalkogenide sind chemische Verbindungen aus den Chalkogenen Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se) oder Tellur (Te) mit elektropositiven Elementen wie beispielsweise Bismut (Bi), Blei (Pb) oder Titan (Ti). Materialverbindungen dieses Types besitzen eine Kristallstruktur mit einer Vielzahl von Gitterfehlstellen, wodurch die Wärmeleitung über Gitterschwingungen gestört wird und sich verhältnismäßig hohe ZT -Werte ergeben [KY13]. Die bekanntesten Verbindungen sind Bismuttellurid (Bi_2Te_3) und Bleitellurid (PbTe). Bi_2Te_3 kann für den niedrigen Temperaturbereich bis 250 °C eingesetzt werden und war lange Zeit das einzige kommerziell erhältliche TE-Material [CBM15]. Abhängig von den gewählten Dotierungen erreichen Bi_2Te_3 -Verbindungen meist thermoelektrische Gütezahlen

¹⁴ Dr. Jan König ist Gruppenleiter der Thermoelektrik-Abteilung beim Fraunhofer IPM in Freiburg und international anerkannter Thermoelektrikexperte

von $ZT \approx 1$ bei Temperaturen von 100-150 °C. In der Verbindung $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ und einem speziellen Sinterprozess wurde jedoch bereits $ZT=2$ bei Raumtemperatur nachgewiesen [KLM⁺15]. PbTe ist ebenfalls ein seit langem bekanntes TE-Material, das bereits früh vor allem in Weltraummissionen zur Energieumwandlung eingesetzt worden ist. Die ZT -Werte von PbTe-Verbindungen sind mit denen von Bi_2Te_3 vergleichbar. Das Gros dieser Verbindungen besitzt ebenfalls Gütezahlen von $ZT \approx 1$ und in $\text{Mg}_{0,08}\text{Pb}_{0,92}\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2}\text{Na}_{0,02}$ konnte beispielsweise $ZT \approx 2,2$ nachgewiesen werden, allerdings bei höheren Temperaturen zwischen 250-650 °C [FYW⁺16]. Auch PbTe ist kommerziell erhältlich und Firmen wie beispielsweise *Global Thermoelectric Inc.* aus Kanada bieten mittlerweile TEG-Systeme an, die auf diesem Material basieren [Kho03].

Skutterudite und Clathrate können im mittleren bis hohen Temperaturbereich eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um zwei Materialgruppen, die in das *Phonon-Glass and Electron-Crystal* (PGEC)-Konzept von SLACK eingeordnet werden können [Row95]. Ziel ist dabei die Herstellung neuer Materialien, die eine ähnlich geringe phononische Wärmeleitfähigkeit wie amorphes Glas und gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit wie ein Kristall besitzen [TSNK14]. Erreicht wird dieses Verhalten durch komplexe Elementarzellen, die Fremdatome in vorhandene Leerstellen binden können. Skutterudite bestehen generell aus binären Verbindungen aus Elementen der 9. Gruppe (M_{SC}) wie Kobalt (Co), Rhodium (Rh) oder Iridium (Ir) und Elementen aus der 15. Gruppe (X) wie etwa Phosphor (P), Arsen (As) oder Antimon (Sb). Wie in Abbildung 2.21-I dargestellt, bilden acht Blöcke mit dem Verhältnis MX_3 die Elementarzelle mit insgesamt 32 Atomen und zwei der erwähnten Leerstellen. Werden diese zusätzlich mit Atomen (R) besetzt, ändert sich die Form der Verbindung zu RM_4X_{12} und es wird von aufgefüllten Skutteruditen gesprochen. Diese sind thermoelektrisch hochinteressant, da sich die schwach gebundenen R-Atome stark im übergroßen Käfig aus M- und X-Atomen bewegen können und somit die Gitterschwingungen dämpfen [WW14][Hos06]. Diese schnellen Bewegungen werden häufig auch als „rasseln“ bezeichnet und bilden die Grundlage für Gütezahlen von $ZT \approx 1,5$ bei Skutteruditverbindungen. Der derzeitige maximale Wert konnte für n-leitendes mehrfach gefülltes $(\text{In, Sr, Ba, Yb})\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ mit $ZT=1,8$ bei einer Temperatur von 550 °C [RGY⁺15] erreicht werden.

Die Elementarzelle von Clathraten ist grundsätzlich komplexer als die der Skutterudite. Sie besitzen im Typ 1 die Form $8\text{R}_46\text{Y}$ mit 46 Atomen aus der 4. Hauptgruppe (Y) wie beispielsweise Silizium (Si), Germanium (Ge) oder Zinn (Sn).

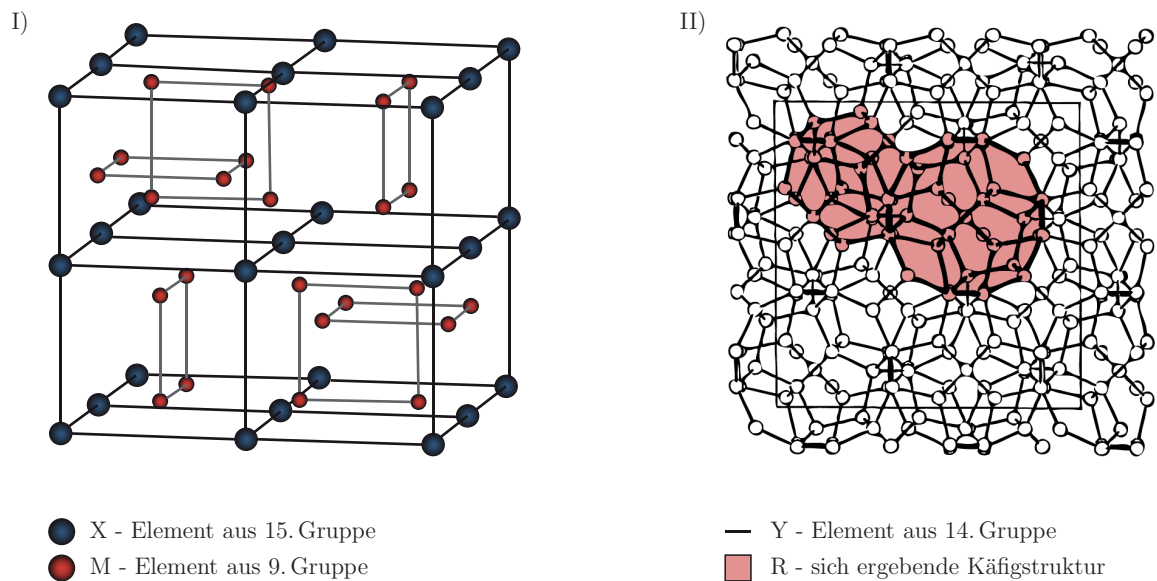


Abbildung 2.21: Vereinfachte Elementarzellendarstellung der gefüllten Skutteruditstruktur RM_4X_{12} mit zwei nicht gefüllten Kuben (I) und die Typ 2-Clathratstruktur $24R136Y$ (II) (vgl. [NSG01][Sti09]).

Darüber hinaus existieren acht Käfigstrukturen mit zwei unterschiedlichen Größen. In diese können Atome oder Moleküle gebunden werden, die analog zum Effekt in Skutteruditen rasseln und so die thermische Leitfähigkeit des Materials drastisch reduzieren. Die Elementarzelle von Typ 2-Clathraten ist durch eine $24R136Y$ -Struktur nochmals wesentlich komplexer. Sie besitzt zwei unterschiedlich große Käfigstrukturen, die in Abbildung 2.21-II farblich hervorgehoben sind [NSG01]. Die Gütezahlen für die meisten Clathrate liegen für Temperaturen zwischen $600-800\text{ °C}$ [Uz 15] im Bereich von $ZT=0,6-1$. Es konnten aber auch bereits ZT -Werte von 1,35 bei 627 °C mit einem Typ 1-Clathrat aus $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ hergestellt werden [SK16].

Heusler-Verbindungen sind im Vergleich zu Skutteruditen und Clathraten einfache metallische Legierungen. Sie bestehen aus zwei Übergangsmetallen der Gruppen 3-12 (X und Y) und einem Element der Gruppe 14 oder 15 (Z) wie beispielsweise Sb oder Sn [PPU16]. Je nach Verbindungsart handelt es sich bei X_2YZ um Voll-HEUSLER- und bei XYZ um Halb-HEUSLER-Verbindungen [Kre14]. Da Voll-HEUSLER Materialien metallisch sind, werden für TE-Materialien ausschließlich Halb-HEUSLER-Verbindungen eingesetzt. Diese besitzen häufig halbleitenden Charakter und sind aufgrund ihrer geringen Komplexität bereits jetzt im Kilogramm-Maßstab herzustellen [PPU16][BBZ⁺14]. Nachteilig ist lediglich die

verhältnismäßig hohe Wärmeleitfähigkeit dieser Verbindungen [PPU16], jedoch bietet die Gitterstruktur eine Vielzahl an Möglichkeiten, Elemente miteinander zu kombinieren und somit die thermische Leitfähigkeit zu reduzieren. Bei (Ti,Zr,Hf)NiSn wurde dazu beispielsweise eine Sb-Dotierung eingesetzt und damit einer der größten Gütewerte von $ZT=1,5$ bei 450 °C erreicht [SS05]. Dieses Material ist, ebenso wie andere Halb-HEUSLER-Materialien mit hohem ZT -Wert, n-leitend. P-leitende Halb-HEUSLER-Verbindungen besitzen dagegen wesentlich geringere thermoelektrische Güten. Als Beispiel dafür ist $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{CoSn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ zu erwähnen, das eine Güte von $ZT=0,8$ bei 700 °C erreicht [PAE⁺08].

Silizide sind Silizium-Metall-Verbindungen, die ebenfalls für den mittleren Temperaturbereich zwischen $300\text{-}600\text{ °C}$ interessant sind. Bekannte thermoelektrische Materialien sind unter anderem Eisendisilid (FeSi_2), Chromsilid (Cr_2Si), Mangansilid (MnSi) oder Magnesium(halb)silid (Mg_2Si) [FI15]. Die größten Vorteile dieser Verbindungen sind die Umweltverträglichkeit, die Ungiftigkeit und das häufige Vorkommen mitsamt den daraus resultierenden niedrigen Rohstoffpreisen der Einzelelemente. Zudem sind die TE-Materialien meistens resistent gegenüber Oxidation und Korrosion, was eine einfachere Applikation ohne Passivierungen ermöglicht [SEBN⁺13]. Zu den vielversprechendsten Siliziden gehören das sogenannte *Higher Manganese Silicide* (HMS), welches p-leitend ist und das n-leitende Magnesiumsilid (Mg_2Si). HMS entspricht dabei einem Mangansilid in dem atomaren Verhältnis von ungefähr $\text{Mn}_1\text{Si}_{1,75}$, inklusive der Vielfachen wie $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ oder $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ [WPB⁺13][Dao15]. Die maximalen Gütezahlen von HMS-Verbindungen betragen momentan $ZT\approx 0,7\text{-}0,8$ und sind somit weit entfernt von den bereits erreichten Gütezahlen von $(\text{Sn})\text{Mg}_2\text{Si}$ mit $ZT\approx 1,3\text{-}1,6$ [NMG⁺15][DSBM14].

Für **Zintl-Phasen** existiert keine scharfe Abgrenzung [Nes90]. In den meisten Fällen bestehen sie aus (Erd-)Alkalimetallen der ersten zwei Gruppen des Periodensystems der Elemente (PSE) wie beispielsweise Ba, Li oder Mg und elektropositiveren Elementen wie Metallen oder Halbleitern wie Al, Ga, Si, Ge, etc [FE11]. Ähnlich zu den Skutteruditen und Clathraten existiert eine außergewöhnliche Vielfalt an verschiedenen Zintl-Phasen, die durch ihren komplexen Aufbau Eigenschaften von PGEC-Materialien aufweisen [Xie04][Pra14][SGL⁺16]. Die Verbindung mit höchsten Gütezahlen erreicht bei einer Temperatur von 600 °C $(\text{Eu}_{0,5}\text{Yb}_{0,5})_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ mit $ZT=1,3$ [SGL⁺16].

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher TE-Materialien wurde die oben aufgeführte Auflistung lediglich auf thermoelektrisch relevante Materialgruppen beschränkt. Davon unabhängig existieren jedoch noch verschiedenste Verbindungen wie beispielsweise SiGe¹⁵ oder Zn₄Sb₃¹⁶, die gute thermoelektrische Eigenschaften besitzen, sich aber nicht direkt einer Gruppe zuordnen lassen. Zudem werden auch für bestimmte Materialkombinationen separate Abkürzungen eingefügt, sodass beispielsweise Verbindungen aus Blei, Antimon, Silber und Tellur mit LAST abgekürzt werden.

Trotz der Vielzahl an unterschiedlichsten Materialgruppen und enormen Fortschritten in der Materialforschung hat sich an der Situation kommerziell erhältlicher TE-Materialien in den letzten 25 Jahren mit einer Ausnahme nichts geändert. Diese wird nämlich weiterhin von Bi₂Te₃ und PbTe dominiert, die bereits 1992 bekannt waren [Jän09]. Lediglich das im Jahr 2009 gegründete amerikanische Unternehmen *Alphabet Energy* machte in den letzten Jahren einen Vorstoß und bietet TEG-Module aus einer neuen Kombination von Tetraedriten¹⁷ und Magnesiumsiliziden kommerziell an. Diese Module arbeiten bei Betriebstemperaturen von 400-600 °C und erreichen Wirkungsgrade von 5 % [Alp17]. Beide Werte sind keine qualitativen Neuerungen, allerdings sind die zeitnah angestrebten Produktionsvolumen und Modulpreise so vielversprechend, dass sich die Thermoelektrik-Community dadurch einen entscheidenden Schritt hin zum kommerziellen Durchbruch erhofft.

2.4.2 Thermoelektrische Charakterisierung

Sowohl für die Analyse fertiger TEG-Module, als auch zur Charakterisierung thermoelektrischer Materialien wurden in den letzten Jahren verschiedene Messsysteme entwickelt. Im Bereich der Modulanalyse handelt es sich dabei in den meisten Fällen um Prototypen, die in der Forschung aufgebaut wurden. Kommerzielle Geräte sind nur vereinzelt vorhanden, da der Forschungsschwerpunkt der Thermoelektrik in der Materialoptimierung liegt. Für die dafür erforderliche Materialcharakterisierung sind hingegen verschiedenste Geräte kommerziell vorhanden. Sie nutzen die in Kapitel 2.3 aufgeführten Messprinzipien, um entweder über die HARMAN-Methode den ZT -Wert direkt zu bestimmen oder die dafür notwendigen einzelnen Parameter S , σ und λ zu ermitteln. Da die zur Anwendung kom-

¹⁵ SiGe wird seit längerem in Weltraummissionen als Hochtemperaturmaterial eingesetzt und besitzt eine maximale Gütezahl von $ZT \approx 1,3$ bei 1 000 °C

¹⁶ Zn₄Sb₃ ist kompliziert in der Herstellung, besitzt aber eine maximale Gütezahl von $ZT = 1,4$ bei 450 °C

¹⁷ Tetraedrit ist eine Verbindung aus Kupfer, Antimon und Sulfid

menden Messprinzipien bereits erklärt worden sind, wird im Folgenden lediglich ein kurzer Überblick der zur Verfügung stehenden Messsysteme gegeben.

Für die einfachste Form der **Modulanalyse** ist lediglich eine Wärme- und Kältequelle erforderlich, zwischen denen mit konstantem Anpressdruck, beispielsweise durch Federn, TEG-Module eingebracht werden. Die Messung des Kurzschlussstroms und der Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der anliegenden Temperaturdifferenz ist für erste Abschätzungen bereits ausreichend. Da dieser Aufbau verhältnismäßig trivial ist und häufig über Messstände zur thermoelektrischen Materialcharakterisierung bereits vorliegt, gibt es viele Prototypen und kaum kommerzielle Geräte. Dabei nutzen alle Messstände das gleiche Messprinzip, indem der Wirkungsgrad der TEG-Module nach Gleichung 2.4 durch das Verhältnis von thermisch zugeführtem Wärmefluss \dot{Q} und der daraus gewonnenen elektrischen Leistung P ermittelt wird [AH11][MBSK13][RFKS05][SRS09]. Die elektrische Leistung kann über den Strom und die Spannung am Ausgang des TEGs gemessen werden. Zur Bestimmung des thermischen Wärmestroms kann die elektrisch zugeführte Leistung gemessen und mit dem Wirkungsgrad der Wärmequelle verrechnet werden. Meistens wird jedoch die Temperaturdifferenz zwischen zwei Stellen in einem Referenzblock gemessen und das FOURIERSche-Gesetz für den 1-dimensionalen Fall aus Gleichung 2.30 angewandt. *TEGeta* von der Firma *PANCO GmbH* ist eines der wenigen kommerziellen Geräte und wendet ebenfalls das FOURIERSche-Gesetz zur Wirkungsgradbestimmung an. Wie in Abbildung 2.22 dargestellt, ist die Wärmequelle, die Temperaturen bis zu 1000 °C erzeugt, dabei auf einer Seite isoliert und besitzt auf der anderen Seite Kontakt zu einem Referenzblock, der die Wärme zur Heißeite des TEG-Moduls führt. Auf der anderen Seite befindet sich ein identischer Referenzblock, der die Wärme an der Kaltseite des TEG-Moduls zur Kältequelle abführt. Eine Feder presst den gesamten Aufbau mit einer konstanten Kraft zusammen. Die Thermoelemente-01 und -10 ermitteln die Temperaturen an der Wärme- bzw. Kältequelle. Acht weitere Thermoelemente ermöglichen das Ermitteln des thermischen Flusses \dot{Q} nach dem oben genannten Prinzip. Zudem werden Thermoelement-02 bis Thermoelement-05 verwendet, um aus dem gemessenen Temperaturverlauf innerhalb des Referenzblockes die Heißeitentemperatur an der Kontaktstelle zum TEG-Modul zu extrapolieren. Dasselbe gilt analog für Thermoelement-06 bis Thermoelement-09, die zur Ermittlung der Kaltseitentemperatur verwendet werden.

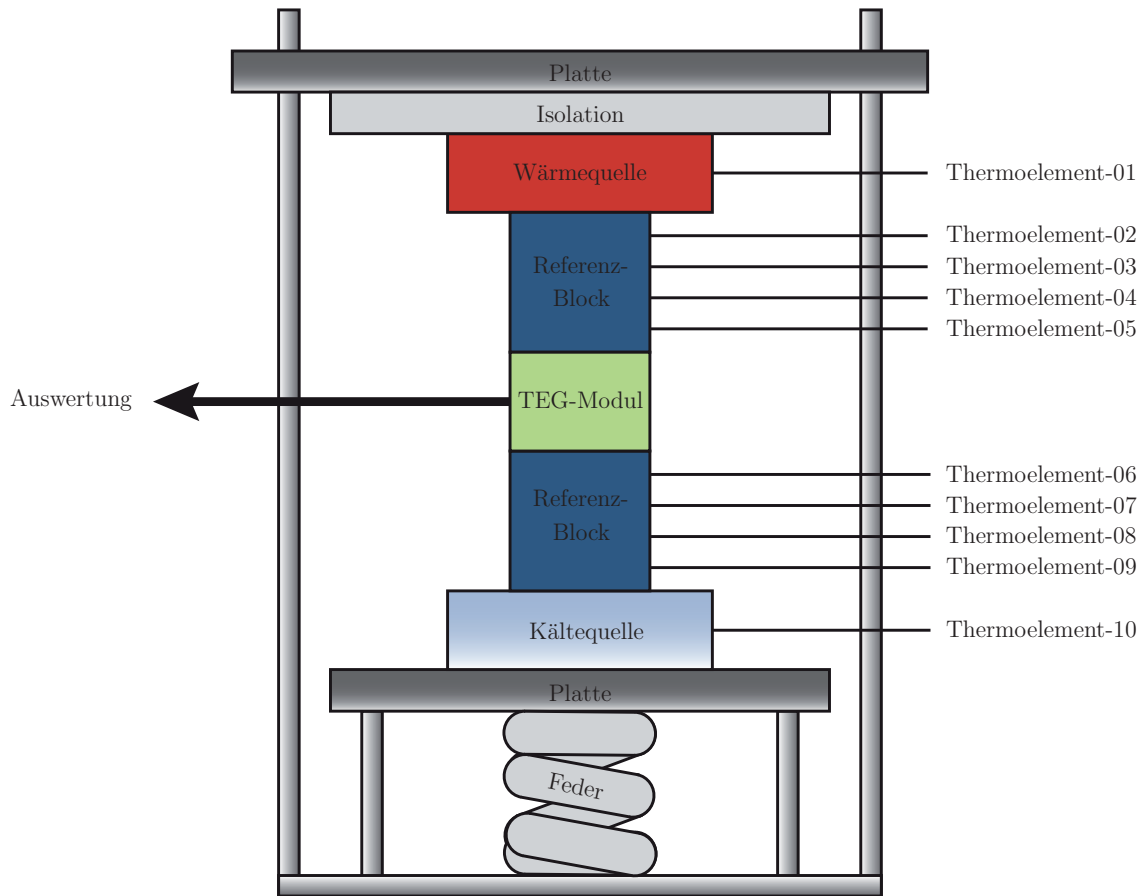


Abbildung 2.22: Schematischer Aufbau des Messstandes *TEGeta* der Firma *PANCO GmbH* zur Bestimmung des Wirkungsgrades von TEG-Modulen (vgl. [MSR⁺15])

Zur Analyse des elektrischen Verhaltens werden Spannungen und Ströme bei variablen Lastwiderständen zwischen $R_{\text{Last}}=0,22-8,13\ \Omega$ mittels eines Datenloggers gespeichert und am PC ausgewertet [MSR⁺15]. Die Genauigkeit der Messung ist abhängig von der Temperaturmessung zur Bestimmung des Wärmeflusses, sowie von der Spannungs- und Strommessung zur Ermittlung der elektrischen Leistung. Der Hersteller gibt dabei Messtoleranzen von $\pm 10\%$ für die Temperaturmessung und $\pm 1\%$ für die Spannungsmessung an [Pan16]. Bei idealisierter Betrachtung und somit Vernachlässigung weiterer Messungenauigkeiten resultiert eine Messgenauigkeit von $< \pm 10\%$ für die Bestimmung des Wirkungsgrades η ¹⁸.

¹⁸ Fehlerfortpflanzung für relativen Fehler (F_r):

$$\begin{aligned}
 P_{\text{TEG}} = U \cdot I & \rightarrow F_{r,P} = \sqrt{(\pm 1\%)^2 + (\pm 0\%)^2} & \leq \pm 1\% \\
 \dot{Q} = \lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{d} & \rightarrow F_{r,\dot{Q}} = \sqrt{(\pm 0\%)^2 + (\pm 0\%)^2 + (\pm 10\%)^2 + (\pm 0\%)^2} & \leq \pm 10\% \\
 \Rightarrow \eta = \frac{P_{\text{TEG}}}{\dot{Q}} & \rightarrow F_{r,\eta} = \sqrt{(\pm 1\%)^2 + (\pm 10\%)^2} & < \pm 10\%
 \end{aligned}$$

Die **Materialcharakterisierung** fokussiert sich hingegen auf die Beurteilung der Qualität von TE-Materialien und ist daher unabhängig von Einflüssen, die sich durch den weiteren Modulaufbau ergeben. Wie bereits erwähnt, ist das dafür anerkannte Maß die thermoelektrische Gütezahl ZT . Verschiedene sogenannte ZT -Meter nutzen dabei das klassische HARMAN-Prinzip zur direkten Bestimmung und sind kommerziell erhältlich. Ein Großteil dieser Geräte ist allerdings auf einen Temperaturbereich von 0 bis 150 °C begrenzt, sodass für aktuelle TE-Materialien hauptsächlich individuell aufgebaute Messsysteme eingesetzt werden. Sie besitzen Messgenauigkeiten von unter 5 % und können bis ca. 350 °C eingesetzt werden [Mah13][MTS⁺12][KC14]. Diese klassischen Varianten ermöglichen allerdings keine Aussagen zu S , σ und λ . Aus diesem Grund existieren in der Forschung verschiedene Prototypen, die zusätzlich den eingepprägten Strom I hinreichend genau vorgeben, sodass der OHMSche Spannungsabfall U_R gemessen und der spezifische Widerstand über

$$\rho_{\text{Wid}} = \frac{U_R}{I} \cdot \frac{A}{l} \quad (2.35)$$

bestimmt werden kann. Die zur vollständigen Charakterisierung fehlende thermische Leitfähigkeit λ lässt sich durch Umstellung der Formel 2.17 für die thermoelektrische Effektivität Z zu

$$\lambda = \frac{S^2}{ZT \cdot \rho_{\text{Wid}}} \quad (2.36)$$

ermitteln. Diese optimierte HARMAN-Methode wird in der Forschung in verschiedenen Prototypen verwendet und ermöglicht die simultane Bestimmung aller Parameter. Der modernste Ansatz zur weiteren Optimierung ist die *Two-Sample System Calibration (2SSC)*-Methode, die an der Hochschule in Montreal¹⁹ entwickelt und 2014 veröffentlicht wurde [VSMT14]. Das System verwendet das oben beschriebene Verfahren zur Materialcharakterisierung zwischen 240 und 720 K im Vakuum. Die Besonderheit bei der 2SSC-Methode ist, dass die nicht vermeidbaren parasitären Wärmeverluste durch eine Referenzmessung bestimmt werden. Der daraus resultierende Korrekturfaktor reduziert die Messungenauigkeiten enorm, was in der Tabelle 2.2 durch den Vergleich mit dem *ZT-Meter-870K* des *Fraunhofer IPM* deutlich wird. Die Grundlage dieser Methode ist dabei die Annahme, dass die Wärmeverluste in einem für den Messstand charakteristischen Parameter zusammengefasst werden können, der zwar von der Temperatur, nicht aber von der Probenbeschaffenheit abhängig ist.

¹⁹ École polytechnique de Montréal

Tabelle 2.2: Vergleich der angegebenen Messungenauigkeiten des *ZT-Meter-870K* des *Fraunhofer IPM* mit der *2SSC-Methode* [Jac16][VSMT14]

Parameter	Relative Fehler F_R	
	ZT-Meter-870K	2SSC-Methode
S	$<\pm 5\%$	$<\pm 0,5\%$
σ	$<\pm 10\%$	$<\pm 1\%$
λ	$<\pm 10\%$	$<\pm 1\%$
ZT	$<\pm 25\%$	$<\pm 1\%$

Durch Messungen an verschiedenen Materialien oder gleichen Materialien mit unterschiedlichen geometrischen Abmessungen kann dieser Parameter algebraisch bestimmt und in Folgemessungen berücksichtigt werden. Erste Messungen anhand von Materialien wie Pb-Te, Bi₂Te₃, oder SiGe bestätigen diese Hypothese und wurden im Jahr 2014 publiziert [VSMT14]. Da jedoch keine aktuelleren Veröffentlichungen existieren, muss diese Messmethode zunächst weiterhin beobachtet werden.

Neben diesen optimierten HARMAN-Methoden werden die Materialien derzeit zumeist über mehrere Messungen charakterisiert. Der ZT -Wert kann anschließend berechnet werden, allerdings liegt die Genauigkeit aufgrund der fehlerbehafteten Einzelmessungen und der daraus resultierenden Fehlerfortpflanzungen mit ungefähr 25 % weit unter den direkt ermittelten Werten [Fra16]. Bislang ist kein Messsystem kommerziell erhältlich, das alle drei Parameter unabhängig voneinander in einer Messung ermittelt. Dies wäre jedoch wichtig, da sich die Materialien während der Messung, beispielsweise durch Oxidation oder Materialdiffusion, verändern können und somit in der nächsten Messung ein zur ersten Messung quasi unterschiedliches Material untersucht würde. Die nicht zueinander passenden Einzelparameter liefern so bei der Zusammenführung einen fehlerhaften ZT -Wert.

Im Gegensatz zur simultanen Bestimmung aller Parameter existieren zur Bestimmung einzelner Parameter mehrere kommerziell erhältliche Messsysteme. Drei der größten Messsystemhersteller sind *Linseis Messgeraete GmbH*, *Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG* und *ULVAC Technologies, Inc.*. Aufgrund der gut kombinierbaren Messspitzenanordnung bieten alle drei Hersteller Geräte zur simultanen Bestimmung von S und σ über 4-Punkt-Messungen an. Als Prozessumgebung kann in der Regel zwischen Vakuum, Inertgas und reduzierender bzw. oxidierender Atmosphäre gewählt werden, in der die Proben zwischen Raumtemperatur und ca. 1 000 °C charakterisiert werden. Zur Bestimmung der thermi-

schen Leitfähigkeit werden in den meisten Fällen Laserflash-Anlagen (LFA) angewendet, die unter identischen Bedingungen messen wie bei der σ/S -Messung. Durch austauschbare Öfen kann hierbei die Maximaltemperatur auf bis zu 2 800 °C erhöht werden. Zur Übersicht sind in der Tabelle 2.3 Beispielsysteme dieser drei Hersteller aufgeführt.

Tabelle 2.3: Auflistung kommerzieller Messsysteme zur Bestimmung thermoelektrischer Parameter

Linseis		
Parameter	Gerätename	Besonderheiten des Messsystems
ZT	<i>LZT-Meter</i>	Kombination aus LFA und S/σ -Messung
S/σ	<i>LSR-3</i>	Hohe maximale Temperatur (1 500 °C)
λ	<i>LFA 1000 HT</i>	Messung bei -125 °C möglich
C_W	<i>DSC-PT1000</i>	-

Netzsch		
Parameter	Gerätename	Besonderheiten des Messsystems
S/σ	<i>SBA 458 Nemesis</i>	-
λ	<i>LFA 427</i>	-
C_W	<i>DSC404 F1 Pegasus</i>	Großer Temperaturbereich (-150-2 000 °C)

Ulvac		
Parameter	Gerätename	Besonderheiten des Messsystems
S/σ	<i>ZEM-3M10</i>	lediglich Messung im Unterdruck mit Helium
λ	<i>TC-9000</i>	-

Darunter ist das *LZT-Meter* von *Linseis* hervorzuheben, da es das erste kommerzielle Gerät ist, das LFA- und σ/S -Analysen in einer simultanen Messung kombiniert. Nichtsdestotrotz wird die benötigte Dichte und die Wärmekapazität auch in dieser Anlage in der Regel in zusätzlichen Messungen ermittelt, sodass auch dieses Gerät keine vollständig unabhängige Charakterisierung in einer Messung ermöglicht.

Darüber hinaus existieren viele weitere Analysemöglichkeiten von denen an dieser Stelle jedoch lediglich noch die *Seebeck-Mikro-Sonde* des *Fraunhofer IPM* und die Hallmessung erwähnt werden. Die Sonde ermöglicht ein 1D/2D Abrastern einer Probe zur lokalen

SEEBECK-Bestimmung. Dadurch sind Rückschlüsse auf die Homogenität und Dotierungsverteilung möglich [BBW⁺14]. Die Hallmessung ermöglicht zudem die Ermittlung von Ladungsträgerbeweglichkeiten.

2.4.3 Widerspruch innerhalb der TEG-Forschung

Das allgemeine Forschungsbestreben, ein Produkt oder eine Technologie in den kommerziellen Einsatz zu überführen, ist insbesondere durch den Hype um das Jahr 2012, auch in der Thermoelektrik derzeit das primäre Ziel. Da die Hauptbarriere aktuell der schlechte Wirkungsgrad ist, konzentriert sich der Großteil der Forschung auf die aufwendige Herstellung und Verbesserung von TE-Materialien. Dabei wird allerdings vernachlässigt, dass mit den gewählten Mitteln der angestrebten hohen Nachfrage nicht nachgekommen werden kann, da die meisten Prozesse zur Herstellung von TE-Materialien nicht massenproduktionsstauglich sind. Für die Herstellung von beispielsweise Bi_2Te_3 , PbTe, LAST und Zintl-Phasen werden teils spezielle Ampullenprozesse eingesetzt, die nicht ausreichend skalierbar sind [Sti12]. Zudem werden in der Thermoelektrik momentan fast ausschließlich Heißpress-Verfahren eingesetzt. Diese sintern das Pulver unter Druck direkt in der Matrize und nicht, wie bisher beschrieben und in der Industrie weitestgehend eingesetzt, nach dem Verdichten drucklos in einem Ofen. Die für dieses Verfahren benötigte Wärme wird über Widerstandsheizungen, induktiv oder über die JOULEsche Erwärmung erzeugt. Abhängig von der Art der Wärmequelle wird beispielsweise zwischen *Field Assisted Sintering Technique* (FAST), *Electric Current Activated/Assisted Sintering* (ECAS) und *Pulsed Electric Current Sintering* (PECS) unterschieden. Am häufigsten wird jedoch das *Spark Plasma Sintering* (SPS) verwendet, welches oftmals auch als Sammelbegriff für andere Heißpress-Verfahren verwendet wird und dessen Aufbau in Abbildung 2.23 dargestellt ist.

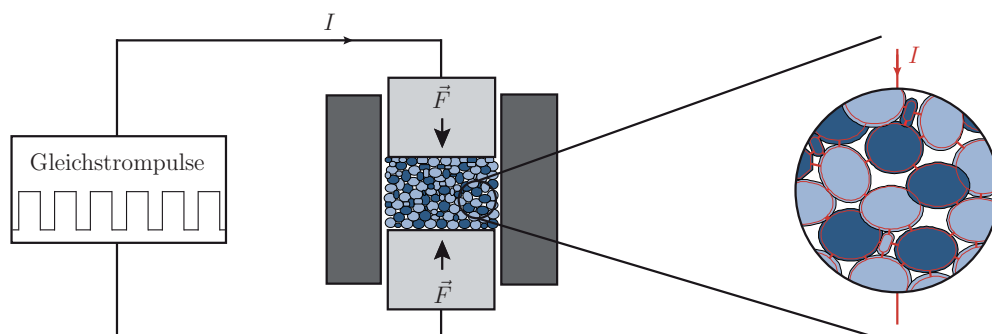


Abbildung 2.23: Aufbau (links) und Stromfluss durch einzelne Pulverpartikel (rechts) beim SPS-Prozess (vgl. [Ert13])

Dabei wird während des Verdichtens ein gepulster Gleichstrom I in das Pulver eingepreßt. Dieser Strom besitzt an den Kontaktstellen der Pulverpartikel eine besonders hohe Stromdichte und führt an diesen lokalen Stellen zu einer starken JOULEschen Erwärmung. Der Name des Prozesses bezieht sich dabei auf die vermutete Funken- und Plasma-Entwicklung während des Sinterprozesses [HAA⁺08]. Durch das gleichzeitige Erhitzen sind die Pulverpartikel verformbarer und können stärker verdichtet werden. Im Gegensatz zur klassischen Pulvermetallurgie resultieren daraus zwei entscheidende Vorteile für Heißpress-Verfahren. Zum einen wird eine höhere Sinteraktivität erreicht, da durch den zusätzlichen Druck mehr Energie in den Grünkörper eingebracht werden kann. Insbesondere in der Thermoelektrik ist dies ein großer Vorteil, da oft komplexe Zusammensetzungen verschiedenster Materialien erforscht werden und somit die Zeit zur Prozesskalibrierung minimiert wird. Zum anderen können größere Dichten erreicht werden, die nach jetzigem Kenntnisstand vorteilhaft für TE-Materialien sind. Trotz dieser Vorteile werden diese Verfahren in der Industrie kaum eingesetzt, da die serielle Sinterung einzelner Grünkörper zu zeitintensiv und nicht wirtschaftlich ist.

Des Weiteren sind in einer Vielzahl der momentan ZT -stärksten Materialien Elemente enthalten, deren Vorkommen stark begrenzt sind. In Abbildung 2.24 wird deutlich, dass beispielsweise Bi und Te, welche in den meisten Chalkogeniden enthalten sind, nur selten auf der Erde vorkommen. Das Gleiche gilt für Ge, welches häufig Bestandteil von Clathraten ist und wie Rh, Ir, Hf, Sb oder Yb in Skutteruditen, HEUSLER-Verbindungen und Zintl-Phasen als Dotierstoffe eingesetzt werden.

Zusammengefasst strebt die Thermoelektrik-Forschung also derzeit den kommerziellen Durchbruch an, könnte aber der damit verbundenen hohen Nachfrage gar nicht gerecht werden, da derzeit Sinterprozesse angewendet werden, die keine günstige Massenproduktion erlauben und Materialien eingesetzt werden, deren Vorkommen zu begrenzt sind.

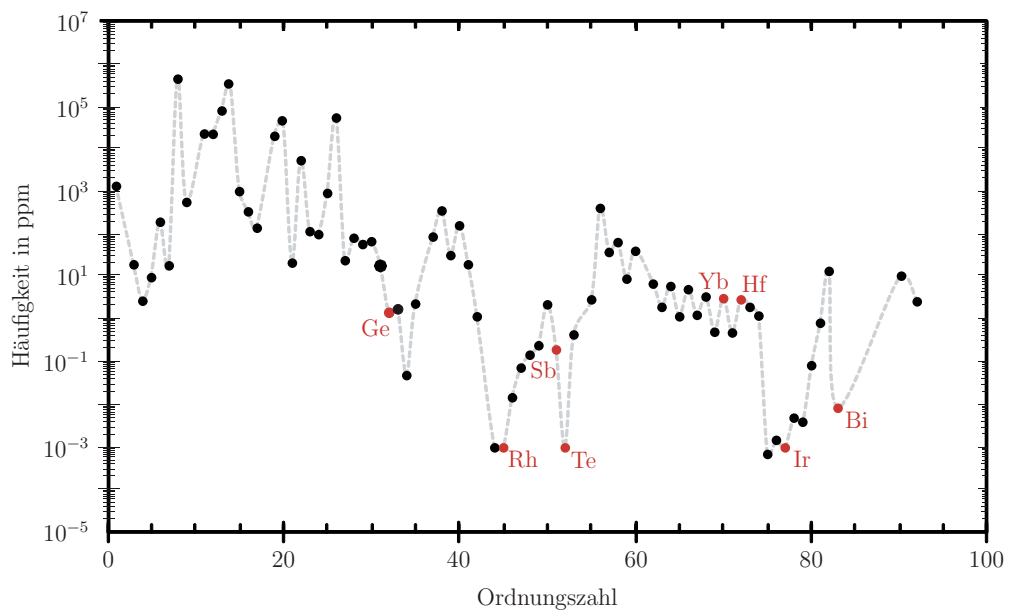


Abbildung 2.24: Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste (gestrichelte Linie deutet keine Interpolationsmöglichkeiten an, sondern vereinfacht lediglich die Lesbarkeit der Abfolge einzelner Elemente - vgl. [Ass15][Sci07])

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Messstand angefertigt, der für den Funktionstest und zur Bestimmung des Leistungsvermögens von TEGs eingesetzt wird. Neben dieser Analyse ist der Messstand zudem so konzipiert, dass eine Erweiterung zur vollständigen TE-Materialcharakterisierung vorgesehen ist. Die dafür entwickelte Messmethode ermöglicht die simultane Bestimmung von S , σ , und λ , wodurch der zeitliche Aufwand im Vergleich zu derzeit eingesetzten Messsystemen deutlich reduziert wird. Erste Vorversuche und Bestandteile für die Realisierung des Konzeptes werden in dieser Arbeit vorgestellt, die finale Umsetzung erfordert allerdings weitergehende Arbeiten.

3.1 Aufbau und TEG-Charakterisierung

Für den Funktionstest und die geplante Erweiterung zur Charakterisierung von TE-Materialien wird der in Abbildung 3.1 dargestellte Messstand aufgebaut. Er besitzt die Abmessungen 300 mm x 300 mm x 720 mm und besteht aus drei Aluminiumplatten, die über vier geschliffene Wellen miteinander verbunden sind. Als Wärmequelle ist in der Deckelplatte ein LötKolben integriert, der eine Leistung von 550 W besitzt und einen Kupfereinsatz auf Temperaturen von bis zu 650 °C erhitzen kann. Bei diesen Temperaturen reagiert Kupfer mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft und bildet ein nicht stabiles Oxid. Dadurch wird zum einen der thermische Kontakt verschlechtert, zum anderen verbraucht sich das Kupfer mit fortschreitender Zeit. Um dies zu verhindern, werden die Heißeiteneinsätze chemisch

durch eine 25-30 µm dicke Nickelschicht passiviert. Die Wärmesenke besteht aus einer Wasserkühlung, die an einen 1,2 kW-Umlaufkühler angeschlossen ist. Sie ist auf einer dritten Platte befestigt, die durch Kugelbuchsen beweglich auf den geschliffenen Wellen gelagert und auf einem pneumatischen Zylinder befestigt ist.

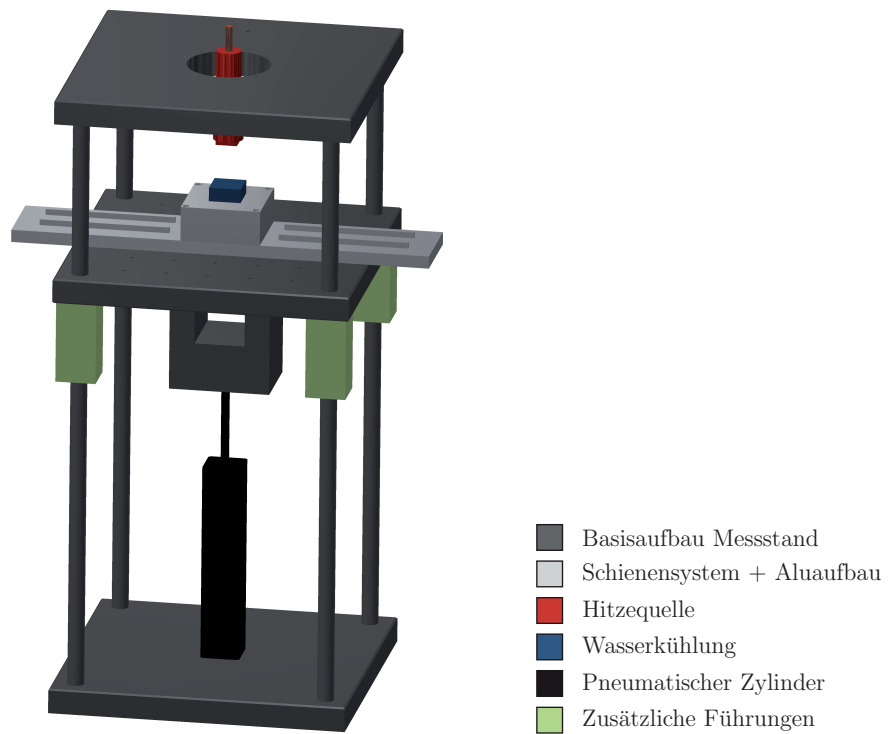


Abbildung 3.1: *Computer-Aided Design* (CAD)-Modell des entworfenen Messstandes für Funktionstests von TEGs und vorgesehener Charakterisierung von TE-Materialien

TEGs können so mithilfe des Zylinders zwischen der Wärmequelle und Wärmesenke eingebaut und analysiert werden. Das dargestellte Schienensystem ist dabei Bestandteil des Konzepts zur TE-Materialcharakterisierung und wird später in Kapitel 3.2 näher erläutert. Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurde eine starke Abhängigkeit zwischen der Ausgangsleistung von TEGs und dem Anpressdruck zur Hitzequelle bzw. Hitzesenke festgestellt. Dabei konnte die Leistung von im Fachgebiet hergestellten TEGs auf Siliziumbasis durch Erhöhung des Drucks um bis zu 600 % gesteigert werden [Sch11]. Dies resultiert aus der Reduzierung des thermischen Kontaktwiderstands $R_{K,th}$, der über

$$R_{K,th} = 0,46 \cdot \frac{R_a}{m_S} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right) \cdot \left(\frac{F_N}{H_m} \right)^{-0,93} \quad (3.1)$$

ermittelt werden kann und neben der mittleren Rauigkeit der Oberfläche R_a , der mittleren Schräge der Vertiefung in der Oberfläche m_s , den thermischen Leitfähigkeiten λ_1/λ_2 und der Mikrohärtigkeit H_m auch direkt von der Kontaktnormalkraft F_N abhängt [Ber13]. Aufgrund dieser Abhängigkeit besitzt der Einsatz eines pneumatischen Zylinders zwei ausschlaggebende Vorteile gegenüber gängigen Alternativen. Einerseits kann der Anpressdruck im Gegensatz zu häufig eingesetzten Federn über einen Druckregler flexibel im Bereich zwischen 25-450 N variiert und somit druckabhängige Analysen durchgeführt werden. Andererseits bleibt die auf den TEG wirkende Kraft auch bei thermischer Ausdehnung der Probe konstant und vergrößert sich nicht wie bei fixierten Schraubverbindungen.

Um die Führung der beweglichen Platte zu verbessern, werden zusätzliche Kugelbuchsen angebracht, die in der Abbildung grün dargestellt sind. Tests mit einer Ringkraftmesszelle zeigen in Abbildung 3.2, dass sich der finale Druck nach 60 s vollständig aufbaut.

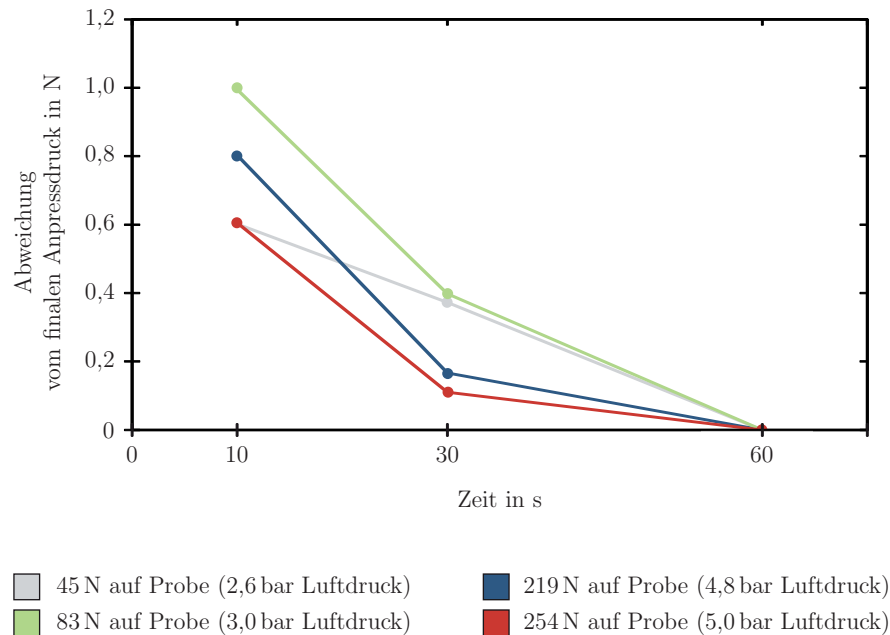


Abbildung 3.2: Entwicklung des sich aufbauenden Anpressdrucks nach 10 und 30 s in Bezug auf den finalen Druck nach 60 s

Nach 10 s sind die Abweichungen vom finalen Druck bereits kleiner als 1,5 %, sodass sie für die ca. 15-minütigen Modul- und Materialcharakterisierungen vernachlässigt werden können. Durchaus relevant ist dagegen, dass nach Erreichen des finalen Drucks Erschütterungen am Messstand den Anpressdruck um bis zu 35 % anheben. Da die absolute Druckänderung unabhängig vom eingestellten Zylinderdruck konstant 16,7 N beträgt, ist die auftretende Reibung eine wahrscheinliche Ursache. Diese Vermutung wird dadurch bekräftigt,

dass die Demontage der zusätzlichen Führungen und die damit verbundene Verringerung der Kugellageranzahl die Abweichung auf 5,9 N reduziert. Aufgrund dieser Ergebnisse wird auf die zusätzlichen Führungen verzichtet.

Für den Funktionstest werden TEGs zwischen der Wärmequelle und der Wärmesenke mithilfe des pneumatischen Zylinders eingepresst. Anschließend werden die Ausgangsklemmen des TEGs mit einem von PETROV im Fachgebiet entwickelten Messsystem verbunden, dessen Grundprinzip in Abbildung 3.3 dargestellt ist.

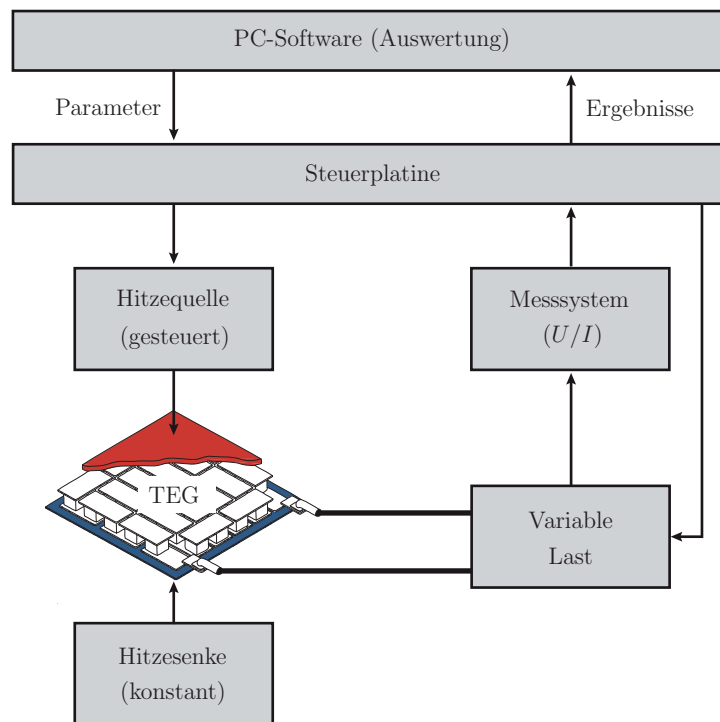


Abbildung 3.3: Prinzip des Messstandes zur Leistungscharakterisierung von TEGs nach PETROV im Blockschaltbild

Über die entwickelte PC-Software werden zunächst Parameter an die Steuerplatine übergeben, die dementsprechend die Hitzequelle regelt und den TEG mit variierenden Widerständen belastet. Dazu werden verschiedenen Präzisionswiderstände durch Relais alternierend so miteinander verschaltet, dass ein Bereich von 1-160 Ω mit einer Auflösung von 1 Ω in unter 2 s abgebildet wird. Die temperaturabhängigen U/I-Kennlinien werden mithilfe der Steuerplatine zurück an die Software übermittelt und ermöglichen die Bestimmung des *Maximum Power Point* (MPP) und somit der temperaturabhängigen maximalen Ausgangsleistung des TEGs [PAH13]. Zur Bestimmung der Genauigkeit dieses Messsystems

wird das kalibrierte Referenzmessgerät *34461A Digital Multimeter* der Firma *KEYSIGHT* verwendet, welches Spannungen im mV-Bereich mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0085\%$ und Ströme im μA -Bereich mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0085\%$ messen kann. Die Abbildung 3.4 zeigt dabei die Abweichungen des von PETROV hergestellten Messgeräts und der vom Multimeter aufgezeichneten Spannung (I) bzw. des Stroms (II).

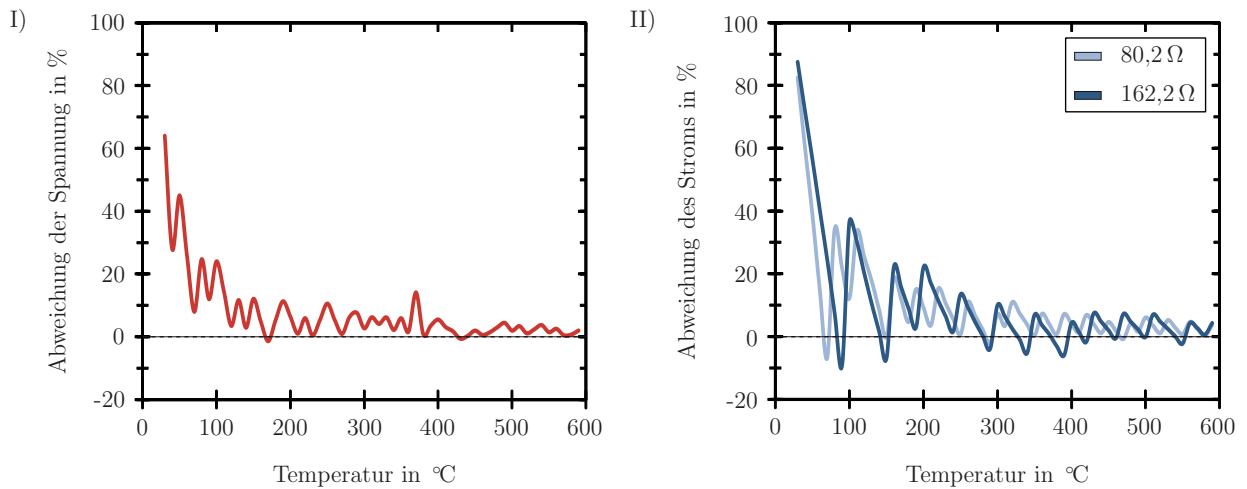


Abbildung 3.4: Relative Abweichung des Messsystems nach PETROV bei der Bestimmung der Spannung (I) und des Stroms (II)

Da insbesondere das maximale Leistungsvermögen der TEGs von Interesse ist und dieses bei hohen Temperaturdifferenzen erreicht wird, ist der Messstand auf Messungen von Spannungen ab ca. 50 mV optimiert. Unterhalb von ungefähr 120 °C sind die Abweichungen dagegen zu groß und betragen bis zu 64%. Genauere Messungen in diesem Bereich sind zwar möglich, allerdings mit einem höheren messtechnischen Aufwand verbunden, der zu keinem zusätzlichen Analysevorteil führt. Daher wird dieser Bereich zwar aufgezeichnet, aber bei der Analyse nicht weiter berücksichtigt. Für den hohen Temperaturbereich oberhalb von 380 °C ist die Abweichung der Spannung hingegen kleiner als $\pm 3\%$. Da der Strom im Messsystem rechnerisch durch die Messung der Spannung und der Berücksichtigung des Widerstands bestimmt wird, ist die Abweichung durch die zusätzlichen Widerstandstoleranzen größer. Zur Bestimmung der Genauigkeit wird der Strom bei drei Widerstandswerten verglichen. In der Abbildung sind jedoch nur 2 Messungen aufgeführt, da für den Widerstandswert von $1,7\ \Omega$ die Spannung zu gering ist und nicht aufgezeichnet werden kann. Auch dieser Bereich sollte daher nicht berücksichtigt werden, da die Abweichung zu groß ist. Für $80,2\ \Omega$ und $162,2\ \Omega$ können durchgehend Werte aufgezeichnet werden, die ab einer Temperatur von ungefähr 250 °C eine Abweichung erreichen, die

kleiner als $\pm 7\%$ ist. Da ohnehin die Maximalausgangsleistungen im Vordergrund stehen, ist die anfänglich starke Abweichung zu tolerieren. Das Messsystem ermöglicht somit im relevanten Temperaturbereich eine flexible Charakterisierung der hergestellten TEGs.

3.2 Konzeptentwicklung zur Materialcharakterisierung

Zur Materialcharakterisierung müssen die Parameter S , σ , λ und die Temperatur an verschiedenen Stellen der Probe während eines Aufheizprozesses erfasst werden. Dabei ist die Messung von Spannungen sowie das Einprägen von Strömen erforderlich, sodass neben dem bereits erwähnten thermischen Kontaktwiderstand, auch der elektrische Kontaktwiderstand $R_{K,el}$ berücksichtigt werden muss. Dieser ist über

$$R_{K,el} = R_F + R_E \quad (3.2)$$

als Summe aus Fremdschichtwiderstand R_F und Engewiderstand R_E definiert. Der Fremdschichtwiderstand wird durch Veränderungen der Kontaktflächen wie Oxidation oder Korrosion verursacht. Da sowohl die gesinterten TE-Materialien, als auch das zur Kontaktierung eingesetzte Material in der vorliegenden Arbeit unempfindlich gegenüber beiden Effekten sind, kann dieser Widerstandsanteil vernachlässigt werden. Im Folgenden entspricht der Kontaktwiderstand daher dem Engewiderstand, der über

$$R_E = \rho_{wid} \cdot K_M \cdot \frac{H_m}{F_N} \quad (3.3)$$

berücksichtigt, dass die effektive Kontaktfläche durch mikroskopische Unebenheiten der Oberfläche wesentlich geringer ist als die Kontaktspitze selbst. Neben einer empirisch ermittelten Materialkonstanten K_M und dem spezifischen Widerstand ist hier ebenfalls in Analogie zum thermischen Kontaktwiderstand die Mikrohärte H_m und die Kontaktnormalkraft F_N enthalten [Ver71][Hol00]. Um in jeder Messung einen identischen Anpressdruck und somit einen reproduzierbaren elektrischen Kontakt zu erreichen, wird die in Abbildung 3.5 dargestellte Kapsel entwickelt. Sie beinhaltet ein kommerzielles Thermoelement, das in ein Messinggehäuse integriert und mit einer Feder gelagert wird. Die verwendeten Mantelthermoelemente der Firma *Omega* besitzen „geerdete“²⁰ Messspitzen mit einer

²⁰ Als geerdet bezeichnet der Hersteller Thermoelemente, bei denen die zwei innenliegenden Thermoelementdrähte am Ende mit der Messspitzenhülle verschweißt sind (siehe vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 3.5)

Länge von 150 mm und einem Durchmesser von 0,75 mm. Durch die Geometrie sind die Messspitzen so flexibel, dass sie in stabilisierenden Röhrchen geführt werden müssen, um beim Anpressen nicht zu verbiegen und die von den Federn erzeugte Kraft auf die Probe zu übertragen.

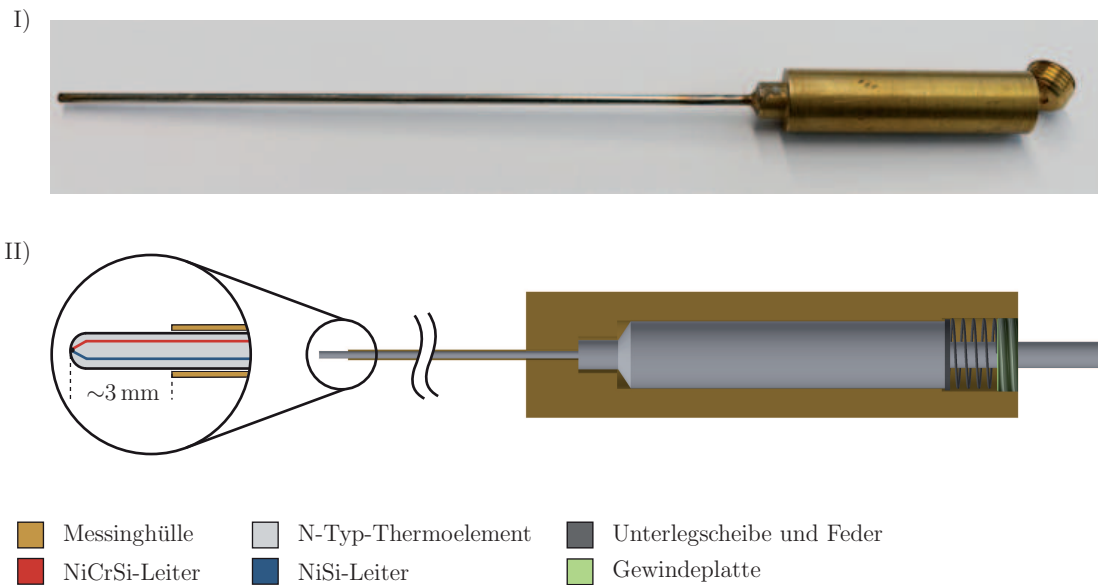


Abbildung 3.5: Foto (I) und Aufbau der federnden Kapsel mit integriertem N-Typ-Thermoelement im Querschnitt eines CAD-Modells (II)

Die gewählten Thermoelemente besitzen jedoch in Kombination mit der federnden Kapsel eine Reihe entscheidender Vorteile:

- Der geringe Messspitzendurchmesser erhöht das Ansprechverhalten, da das verhältnismäßig kleine Volumen schnell die zu messende Temperatur annehmen kann.
- Durch die Länge der Messspitzen ist eine flexible Anordnung auf der Probe möglich und die Übergangshülse wird thermisch nicht zu stark belastet.
- Die federnde Kapsel ermöglicht einen reproduzierbaren Anpressdruck der Thermoelemente und somit vergleichbare thermische und elektrische Kontaktwiderstände.
- Durch die Gewindeplatte kann die Federvorspannung und der daraus resultierende Anpressdruck flexibel eingestellt werden.
- Da geerdete Messspitzen verwendet werden, können die Thermoelemente auch eingesetzt werden, um Spannungen zu messen oder einen Strom einzuprägen. Insbesondere

für die Bestimmung des SEEBECK-Koeffizienten bietet dies den Vorteil, dass die zu messende Spannung und Temperatur im identischen Punkt ermittelt werden können.

- Durch den ausschließlichen Einsatz von Thermoelementen kann die Temperatur auf einer Fläche von 1 cm^2 an sechs Stellen gemessen werden. So ist es möglich die Temperaturverteilung innerhalb der Probe aufzunehmen und bei der Analyse für höhere Genauigkeiten zu berücksichtigen.

Eine weitere Herausforderung ist, dass σ klassischerweise bei homogener Probentemperatur gemessen wird, für die Bestimmung von S und λ jedoch ein Temperaturgradient erforderlich ist. Zwar werden in kommerziellen Messgeräten S und σ häufig in einer Messreihe ermittelt, allerdings wird dazu in der Regel zunächst ein Temperaturgradient erzeugt und anschließend bis zu einer homogenen Temperaturverteilung abklingen lassen. Durch das ständige Wiederholen erwärmt sich die Probe langsam und es können beide Parameter alternierend aufgezeichnet werden. Eine tatsächlich simultane Bestimmung aller notwendigen Parameter findet, wie im „Stand der Technik“-Kapitel bereits erwähnt, bislang noch nicht statt. Um dies annähernd umzusetzen, wird der Messaufbau aus Abbildung 3.6 entwickelt.

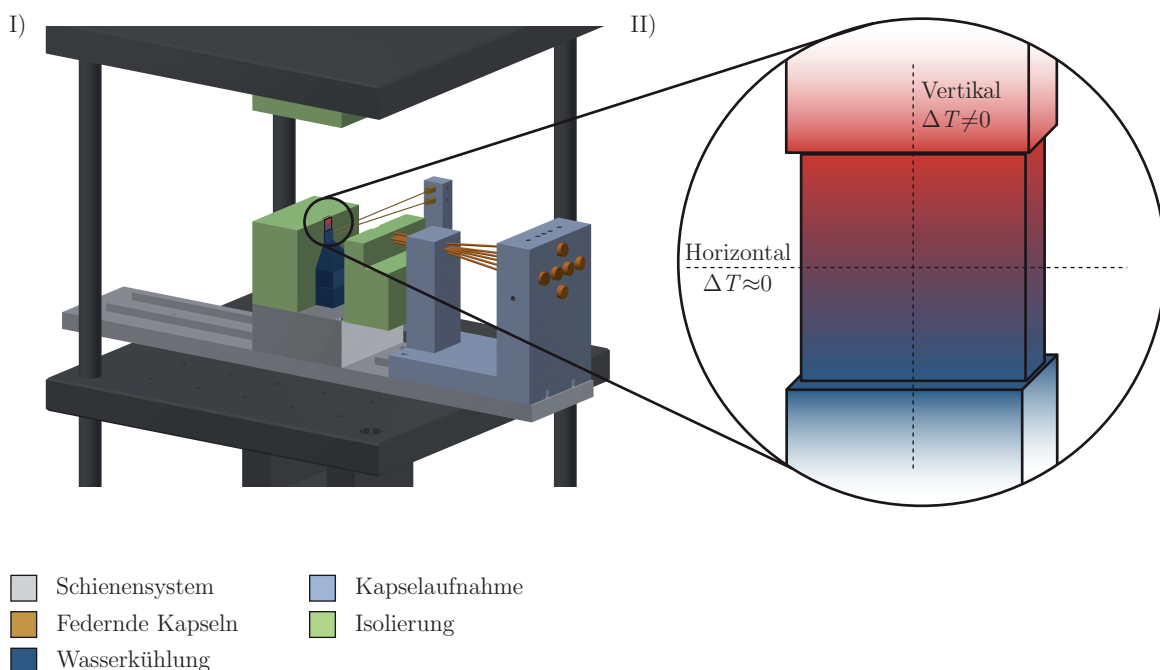


Abbildung 3.6: CAD-Modell des Messstandaufbaus zur TE-Materialcharakterisierung (I) und Temperaturverteilung innerhalb der Probe (II)

Sowohl für die Wärmequelle als auch für die Wärmesenke wird ein alternativer Aufsatz aus Kupfer hergestellt. Beide verjüngen sich pyramidenförmig und besitzen am Ende einen 10 mm langen Absatz, der annähernd die Probengeometrie besitzt. In diesem Bereich ist der Wärmestrom \dot{Q} verhältnismäßig homogen und kann über zwei integrierte Thermoelemente und dem FOURIERSchen-Gesetz ermittelt werden. Da für die Charakterisierung ein konstanter Wärmestrom von der Heißseite durch die Probe bis hin zur Wärmesenke angenommen wird, verursachen Konvektionsverluste Messungenauigkeiten. Um diese zu minimieren, wird eine thermische Isolierung aus *MONOLUX 800* eingesetzt, die eine geringe thermische Leitfähigkeit von ca. 0,25 W/mK besitzt [Pro17]. Strahlungsverluste können hingegen vernachlässigt werden, da die maximalen Probentemperaturen derzeit unterhalb von 600 °C liegen. Über ein Schienensystem werden zusätzlich sechs federnde Kapseln mithilfe einer Kapselaufnahme reproduzierbar gegen die Probe gedrückt. Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 3.6 zeigt die Temperaturverteilung innerhalb der Probe. In vertikaler Richtung existiert ein Temperaturgradient, wohingegen in horizontaler Richtung die Temperatur annähernd konstant ist. Dies kann in einem simplen, aber dennoch neuartigen Ansatz genutzt, um die Messungen, wie in Abbildung 3.7 veranschaulicht, simultan in unterschiedlichen Richtungen durchzuführen.

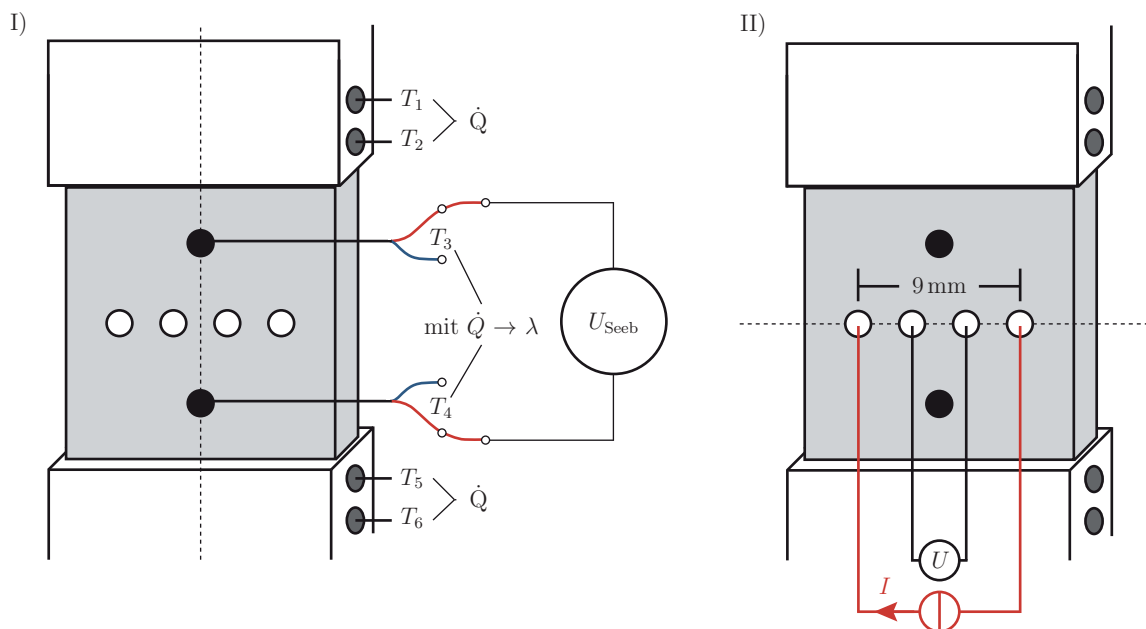


Abbildung 3.7: Messprinzip zur simultanen Ermittlung von λ und S (I) bei bestehendem Temperaturgradienten in vertikaler Richtung und von σ bei annähernd konstanter Probentemperatur in horizontaler Richtung (II)

Der in vertikaler Richtung vorhandene Temperaturgradient wird mittels Thermoelementen an zwei Punkten gemessen. Aus diesen Temperaturen T_3 und T_4 kann λ mithilfe des bekannten Wärmeflusses \dot{Q} nach Gleichung 2.31 bestimmt werden. Durch die Verwendung der gleichen Thermoelemente kann zudem die Spannung in den exakt identischen Messpunkten erfasst und so der SEEBECK-Koeffizient (I) ermittelt werden. Dabei muss lediglich beachtet werden, dass die gleichen Anschlüsse der Thermoelemente verwendet werden, da die unterschiedlichen SEEBECK-Koeffizienten ansonsten zu falschen Ergebnissen führen. Die vier horizontal angeordneten Messspitzen werden eingesetzt, um σ über eine 4-Punkt-Messung zu bestimmen (II). Die Temperatur ist in dieser horizontalen Richtung annähernd konstant, sodass der Aufheizvorgang nicht bis zur homogenen Temperaturverteilung innerhalb der Probe unterbrochen werden muss. Bei dieser Art der Messung muss über eine Steuerung jedoch sichergestellt werden, dass bei der Messung der SEEBECK-Spannung der für die σ -Messung notwendige Stromfluss kurzzeitig unterbrochen wird. Alle so ermittelten Messwerte werden von einem Datenlogger aufgezeichnet, sodass die Probe über die anschließende Auswertung thermoelektrisch vollständig charakterisiert werden kann.

3.2.1 Aufbau einer Stromquelle für die 4-Punkt-Messung

Aufgrund der Vielzahl an TE-Materialien mit teils stark variierenden elektrischen Leitfähigkeiten muss der eingepreßte Strom bei der 4-Punkt-Messung an jede Probe spezifisch angepasst werden und umfasst so einen großen Bereich. Bi_2Te_3 besitzt beispielsweise eine der höchsten elektrischen Leitfähigkeiten von ca. $1,5 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ [Gol14]. Mg_2Si hingegen weist eine wesentlich geringere Leitfähigkeit auf, die im Bereich zwischen $1 \cdot 10^1$ und $1 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ liegt [AIM⁺08]. Die niedrigsten Leitfähigkeiten besitzen thermoelektrisch erforschte Oxide wie ZnO mit lediglich $1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ [PSG⁺06]. Die dadurch notwendigen Anpassungen des Stroms kann sogar während der Messung des identischen Materials notwendig sein, da der Widerstand von halbleitenden Materialien stark temperaturabhängig ist und sich somit während des Aufheizens in einem solchen Maß ändern kann, dass es den Arbeitsbereich gängiger Konstantstromquellen übersteigt. Spezielle Präzisionsstromquellen decken diesen Arbeitsbereich zwar ab, sind allerdings mit hohen Anschaffungskosten verbunden. Die *B2901A*-Stromquelle von der Firma *Keysight* liefert beispielsweise $10 \text{ A} - 10 \text{ nA}$ mit maximalen Abweichungen von $0,4 \%$, kostet allerdings ca. 4500 € [Key16]. Da

der verwendete Datenlogger nicht zum direkten Aufzeichnen von Strömen geeignet ist, könnte trotz Verwendung dieser Präzisionsquelle die Charakterisierung nicht vollautomatisiert stattfinden, da der eingeprägte Strom manuell ergänzt werden müsste. Aus diesem Grund wird in Kooperation mit PETROV im Fachgebiet eine kostengünstige Alternative entwickelt, die verschiedene Konstantstromquellen (KSQ) beinhaltet und, je nach Probenwiderstand, microcontrollergesteuert angepasste Ströme in die Probe einprägt. Zudem wird eine zum Strom proportionale Spannung ausgegeben, die vom Datenlogger aufgezeichnet werden kann. Der Aufbau dieser entwickelten Stromquelle wird im Folgenden erläutert.

Zunächst wird dazu der minimal und maximal notwendige Strom bestimmt, der von der Stromquelle ausgegeben werden muss. Dazu kann die Formel 2.25 mit den oben angegebenen spezifischen Leitfähigkeiten von Bi_2Te_3 und ZnO angewendet werden. Die Probenabmessungen sind für den vorliegenden Messstand auf $10,5 \times 10,5 \times 1 \text{ mm}$ festgelegt, da diese Abmessungen vom *Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt* (DLR) in Köln für Materialcharakterisierungen mit kommerziellen Geräten bevorzugt werden. Die Kooperation mit dem DLR ermöglicht so einen möglichst guten Vergleich der Messergebnisse von kommerziellen Messgeräten und des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messstandes. Mit dem Messspitzenabstand der Stromeinprägung von 9 mm ergibt sich über

$$R_{\min} = \frac{9 \text{ mm}}{10,5 \text{ mm}^2 \cdot 1,5 \cdot 10^3 \text{ S/cm}} = 8,5 \text{ m}\Omega \quad \text{für} \quad \text{Bi}_2\text{Te}_3 \quad (3.4)$$

$$R_{\max} = \frac{9 \text{ mm}}{10,5 \text{ mm}^2 \cdot 1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}} = 857 \text{ k}\Omega \quad \text{für} \quad \text{ZnO} \quad (3.5)$$

ein Widerstandsbereich von ungefähr $5 \text{ m}\Omega$ bis $1 \text{ M}\Omega$. Die zu messende Spannung soll im Bereich von 1 V liegen, damit Störsignale, die typischerweise im μV bis mV -Bereich liegen, die Genauigkeit der Messung nicht zu stark reduzieren. Dadurch ergibt sich nach

$$I_{\min} \approx \frac{1 \text{ V}}{1 \text{ M}\Omega} = 1 \mu\text{A}. \quad (3.6)$$

ein minimal auszugebender Strom von $1 \mu\text{A}$. Die gleiche Vorgabe ist für Bi_2Te_3 nicht umzusetzen, da hierfür ein Strom von 200 A benötigt würde. Daher wird die zu messende Spannung auf 5 mV deutlich reduziert, sodass sich über

$$I_{\max} \approx \frac{5 \text{ mV}}{5 \text{ m}\Omega} = 1 \text{ A}. \quad (3.7)$$

ein maximaler Strom von 1 A ergibt. Zwischen diesen Minimal- und Maximalströmen werden 5 weitere KSQs eingesetzt, sodass die Ströme 1 A, 100 mA, 10 mA, 1 mA, 100 μ A, 10 μ A und 1 μ A genutzt werden können und der thermoelektrisch relevante Bereich abgedeckt ist. Da es ohne technologisch größeren Aufwand möglich ist, wird der Bereich zusätzlich um eine 100 nA-KSQ erweitert. Für den **Bereich 1 A bis 10 mA** wird der kommerzielle Linearregler *LM317* verwendet, der Ströme zwischen 3,5 mA und 1 A generieren kann. Der Gleichspannungsregler ist wie in Abbildung 3.8 dargestellt verschaltet und regelt den Stromfluss so, dass die Spannung zwischen den Ausgängen ADJ und OUT gleich seiner internen Referenzspannung $U_{\text{Ref}}=1,25 \text{ V}$ ist.

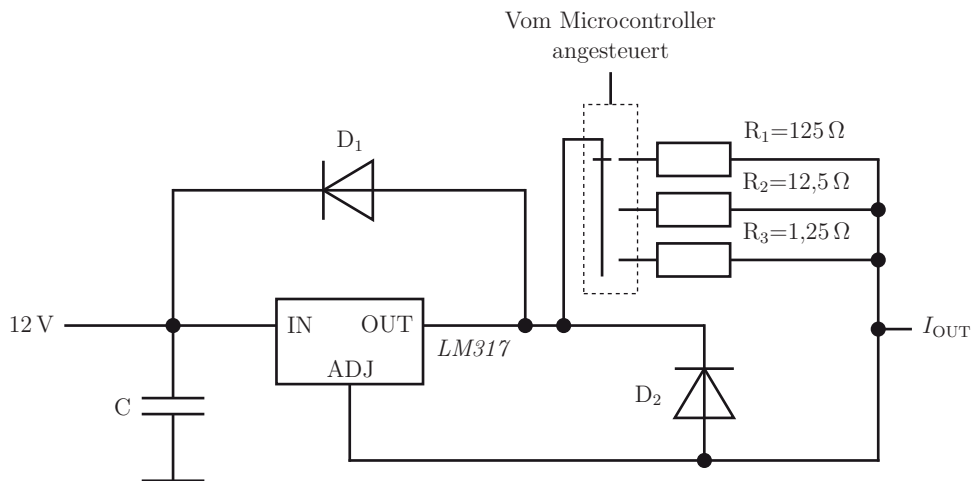


Abbildung 3.8: Schaltplan für die 1 A-10 mA-KSQ mit den kommerziellen Linearregler *LM317*

Durch die Verwendung eines geeigneten Widerstands in diesem Pfad kann somit der Ausgangsstrom eingestellt werden. Über das OHMSche-Gesetz

$$R_I = \frac{U_{\text{Ref}}}{I_{\text{const}}} \quad (3.8)$$

können die drei notwendigen Widerstände

$$R_{1\text{A}} = \frac{1,25 \text{ V}}{1 \text{ A}} = 1,25 \Omega \quad (3.9)$$

$$R_{100\text{mA}} = \frac{1,25 \text{ V}}{100 \text{ mA}} = 12,5 \Omega \quad (3.10)$$

$$R_{10\text{mA}} = \frac{1,25 \text{ V}}{10 \text{ mA}} = 125 \Omega \quad (3.11)$$

ermittelt werden, um 1 A-, 100 mA- und 10 mA-Konstantstromquellen zu realisieren. Zwischen den parallel verbauten Widerständen wird durch einen elektronischen Schalter ausgewählt, der von einem Microcontroller (μC) angesteuert wird. Zusätzlich schützen die zwei Dioden D_1 und D_2 den Linearregler vor starken Rückströmen während der Schaltvorgänge und die Kapazität C glättet die Versorgungsspannung.

Als **1 mA**-KSQ wird die 10 V-Referenzquelle *REF102* verwendet. Durch einen geeignet gewählten Widerstand kann, analog zur KSQ mit dem *LM317*, der Strom vorgegeben werden. Da das Prinzip sehr ähnlich ist, kann an dieser Stelle auf eine detailliertere Beschreibung verzichtet werden²¹.

Für den **Bereich 100 μA bis 100 nA** ist der Einsatz von Präzisionsbauteilen essentiell, da bereits kleine Abweichungen, die im Ampere-Bereich zu vernachlässigen sind, große relative Abweichungen hervorrufen. Daher wird der kommerzielle *Integriertes Circuit* (IC) *REF200* aus Abbildung 3.9 verwendet, der zwei 100 μA Stromquellen und einen Stromspiegel umfasst.

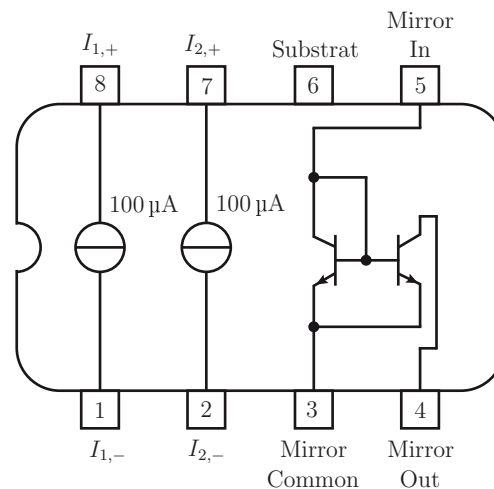


Abbildung 3.9: Blockdiagramm des *REF200*-ICs, der für die 100 μA -100 nA-KSQ eingesetzt wird (vgl. [Tex17b])

Die 100 μA -Quelle wird direkt als erste KSQ verwendet. Um den gleichen IC auch zur Erzeugung von 10 μA und 1 μA einsetzen zu können, wird der Strom über die in Abbildung 3.10 dargestellte HOWLAND-Stromsenke reduziert.

²¹ Der Schaltplan und eine kurze Beschreibung ist im Anhang unter A.2 auf Seite 191 erläutert

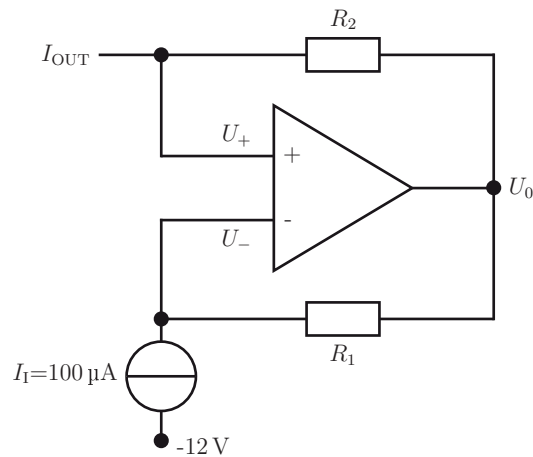


Abbildung 3.10: Schaltplan der HOWLAND-Stromsenke zur Reduzierung des $100\ \mu\text{A}$ -Stroms des *REF200*-ICs auf $10\ \mu\text{A}$, $1\ \mu\text{A}$ und $100\ \text{nA}$

Sie arbeitet nach dem Prinzip des negativen Impedanzkonverters, indem die Stromquelle einem negativen Widerstand entspricht. Dies ist lediglich mit einer aktiven Schaltung möglich, für die in dieser Schaltung ein Operationsverstärker mit der Versorgungsspannung U_0 eingesetzt wird. U_+ und U_- sind dabei über

$$U_+ = U_0 - R_2 \cdot I_{\text{OUT}} \quad (3.12)$$

$$U_- = U_0 - R_1 \cdot I_1 \quad (3.13)$$

definiert. Da der Operationsverstärker durch die Gegenkopplung den Potenzialunterschied zwischen beiden Anschlüssen ausgleicht, können beide Größen gleichgesetzt und der Ausdruck zu

$$I_{\text{OUT}} = \frac{R_1}{R_2} \cdot I_1 \quad (3.14)$$

umgeformt werden. Daraus wird ersichtlich, dass der ausgegebene Strom I_{OUT} durch das Verhältnis von R_1 und R_2 bestimmt wird [Car96]. In der vorliegenden Arbeit wird R_1 auf $10\ \text{k}\Omega$ festgelegt, sodass R_2 für $10\ \mu\text{A}$ einem Widerstand von $100\ \text{k}\Omega$ und für $1\ \mu\text{A}$ einem Widerstand von $1\ \text{M}\Omega$ entsprechen muss. Da dieses Prinzip auch ohne Weiteres für eine $100\ \text{nA}$ -KSQ eingesetzt werden kann, wird die Schaltung um einen Widerstand von $10\ \text{M}\Omega$ erweitert. Alle Widerstände werden analog zu Abbildung 3.8 parallel verbaut und durch einen Schalter ausgewählt, der ebenfalls vom μC angesteuert wird. Das Gesamtsystem funktioniert wie in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt. Der μC misst die an der Probe abfallende Spannung und wählt die KSQ so aus, dass U_{Mess} mit ausreichender Genauigkeit

ermittelt werden kann. Abhängig von der ausgewählten KSQ gibt der μC zusätzlich eine zum eingprägten Strom I_{OUT} proportionale Spannung $U_{\mu\text{C}}$ aus, die vom Datenlogger erfasst und bei der anschließenden Weiterverarbeitung automatisiert in den verwendeten Strombereich umgewandelt werden kann. Das System ist somit in der Lage, automatisch auf Widerstandsänderungen während des Aufheizens zu reagieren und einen sehr weiten Widerstandsbereich abzudecken. Der in dieser Arbeit verwendete Datenlogger ermöglicht zudem die vollständig automatisierte Auswertung, die ohne den aufgezeichneten Strom nicht möglich ist.

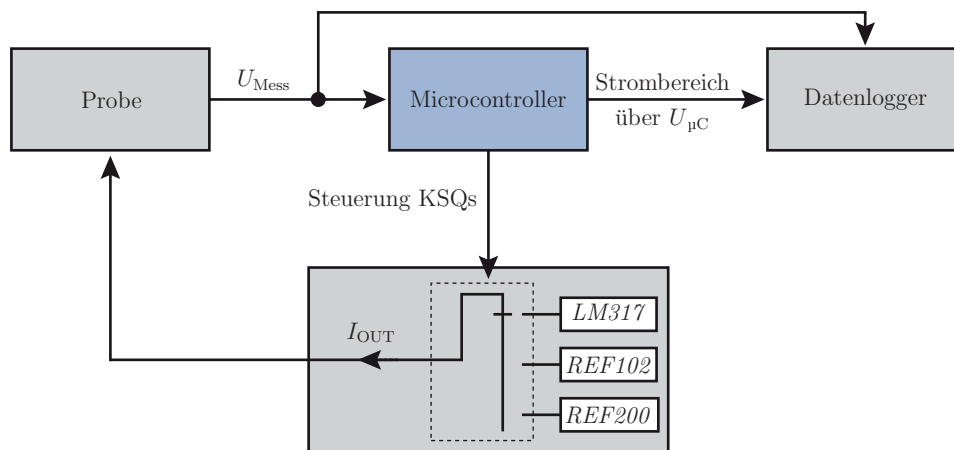


Abbildung 3.11: Funktionsweise des entwickelten KSQ-Systems, das im Fachgebiet in Kooperation mit PETROV hergestellt wurde

Alle hier beschriebenen KSQs sind auf ihre Genauigkeit untersucht worden. Die auftretenden Abweichungen liegen bei der 1 A- bis 10 mA-KSQ im Bereich von $+0,35\%/-0,68\%$, bei der 1 mA-KSQ bei $+2,05\%/-1,61\%$ und bei der 100 μA - bis 100 nA-KSQ im Bereich von $+1,41\%/-1,00\%$ ²².

3.2.2 Vorversuche

Die folgenden Vorversuche bilden die Basis, um das entwickelte Konzept in nachfolgenden Arbeiten umzusetzen. Da die Materialcharakterisierung generell temperaturabhängig ist und gemessene Temperaturdifferenzen zudem direkt in die Berechnungen des thermischen Flusses und des SEEBECK-Koeffizienten eingehen, ist eine genaue Temperaturmessung essentiell. Aus diesem Grund werden auch lediglich Thermoelemente eingesetzt, die aus der

²²Die vollständigen Messungen zur Ermittlung der einzelnen KSQ-Abweichungen sind im Anhang unter A.2 ab der Seite A.2 aufgeführt

identischen Charge stammen, um herstellungsbedingte Abweichungen auf ein Minimum zu reduzieren. Dies wird in Tabelle 3.1 bestätigt, welche die Messwerte aller verwendeten Thermoelemente am identischen Messkanal (CH1) bei konstanter Raumtemperatur enthält und zeigt, dass die maximale Abweichung $0,1\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt. Zusätzlich wird in einem weiteren Test die kanalabhängige Abweichung im Datenlogger ermittelt. Dazu wird das Thermoelement 1 bei Raumtemperatur nacheinander an jedem einzelnen Eingang des Datenloggers angeschlossen.

Tabelle 3.1: Mit unterschiedlichen Thermoelementen gemessene Raumtemperatur am gleichen Eingangskanal (CH1) des Datenloggers

Thermoelement	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatur in $^\circ\text{C}$	24,3	24,2	24,2	24,2	24,3	24,2	24,3	24,2	24,2	24,3

Die dazu aufgenommenen Messergebnisse sind in Tabelle 3.2 aufgeführt und belegen, dass signifikante Abweichungen zwischen den Kanalgruppen CH1-CH5 und CH6-CH10 existieren. Innerhalb der Gruppen ist die maximaler Abweichung von der durchschnittlichen Temperatur $\bar{T}_{\text{CH1-CH5}}=21,4\text{ }^\circ\text{C}$ und $\bar{T}_{\text{CH6-CH10}}=19,7\text{ }^\circ\text{C}$ mit $+2,1\text{ } \%/ -1,2\text{ } \%$ bzw. $+1,4\text{ } \%/ -0,6\text{ } \%$ zu berücksichtigen, die jedoch verhältnismäßig gering im Vergleich zur Abweichung von $1,6\text{ }^\circ\text{C}$ zwischen beiden Kanalgruppen ist.

Tabelle 3.2: Mit dem identischen Thermoelemente 1 gemessene Raumtemperatur an den unterschiedlichen Eingangskanälen des Datenloggers

Eingangskanal (CH)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatur in $^\circ\text{C}$	21,2	21,1	21,2	21,5	21,8	19,7	19,6	19,6	19,7	20,0

Im Versuchsaufbau aus Abbildung 3.12 wird daher untersucht, ob es sich um einen konstanten Offset handelt oder ob die Abweichung von der Temperatur abhängig ist. Dazu werden die Thermoelemente in einem Glasgefäß mit Eiswasser positioniert. Ein magnetischer Rührer befindet sich am Boden dieses Glasgefäßes und wird von der Heizplatte über ein Drehfeld in Rotation versetzt, wodurch die Wassertemperatur im Gefäß während des Aufheizens möglichst homogen ist.

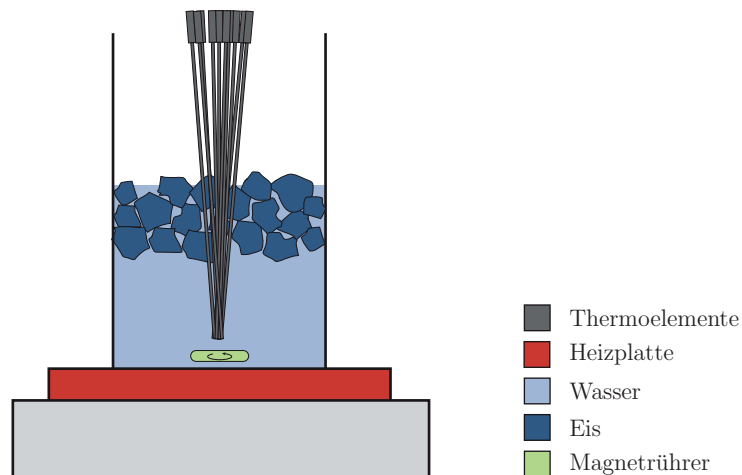


Abbildung 3.12: Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der kanalabhängigen Abweichungen des Datenloggers

Unter diesen Bedingungen wird das Wasser von 0 °C auf 100 °C erhitzt und die von den Thermoelementen ausgegebenen Spannungen werden mit dem Datenlogger in Temperaturen umgewandelt und aufgezeichnet. Anhand der in Abbildung 3.13 dargestellten Messwerten ist ersichtlich, dass die kanalabhängigen Abweichungen kein konstanter Offset sind, sondern sich mit der gemessenen Spannung ändern.

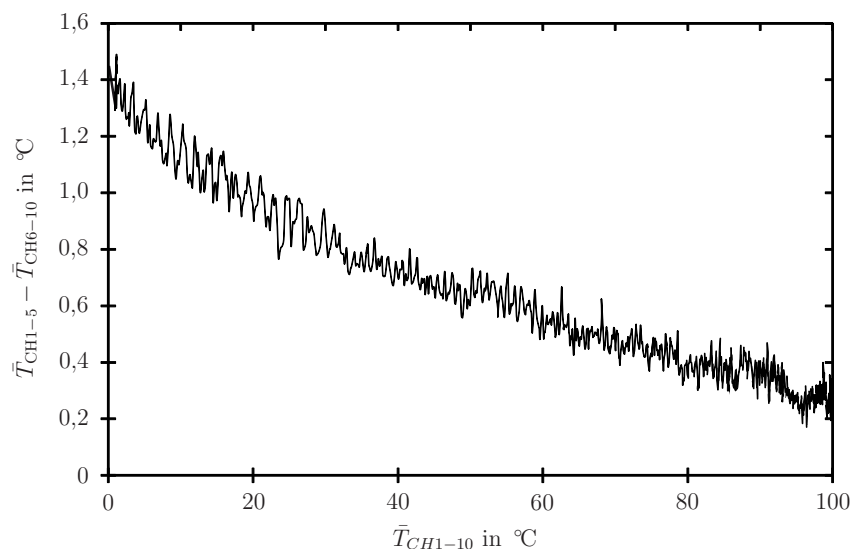


Abbildung 3.13: Abweichung beider gemittelten Temperaturen $\bar{T}_{CH1-CH5}$ und $\bar{T}_{CH5-CH10}$ zwischen 0 und 100 °C.

Dies kann beispielsweise durch Bauteiltoleranzen oder durch zwei verschiedene Versorgungsspannungen innerhalb des Datenloggers auftreten. Die Ergebnisse zeigen, dass für die zukünftige Umsetzung des Konzepts die Kalibrierung des Datenloggers erforderlich ist.

KAPITEL 4

HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER TEGS

Das folgende Kapitel beschreibt alle notwendigen Prozessschritte, um aus kommerziell erhältlichen Pulvern zunächst festes TE-Material herzustellen und es anschließend zu funktionstüchtigen TEGs weiterzuverarbeiten. Dabei werden sowohl die gesinterten Materialien charakterisiert, als auch die hergestellten TEGs im dafür entwickelten Messstand analysiert.

4.1 Sintern von kaltgepressten TE-Materialien

In der Thermoelektrik-Forschung werden derzeit TE-Materialien fast ausnahmslos durch Heißpressverfahren hergestellt. Da diese Verfahren jedoch nicht massenproduktionstauglich sind, wird in der vorliegenden Arbeit ein alternativer Herstellungsprozess vorgestellt, bei dem Pulver kalt verdichtet und anschließend drucklos gesintert wird. Diese Art der Herstellung wird für metallische- und keramische Bauteile seit mehreren Jahrzehnten erfolgreich in Industriemaßstäben eingesetzt, die auch für TE-Materialien erstrebenswert sind. Die generelle Übertragbarkeit des Verfahrens wird dabei anhand von FeSi_2 , SiGe und Mg_2Si getestet. FeSi_2 ist seit über 50 Jahren als TE-Material bekannt [WM64]. Daher existieren eine Vielzahl von Publikationen, mit denen das Material aus dem neu entwickelten Prozess verglichen werden kann. SiGe wurde bereits in den 70er Jahren als Basismaterial für TEGs

in Weltraumanwendungen eingesetzt, die teils seit über 40 Jahren aktiv sind [BKV90]²³. Darüber hinaus ist es das einzige Material, das bereits seit mehreren Jahrzehnten in einem Temperaturbereich von ca. 1 000 °C eingesetzt wird und dort verhältnismäßig hohe Gütezahlen von $ZT \approx 0,9$ erreicht [KPK⁺10]. Mg_2Si ist eines der vielversprechendsten TE-Materialien [WPB⁺13]. Es wird seit 2014/2015 von dem Unternehmen *AlphabetEnergy* als Basismaterial für TEGs verwendet, die kommerziell erhältlich sind und in Verbrennungsmotoren integriert, als Fertiglösung vertrieben werden.

Alle drei ausgewählten Basismaterialien beinhalten keine toxischen- oder umweltbelastenden Bestandteile, wodurch sie für den Menschen ungefährlich und zudem zukunftsorientiert sind. Im Gegensatz dazu darf beispielsweise Blei, das häufig in kommerziellen TEGs eingesetzt wird, aufgrund der EU-Richtlinie 2011/37/EU ab dem 1. Januar 2019 nicht mehr Bestandteil von TE-Materialien in Fahrzeugen sein [Die11]. Darüber hinaus sind in den drei untersuchten Materialien alle enthaltenen Elemente, mit Ausnahme von Ge, auf der Erde hinreichend vorhanden, um auch einer steigenden Nachfrage kosteneffizient nachkommen zu können.

Im Folgenden wird der alternative Herstellungsprozess detailliert dargestellt. Dabei beschreibt der erste Abschnitt Erkenntnisse und Prozessparameter, die an einzelnen Materialien erlangt wurden, die aber allgemein gültig sind oder zumindest innerhalb dieser Arbeit für den Großteil der Materialien verwendet werden. Der zweite Abschnitt umfasst in drei Unterkapiteln materialspezifische Prozessanpassungen, die notwendig sind, um den beschriebenen Herstellungsprozess auf $FeSi_2$, $SiGe$ und Mg_2Si übertragen zu können.

4.1.1 Allgemeine Erkenntnisse

Für die **Pulvervorbereitung** wird eine Planetenkugelmühle aufgrund des hohen und sehr flexibel einstellbaren Energieeintrags eingesetzt. Dadurch kann Pulver gemischt, gemahlen und mechanisch vorlegiert werden. Jedes dieser Verfahren hat einen signifikanten Einfluss auf alle nachfolgende Prozessschritte. Da der vom Hersteller angegebene Mischprozess für alle verwendeten Materialien zufriedenstellende Ergebnisse liefert, wird dieser mit 5 min bei 100 U/min und fünf einzelnen Mahlkörpern übernommen. Das gezielte Mahlen von Pulver wird dagegen nur vereinzelt eingesetzt, um Verunreinigungen durch den Abrieb der Mahl-

²³ im Bereich der Raumfahrt wird in der Regel die Bezeichnung *Radioisotope Thermoelectric Generators* (RTGs) verwendet, da die benötigte Wärme aus der Zerfallsenergie radioaktiver Isotopen erzeugt wird [Bön12]

körper und des Mahlbeckers zu minimieren. Stattdessen werden die Pulverkomponenten in der Regel so ausgewählt, dass sie hinsichtlich ihrer Partikelgrößen direkt verwendet werden können. Da die in der Literatur angegebenen Prozesse zum mechanischen Legieren nur bedingt übertragbar sind, werden die Prozessparameter anhand von FeSi_2 ermittelt. Der dafür notwendige Energieeintrag wird durch die Kombination der Umdrehungszahl mit dem BPR und der gewählten Mahldauer festgelegt. Im Folgenden werden diese Parameter getrennt voneinander variiert, um die optimalen Prozesseinstellungen für das mechanische Legieren zu ermitteln.

Die Abbildung 4.1 zeigt den Vergleich zwischen dem FeSi_2 -Pulver von *JAPAN NEW METALS CO., LTD.* (JNM) in seiner unbehandelten Form (I) und nach einem 3-stündigen Mahlprozess bei 250 U/min mit einem BPR=3:1 (II) anhand von Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen.

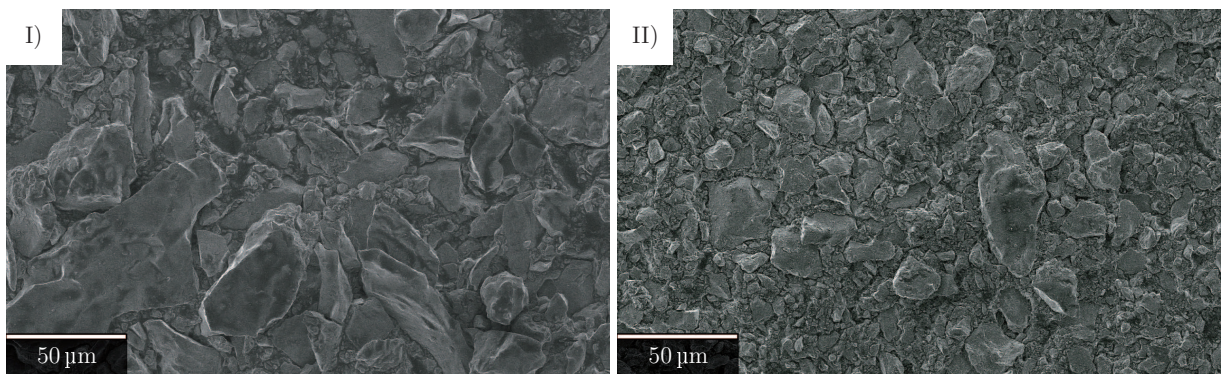


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen von unbehandeltem FeSi_2 -Pulver (I) und nach einem Mahlprozess: 3 h bei 250 U/min mit BPR=3:1 (II)

Die durchschnittliche Partikelgröße wird durch den Energieeintrag von ca. 40 µm auf 20 µm reduziert. Bei stärkerer Vergrößerung sind in Abbildung 4.2 kleinere Partikel zu erkennen, die an größeren Partikel haften (I). Da ein 1-stündiges Ultraschallbad diese Partikel nicht voneinander löst, sind es wahrscheinlich erste mechanische Legierungen, die allerdings nur sehr vereinzelt auftreten. Aufgrund des plastischen Aussehens und der deutlich erkennbaren Grenzen der einzelnen Partikel scheint der Energieeintrag zu gering zu sein. Diese Vermutung wird durch eine Probe mit erhöhtem BPR von 10:1 bestätigt (II). Neben der fortschreitenden Zerkleinerung der Partikel treten die mechanischen Legierungen durch den wesentlich höheren Energieeintrag gleichmäßig in der gesamten Probe auf. Die Parti-

kel besitzen eine flache Form und die Grenzen einzelner Partikel sind nicht mehr vollständig zu erkennen.

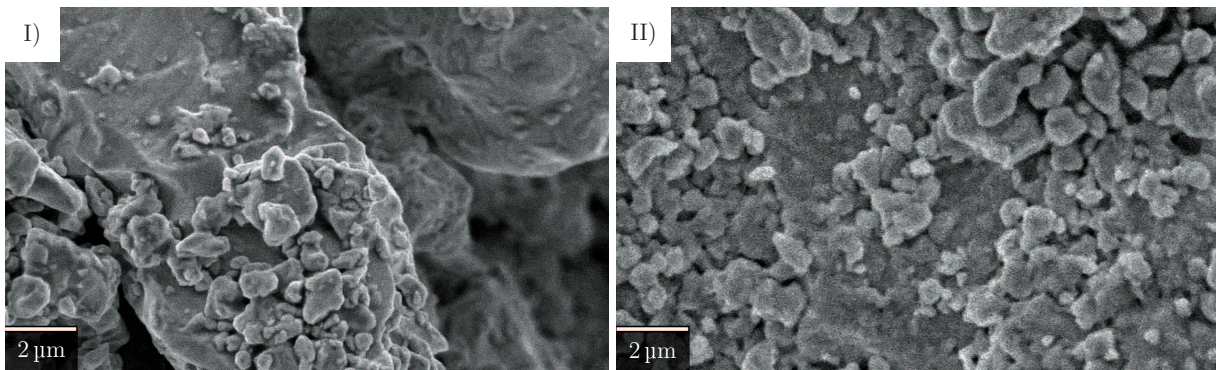


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen von FeSi_2 -Pulver (I) nach einem Mahlprozess mit einem BPR=3:1 (I) und einem BPR=10:1 (II)

Aufgrund zu starker Pulveranbackungen ist eine weitere Erhöhung des BPR auf 12:1 oder 15:1 nicht sinnvoll, da das Pulver infolge des zu hohen Energieeintrags dabei so stark an den Mahlbehälterwänden anhaftet, dass es am Mahlprozess nicht weiter teilnimmt und anschließend nur unter großem Kraftaufwand gelöst werden kann.

Bei konstantem BPR=10:1 wird nachfolgend die Umdrehungszahl variiert. Bei 100 U/min findet lediglich eine langsam fortschreitende Zerkleinerung der Pulverpartikel statt. Wird die Drehzahl auf 150 U/min erhöht, sind in Abbildung 4.3 erste mechanische Legierungen zu erkennen (I), die bei 200 U/min wesentlich häufiger auftreten (II).

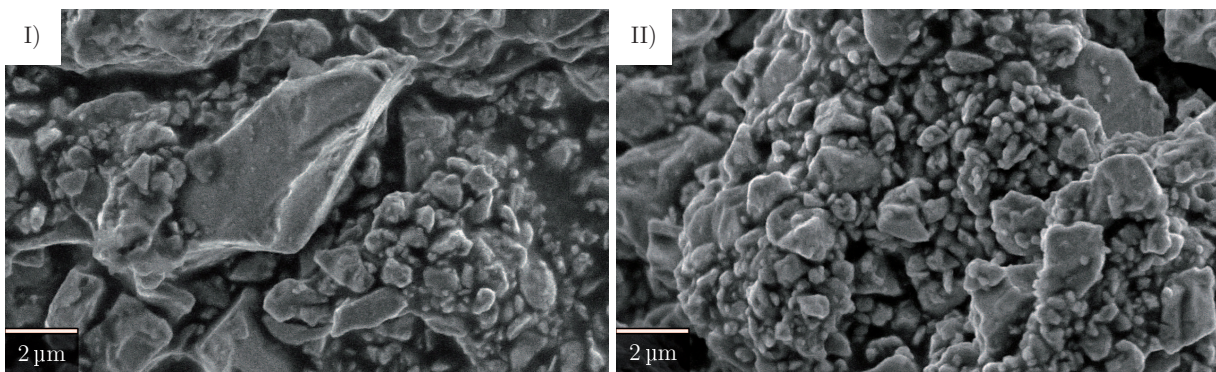


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von FeSi_2 -Pulver (I) nach einem Mahlprozess mit 150 U/min (I) und 200 U/min (II) bei identischem BPR von 10:1

In beiden Fällen ist die Form der Partikel jedoch zu plastisch, sodass die Umdrehungszahl auf 250 U/min erhöht wird. Auch hier ist eine weitere Steigerung des Energieeintrags

durch höhere Umdrehungszahlen nicht sinnvoll, da bei 300 U/min erneut starke Pulveranbackungen auftreten.

Die Dauer des Mahlprozesses beeinflusst hauptsächlich die Homogenität der Zerkleinerung und des mechanischen Legierens. Da die reine Zerkleinerung aber aus den bereits genannten Gründen vermieden werden soll und das Pulver durch den vorangegangenen Mischprozess bereits homogen vermischt ist, wird in der vorliegenden Arbeit ein 1-stündiger Mahlprozess bei 250 U/min und einem BPR von 10:1 zur mechanischen Legierung eingesetzt.

Zum **Verdichten** des aufbereiteten Pulvers wird das in Abbildung 4.4 dargestellte Presswerkzeug eingesetzt. Es besteht aus zwei Armierungen²⁴, in die der Ober- bzw. Unterstempel integriert sind. In die untere Armierung wird zusätzlich die Matrize über eine Schraubverbindung fixiert. Sie besitzt eine zylindrische Form, um eine möglichst homogene Kraftverteilung im Inneren des Grünkörpers zu ermöglichen.

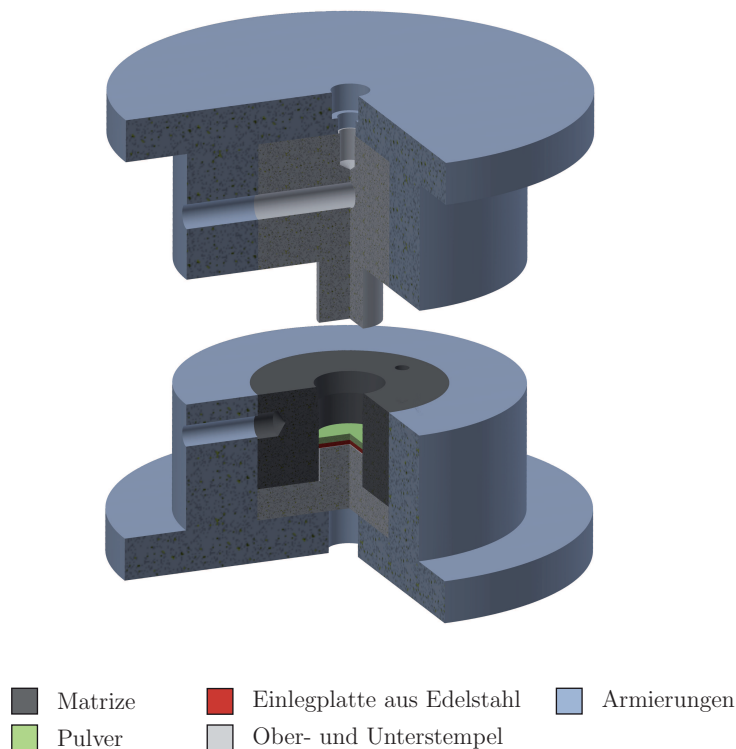


Abbildung 4.4: CAD-Modell der verwendeten Matrize zur Herstellung von Grünkörpern

Nachdem das Pulver eingelassen ist, wird der obere Teil des Presswerkzeugs auf das Pulver gestellt und anschließend eine uniaxiale Kraft \vec{F} von einer Presse über die Armierung

²⁴ Die Armierungen verstärken die Matrize und die Ober- bzw. Unterstempel und schützen alle Komponenten vor äußeren Einflüssen

und den Oberstempel auf das Pulver übertragen. Mit steigender Kraft wird das Pulver stärker komprimiert und die Grünkörperdichte nimmt zu. Wird allerdings das maximale Verformungsvermögen überschritten, brechen einzelne Partikel und es können aufgrund zu hoher Spannungen im Material Horizontalbrüche entstehen. Abbildung 4.5 veranschaulicht charakteristische Brüche anhand eines FeSi_2 -Grünkörpers (I), der mit $4,2 \text{ t/cm}^2$ zu stark verdichtet wurde. Da die Kraft während des Verdichtens am oberen äußeren Rand des Grünkörpers am höchsten ist²⁵, beginnt der Bruch an dieser Stelle und verläuft weiter ins Innere. Solche Grünkörper sind nicht weiter zu verarbeiten, sodass eine Versuchsreihe zur Ermittlung der maximal anwendbaren Kraft durchgeführt wird (II).

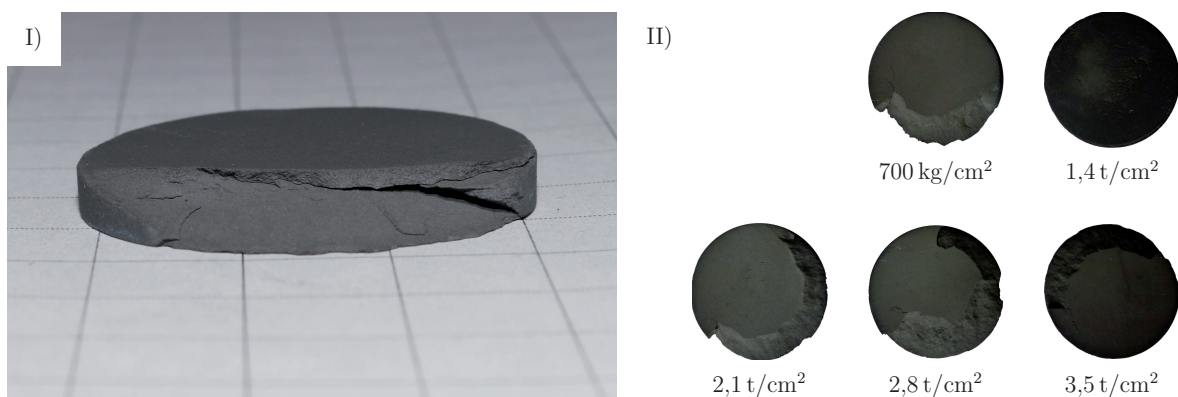


Abbildung 4.5: Horizontalbrüche bei FeSi_2 -Proben infolge zu hoher Kraft beim Verdichten (I) und Versuchsreihe mit variierenden Kräften zwischen 700 kg/cm^2 und $4,2 \text{ t/cm}^2$ (II)

Durch mehrfache Wiederholung stellte sich heraus, dass Kräfte zwischen $2,1$ und $4,2 \text{ t/cm}^2$ für FeSi_2 zu hoch sind und in allen Grünkörpern Horizontalbrüche entstehen. Aufgrund des spröden Siliziums ist es erst bei wesentlich geringeren Drücken von $0,7$ - $1,4 \text{ t/cm}^2$ möglich, diese zu vermeiden. Da die Ausbeute allerdings weiterhin stark schwankt, werden 2 wt-\% Amidwachs hinzugegeben, um die Reibung zwischen den Partikeln zu reduzieren. Brüche treten infolgedessen nicht mehr auf und die Grünkörperfestigkeit ist signifikant höher. Da das Amidwachs während des mechanischen Legierens aber zu starken Anbackungen führt und zudem den Sinterprozess der einzelnen Partikel verhindert, wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Stattdessen wird das Wachs als Gleitmittel am Rand der Matrize aufgebracht, um die Reibung zwischen Pulver und Matrizenwand zu reduzieren und so eine homogenere Druckverteilung im Inneren des Grünkörpers zu erreichen.

Des Weiteren ist es problematisch, dass der Durchmesser der Stempelflächen 2 mm kleiner

²⁵ Wird anhand der Dichteverteilung in Abbildung 2.6 auf Seite 30 ersichtlich

als der Durchmesser der Matrize ist. Dieser Größenunterschied ist zwar typisch für Preßwerkzeuge, um ein Verkanten des Oberstempels in der Matrize zu vermeiden, jedoch wird in der Pulvermetallurgie die inhomogene Druckverteilung am Rand des Grünkörpers dadurch zusätzlich verstärkt. Zur Kompensation wird daher eine Einlegplatte aus Edelstahl eingesetzt, welche die Stempelfläche annähernd auf die Matrizenfläche erhöht. Beide Anpassungen unterstützen eine homogenere Kräfteverteilung und ermöglichen das reproduzierbare Verdichten von bruchlosen FeSi_2 -Proben in einem Druckbereich von $\vec{F}=0,14 \text{ t/cm}^2$ - $1,4 \text{ t/cm}^2$.

Zum **Sintern** des Grünkörpers wird ein Sinterofen verwendet, der für Vakuum-, Partialdruck- und Atmosphärendruckprozesse eingesetzt werden kann. Im Vakuumprozess wird durch eine Drehschieberpumpe ein Vakuum von ca. 5 mbar erreicht. Für die untersuchten Materialien ist diese Betriebsart jedoch nicht zielführend, da alle Proben, ähnlich wie die in Abbildung 4.6 gezeigte Mg_2Si -Probe, keinerlei Festigkeit besitzen und ohne nennenswerten Kraftaufwand wieder zu Pulver zerrieben werden können.

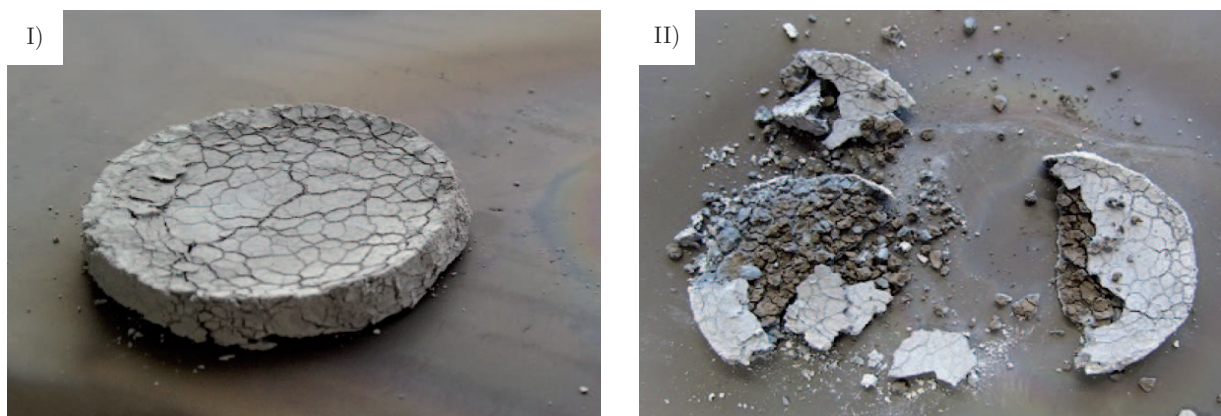


Abbildung 4.6: Mg_2Si -Probe nach dem Sinterprozess unter Vakuum vor (I) und nach geringem Kraftaufwand (II)

Eine mögliche Ursache hierfür können Oxide sein, die sich bei der Reaktion der sauerstoffaffinen Einzelkomponenten mit der Umgebungsluft bilden und die notwendige Diffusion während des Sinterns behindern [Hil14]. Da Vakuumprozesse ohnehin in Massenproduktionen vermieden werden sollten, wird auf weitere Versuche verzichtet. Stattdessen wird Formiergas eingesetzt, das ein Gasgemisch aus N_2 und H_2 ist und standardmäßig in der Sinterindustrie verwendet wird, um Oxidhäute durch den Wasserstoffanteil zu reduzieren. Es wird als kontinuierlicher Gasfluss an der Oberseite der Prozesskammer eingelassen und an der Unterseite über die Pumpe abgesaugt. Dadurch ist stets unverbrauchter Wasserstoff

in der Prozesskammer, flüchtige Reaktionsprodukte werden abgesaugt und abhängig vom Gasfluss stellt sich ein Prozessdruck zwischen 250 und 750 mbar ein. Unter diesem Partialdruckprozess kann stabiles Material aus FeSi_2 -Pulver hergestellt werden, das fachgebietsintern bereits von ASSION zu funktionstüchtigen TEGs weiterverarbeitet wurde [Ass15]. Da die Leistungen der TEGs jedoch mehrere Größenordnungen unter Literaturwerten liegen, werden Pulverdiffraktometrie (XRD)-Analysen an den Proben durchgeführt, um die Zusammensetzung des Materials zu überprüfen. Die Abbildung 4.7 zeigt den Vergleich zwischen dem unbehandelten FeSi_2 -Basispulver (I) und der daraus gesinterten Probe (II).

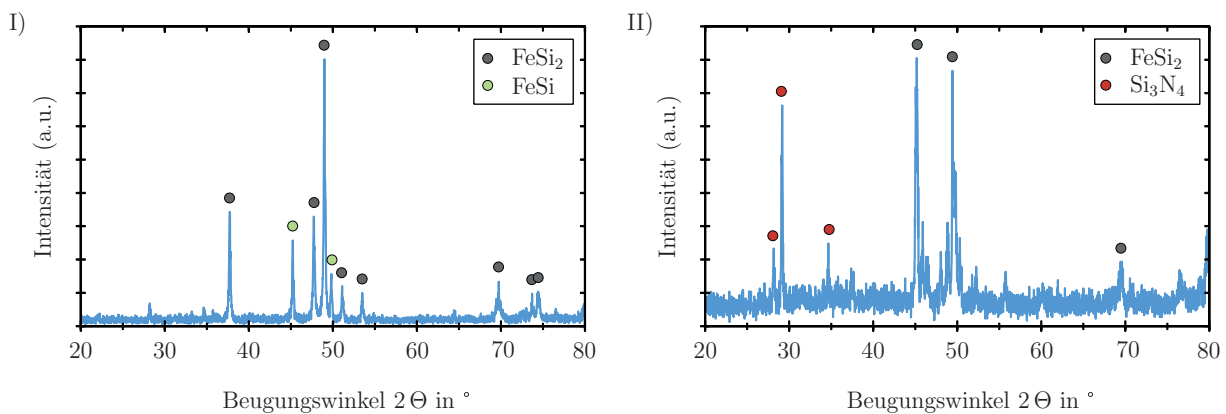


Abbildung 4.7: XRD-Aufnahmen des FeSi_2 -Basispulvers (I) und der daraus hergestellten Probe nach dem Sintern (II) [PDF: 01-1271, 35-0822, 71-0642, 73-0963, 73-1843, 79-2011, 83-1287]

Im Basispulver existieren zwei Peaks bei $2\Theta=45^\circ$ und 49° , die durch einen computergestützten Vergleich mit Powder Diffraction Files (PDF) aus der kristallografischen Datenbank FeSi zugeordnet werden können. Diese Verbindung mit zu geringem Silizium-Anteil kann beispielsweise aus Abweichungen bei der Pulversynthese oder einer nicht vollständig stattgefundenen Reaktion während der Pulverherstellung resultieren. Alle weiteren Peaks sind dagegen auf FeSi_2 zurückzuführen. Nach dem Sintern sind einige Peaks nicht weiter existent, allerdings liegt an dieser Stelle der Fokus zunächst auf den drei neuen Peaks im Bereich von $2\Theta=20-35^\circ$. Sie zeigen, dass sich Siliziumnitrid gebildet hat, wodurch sich die thermoelektrischen Materialeigenschaften verschlechtern. Da alle untersuchten Materialien Si enthalten, wird anstelle des Formiergases nachfolgend grundsätzlich *NOXAL 4* eingesetzt. Dies besteht aus dem gleichem Wasserstoffanteil von 10 Vol-%, allerdings wird Argon als inertes Füllgas eingesetzt, sodass eine Nitridbildung ausgeschlossen ist. Bei Mg_2Si -Proben zeigt sich zudem, dass der Partialdruckprozess nachteilig ist, da der Unterdruck

die Schmelz- und Verdampfungstemperatur reduziert, wodurch der Probe weniger Energie in Form von Wärme während des Sinterprozesses zugeführt werden kann. Die Abbildung 4.8 zeigt das druckabhängige Phasendiagramm von Magnesium. Auch wenn dieses sich vom Phasendiagramm für den Mg_2Si -Mischkristall unterscheidet, veranschaulicht es den genannten Nachteil des Partialdruckprozesses, da die Verdampfungstemperatur bei 500 mbar mit 1 000 °C ungefähr 100 °C unterhalb der Verdampfungstemperatur bei Atmosphärendruck liegt.

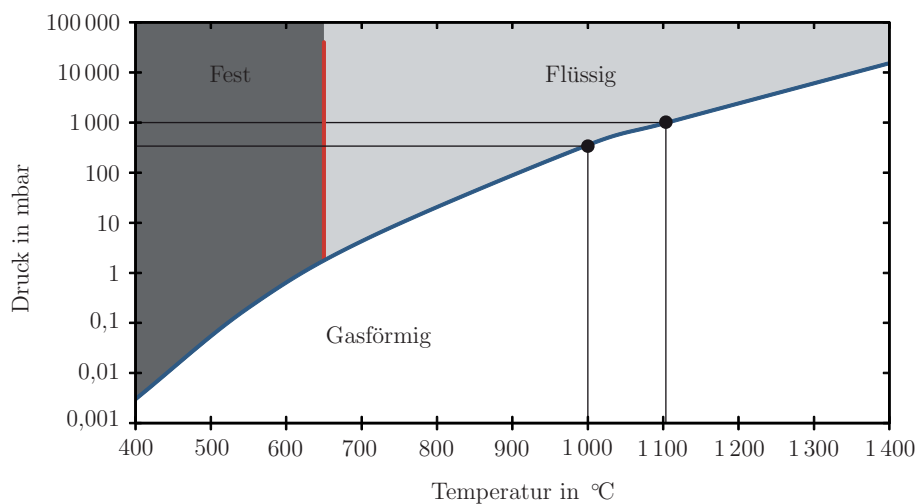


Abbildung 4.8: Aggregatzustände von Magnesium in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck und der Temperatur (vgl. [Has07])

Bei geringeren Prozessdrücken wird dadurch die maximale Sintertemperatur und die damit verbundene Energiezufuhr soweit reduziert, dass die Proben keine ausreichende Festigkeiten erhalten oder die Dichten zu gering sind. Daher werden die Materialien mit *NOXAL 4* unter Atmosphärendruck gesintert. [Hon57] Das ebenfalls kontinuierlich eingelassene Gas wird dazu jedoch nicht von der Pumpe abgesaugt, sondern strömt ab einem Druck von ungefähr 1 060 mbar durch ein Überdruckventil aus der Prozesskammer heraus. Obwohl die Verdampfungstemperatur von Mg bei diesem Druck mindestens 1 107 °C beträgt, kann den XRD-Aufnahmen aus Abbildung 4.9 entnommen werden, dass es bereits während des Sinterprozesses bei 1 050 °C abdampft. Im Vergleich können bis auf einen Peak alle im Mg_2Si -Basispulver (I) auftretenden Peaks eindeutig Mg_2Si zugeordnet werden.

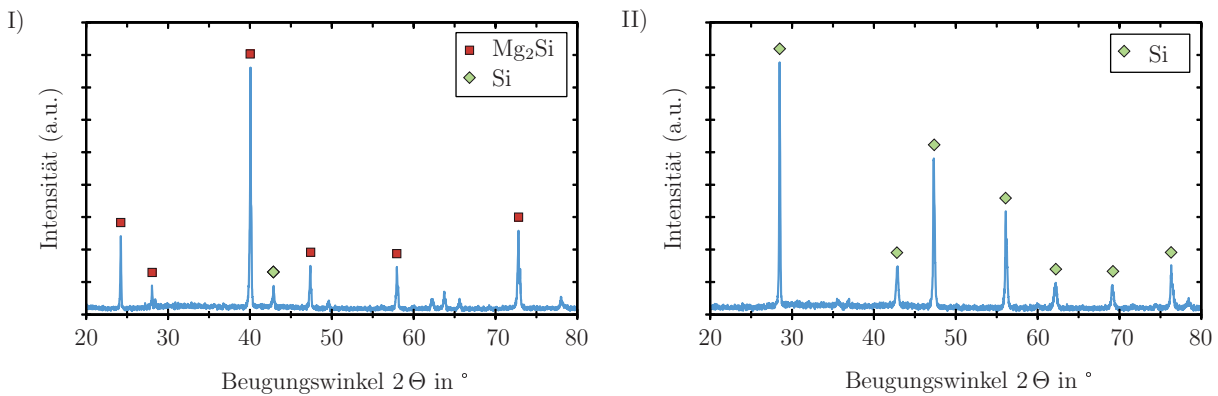


Abbildung 4.9: XRD-Aufnahmen des Mg_2Si -Baspulvers (I) und der Probe nach dem Partialdruck-Sinterprozess (II) [PDF: 01-0773, 35-0773, 75-0590]

Der einzelne Si-Peak resultiert, ähnlich zum FeSi, wahrscheinlich aus Abweichungen bei der Pulversynthese oder der Pulverherstellung. Nach dem Sinterprozess sind dagegen ausschließlich Si-Peaks und keinerlei Mg- oder Mg_2Si -Peaks vorhanden (II). Das Mg ist somit vollständig abgedampft und es ist lediglich reines Si zurückgeblieben. Das Abdampfen kann beispielsweise durch Sublimation²⁶ oder durch Verdunstung²⁷ stattfinden.[Wil65][Dun16]. Um das Abdampfen auf ein Minimum zu reduzieren, wird ein gestapelter Aufbau entwickelt. Wie in Abbildung 4.10 dargestellt, besteht er aus drei gestapelten Al_2O_3 -Keramikplatten.

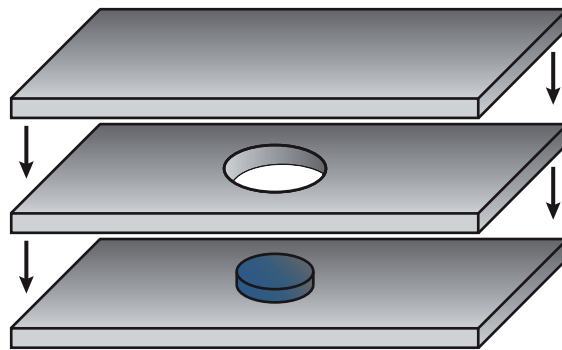


Abbildung 4.10: Gestapelter Aufbau mit drei Keramikplatten zur Begrenzung des den Grünkörper umgebenden freien Volumens

In die mittlere Platte ist per Wasserstrahl ein Loch geschnitten worden, das vom Durchmesser lediglich 2 mm größer als der Grünkörper ist. Durch diesen speziellen Aufbau wird

²⁶ Sublimation ist als direkter Phasenübergang eines Stoffes von fest zu gasförmig definiert

²⁷ Verdunstung beschreibt den Übergang eines Stoffes von flüssig zu gasförmig unterhalb der Verdampfungstemperatur

das freie Volumen um den Grünkörper während des Sinterprozesses auf ein Minimum reduziert und durch abdampfendes Magnesium schnell gesättigt. Da der Aufbau nicht vollständig dicht ist, werden kleinste Mengen des gesättigten Volumens kontinuierlich mit *NOXAL 4*-Gas ausgetauscht. Dadurch ist der genannte positive Einfluss des Prozessgases weiterhin gewährleistet und der Hauptteil des Magnesiums verbleibt dennoch im Grünkörper. Dieser Aufbau ermöglicht somit das Sintern von funktionstüchtigen Mg_2Si -Material. Wie in Abbildung 4.11 zu erkennen ist, besitzen die weiteren Elemente, die in der vorliegenden Arbeit eingesetzt werden, wesentlich höhere Dampfdrücke. Obwohl dadurch ein derart signifikantes Abdampfen dieser Materialien nicht festgestellt werden kann, besitzt der gestapelte Aufbau bei der Herstellung von FeSi_2 aus den Einzelkomponenten ebenfalls einen entscheidenden Einfluss.

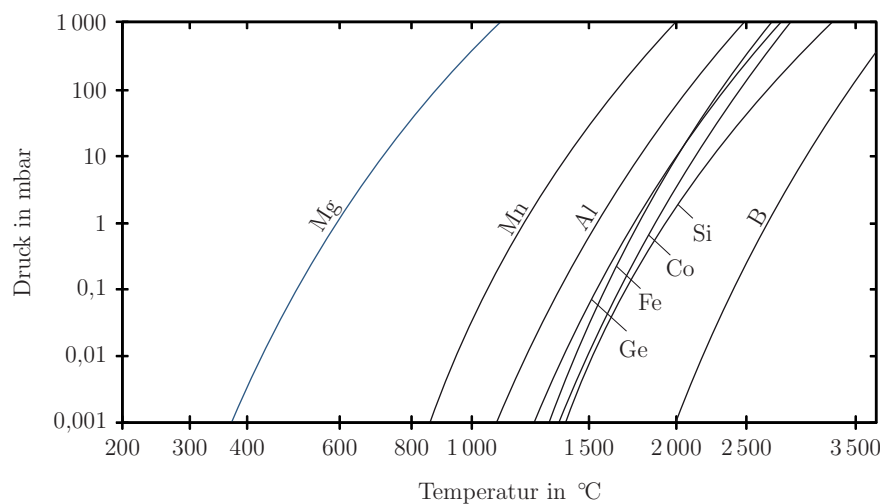


Abbildung 4.11: Dampfdruckkurven der in dieser Arbeit verwendeten Elemente Mg, Mn, Al, Ge, Fe, Co, Si und B in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck und der Temperatur (vgl. [Hon57])

4.1.2 Eisendisilizid - FeSi_2

Die Untersuchungen an Eisendisilizid finden zweigeteilt statt. Zum einen wird das FeSi_2 -Pulver von JNM verwendet, bei dem die Reaktion zwischen Fe und Si bereits während des Herstellungsprozesses stattfand. Daher liegt Eisendisilizid bereits vollständig reagiert als

Basispulver ($\text{FeSi}_{2,\text{BP}}$) vor und die einzelnen Pulverpartikel müssen lediglich zusammensintern. Zum anderen werden von *Sigma Adlrich* auch Fe- und Si-Pulver als Einzelkomponenten erworben und im stöchiometrischen Verhältnis vermischt ($\text{FeSi}_{2,\text{EK}}$). Hierbei muss neben dem mechanischen Verbinden der einzelnen Partikel auch die Reaktion von Fe und Si zu FeSi_2 während des Sinterprozesses erfolgen.

In beiden Fällen werden Mn und Co als Dotierstoffe eingesetzt, welche Fe-Atome substituieren und dem FeSi_2 so p- bzw. n-leitenden Charakter geben. Wie aus bisherigen Veröffentlichungen bekannt, variiert die Dotierstoffmenge von Co/Mn in FeSi_2 zwischen 1 und 8 at-%, um die maximale Güte für thermoelektrische Anwendungen zu ermitteln [YSO+03][MCMS07][Row12][Koj89]. In dieser Arbeit werden daher mit 5 und 8 at-% zwei verschiedene Dotierstoffkonzentrationen beispielhaft verwendet, da die Übertragbarkeit des massenproduktionstauglichen Herstellungsprozesses im Fokus steht.

Beim **FeSi₂-Basispulver** kann das gewünschte Mengenverhältnis von $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_2(\text{Mn/Co})_x$ nicht erreicht werden, da der Dotierstoff lediglich hinzugefügt werden kann ohne den Fe-Anteil anzupassen. Nach dem Einbau des Dotierstoffes verbleiben somit einzelne Fe-Atome im Material und es liegt im Fall der Dotierung mit 5 at-% die Materialzusammensetzung $\text{FeSi}_2+(\text{Mn/Co})_{0,05}$ anstatt des exakten stöchiometrischen Verhältnisses vor. Da es sich jedoch lediglich um einzelne Fe-Atome handelt, ist der Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften zu vernachlässigen.

Das $\text{FeSi}_{2,\text{BP}}$ -Pulver wird jeweils mit dem Dotierstoff in der Planetenkugelmühle vermischt und mechanisch vorlegiert. Anschließend wird es mit einem verhältnismäßig geringen Druck von $0,14 \text{ t/cm}^2$ verdichtet, um Horizontalbrüche zu vermeiden und die Ausbeute zu steigern. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 erwähnt, konnten keine stabilen FeSi_2 -Proben im Vakuum hergestellt werden. Unter Formiergas werden die Proben zwar fest, bestehen aber aus Si_3N_4 , das sich aus dem Stickstoffanteil im Gas und dem im Grünkörper enthaltenen Si bildet. Durch den Wechsel auf *NOXAL 4* wird diese Nitridbildung verhindert und das in Abbildung 4.12 dargestellte Aussehen der Proben unterscheidet sich bei identischem Sinterprozess erheblich voneinander. Die nitrierte Probe besitzt ein sehr dunkles und mattes Aussehen (I), die unter *NOXAL 4* gesinterte Probe ist dagegen, wie erwartet, metallisch glänzend (II).

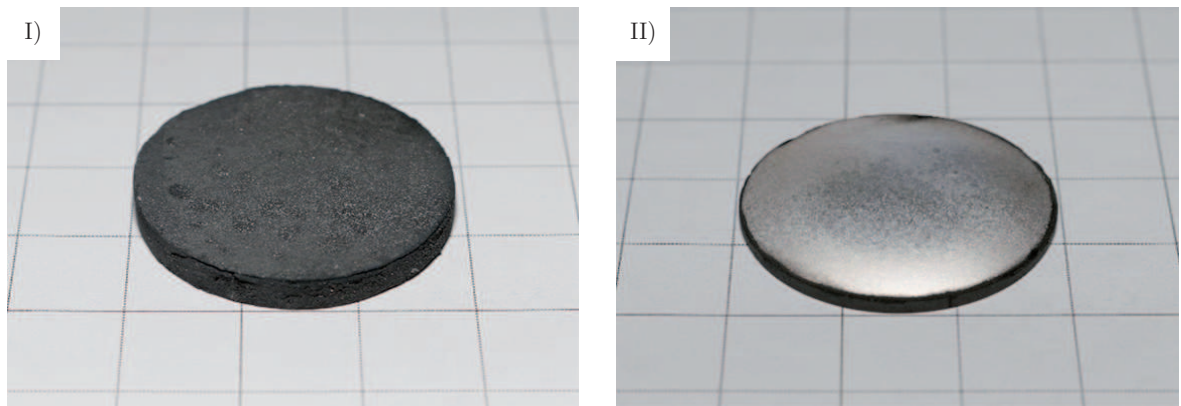
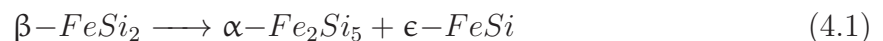
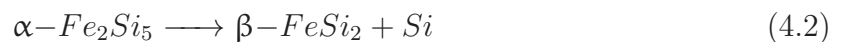


Abbildung 4.12: Vergleich zweier FeSi_2 -Probe, die unter Formiergas- (I) und NOXAL_4 (II)-Atmosphäre gesintert wurden

Charakteristisch für FeSi_2 ist, dass es in verschiedenen Phasen existiert und für thermoelektrische Anwendungen nach dem Sinterprozess in der Regel umgewandelt werden muss. Das genaue Verhalten kann anhand des in Abbildung 4.13 dargestellten Ausschnitts des Fe-Si-Phasendiagramms beschrieben werden²⁸. Bei einem Gemisch von Fe mit ca. 66,7 at-% Si liegt FeSi_2 unterhalb der peritektoiden²⁹ Temperatur von 986 °C in der halbleitenden β -Phase vor, welche für thermoelektrische Anwendungen erforderlich ist. Da die Sinter-temperatur jedoch in den meisten Fällen oberhalb dieser Temperatur liegt, wechselt das β - FeSi_2 während des Sinterns über



in eine Mischung aus α - und ϵ -Phase. Dieses Zweiphasengebiet besitzt metallische Eigenschaften und ist für das Aussehen in Abbildung 4.12-II verantwortlich. In der α -Phase existieren Fe-Fehlstellen, wodurch sich das Verhältnis zu Fe_2Si_5 ändert, wohingegen die ϵ -Phase mehr Fe enthält und eine Eisenmonosilizid-Phase entsteht. Beide Phasen können durch eine Langzeittemperung unterhalb von 950 °C durch eine eutektoide³⁰ Reaktion über

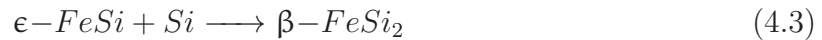


²⁸ Das vollständige Phasendiagramm ist im Anhang unter A.3 auf der Seite 196 dargestellt

²⁹ Bei peritektoiden Reaktionen findet eine Phasenumwandlung bei ansteigender Temperatur von einer festen Phase in zwei unterschiedliche feste Phasen statt

³⁰ Bei eutektoiden Reaktionen findet eine Phasenumwandlung bei fallender Temperatur von einer festen Phase in zwei unterschiedliche feste Phasen statt

und über die peritektische Reaktion



in die $\beta\text{-FeSi}_2$ -Phase umgewandelt werden. Diese Umwandlung ist für eine thermoelektrische Anwendung des Materials zwingend erforderlich und findet nur sehr langsam statt [Row12].

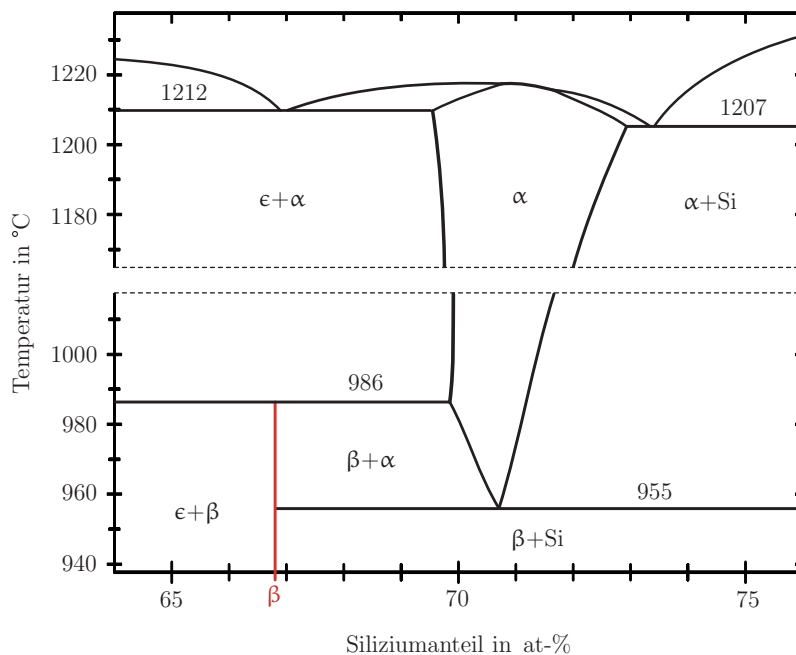


Abbildung 4.13: Thermoelektrisch relevanter Ausschnitt des Phasendiagramms für Fe-Si-Verbindungen (vgl. [Row06][Row12])

Die Abbildung 4.14 zeigt RAMAN-Spektroskopieaufnahmen von drei verschiedenen FeSi_2 -Proben, mithilfe derer bestimmt werden kann, ob die β -Phase vorhanden ist. Die dafür charakteristischen Peaks liegen bei ~ 192 und $\sim 244 \text{ cm}^{-1}$ [BGLH01][BBT⁺01]. Wie anhand des Phasendiagramms bereits erläutert, befindet sich das Eisensilizid nach dem Sintern aufgrund der Sintertemperatur von über 986 °C in der α - und ϵ -Phase, welche beide keine charakteristischen Peaks (grau) aufweisen. Durch ein 96-stündiges Tempern bei 930 °C (blau) bildet sich ein Peak mit geringer Intensität bei $\sim 185 \text{ cm}^{-1}$ aus. Dieser ist zwar etwas verschoben, könnte aber der β -Phase zugeordnet werden. Da allerdings der zweite charakteristische Peak vollständig fehlt, wird eine zweite Probe mit reduzier-

ter Temperatur bei 830 °C für identische Zeit getempert. In dieser Probe (rot) sind beide charakteristischen Peaks deutlich ausgeprägt.

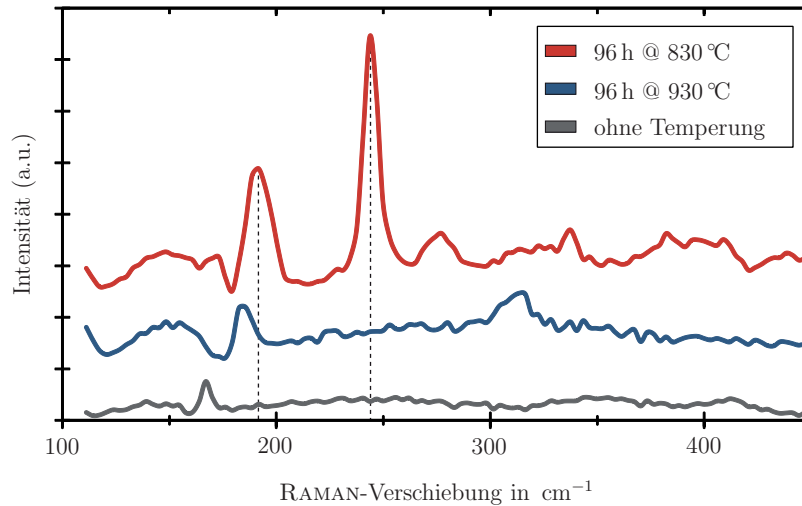


Abbildung 4.14: RAMAN-Spektroskopieaufnahmen von FeSi_2 -Proben vor und nach einem Temperprozess zur Umwandlung in die β -Phase (Offset wurde zur besseren Übersichtlichkeit nachträglich hinzugefügt)

Trotz der damit nachgewiesenen β -Phase liefern erste funktionstüchtige TEGs keine ausreichende Leistung. Da die Spannung im Verhältnis zur anliegenden Temperatur zu gering ist und der SEEBECK-Koeffizient stark von der Dotierung abhängt, ist eine mangelnde Dotierstoffaktivierung wahrscheinlich. Deshalb wird vor der Umwandlung ein zusätzlicher Temperprozess bei 1100 °C für 100 h eingefügt, um den Dotierstoff zu aktivieren. Aufgrund der hohen Temperatur und der Dauer dieses Prozessschritts finden dabei zeitgleich Diffusionsprozesse statt, die zur Homogenisierung der Probe beitragen.

Durch diesen Prozess hergestellte TEGs wiesen eine wesentlich höhere Leistung auf, sodass das TE-Ausgangsmaterial zur thermoelektrischen Charakterisierung zum DLR geschickt wurde, um S , σ , λ und den sich daraus ergebenden ZT -Wert mit kommerziellen Messgeräten zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung (rot) sind in Abbildung 4.15 zusammen mit Literaturwerten (grau) dargestellt.

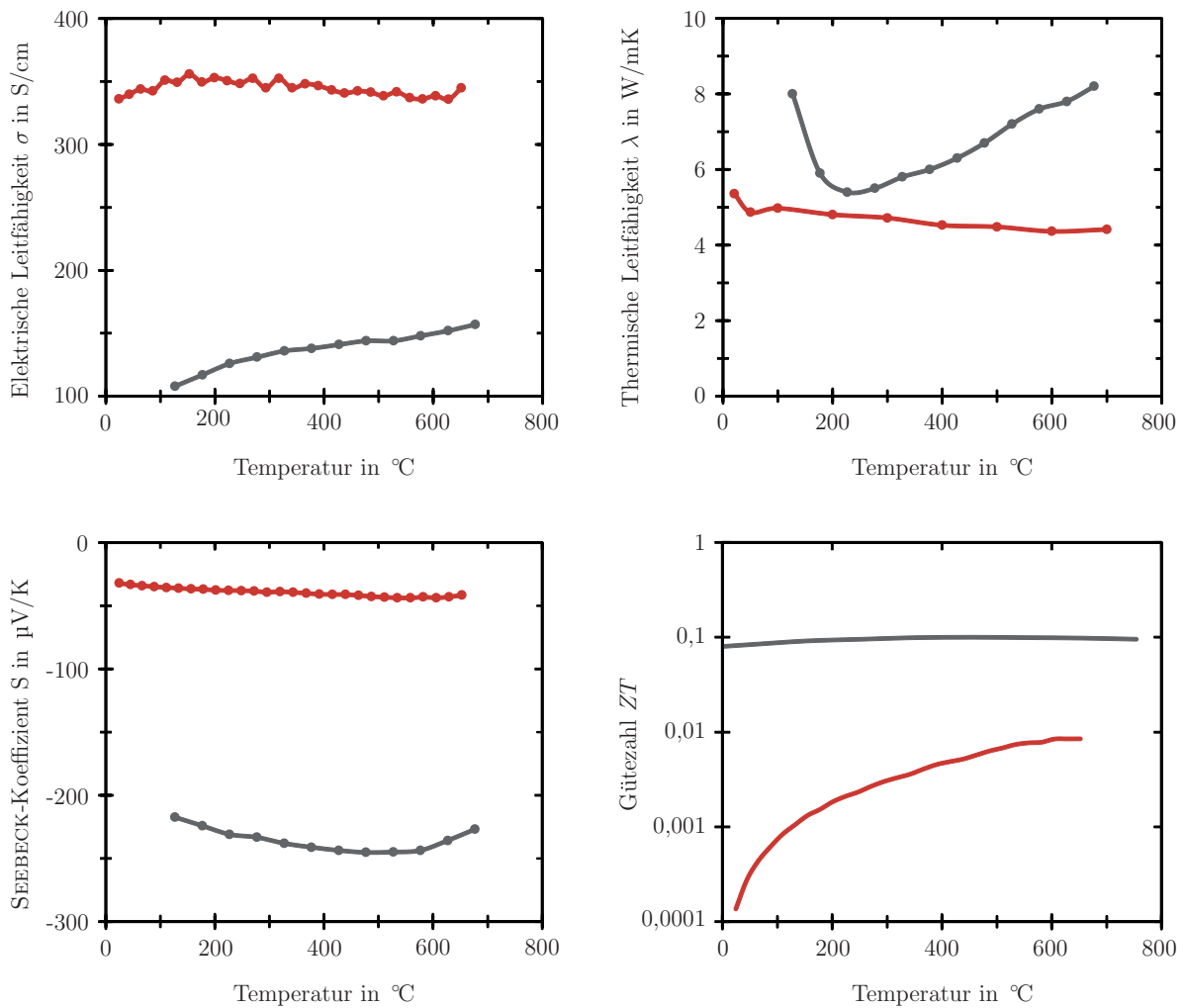


Abbildung 4.15: Thermoelektrische Charakterisierung einer Co-dotierten FeSi_2 -Probe (rot) im Vergleich zu Literaturwerten (grau) [NWE16]

Dabei ist es an dieser Stelle lediglich sinnvoll, die qualitativen Verläufe und Größenordnungen miteinander zu vergleichen, da sich die Materialien aufgrund des komplexen Herstellungsprozesses stets unterscheiden und eine gezielte Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften in dieser Arbeit nicht angestrebt wird. Beim Vergleich ist zu erkennen, dass sowohl die elektrische als auch die thermische Leitfähigkeit der Probe thermoelektrisch günstiger sind als in der Literatur angegeben. Die elektrische Leitfähigkeit σ besitzt den gleichen qualitativen Verlauf, ist jedoch zwei- bis dreimal so groß. Dagegen unterscheidet sich die thermische Leitfähigkeit λ zwar im Verlauf, liegt aber in einer vergleichbaren Größenordnung. Obwohl der qualitative Verlauf des SEEBECK-Koeffizienten ähnlich ist und sich die TEG-Leistung durch die Dotierstoffaktivierung erhöht, ist er weiterhin um den

Faktor 5-6 geringer als in der Literatur angegeben. Aufgrund der quadratischen Berücksichtigung von S in der Gütezahl wird ZT so drastisch reduziert und ist in der Probe bei 600 °C ungefähr um den Faktor 10 geringer. Da die qualitativen Verläufe mit der Literatur vergleichbar sind und insbesondere die erforderliche β -Phase im RAMAN-Spektrum nachgewiesen wurde, ist der oben beschriebene Prozess somit zur Herstellung von β - FeSi_2 aus $\text{FeSi}_{2,\text{BP}}$ geeignet.

Für **FeSi_2 aus den Einzelkomponenten** ist entscheidend, ob während des oben beschriebenen Prozesses die Reaktion



stattfindet. Dazu wird der stöchiometrischen Mischung aus Fe und Si eine Co- bzw. Mn-Dotierung von 8 at-% hinzugefügt. Dieses Pulvergemisch wird mit den gleichen Prozessparametern gemischt, mechanisch vorlegiert, verdichtet und gesintert wie das $\text{FeSi}_{2,\text{BP}}$. In Abbildung 4.16-I ist deutlich zu erkennen, dass sich das Aussehen durch die graue Farbe und der blasenähnlichen Verformungen an der Oberfläche erheblich von der Probe aus $\text{FeSi}_{2,\text{BP}}$ unterscheidet.

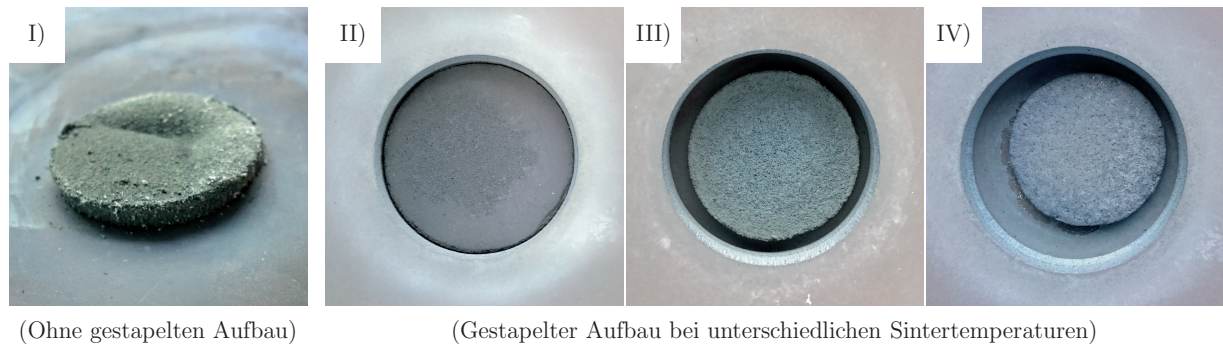


Abbildung 4.16: FeSi_2 -Probe ohne gestapelten Aufbau (I) und mit gestapeltem Aufbau bei Sintertemperaturen von 1110 °C (II), 1130 °C (III) und 1190 °C (IV)

Zudem besitzt sie eine geringe Stabilität und kann ohne größeren Kraftaufwand von Hand zerbrochen werden. In der Forschung existieren Veröffentlichungen, die das Abdampfverhalten der Einzelkomponenten und der daraus resultierenden Effekte für die Reaktionen zu FeSi_2 beschreiben [YCH02]. Sie zeigen, dass ein Teil des Siliziums nicht nur unterhalb der Verdampfungstemperatur in gasförmiger Phase vorliegt, sondern dass dieser Teil auch signifikanten Einfluss auf die Reaktion zu FeSi_2 besitzt. Da diese Untersuchungen in

geschlossenen Ampullen stattgefunden haben, wird im Folgenden der gestapelte Aufbau verwendet. Die daraus resultierenden Proben sind zwar weiterhin grau, besitzen allerdings eine glatte Oberfläche und sind mechanisch stabil. Da das Innere der Probe ebenfalls metallisch glänzend ist, ähnelt die Probe stark den Proben aus FeSi_{2,BP}-Pulver. Darüber hinaus wird in einer durchgeführten Versuchsreihe ersichtlich, dass die Schrumpfung der Probe mit steigender Sintertemperatur zunimmt (II-IV). Zur genaueren Analyse dieser Abhängigkeit werden fünf Proben bei unterschiedlicher Temperatur zwischen 1 110 und 1 190 °C gesintert. Die Proben bis 1 150 °C können über Schleif- und Sägeprozesse, die in Kapitel 4.2 genau beschrieben werden, in eine rechteckige Form gebracht werden. Dadurch kann das Volumen direkt gemessen und über das ermittelte Gewicht die Dichte bestimmt werden. Die absolute Dichte von FeSi₂ als Bulk-Material beträgt 4,75 g/cm³. Durch die Hinzugabe von 8 at-% Co, das eine wesentlich höhere Dichte von 8,90 g/cm³ besitzt, ergibt sich für die hergestellten Proben theoretisch eine maximale Dichte von 5,22 g/cm³. Die Tabelle 4.1 zeigt, dass die Dichte mit steigender Sintertemperatur zunimmt und bei 1 150 °C mit 95 % maximal ist.

Tabelle 4.1: Dichte von FeSi₂-Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Sintertemperatur in °C	absolute Dichte- in $\frac{g}{cm^3}$	relative Dichte in %
1 110	2,77	53,1
1 130	4,39	84,1
1 150	4,96	95,0
1 170	–	–
1 190	–	–

Bei höheren Temperaturen von 1 170-1 190 °C schrumpfen die Proben zwar stärker, beginnen jedoch teilweise zu schmelzen und an der Keramikplatte zu haften, weshalb sie nicht zerstörungsfrei gelöst und untersucht werden konnten. Daher ist 1 150 °C für diese Materialzusammensetzung die vielversprechendste Sintertemperatur. Die erreichte Dichte von 95 % ist dabei sehr hoch und vergleichbar mit der maximal erreichbaren Dichte von 98-99 % des SPS-Verfahrens. Auch diese Proben werden nach der Phasenumwandlung mithilfe der RAMAN-Analyse untersucht, um die erfolgreiche Umwandlung in die β -Phase zu bestätigen. Alle Spektroskopieaufnahmen besitzen dabei den grau dargestellten qualitativ identischen Verlauf aus Abbildung 4.17. Darin ist ein Peak bei $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$ vorhanden, der auch charakteristisch für β -FeSi₂ ist. Da allerdings der zweite charakteristische Peak bei

$\sim 244 \text{ cm}^{-1}$ vollständig fehlt und ein weiterer Peak bei $\sim 318 \text{ cm}^{-1}$ schwach ausgeprägt vorliegt, werden beide Peaks Eisenmonosilizid (FeSi) zugeordnet [RMSD07]. Das Auftreten dieser Materialzusammensetzung wird dadurch wahrscheinlicher, dass die Dotierstoffe zunächst ohne Anpassung des stöchiometrischen Verhältnisses zu $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ hinzugefügt werden.

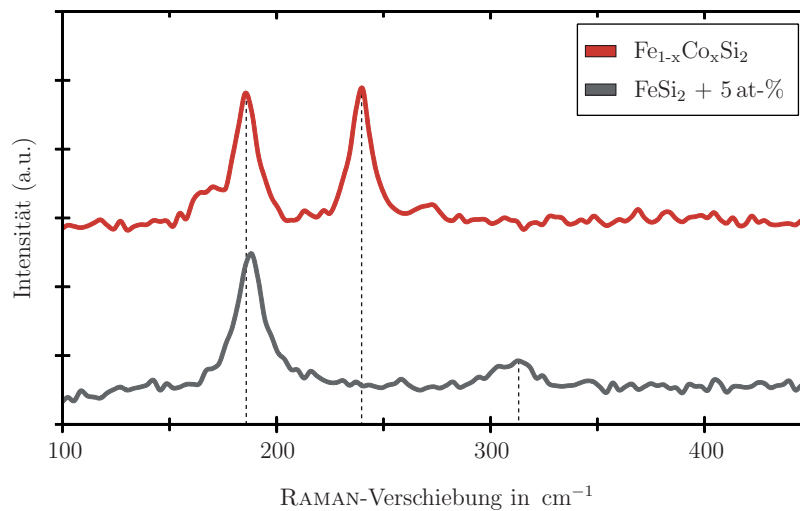


Abbildung 4.17: RAMAN-Spektroskopieaufnahmen von FeSi_2 -Proben mit hinzugefügtem Dotierstoff und angepasstem stöchiometrischen Verhältnis (Offset wurde zur besseren Übersichtlichkeit nachträglich hinzugefügt)

Da Co und Mn Fe-Atome substituieren, verschieben diese freigewordenen Fe-Atome das Mischungsverhältnis in Richtung von Fe, wodurch die Bildung von FeSi begünstigt wird. Bei $\text{FeSi}_{2,\text{EK}}$ ist es, im Gegensatz zu FeSi_2 , möglich das stöchiometrische Verhältnis einzuhalten. Daher wird ein neues Pulvergemisch nach $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_2(\text{Mn}/\text{Co})_x$ vorbereitet und eine stabile Probe in einem identischen Prozess hergestellt. Nach dem Umwandlungsprozess besitzen diese Proben beide für FeSi_2 charakteristischen Peaks und der Peak bei $\sim 318 \text{ cm}^{-1}$ existiert nicht weiter. Daraus folgend kann $\beta\text{-FeSi}_2$ auch aus den Einzelkomponenten erfolgreich hergestellt werden.

4.1.3 Siliziumgermanium - SiGe

Siliziumgermanium ist als fertiges Gemisch nicht erhältlich und muss daher aus den Einzelkomponenten erzeugt werden. Als Dotierstoffe werden 0,23 at-% Bor und 0,59 at-% Phosphor eingesetzt, um p- bzw. n-leitendes TE-Material herzustellen. Da die in Labormaßstä-

ben eingebrachte Menge dadurch sehr gering ist, werden sogenannte Nanopulver verwendet. Um die Diffusionswege für eine homogene Dotierung nicht zu lang werden zu lassen, wird Si-Pulver mit Partikelgrößen von 300-500 nm und Ge-Pulver mit Partikelgrößen von 70-120 nm verwendet. In den ersten Versuchen wurden die Pulverkomponenten mit den in Kapitel 4.1.1 ermittelten Standardparametern gemischt, mit $1,4 \text{ t/cm}^2$ verdichtet und in einem Sinterprozess bei $1240 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Formiergas versintert. Das so hergestellte Material ist allerdings äußerst zerbrechlich, infolgedessen war die Ausbeute sehr gering und der Großteil zerbrach bei der Weiterverarbeitung. Einige wenige konnten jedoch zu TEGs weiterverarbeitet und einmal im Messstand charakterisiert werden, bevor sie beim Ausbau zerbrachen. Mit der Umstellung auf *NOXAL 4* musste das Pulvergemisch in der Mühle zusätzlich mechanisch vorlegiert werden, um stabile Proben nach dem Sintern zu erhalten. Dazu wird der bereits beschriebene Standardprozess mit einem BPR von 10:1 und einer Dauer von einer Stunde verwendet, der Energieeintrag jedoch durch Erhöhung der Umdrehungszahl auf 350 U/min erhöht. Wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.18 zu erkennen ist, wird das Pulver durch diesen Prozess etwas gröber und scharfkantiger. Um die Ausbeute zu steigern, wird zusätzlich der Druck beim Verdichten auf $0,17 \text{ t/cm}^2$ reduziert.

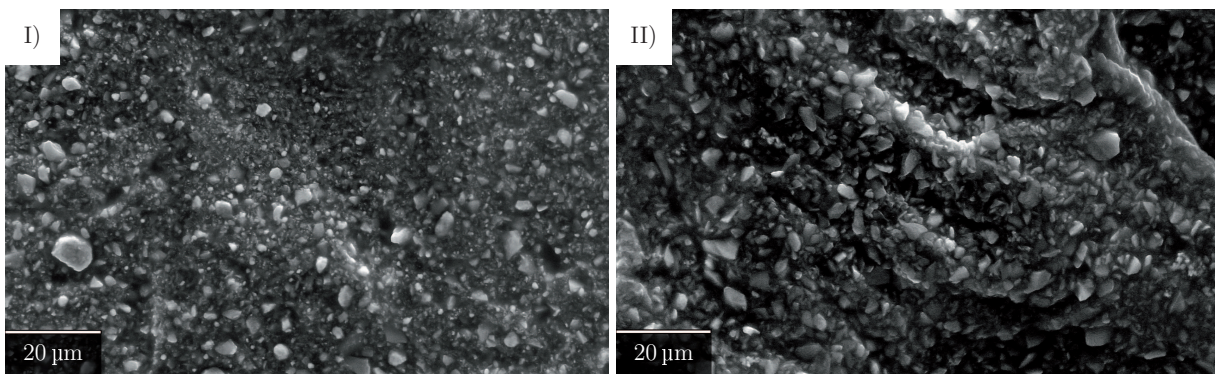


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen von SiGe nach dem Mischen (I) und nach dem mechanischen Vorlegieren mit höherem Energieeintrag (II)

Die offensichtliche Agglomeratbildung und Formänderung führt zu einem wesentlich besseren Sinterungsprozess, der dotierstoffunabhängig für 1 Stunde ebenfalls bei $1240 \text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet. Wie in Abbildung 4.19 ersichtlich wird, ist die Probe silbrig und die Dichte wesentlich höher als bei dem Sinterprozess unter Formiergas. Der Ausschuss durch mechanisch wirkende Kräfte während der Weiterverarbeitung konnte vollständig eliminiert werden.

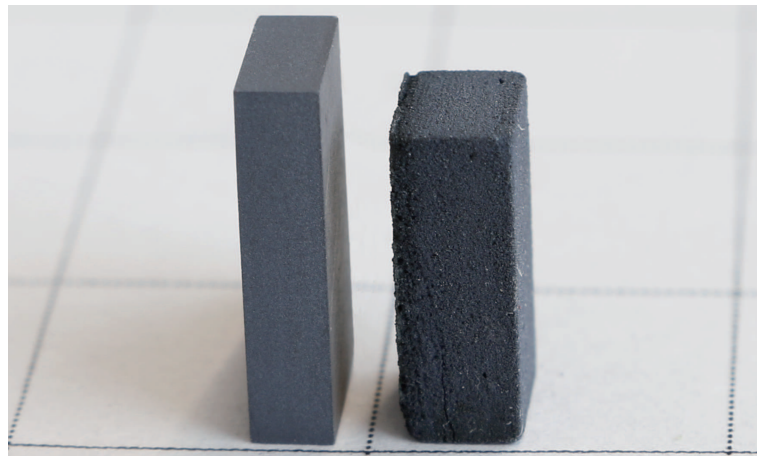


Abbildung 4.19: Foto des neuen SiGe-Materials (links) und des Materials, das von ASSION verwendet wurde

Beim Vergleich der XRD-Aufnahmen des mit Noxal 4 und mit Formiergas gesinterten Materials in Abbildung 4.20 fällt jedoch auf, dass lediglich ein zusätzlicher Peak auftaucht, der SiO entsprechen, aber letztlich nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Aufgrund der schwachen Intensität des Peaks wird er vernachlässigt.

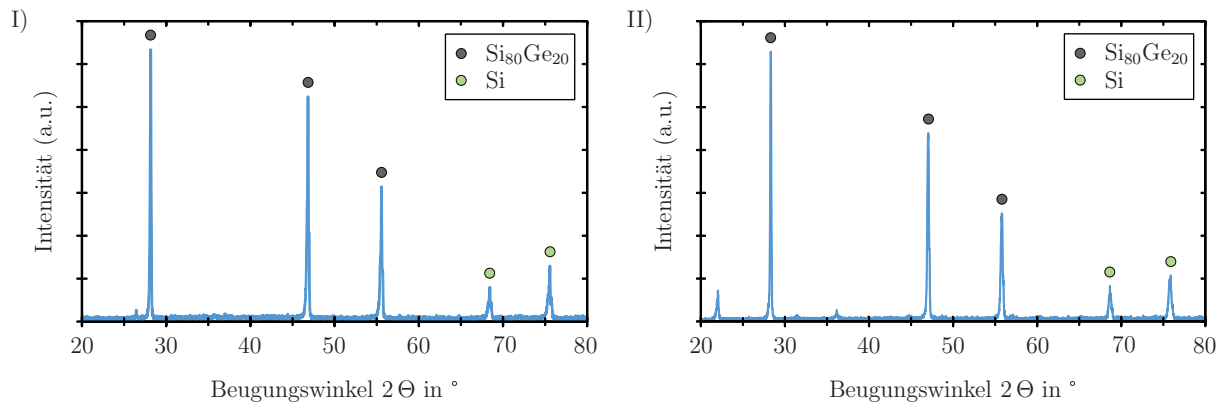


Abbildung 4.20: XRD-Aufnahmen des direkt unter Formiergas gesinterten SiGe-Pulvers (I) und des mechanisch vorlegierten SiGe-Pulvers, das unter NOXAL 4-Gas gesintert wurde (II) [PSS⁺15]

Die weiteren Peaks sind identisch und sind auf $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ und reines Si zurückzuführen, sodass die bessere mechanische Stabilität lediglich auf den Sinterprozess zurückzuführen ist und nicht auf etwaige chemische Reaktionen wie die bekannte Nitrierung³¹. Die relative

³¹ In der verwendeten XRD-Datenbank sind SiGe-Verbindungen in der gewünschten Zusammensetzung nicht vorhanden. Daher wurde für dieses Material eine Literaturquelle verwendet

Dichte der Proben beträgt durchschnittlich 68,2%. Da für die vorherigen SiGe-Proben keine thermoelektrische Charakterisierung durchgeführt worden ist, kann der Vergleich des reinen Materials der früheren und aktuellen Proben nicht erfolgen. Stattdessen wird das neue Material, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, weiterverarbeitet und die so hergestellten TEGs in Kapitel 4.2.2 über die Modulcharakterisierung mit den früheren Proben verglichen.

4.1.4 Magnesium(halb)silizid - Mg_2Si

Zur Herstellung von Mg_2Si -Material wird lediglich kommerzielles Pulver verwendet, welches bereits aus reagierten Mg_2Si -Partikel besteht, da reines Magnesium sowohl mit der in der Umgebungsluft enthaltenen Luftfeuchtigkeit als auch mit Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid reagiert [LJT⁺04]. Es werden zwei kommerziell erhältliche Pulver der Firmen *Sigma Aldrich* ($\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{SA}}$) und *PI-KEM* ($\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{PK}}$) verwendet, um etwaige Prozessänderungen aufgrund der Partikelbeschaffenheit bei gleicher Materialzusammensetzung zu testen. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erläutert, können Vakuumprozesse nicht verwendet werden. Weiterhin muss der gestapelte Aufbau Anwendung finden, um das Abdampfen des Magnesiums zu verhindern. Auch sollte grundsätzlich aufgrund des enthaltenen Siliziums auf den Einsatz von stickstoffhaltigem Formiergas verzichtet werden, um kein SiN zu bilden.

Das Pulver von *Sigma Aldrich* kann ohne vorherigen Prozessschritt in der Mühle direkt mit $1,4\text{ t/cm}^2$ verdichtet und bei 900 °C gesintert werden. Bei den so hergestellten Proben fallen nach dem Sintern allerdings die in Abbildung 4.21 zu erkennenden gelben Bereiche auf, die rein optisch auf Magnesiumnitrid (Mg_3N_2) hinweisen können [Vis05]. Zum Testen wird die Probe mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Da diese Analyseform lokal sehr begrenzt ist, wird die Zusammensetzung an zehn verschiedenen Stellen der Probe wiederholt.

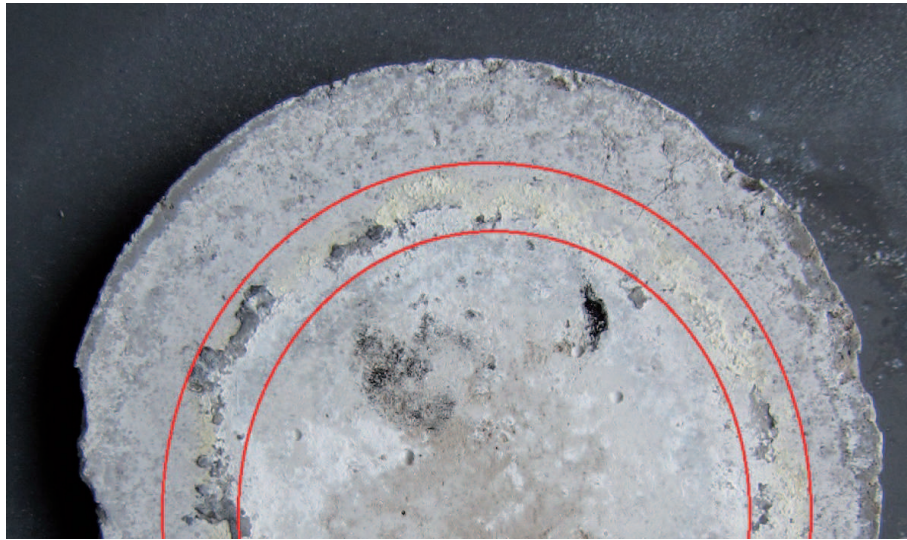


Abbildung 4.21: $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{SA}}$ -Probe nach dem Sinterprozess unter Formiergas mit gelblichen Verfärbungen

Die Ergebnisse weichen untereinander leicht ab, sind aber mit dem exemplarisch gewählten Ergebnis aus Tabelle 4.2 vergleichbar. Sie zeigen, dass das Verhältnis von Mg zu Si mit 2:1 zwar vorliegt, allerdings auch ein Großteil aus Sauerstoff und Stickstoff besteht. Auffällig ist ebenfalls, dass der im Formiergas enthaltene Wasserstoff den enthaltenen Sauerstoff offensichtlich nicht reduziert.

Tabelle 4.2: Durch eine EDX-Analyse ermittelte Zusammensetzung einer $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{SA}}$ -Probe nach dem Sintern unter Formiergas

Element	at-%
Mg	30,9
Si	16,3
N	15,3
O	36,9
Al	0,6

Eine mögliche Ursache könnte sein, dass der Sauerstoff in Form von MgO im Material gebunden ist, welches ein so stabiles Oxid ist, dass es grundsätzlich nur äußerst schwer reduziert werden kann (siehe ELLINGHAM-Diagramm auf S. 40). Da beide Bestandteile nach dem Wechsel auf NOXAL 4 auf ein Minimum reduziert sind, scheint der Stickstoff

die Reduktion zu verhindern. Die Abbildung 4.22 zeigt den auch hier signifikanten Einfluss der Sinter Temperatur auf das TE-Material.

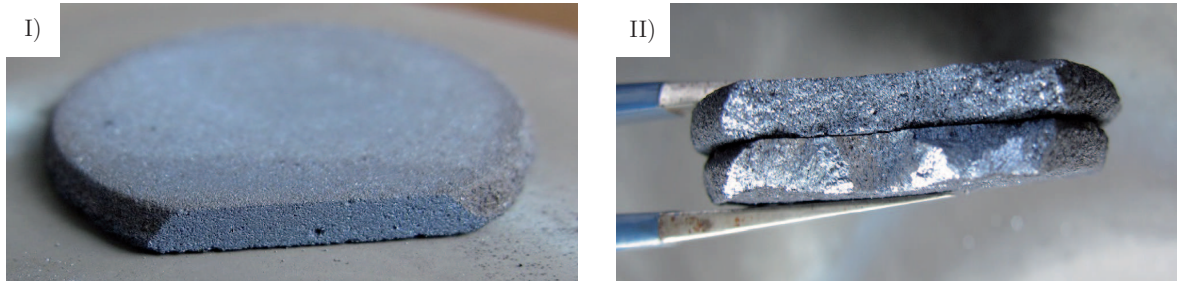


Abbildung 4.22: Vergleich dreier Mg₂Si_{SA}-Probe nach 1-stündigen Sinterprozessen bei 900 °C (I), 950 °C (II - oben) und 1000 °C (II - unten)

Eine Sinter Temperatur von 900 °C ist somit bereits ausreichend, um eine feste und weiterverarbeitbare Probe herzustellen, die allerdings noch relativ porös ist. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 950 °C verändert sich das Äußere vollständig und die Probe ist wesentlich dichter und schimmert bläulich metallisch. Diese bereits optisch feststellbare Entwicklung wird in REM-Schliffbildern aus Abbildung 4.23 verdeutlicht.

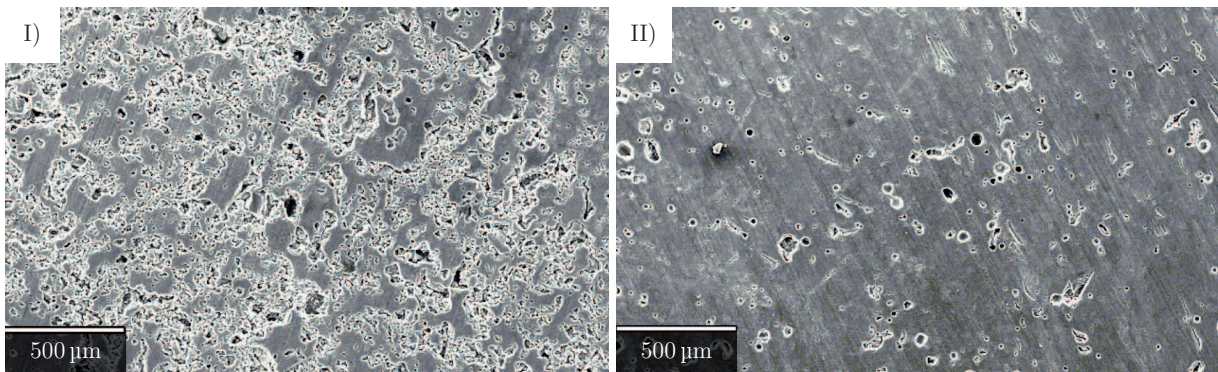


Abbildung 4.23: REM-Schliffbilder von Mg₂Si_{SA}-Oberflächen, die für eine Stunde bei 900 °C (I) und bei 950 °C (II) gesintert wurden

Durch eine weitere Steigerung der Sinter Temperatur nimmt die Dichte weiter zu, was mit dem bloßen Auge nicht mehr ersichtlich ist. Daher wird die Dichte analog zu den FeSi₂-Proben durch Messen der Geometrie und Wiegen des Gewichtes ermittelt. Die Abbildung 4.24 zeigt die Entwicklung der Dichte bis zu Sinter Temperaturen von 1050 °C.

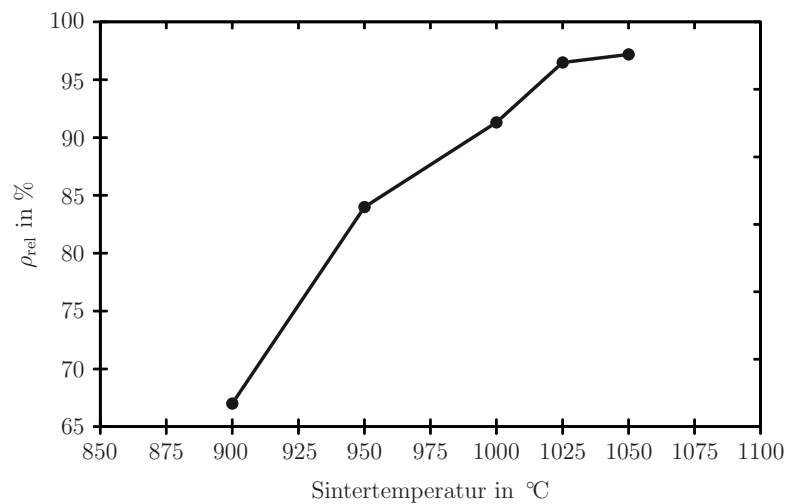


Abbildung 4.24: Relative Dichten von $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{SA}}$ -Proben in Abhängigkeit von der maximalen Sintertemperatur, die für je eine Stunde gehalten wurde

Sie erreicht bei 1050 °C ein Maximum von 97,2 %. Aufgrund dieses Trends wird versucht, die Sintertemperatur weiter auf 1075 °C zu erhöhen. Obwohl die Schmelztemperatur von Mg_2Si bei 1085 °C liegt, backen die Proben an der Al_2O_3 -Keramikplatte an und können nicht mehr ohne weiteres gelöst und weiterverarbeitet werden. Um dies zu vermeiden, werden verschiedene Unterlagen getestet. Im Bereich der SPS-Verfahren werden beispielsweise häufig Folien aus Graphit, Molybdän oder Tantal eingesetzt [Rei07]. Zur Übertragung dieser Unterlagen wird die Keramikscheibe über einen Sputterprozess mit Molybdän beschichtet und in einem weiteren Test Graphit- und Keramikfolien bzw. eine Wolframplatte als Unterlage verwendet. Sowohl bei der Keramikfolie, als auch bei der molybdänbeschichteten Keramik schmilzt die Probe bei 1075 °C und verteilt sich über den Großteil der Keramikplatte. Dies kann beispielsweise aus Verunreinigungen resultieren, die die Schmelztemperatur des Mg_2Si reduzieren und so die Probe bereits unterhalb der eigentlichen Schmelztemperatur flüssig werden lässt. Bei Folien können diese Verunreinigungen beispielsweise durch Binder wie Polyvinylbutyral (PVB) bei der Keramikfolie während des Verdampfens in die Probe gelangen und die Schmelztemperatur reduzieren. Bei Pulvern sind grundsätzlich eine Vielzahl unterschiedlichster Elemente als Verunreinigung enthalten. Die Graphitunterlage löst sich während des Sinterprozesses fast vollständig auf und die Probe wird nicht fest. Allein auf dem Wolframblech wird die Probe fest, kann nach dem Sinterprozesse bei 1075 °C gelöst und weiterverarbeitet werden. Rückstände von eindiffundiertem Wolfram konnten mittels EDX nicht festgestellt werden. Nichtsdestotrotz wird auf die Unterlage und

auf ein weiteres Erhöhen der Temperatur verzichtet, da die ermittelte Dichte mit 96,2% geringer ist als bei der mit 1050 °C gesinterten Probe. Die somit im gestapelten Aufbau unter NOXAL 4-Atmosphäre gesinterten Proben werden mithilfe einer RAMAN-Analyse untersucht. Der für Mg₂Si theoretisch in der Literatur ermittelte und praktisch nachgewiesene Peak liegt bei 258 cm⁻¹[AZB⁺06][ZABN06]. Die Abbildung 4.25 zeigt die RAMAN-Analyse von fünf Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden.

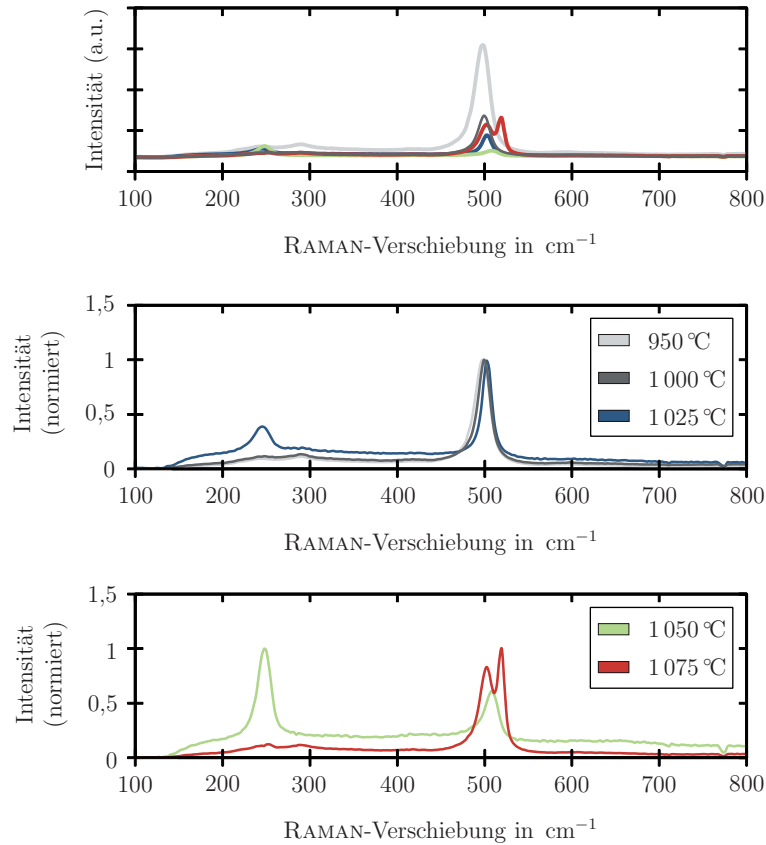


Abbildung 4.25: RAMAN-Spektroskopieaufnahmen von Mg₂Si-Proben, die bei unterschiedlichen Sintertemperaturen hergestellt worden sind

Der Mg₂Si-Peak scheint hierbei zunächst nicht vorhanden zu sein, sondern lediglich Peaks bei 500-520 cm⁻¹. Diese können reinem Silizium zugeordnet werden, welches entweder nicht vollständig reagiert im Pulver vorlag oder nach der Sublimation des Mg übrig blieb. Die Peak-Verschiebungen können dabei beispielsweise durch Spannungen im Material auftreten. Werden die einzelnen Kurven zur qualitativen Auswertung jedoch auf ihre jeweiligen Maxima normiert, ist ersichtlich, dass bis 1000 °C kein Peak bei 258 cm⁻¹ auftritt. Erst bei 1025 °C tritt dieser Peak auf und ist bei 1050 °C maximal. Bei weiterer Erhöhung der Sintertemperatur verschwindet der Mg₂Si-Peak wieder, sodass die Sintertemperatur

auf 1050 °C festgelegt wird. Um die Güte des Materials zu untersuchen, wird auch dieses Material mit kommerziellen Geräten beim DLR charakterisiert. Dabei ist auffällig, dass die thermoelektrische Güte der Mg₂Si-Probe wesentlich höher ist als in der Literatur für undotiertes Mg₂Si angegeben. Laut Literatur erreicht dieses bei 500 °C lediglich einen Gütefaktor von ca. 0,05. Die hergestellte Probe besitzt bei einer Temperatur von 450 °C bereits eine Gütezahl von $ZT=0,17$. Dieser Unterschied ist durch das Aluminium (Al) zu erklären, welches in der EDX-Analyse bereits ermittelt wurde und als Dotierstoff die Eigenschaften des Materials verbessert [BFS⁺13]. Wie hoch der aktive Anteil dieser unbeabsichtigten Al-Dotierung ist, kann aufgrund der komplexen Auswirkungen auf das Material nicht direkt ermittelt werden. Stattdessen werden in Abbildung 4.26 die Ergebnisse des DLR (rot) mit Literaturwerten für Mg₂Si und Al-Dotierstoffkonzentrationen von 0,5, 1, 2 und 4 at-% verglichen (grau). Da die Abweichungen der charakterisierten Probe über alle vier Parameter gemittelt zu den Literaturwerten mit der 4 at-%-Dotierung am geringsten sind, ist eine Dotierung in dieser Größenordnung am wahrscheinlichsten. In der Literatur besitzt Al-dotiertes Mg₂Si in Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration SEEBECK-Koeffizienten zwischen 200 und 300 µV/K. Im Temperaturbereich bis ungefähr 400 °C ist der SEEBECK-Koeffizient von undotiertem Material wesentlich höher. Exemplarisch wird in diesem Diagramm zusätzlich der Verlauf aus einer weiteren Referenz aufgeführt, um zu veranschaulichen, dass die TE-Parameter nicht ausschließlich von der Materialzusammensetzung abhängig sind. Obwohl diese in beiden undotierten Fällen identisch sind, können Faktoren wie unterschiedliche Dichten, Reinheiten, etc. die TE-Eigenschaften des Materials beeinflussen, sodass in diesem Beispiel die SEEBECK-Koeffizienten um bis zu 180 µV/K signifikant voneinander abweichen. Aufgrund der Vielzahl solcher Einflüsse sind Vergleiche zwischen verschiedenen Materialien äußerst schwierig und verlässliche theoretische Analysen oder Simulationen quasi unmöglich. Die hergestellte Mg₂Si_{SA}-Probe besitzt im Vergleich zur Probe mit 4% Al-Dotierung aus der Literatur einen sehr ähnlichen SEEBECK-Koeffizienten, der bis 300 °C im Durchschnitt ungefähr 70 µV/K geringer ist, sich bei höheren Temperaturen bis 400 °C annähert und darüber hinaus gleich groß ist. Die elektrische Leitfähigkeit ist laut Literatur für undotiertes Material am geringsten und beträgt durchschnittlich ca. 25 S/cm.

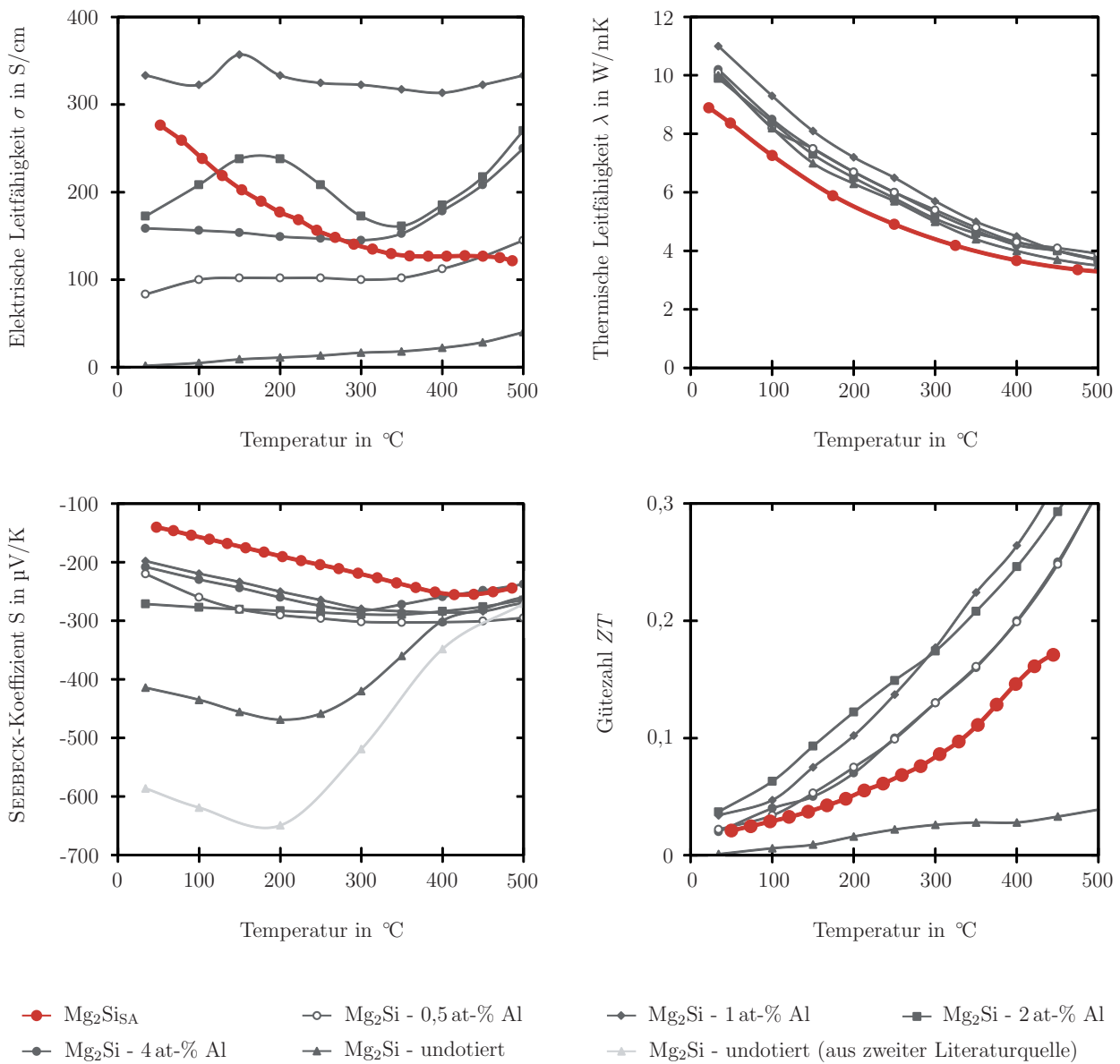
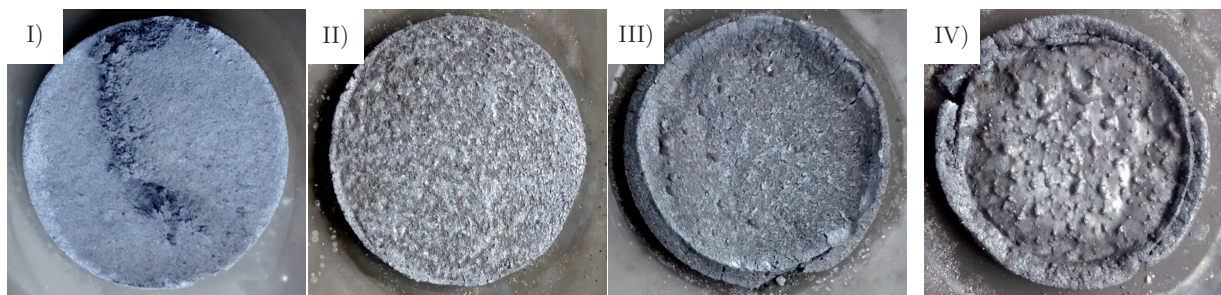


Abbildung 4.26: Thermoelektrische Charakterisierung einer Mg₂Si_{SA}-Probe (rot) im Vergleich zu Literaturwerten von Mg₂Si, das sowohl undotiert als auch mit Dotierstoffkonzentrationen von 0,5, 1, 2 und 4 at-% Al hergestellt worden ist (grau) [BFS⁺13][TK07]

Durch eine Dotierung mit 0,5 at-% Al wird diese auf ungefähr 100 S/cm erhöht und erreicht durch eine weitere Steigerung der Dotierstoffkonzentration auf 1 at-% ca. 335 S/cm. Höhere Dotierstoffmengen von 2 bzw. 4 at-% reduzieren die elektrische Leitfähigkeit auf 160 bis 270 S/cm. Die in der vorliegenden Arbeit hergestellte Probe besitzt bis zu einer Temperatur von 250 °C eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu diesen höher

dotierten Proben und eine schlechtere oberhalb dieser Temperatur. Das qualitative Verhalten der thermischen Leitfähigkeit ist identisch zur Literatur, allerdings ist sie bei der Probe um ca. 1 W/mK geringer. Aus diesem Verhalten und aufgrund des schlechteren SEE-BECK-Koeffizienten, der quadratisch in die Gütezahl eingeht, wird die Gütezahl von 0,17 bei 500 °C erreicht. Somit ist das vorliegende Ergebnis ein immenser Erfolg, da mit dem kaltgepressten Prozess eines der vielversprechendsten Materialien in einem massenproduktionstauglichen Prozess hergestellt wurde, das von seiner Effizienz her mit heißgepresstem Material vergleichbar ist und zukünftig lediglich die Dotierung angepasst werden muss.

Das Pulver von **PI-KEM** wird zunächst ebenfalls ohne Vorbehandlung mit 0,14 t/cm² verdichtet und anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert. Die Abbildungen 4.27-I-III zeigen, wie sich die grauen Proben mit steigender Sintertemperatur verändern.



(Mg₂Si-Proben für 1 Stunde bei 950 °C (I), 975 °C (II) und 1000 °C (III) gesintert (10 Stunden bei 1000 °C)

Abbildung 4.27: Mg₂Si-Proben bei unterschiedlichen Temperaturen und Prozessdauer gesintert

Bei 950 °C besitzt die Probe weiterhin das graue Aussehen des Basispulvers und noch kein metallisches Glänzen wie beim Pulver von *Sigma Aldrich*. Bei 975 °C treten zwar erste Stellen auf, aber diese können sich auch bei Verlängerung der Sinterzeit auf 10 Stunden nicht vollständig über die Probe fortsetzen. Bei weiterer Erhöhung der Sintertemperatur auf 1000 °C verändert sich die Probe und es bildet sich ein Rand, der nachfolgende Prozessschritte erschwert. Außerdem sind erste Bereiche erkennbar, in denen das Material geschmolzen ist, was bei dem Pulver von *Sigma Aldrich* erst bei Temperaturen von 1050 °C auftritt. Erhöht man bei dieser Temperatur die Sinterdauer, schmilzt das Material vollständig (IV). Die Festigkeit aller dargestellten Proben ist noch gering und alle können mit leichtem Krauftaufwand zerbrochen werden. Dennoch werden vier Proben bei unterschiedlichen Gasdurchflussmengen in einem Sinterprozess hergestellt, bei dem die Sintertemperatur von 1000 °C für eine Stunde gehalten wird. Die in Tabelle 4.3 aufge-

fürten Ergebnisse zeigen, dass im Gegensatz zur mit der Sintertemperatur kontinuierlich steigenden Dichte, für den Gasdurchfluss lediglich ein Minimalwert existiert.

Tabelle 4.3: Relative Dichten von Mg_2Si_{PK} -Proben in Abhängigkeit von der NOXAL 4-Gasdurchflussmenge, die in 1-stündigen Sinterprozessen bei 1000 °C hergestellt wurden

Gasdurchflussmenge in l/h	relative Dichte in %
105	83,9
157	84,4
209	92,6
261	92,3

Bei der Verwendung von mindestens 209 l/h werden im oben beschriebenen Prozess relative Dichten von ca. 92 % erreicht. Bei Gasdurchflussmengen unterhalb dieses Wertes liegt die Dichte lediglich bei ungefähr 84 %. Die Abweichungen ober- und unterhalb dieser Grenze sind minimal und auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Die so ermittelte Gasdurchflussmenge wird also benötigt, um etwaige Oxidhäute in der zur Verfügung stehenden Dauer von einer Stunde ausreichend zu reduzieren und die Probe zu sintern. Da die Pulverform und die Partikelgröße einen großen Einfluss auf alle nachfolgenden Prozessschritte besitzt, wird das Pulver in der Mühle vorbearbeitet, um die mechanische Stabilität der Probe zu erhöhen. Durch einen 1-stündigen Prozess mit einem BPR von 10:1 und einer Umdrehungszahl von 250 U/min verändert sich das Pulver wie in Abbildung 4.28 gezeigt.

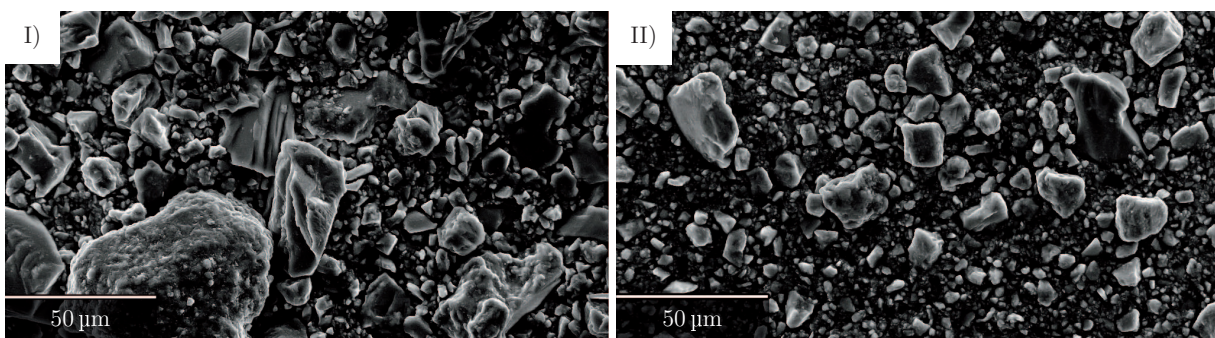


Abbildung 4.28: Mg_2Si_{PK} -Pulver vor (I) und nach dem Mahlprozess (II)

Die Partikelgröße homogenisiert sich und die größten Partikel sind nicht wie zuvor 70 μm , sondern maximal 40 μm groß. Zudem verändert sich die Form, da die einzelnen Partikel nicht mehr so scharfkantig sondern abgerundet sind. Diese Veränderungen führen dazu,

dass die Proben nach dem Sinterprozess eine wesentlich höhere mechanische Stabilität besitzen. Die Dichte steigt, wie in Tabelle 4.4 dargestellt, ebenfalls mit zunehmender Sinter-temperatur, liegt allerdings bei 1 000 °C bei in der Mühle bearbeitetem Pulver mit 95,9 % auch höher als bei dem nicht vorbehandeltem Pulver.

Tabelle 4.4: Dichte von $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{PK}}$ -Proben in Abhängigkeit von der Sinter-temperatur bei einem 1-stündigen Sinterprozess mit konstanter Gasdurchflussmenge von 209 Nl/h

Sinter-temperatur in °C	relative Dichte in %
950	80,4
975	85,9
1 000	95,9

Auch hier ist die erreichte Dichte von 95,9 % für kaltgepresstes Material sehr hoch. Um auch bei diesem Pulver die gewünschte Zusammensetzung zu bestätigen, wurde eine XRD-Aufnahme durchgeführt. In Abbildung 4.29 ist zu erkennen, dass alle im Basispulver enthaltenen Peaks Mg_2Si zugeordnet werden können.

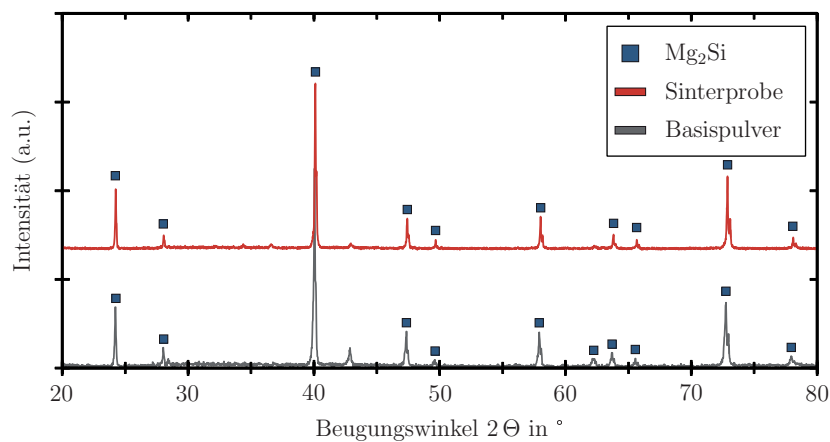


Abbildung 4.29: XRD-Aufnahmen des $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{PK}}$ -Basispulvers (grau) und der daraus hergestellten Probe nach dem Sintern (rot) [PDF: 35-0773]

Da die identischen Peaks auch nach dem Sinterprozess existieren sind Veränderungen während des Sinterprozesses unwahrscheinlich. Um einen Eindruck der Güte des Materials zu erlangen, wurde es ebenfalls thermoelektrisch charakterisiert. Dazu werden in Abbil-

dung 4.30 Proben aus $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{PK}}$ (rot) und Proben aus $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{SA}}$ (grau) miteinander verglichen.

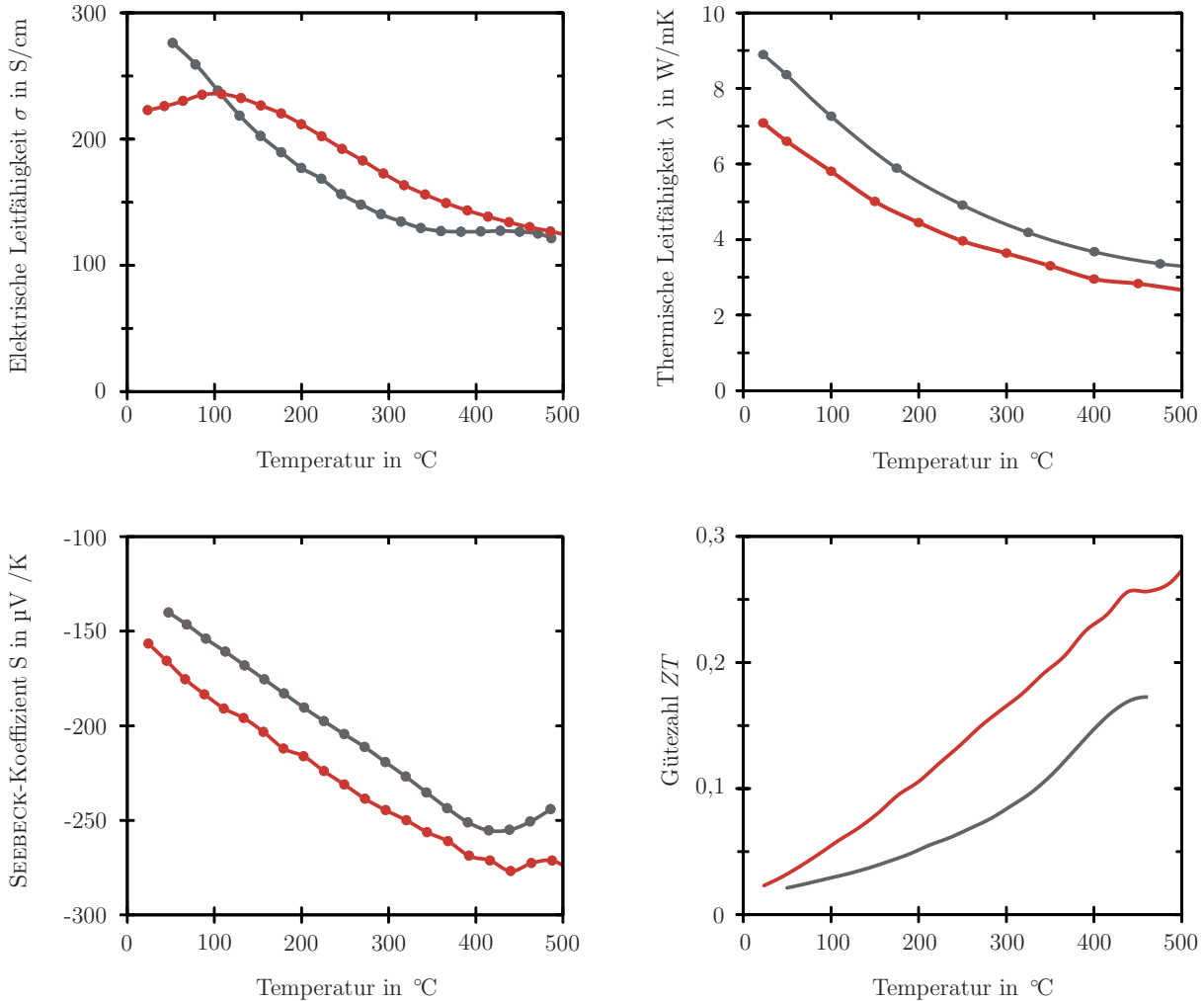


Abbildung 4.30: Thermoelektrische Charakterisierung einer Probe aus $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{PK}}$ (rot) im Vergleich zu einer Probe aus $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{SA}}$ (grau)

Es ist zu erkennen, dass das Pulver von *PI-KEM*, mit Ausnahme der elektrischen Leitfähigkeit bis 100 °C, in allen Parametern bessere thermoelektrische Eigenschaften besitzt. Die thermische Leitfähigkeit ist zwischen 1,8 W/mK und 0,8 W/mK niedriger, der SEEBECK-Koeffizient durchgängig um ca. 25 $\mu\text{V}/\text{K}$ höher und die daraus resultierende Differenz in der Gütezahl wächst mit zunehmender Temperatur bis auf das 1,5-fache. In beiden Fällen ist festzuhalten, dass das Basismaterial Mg_2Si erfolgreich durch ein Kaltpressverfahren mit anschließendem Sinterprozess hergestellt wurde und in zukünftigen Schritten durch eine gezielte Dotierung optimiert werden kann.

4.2 Weiterverarbeitung der TE-Materialien zu TEGs

Mit dem beschriebenen Sinterprozess werden TE-Materialien in zylindrischer Form mit einem Durchmesser von ungefähr 30 mm bei einer Höhe von ca. 3 mm hergestellt. Die notwendigen Prozessschritte für die Weiterverarbeitung zu TEGs werden im Folgenden beschrieben. Da diese sich nur minimal für FeSi_2 , SiGe und Mg_2Si unterscheiden, ist eine materialspezifische Unterteilung nicht notwendig. Anschließend wird ein Funktionstest und eine Charakterisierung der hergestellten TEGs durchgeführt.

4.2.1 Prozessschritte zur Integration

Nach der Herstellung werden die scheibenförmigen TE-Materialien zu thermoelektrischen Generatoren weiterverarbeitet. Die Abbildung 4.31 fasst die dafür notwendigen Prozessschritte kurz zusammen.

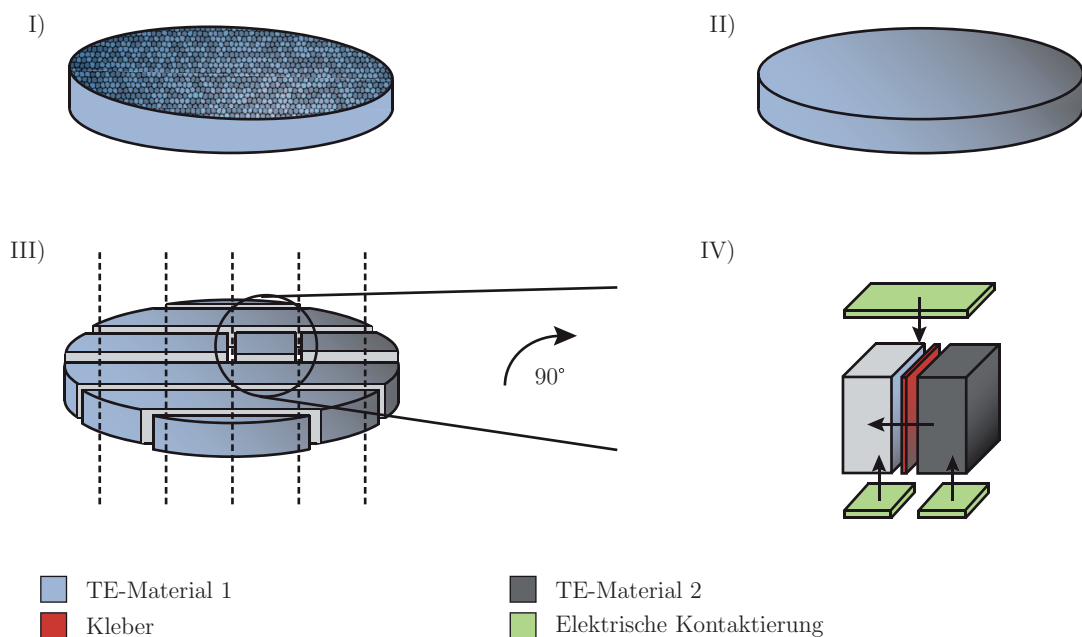


Abbildung 4.31: Prozessschritte vom gesinterten Körper (I), über das Oberflächenpolieren (II) und Sägen in einzelne Schenkel (III), bis hin zum mechanischen Verbinden und elektrischen Kontaktieren mit einem zweiten TE-Material (IV)

Nach dem Schleifen der Oberflächen (I \rightarrow II) werden die Proben zersägt (III), mit unterschiedlich dotierten Schenkeln verklebt und elektrisch kontaktiert (IV). Die so hergestellten Thermopaare entsprechen der kleinsten Einheit von thermoelektrischen Generatoren. In

derzeit kommerziell erhältlichen TEGs werden eine Vielzahl solcher Schenkel integriert, da sich die Einzelspannungen und -ströme je nach Verschaltung akkumulieren und sich somit höhere Leistungen ergeben. In den TEGs, die im Kapitel 5 für das Applikationsmodul eingesetzt und in den bestehenden Industrieprozess der Firma *Benteler AG* integriert werden, sind beispielsweise 127 Schenkel für eine maximale Ausgangsleistung von 39,9 W miteinander verbunden [The16a].

Für das Schleifen der Ober- und Unterseite der Probe wird die speziell angefertigte und in Abbildung 4.32 dargestellte Schleifvorrichtung (I) verwendet. Sie ist über einen Gewinding in der Höhe verstellbar und ermöglicht in Kombination mit der Tiefenlehre das genaue und reproduzierbare Abtragen von Material. An der Basisplatte können verschiedene Aufsätze befestigt werden.

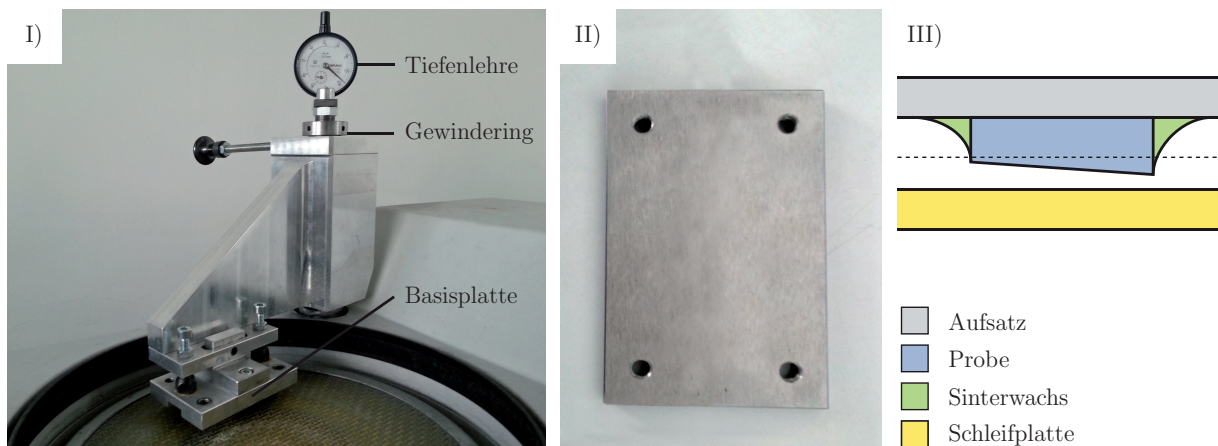


Abbildung 4.32: Schleifvorrichtung (I) mit Aufsatz (II) und schematischem Funktionsprinzip (III) zum planparallelen Schleifen der Probenoberflächen

Für den ersten Schritt wird eine Edelstahlplatte verwendet (II), auf der Sinterwachs erwärmt wird. Sobald das Wachs flüssig ist, wird die Probe plan auf die Edelstahlplatte gedrückt und nach wenigen Sekunden zieht sich das Wachs mit fortschreitender Erwärmung am Probenrand hoch. Dadurch ist die Probe mechanisch stabil befestigt und besitzt nach dem Schleifprozess eine planparallele Oberfläche (III). Da es sich bei diesen Oberflächen um die späteren Klebestellen der einzelnen Schenkel handelt, ist eine Schleifplattenrauigkeit von 35 μm an dieser Stelle völlig ausreichend. Anschließend wird die Probe in einem Tempersschritt auf 500 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt, da das Sinterwachs bei dieser Temperatur rückstandslos verdampft. Der anschließende Sägeprozess wird dadurch nicht eingeschränkt und das Material kann in rechteckige Schenkel geschnitten werden. Danach werden ein p-leitender

und ein n-leitender Schenkel durch einen keramischen Kleber mechanisch miteinander verbunden. Für FeSi_2 und SiGe wird *EG2840 VSD* der Firma *FERRO Electronic Material Systems* verwendet, das in Pulverform aufgebracht wird und durch ein vorgegebenes Temperaturprofil schmilzt. Da die vorgegebene maximale Temperatur dabei 1050°C beträgt, muss die Umwandlung von FeSi_2 in die β -Phase nach dem Klebeschritt stattfinden oder es kann alternativ *Ceramabond 671* von *Kager* verwendet werden. Dieser wird bei Mg_2Si ausschließlich eingesetzt, da das Material mit dem Kleber von *Ferro* während des Sinterprozesses reagiert und die Probe dadurch zerstört wird. Außerdem wird er auch bei porösen Proben eingesetzt, da der Kleber *EG2840 VSD* während des Sinterprozesses flüssig wird, durch Kapillarkräfte ins Material gezogen wird und daher beide Schenkel nicht elektrisch voneinander isoliert sind. Die Abbildung 4.33 zeigt ein Thermopaar aus einem FeSi_2 -Schenkel (links) und einem der ersten SiGe -Schenkel (rechts), bei dem dieses Problem auftrat und die deswegen nicht zu funktionstüchtigen TEGs weiterverarbeitet werden konnten.

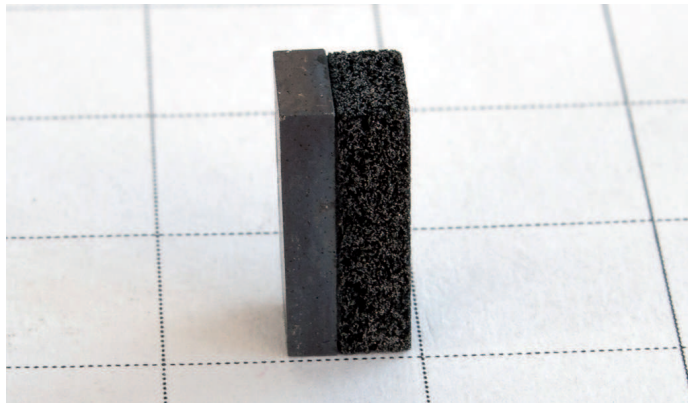


Abbildung 4.33: Thermopaar aus einem FeSi_2 -Schenkel (links) und einem SiGe -Schenkel (rechts), bei dem der Kleber *EG2840 VSD* während des Sinterprozesses in das poröse SiGe -Material eingedrungen ist, sodass beide Schenkel elektrisch miteinander verbunden sind

Ceramabond ist flüssig, kann mit dem Pinsel aufgetragen werden und bindet bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden ab. Dieser Kleber ist allerdings nicht wasserbeständig, weshalb bei nachfolgenden Prozessschritten wie der Reinigung Wasser durch Isopropanol substituiert werden muss. Die spätere Praxisanwendung wird dadurch nicht eingeschränkt, da der Kleber feuchtigkeitsbeständig und eine Kapselung des gesamten Moduls ohnehin anzustreben ist. Nach dem Klebeprozess existiert ein Höhenunterschied zwischen beiden Schenkeln, der entfernt werden muss, da die elektrische Kontaktierung über eine gesputter-

te Schicht TiSi_2 erfolgt. Da die neue Ober- und Unterseite für eine spätere gute thermische Ankopplung weiterhin planparallel sein müssen, wird ein weiterer Schleifprozess mit dem in Abbildung 4.34 gezeigten Aufsatz (I) durchgeführt.

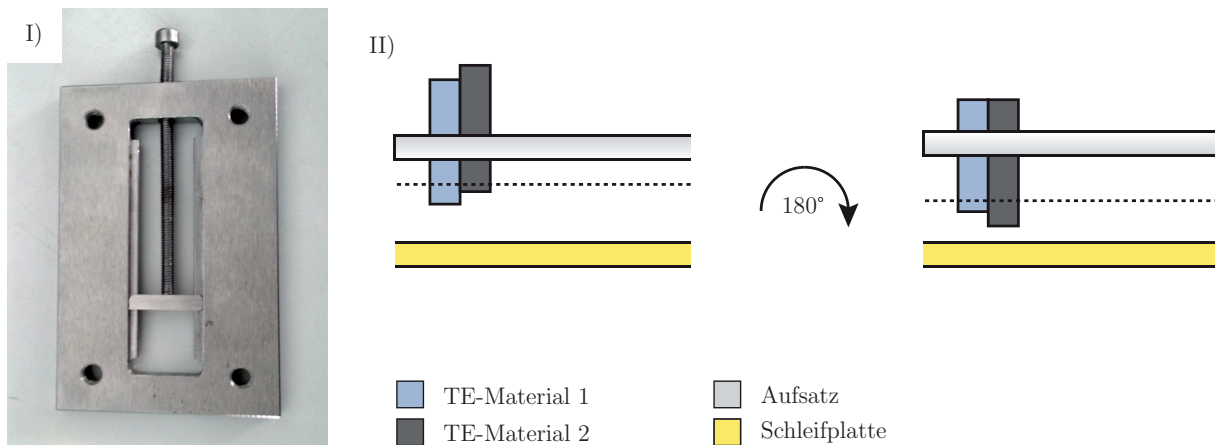


Abbildung 4.34: Schleifaufsatz (I) mit schematischem Funktionsprinzip (II) zur Beseitigung von Höhenunterschieden zwischen einzelnen Schenkeln eines Thermopaars

Darin werden die geklebten Thermopaare so eingespannt, dass sowohl die Ober- als auch die Unterseite frei liegen. Anschließend wird der Aufbau unter die Basisplatte der Schleifvorrichtung geschraubt und die erste Seite des Thermopaars mit der $35\ \mu\text{m}$ -Schleifplatte plan geschliffen (II). Danach wird der Aufsatz gedreht, ohne die Thermopaare zu lösen, wodurch nicht nur der Höhenunterschied auf der zweiten Seite entfernt werden kann, sondern beide Seiten auch planparallel zueinander sind (III). Da die Dicke der gesputterten Schicht in der vorliegenden Arbeit prozessbedingt zwischen $450\ \text{nm}$ und $5,4\ \mu\text{m}$ liegt, sollte der Höhenunterschied beider Schenkel möglichst weit unter diesen Werten liegen. Deshalb folgen auf einer Seite des Thermopaars weitere Schleifprozesse mit feineren Rauigkeiten und ein finaler Politurschritt. Die Reduzierung dieser Höhenunterschiede ist in Abbildung 4.35 dargestellt, in der die Oberflächen nach verschiedenen Schleifprozessen in Konfokalmikroskopaufnahmen (CLSM) zu sehen sind. Es ist zu erkennen, dass der Höhenunterschied nach dem Zusammenkleben mit über $600\ \mu\text{m}$ sehr hoch und eine elektrische Kontaktierung mittels gesputterten Schichten nicht möglich ist (I). Durch den ersten Schleifprozess mit der $35\ \mu\text{m}$ -Schleifscheibe wird diese Stufe entfernt.

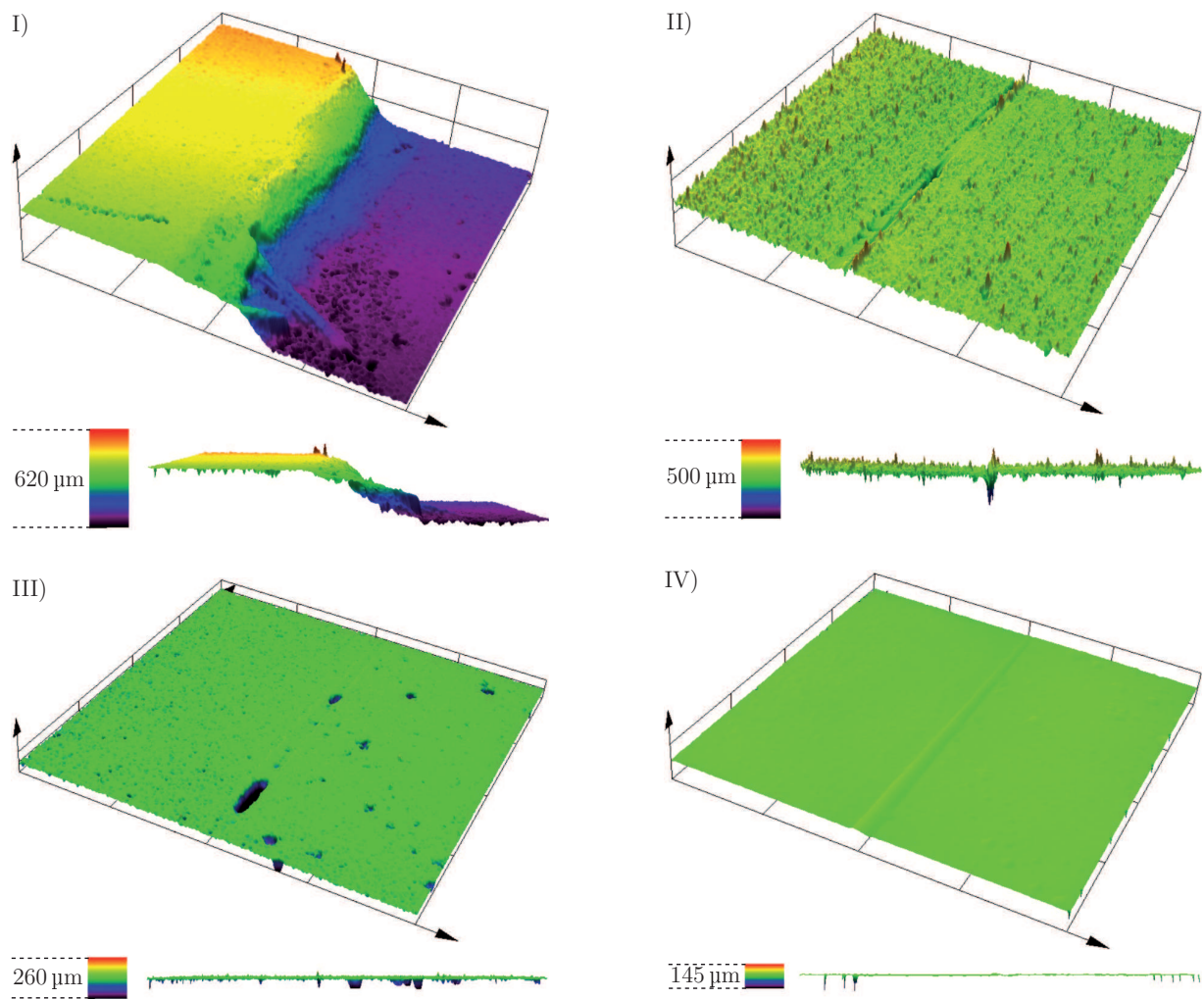


Abbildung 4.35: CLSM-Oberflächenaufnahmen nach dem Kleben (I), Schleifen mit 35 µm-Scheibe (II), Schleifen mit 3 µm-Schleifsuspension und nach dem Polieren (II)

Einzelne Ausreißer sorgen in der 500 µm umfassenden Legende zwar für eine sehr ungleichmäßig erscheinende Oberfläche, die durch das CLSM gemessene durchschnittliche Oberflächenrauigkeit ist allerdings mit 7,5 µm wesentlich geringer (II). Eine weitere Verbesserung tritt durch den Einsatz einer 3 µm-Suspension, die auf eine Gewebeplatte aufgesprüht wird (III) ein und erreicht nach einer Politur auf einer Glasscheibe mit einer Suspension aus Wasser und 300 nm großen Kieselerdepartikeln eine finale Oberflächenrauigkeit von ca. 300 nm (IV). Nach diesen Schritten ist die Oberfläche ausreichend präpariert, um durch einen von ASSION im Fachgebiet optimierten Sputterprozess 400 nm TiSi_2 aufzubringen und somit beide Schenkel elektrisch miteinander zu kontaktieren [Ass15]. Zur Verbesserung der Kontaktflächen auf der Rückseite des TEGs wird Al aufgesputtert. Dies besitzt eine elektrische Leitfähigkeit, die mit $37 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ ungefähr eine Größenordnung höher ist

als bei TiSi_2 , allerdings kann es aufgrund der Schmelztemperatur von 660 °C nur auf der Kaltseite als Kontaktmaterial eingesetzt werden. Dabei wird die Verbindungsstelle beider Schenkel temporär mit Kaptonband³² maskiert, um keinen Kurzschluss zu erzeugen und den gewünschten mäanderförmigen Stromverlauf durch die einzelnen Schenkel zu erreichen. Nach diesen Prozessschritten sind die TEGs voll funktionstüchtig und können im Messstand, der in Kapitel 3 beschrieben wurde, getestet und charakterisiert werden.

4.2.2 Funktionstest und Charakterisierung

Der in Kapitel 3 beschriebene und in Abbildung 4.36 gezeigte Messstand wird verwendet, um die fachgebietsintern hergestellten TEGs auf ihre Funktion zu testen und elektrisch zu charakterisieren.

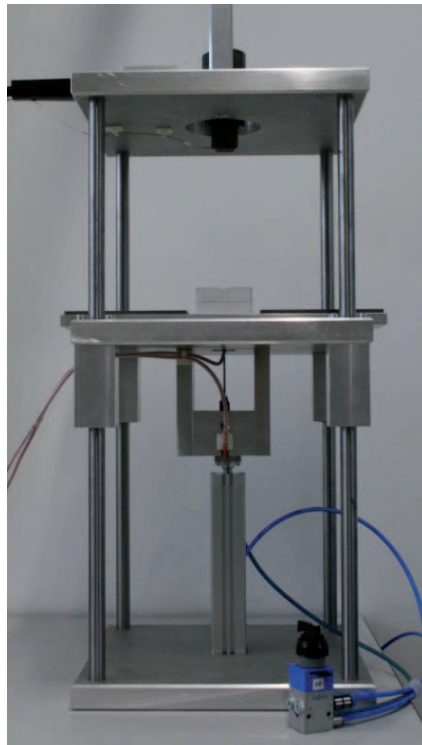


Abbildung 4.36: Foto des Messstandes, der zur Charakterisierung der TEGs eingesetzt wird

Der Vergleich mit kommerziellen TEGs oder mit Leistungsdichten in der Literatur ist hierbei aus mehreren Gründen nicht sinnvoll. Zum einen ist das Material hinsichtlich der Menge

³² Kaptonband ist eine mit Kleber beschichtete Polyimid-Folie, die im Gegensatz zu anderen Klebebändern nicht während des Sputterprozesses ausgast und dadurch die elektrische Leitfähigkeit der Al-Schicht signifikant reduziert

und Art des Dotierstoffes nicht optimiert worden, sodass die Ausgangsleistung im Vergleich zu kommerziellen TEGs wesentlich geringer ist. Das Abschätzen des Leistungspotenzials bei zukünftiger Dotierstoffoptimierung ist aufgrund der Komplexität des Sinterprozesses nur bedingt möglich. Zum anderen besitzen Parameter wie die elektrische Kontaktierung, die Kapselung und die Schenkelgeometrie ebenfalls einen direkten Einfluss auf die Leistung. Diese Vielzahl an verschiedenen Faktoren beim Vergleich zu berücksichtigen, wäre ohnehin äußerst komplex und mit großen Fehlertoleranzen verbunden. Ein Vergleich ist aber in den meisten Fällen auch nicht möglich, da die dafür notwendigen Parameter nicht publiziert werden. Da das Material in der vorliegenden Arbeit im Fokus steht, ist bei einem Vergleich zwischen verschiedenen TEGs nicht differenzierbar, in wie weit etwaige Leistungsunterschiede durch das Material oder andere Faktoren entstehen. Da die Materialien zudem in diesem Kapitel bereits charakterisiert worden sind, findet nachfolgend lediglich eine Analyse der TEGs statt, die in Kooperation mit ASSION in vorangegangenen Arbeiten im Fachgebiet hergestellt wurden [Ass15]. Da dort alle Prozessparameter bekannt sind, können hier Materialien in identisch aufgebauten TEGs verglichen werden.

Aufgrund von Abweichungen innerhalb baugleicher TEG-Typen wird dabei für jedes Material das Ergebnis eines TEGs exemplarisch vorgestellt, der eine durchschnittliche Leistung aller charakterisierten TEGs besitzt. Bei FeSi_2 -TEGs wird dabei nicht weiter zwischen $\text{FeSi}_{2,\text{EK}}$ und $\text{FeSi}_{2,\text{BP}}$ unterschieden, da die Ergebnisse beider Pulver beim finalen Prozess nicht nennenswert voneinander abweichen. Darüber hinaus wird anhand dieses Materials der Einfluss der thermischen Kontaktierung des TEGs zur Heiß- und Kaltseite untersucht, sowie die TiSi_2 -Dicke zur elektrischen Kontaktierung variiert. Neben dem daran anschließenden Vergleich der SiGe -TEGs wird mit Mg_2Si ein Material zu TEGs weiterverarbeitet und charakterisiert, das bislang im Fachgebiet nicht hergestellt worden ist. Abschließend werden die Messergebnisse der leistungstärksten TEGs ausführlich mit denen aus der Kooperation mit ASSION entstandenen TEGs verglichen.

Für den Vergleich der TEGs mit durchschnittlichen Ausgangsleistungen werden temperaturabhängige I-U-Kennlinien verwendet, da sich anhand dieser Graphen viele Informationen kompakt darstellen lassen. Da mit steigender Heißseitentemperatur die Temperaturdifferenz im TEG und damit dessen Ausgangsspannung stetig wächst und der kleinste Widerstand im Messsystem nach PETROV $1,4\Omega$ beträgt, existieren im niedrigen Spannungsbereich keine Messwerte. Innerhalb dieses niedrigen Ω -Bereichs sind die Messungenauigkeiten ohnehin verhältnismäßig hoch, da parasitäre Widerstände durch die An-

schlüsse, die Messleitungen und im Relais im gleichen Bereich liegen wie der eingesetzte Lastwiderstand. Daher werden stattdessen die Messwerte bei höheren Spannungen ausgewertet und der Kurzschlussstrom über Regressionsgeraden extrapoliert.

Die I-U-Kennlinie des ausgewählten **FeSi₂(Co)/FeSi₂(Mn)-TEGs** ist in Abbildung 4.37 dargestellt. Darin ist ersichtlich, dass die maximale Leerlaufspannung bei einer Heißseitentemperatur von 600 °C mit 78 mV doppelt so groß ist wie im TEG von ASSION.

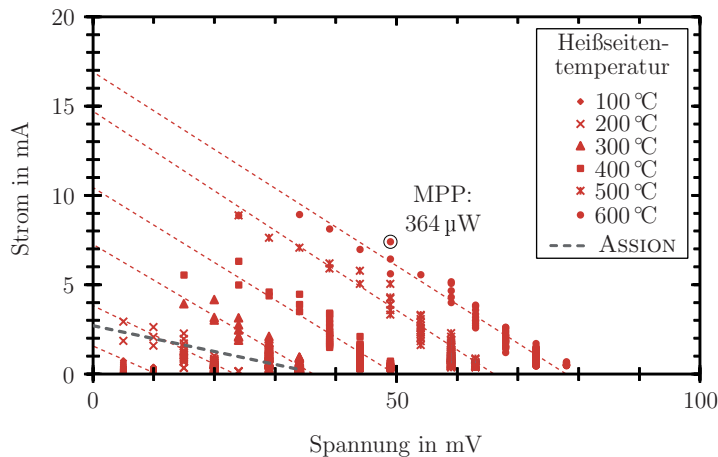


Abbildung 4.37: I-U-Kennlinie eines FeSi₂(Co)/ FeSi₂(Mn)-TEGs mit durchschnittlicher Leistung bei unterschiedlichen Heiseitentemperaturen (rot) im Vergleich zur maximalen I-U-Kennlinie eines in Kooperation mit ASSION hergestellten TEGs aus FeSi₂ bei 590 °C (grau)

Die Differenz beim extrapolierten Kurzschlussstrom ist mit 17 mA im Vergleich zu 3 mA sogar mehr als 5 mal so hoch, sodass sich für die Leistung im MPP eine Steigerung von 35 µW um den Faktor 10 auf 364 µW ergibt. In einem weiteren Versuch wurde anstelle einer 400 nm dicken TiSi₂-Schicht eine 5 µm dicke Schicht aufgesputtert. Die I-U-Kennlinie für diesen TEG ist in Abbildung 4.38 dargestellt und zeigt, dass sowohl die Spannung als auch der Strom höher sind als bei einer 400 nm Kontaktschicht. Die maximale Leerlaufspannung steigt um 37 % auf 107 mV. Der maximale Strom hat sich von 17 mA auf 40 mA mehr als verdoppelt. Daraus resultiert im MPP eine Steigerung der maximalen Leistung von 364 µW um mehr als das 3-fache auf 1110 µW. Der Stromanstieg kann dabei durch den geringeren Kontaktwiderstand erklärt werden, der durch die dickere TiSi₂-Schicht den Innenwiderstand des TEGs über den gemessenen Temperaturbereich im Mittel von ungefähr 7 Ω auf 4 Ω reduziert.

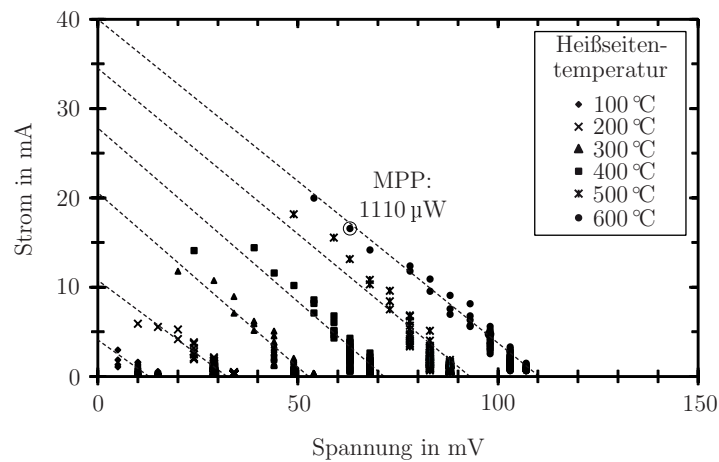


Abbildung 4.38: I-U-Kennlinie eines $\text{FeSi}_2(\text{Co})/\text{FeSi}_2(\text{Mn})$ -TEGs mit $5\ \mu\text{m}$ dicker TiSi_2 -Schicht zur elektrischen Kontaktierung

Die höhere Spannung wird dagegen vermutlich aus einer besseren thermischen Ankopplung zur Heiß- und Kaltseite und der damit verbundenen höheren Temperaturdifferenz entlang der TEG-Schenkel verursacht. Sie ist dabei wahrscheinlich nicht auf die TiSi_2 -Schicht, sondern eher auf Variationen beim Einbau der Probe in den Messstand zu erklären. Da sich beide Effekte überlagern, müssen zukünftig weitere Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung der jeweiligen Einflüsse durchgeführt werden. Nichtsdestotrotz lässt sich der grundsätzlich positive Einfluss der dickeren TiSi_2 -Schicht aufgrund der reproduzierbaren Ergebnisse bestätigen. Die Resultate zeigen allerdings auch zwei Einschränkungen. Zum einen ist die thermische Ankopplung grundsätzlich problematisch, da hierdurch die Temperaturdifferenz und somit sowohl Ausgangsspannung als auch Ausgangsstrom der TEGs reduziert wird. Dies führt in einem TEG, dessen Kontaktflächen zur Heiß- und Kaltseite nicht exakt planparallel sind, zu einer Ausgangsleistung, die auf $105\ \mu\text{W}$ drastisch reduziert ist. Daher wird in Kapitel 5 ein Modul als Lösung vorgestellt, um kommerzielle TEGs mit möglichst geringen thermischen Ankopplungsverlusten in bestehende Industrieprozesse applizieren zu können. Zum anderen sind $5\ \mu\text{m}$ dicke Schichten über Sputterprozesse nicht zeit- und kosteneffizient herzustellen. Dünnere TiSi_2 -Schichten setzen jedoch präzise und aufwendige Schleifprozesse voraus, da Unebenheiten einen signifikanten Einfluss auf die Leistung der TEGs besitzen.

Da für Mg_2Si bislang kein Dotierstoff erforscht wurde, der für ein vielversprechendes p-leitendes Mg_2Si -Material eingesetzt werden kann, wird das n-leitende Material mit Mndotiertem FeSi_2 zu TEGs verbunden.

Die Ausgangsleistung dieser $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{SA}}/\text{FeSi}_2(\text{Mn})$ -TEGs beträgt $702\text{--}1103\ \mu\text{W}$ und ist somit bei einer $400\ \text{nm}$ dicken TiSi_2 -Kontaktierung mit den Leistungen der reinen FeSi_2 -TEGs mit der $5\ \mu\text{m}$ dicken Schicht vergleichbar. Dieses Ergebnis bestätigt daher die höhere thermoelektrische Güte des Materials gegenüber des Co-dotierten FeSi_2 -Materials. Exemplarisch ist in Abbildung 4.39 erneut die I-U-Kennlinie eines durchschnittlichen TEGs dieses Typs aufgeführt, der eine Leistung von $846\ \mu\text{W}$ besitzt.

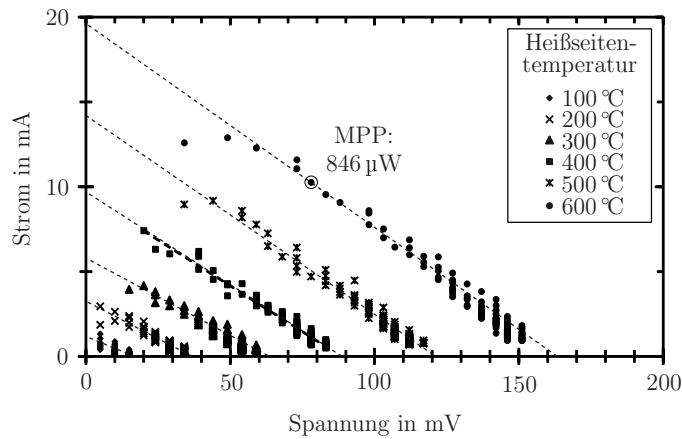


Abbildung 4.39: I-U-Kennlinie eines $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{FeSi}_2(\text{Mn})$ -TEGs

Die niedrigste Leistung lag bei diesem Typ bei $476\ \mu\text{W}$, die höchste bei $1683\ \mu\text{W}$. Hierfür wurde allerdings das $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{SA}}$ -Pulver verwendet, das bei der thermoelektrischen Charakterisierung lediglich einen halb so hohen Gütefaktor erreicht wie das $\text{Mg}_2\text{Si}_{\text{PK}}$ -Pulver. Mit diesem könnte die Leistung also weiter gesteigert werden.

Die I-U-Kennlinien eines $\text{SiGe}(\text{P})/\text{SiGe}(\text{B})$ -TEGs ist in Abbildung 4.40 dargestellt.

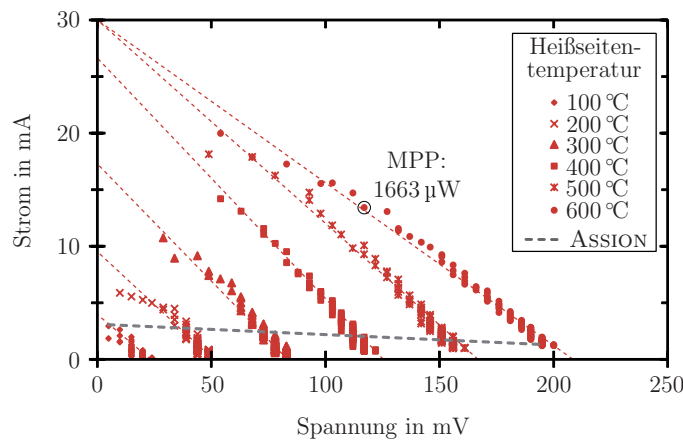


Abbildung 4.40: I-U-Kennlinie eines $\text{SiGe}(\text{P})/\text{SiGe}(\text{B})$ -TEGs

Die TEGs aus diesem Material weisen die höchsten Leerlaufspannungen mit 200 mV auf und besitzen bei dünner TiSi_2 -Schicht extrapolierte Kurzschlussströme von ungefähr 30 mA. Die daraus resultierende durchschnittliche Leistung ist somit die höchste aller getesteten TEGs und beträgt im MPP $1\,663\ \mu\text{W}$. Grundsätzlich kann mithilfe dieser Ergebnisse zunächst festgehalten werden, dass alle drei Materialien erfolgreich zu funktionstüchtigen TEGs weiterverarbeitet werden können. Die Kontaktierung über TiSi_2 bietet viele Vorteile³³, ist allerdings durch den Sputterprozess bezüglich der Dicke zu eingeschränkt.

Nachfolgend werden die leistungsstärksten TEGs bezüglich der Ausgangsspannungen, der maximalen Ströme, des Innenwiderstands und der Ausgangsleistung im MPP detaillierter betrachtet. Zwecks der besseren Lesbarkeit wird sich dabei auf die Materialien bezogen, anstatt auf die TEGs, die auf Basis der jeweiligen Materialien hergestellt worden sind. Darüber hinaus werden die Begrifflichkeiten der *aktuellen* und *früheren* Materialien eingeführt. Die aktuellen Proben wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt, die früheren in Kooperation mit ASSION und in dessen Dissertation bereits publiziert [Ass15]. Die Abbildung 4.41-I zeigt die wesentlich höheren Innenwiderstände früherer TEGs.

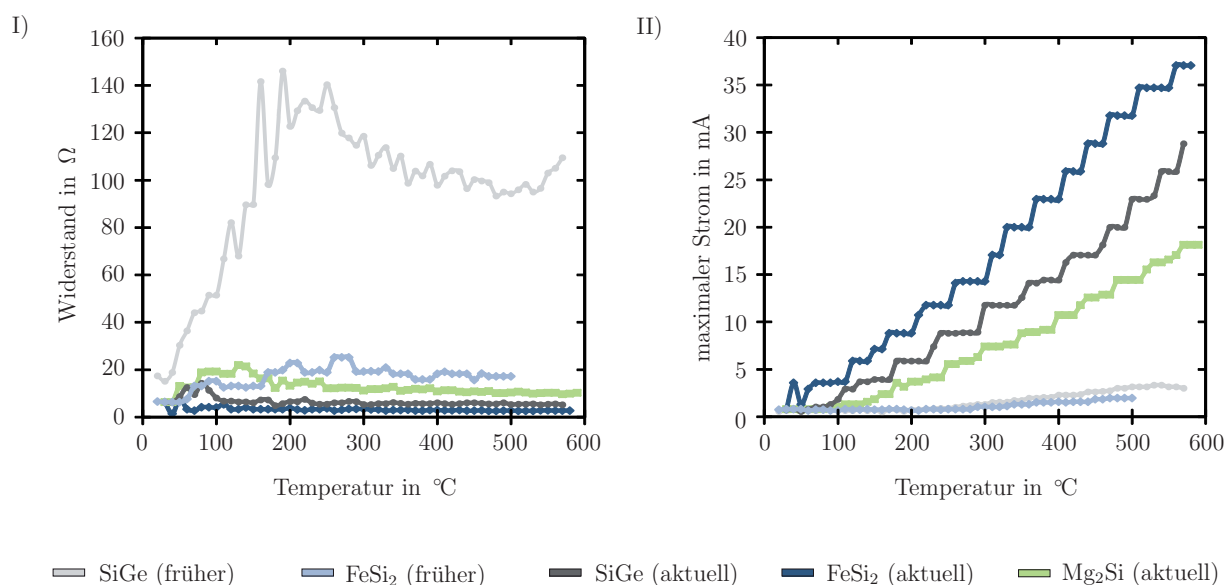


Abbildung 4.41: Widerstand (I) und maximaler Strom (II) verschiedener TEGs inklusive des Vergleichs mit den früheren TEGs von ASSION (Stufenförmige Verläufe entstehen durch die Diskretisierung bei der Spannungsmessung und der diskreten Lastwiderstände)

³³ Die ausführliche Ausarbeitung von TiSi_2 als Kontaktmaterial für TEGs hat bereits in der Dissertation von ASSION stattgefunden [Ass15]. Vorteile sind unter anderem die Temperaturstabilität bis ungefähr $750\ \text{°C}$ und der zu Mg_2Si sehr ähnliche Ausdehnungskoeffizient, der TEGs auch bei häufigen Temperaturwechseln langzeitstabil macht.

Dies kann zumindest bei FeSi_2 durch die nachgewiesene Nitridbildung während des Sinterprozesses erklärt werden. Der durchschnittliche Innenwiderstand beträgt 17Ω und liegt somit zumindest in einem ähnlichen Bereich zu den aktuellen FeSi_2 -TEGs. Bei SiGe ist die Differenz dagegen höher. Die durch den neuen Herstellungsprozess gesteigerten Dichten reduzieren den Innenwiderstand von ungefähr 100Ω auf $6,5 \Omega$. Der Innenwiderstand der $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{FeSi}_2$ -TEGs beträgt ca. 13Ω und der niedrigste Widerstand von 3Ω wird bei FeSi_2 in Verbindung mit einer $5 \mu\text{m}$ dicken TiSi_2 -Kontaktierung erreicht. Die hier dargestellte Reihenfolge findet sich zum Großteil ebenfalls bei den maximal gemessenen Strömen (II) der TEGs wieder. Diese sind für das aktuelle FeSi_2 mit 37 mA am größten und sinken durch den steigenden Innenwiderstand auf 29 mA bei dem aktuellen SiGe und auf 18 mA bei dem TEG aus $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{FeSi}_2$. Die Ströme für die früheren SiGe - und FeSi_2 -TEGs von ASSION sind mit 3 mA und 2 mA am geringsten und miteinander vergleichbar. In der Abbildung 4.42 sind die gemessene Leerlaufspannung (I) und die Ausgangsleistung (II) der betrachteten TEGs dargestellt.

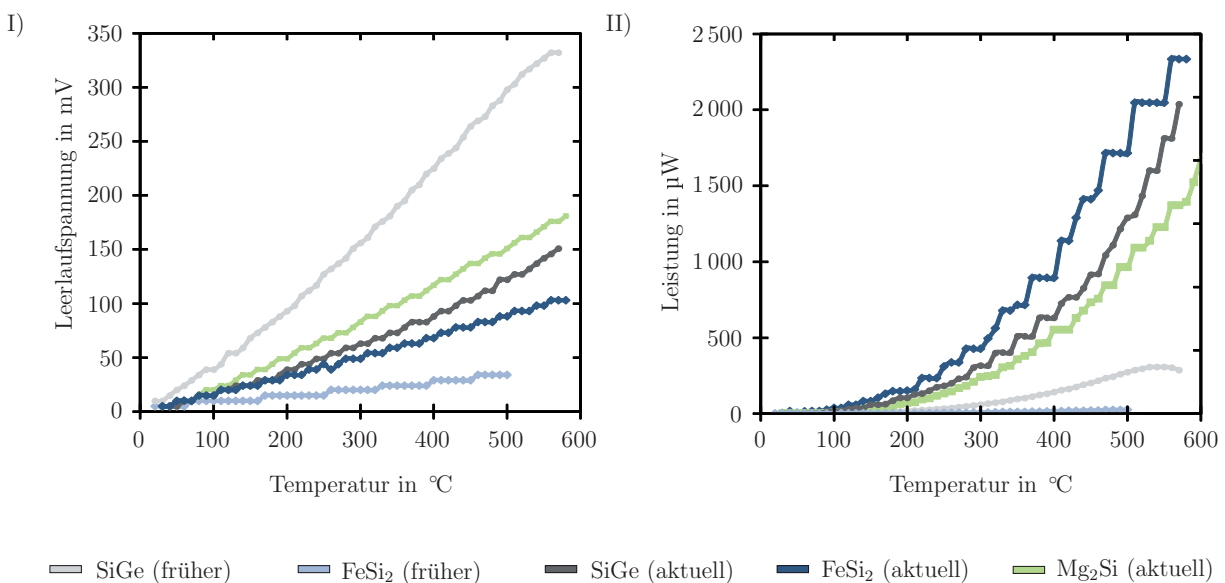


Abbildung 4.42: Leerlaufspannung (I) und Leistung (II) verschiedener TEGs inklusive der früheren TEGs von ASSION (Stufenförmige Verläufe entstehen durch die Diskretisierung bei der Spannungsmessung und der diskreten Lastwiderstände)

Das frühere SiGe besitzt eine maximale Leerlaufspannung von 330 mV , die ungefähr doppelt so hoch ist, wie die Leerlaufspannungen von Mg_2Si mit 185 mV und das aktuelle SiGe mit 150 mV . Bei FeSi_2 hingegen ist die Leerlaufspannung mit 100 mV mehr als zweieinhalb

Mal so hoch wie die beim früheren Material³⁴. Die daraus resultierende Leistung ist für das aktuelle FeSi₂ mit 2 335 μ W maximal und im Vergleich zum früheren Material, mit dem in den TEGs von ASSION eine Leistung von 35 μ W erreicht wurde, um den Faktor 66 höher. Die zweithöchste Leistung wird mit dem aktuellen SiGe erzielt. Die Leistung hierbei konnte von 308 μ W auf 2 038 μ W um den Faktor 6,6 gesteigert werden. Durch TEGs auf Basis von Mg₂Si/FeSi₂(Mn) wurde eine maximale Leistung von 1 685 μ W erreicht. Dass diese signifikanten Leistungssteigerungen ohne Material-, sondern lediglich über Prozessoptimierung erreicht wurden, ist ein erheblicher Fortschritt. Dies gilt insbesondere, da mit Mg₂Si eines der vielversprechendsten Materialien in einem massenproduktionstauglichen Prozess hergestellt werden konnte.

4.3 Übertragbarkeit des Prozesses auf die industrielle Serienfertigung

Das folgende Kapitel soll kritisch aufzeigen, inwiefern der zuvor dargestellte Herstellungsprozess von TE-Materialien bishin zur Integration zu funktionstüchtigen TEGs in der industriellen Serienfertigung eingesetzt werden kann und in welchen Bereichen weitere Fortschritte notwendig sind. Ein Großteil dieser Hindernisse ist derzeit bereits technologisch lösbar, allerdings ist für die Umsetzung eine wirtschaftlich ausreichende Attraktivität der Technologie notwendig. Ein Beispiel hierfür ist das Basispulver. In der vorliegenden Arbeit konnte anhand von FeSi_{2,EK} gezeigt werden, dass im kaltgepressten Material während des Sinterns notwendige Reaktionen zwischen mehreren Pulvern stattfinden können. Allerdings ist dies wesentlich anspruchsvoller, als ein Pulver zu verarbeiten, das bereits aus dem finalen angestrebten TE-Material besteht. Bei ausreichend hohem wirtschaftlichen Interesse kann die Herstellung solcher Pulver durch beispielsweise gemeinsames Aufschmelzen und Verdüsen der Einzelkomponenten direkt umgesetzt werden, da dies bereits derzeit ein industrieller Standardprozess ist. Die Verwendung solcher Basispulver vereinfacht den Sinterprozess und macht eine zeitaufwendige Vorbehandlung des Pulvers in der Mühle unnötig.

Ein weiterer Aspekt ist der Umgang mit den verdichteten Grünkörpern. In der aktuellen Sinterindustrie besitzen die metallischen Grünkörper bereits eine ausreichende Festigkeit,

³⁴ Zum Vergleich bei 580 °C wurde der Wert für das alte FeSi₂ in linearer Näherung extrapoliert, da für diese Probe nur Messwerte bis 500 °C vorliegen

um sie nach dem Pressvorgang auf Förderbänder fallen oder rutschen zu lassen. Da die Grünkörper aus TE-Materialien in der Regel wesentlich instabiler sind, ist dies nicht direkt übertragbar. Stattdessen müssen Fördersysteme so miteinander verbunden werden, dass die Grünkörper minimal belastet werden. Auch diese Umsetzung ist technologisch bereits möglich und lediglich von der wirtschaftlichen Attraktivität abhängig.

Der gestapelte Aufbau ist für eine Massenproduktion in der dargestellten Form nicht einsetzbar, da die Keramiken kostenintensiv, schwer und vor allem unflexibel sind. Stattdessen könnten für Industrieanwendungen niedrige Öfen eingesetzt werden, deren Volumen von zu sinternden Grünkörpern größtmöglich ausgefüllt werden können. Die Sinter- und Umwandlungszeiten, die in der vorliegenden Arbeit beispielsweise für FeSi_2 15 bzw. 96 Stunden betragen, wirken zunächst nicht massenproduktionstauglich. Tatsächlich sind solche Herstellungsdauern jedoch gängig in der industriellen Massenfertigung. Zur Herstellung von CMOS³⁵-Produkten wie Mikroprozessoren sind beispielsweise mehr als 100 Prozessschritte notwendig, die in mehren Wochen durchgeführt werden [BK11].

Die elektrische Kontaktierung über Sputterprozesse ist dagegen nicht für eine Serienfertigung geeignet. Aufgrund der zu geringen Schichtdicken sind die Kontaktwiderstände zu hoch, wodurch der Ausgangsstrom und die Ausgangsleistung der TEGs begrenzt werden. Darüber hinaus sind die in Kapitel 4.2.1 zusätzlichen Schleifprozesse notwendig, die ebenfalls zeitintensiv sind. Um die Vorteile des TiSi_2 weiterhin zu nutzen, wurde in der Dissertation von ASSION bereits das thermische Spritzen vorgestellt. Mit diesem Verfahren können dicke TiSi_2 -Schichten erzeugt werden, wobei ein Einsatz als Kontaktmaterial der TEGs bislang nicht stattgefunden hat und daher mit viel Forschungsarbeit verbunden ist. Alternativ kann der in dieser Arbeit vorgestellte Herstellungsprozess für TE-Materialien auch mit der klassischen Kontaktierung über Lotverbindungen kombiniert werden.

Der größte Vorteil des eingesetzten Kaltpressverfahrens ist, dass durch eine geeignet gewählte Matrize eine Vielzahl von Grünkörpern in wenigen Sekunden direkt in finalen Schenkelabmessungen hergestellt werden kann. Dadurch kann der anschließende zeitintensive Sinterprozess für eine Vielzahl von Schenkeln parallel stattfinden und ist somit wesentlich zeiteffizienter als serielle Heißpressverfahren. Darüber hinaus entfallen Schleif- und Sägeprozesse, die sowohl Kosten als auch die Dauer des Herstellungsprozesses erhöhen. Die Abbildung 4.43 zeigt den dadurch möglichen Herstellungsprozess, der bereits

³⁵ Complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS)

sehr ähnlich zu dem in der Industrie eingesetzten Sinterprozesses ist und bei ausreichender wirtschaftlicher Attraktivität auch für TE-Materialien eingesetzt werden kann.

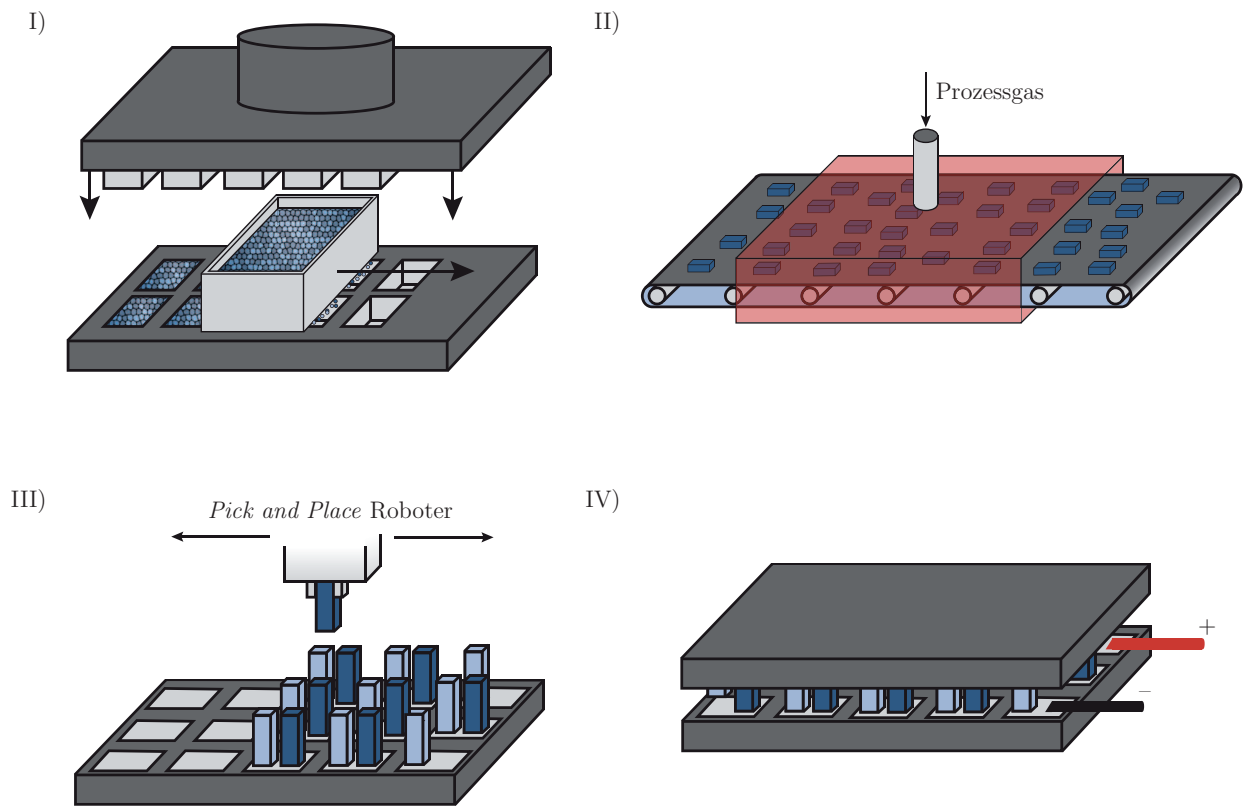


Abbildung 4.43: Massenproduktionstauglicher Herstellungsprozess von TEGs aus kaltgepresstem Material

Dabei wird das Basispulver aus den Einzelkomponenten in Tonnen-Maßstäben in gewünschter Zusammensetzung hergestellt. In eine Matrize, die die endgültige Schenkelgeometrie bereits vorgibt, wird dieses kommerziell erworbene Pulver mittels eines Trichters eingefüllt, durch eine Presse verdichtet und die entstandenen Grünkörper anschließend ausgestoßen (I). Über ein Förderband werden die Schenkel durch einen Ofen gefahren, der durch verschiedene Temperaturzonen und in Kombination mit der Förderbandgeschwindigkeit die Sintertemperatur und -dauer vorgibt (II). In der Industrie sind solche Öfen derzeit offene Systeme, bei denen das eingesetzte Prozessgas im Inneren kontinuierlich einströmt und aufgrund der hohen Wasserstoffkonzentration an den Enden des Ofens abgeflammt wird. Die Abmessungen des Ofens müssen dabei, wie bereits erwähnt, auf das Abdampfverhalten des zu sinternden Materials angepasst sein. Dieser Prozess erlaubt somit, je nach Skalierung der Matrize und des Ofens, eine massenproduktionstaugliche Herstellung von TE-Schenkeln. Da die TiSi_2 -Kontaktierung kein Forschungsthema der vorliegenden

Arbeit ist und zum jetzigen Zeitpunkt nicht für die angestrebten Produktionsmaßstäbe eingesetzt werden kann, wird das klassische Lot-Verfahren erläutert, das derzeit eingesetzt wird. Dabei wird zunächst auf beide Seiten der Keramik kapsel Lotmaterial strukturiert aufgebracht und die einzelnen Schenkel per *Pick and Place*-Roboter geordnet (III). In einem anschließenden *Reflow*-Prozess³⁶ werden die Schenkel elektrisch untereinander und mechanisch mit der Keramik kapselung verbunden (IV). Auf diese Weise können TEGs auf Basis des Kaltpressverfahrens massenproduktionstauglich hergestellt werden.

³⁶ *Reflow* bezeichnet das erneute Aufschmelzen des Lotes, bei dem sich die zuvor aufgetragenen Bauteile mit dem Lot verbinden

KAPITEL 5

MODULENTWICKLUNG ZUR INDUSTRIELLEN ANWENDUNG KOMMERZIELLER TEGS

Das DLR ermittelte bereits im Jahr 2011 in einer Studie, dass jährlich alleine in NRW eine Abwärmemenge von ungefähr 100 GWh in der Aluminiumproduktion ungenutzt verloren geht. Wenn hiervon lediglich 10 % dieser Energie TEGs mit einem Wirkungsgrad von 5 % zugeführt würde, könnten 0,5 GWh pro Jahr in elektrische Energie umgewandelt werden, wodurch sich 300 t CO₂-einsparen ließen. In der Stahlindustrie ist die Abwärmemenge mit 2 TWh sogar nochmals höher, sodass sich bei gleichen Annahmen die rekuperierte Energie auf 10 GWh und die CO₂-Reduktion auf 6 000 t erhöhen würde [Deu13]. Das Potenzial von TEGs in diesem Bereich ist somit enorm. Nichtsdestotrotz werden sie bislang lediglich in vereinzelt Forschungsanwendungen eingesetzt, deren Applikation hoch anwendungsspezifisch ist. Dadurch sind weder Installationsaufwand und -kosten, noch der wirtschaftliche Ertrag abschätzbar. Ein Fortschritt durch steigende Transparenz der Technologie ist somit derzeit nicht gegeben. Aus diesem Grund wird im Folgenden ein Modul entwickelt, das flexibel in verschiedenste Industrieprozesse installiert werden kann. Zudem wird demonstriert, dass der Einsatz von TEGs in stationären Industrieprozessen derzeit bereits möglich ist.

5.1 Modulkonzept und Fertigung

Für den industriellen Einsatz wird ein Modul zur elektrischen Energiegewinnung aus Abwärme entwickelt, das die Integration und Verschaltung mehrerer kommerziell erhältlicher TEGs und eine flexible Applikation des Gesamtsystems in bestehende Industrieprozesse ermöglicht. Durch drei verschiedene Aufsätze kann die Wärme aus Strahlung, Abgasen und aus dem direkten Kontakt mit heißen Oberflächen rekuperiert werden. Die einzelnen Bestandteile des Moduls sind dabei so konstruiert, dass sowohl der Aufsatzwechsel als auch die Installation des Gesamtsystems von vor Ort anwesenden Handwerkern schnell und ohne zusätzliches Expertenwissen durchgeführt werden kann. Dadurch ist die TEG-Applikation durch das Modul weniger kundenspezifisch und ermöglicht so das Kalkulieren der Installationskosten und des Installationsaufwands. Darüber hinaus wird auch der Ertrag abschätzbar, da die thermische Ankopplung des TEGs an die Hitze- und Kältequelle nicht, wie bisher, vollständig von der Installation abhängt, sondern weitestgehend intern im Modul festgelegt ist. Somit wird der Übergang von derzeit kommerziell erhältlichen TEGs zur tatsächlichen und noch nicht stattfindenden Industrieanwendung transparenter.

Die Abbildung 5.1 zeigt den Aufbau des entwickelten Moduls. Es besteht aus drei Bestandteilen. Der silberne Basisring besteht aus Edelstahl und ist so dimensioniert, dass ein isolierender Luftspalt zur Heißseite hin existiert. Die Heiß- und Kaltseitenaufsätze sind aus Kupfer gefertigt, da es eines der Materialien mit der höchsten thermischen Leitfähigkeit ist, wodurch der maximal entnehmbare thermische Fluss ermittelt und den TEGs zugeführt werden kann.

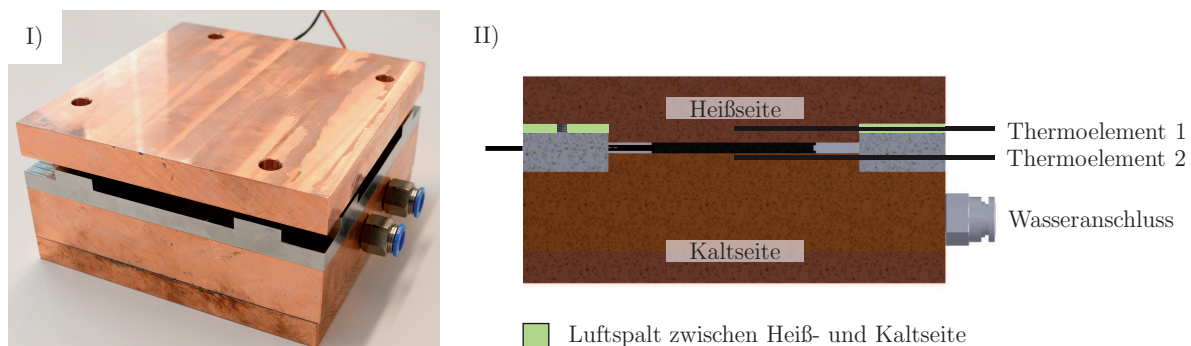


Abbildung 5.1: Foto (I) und Querschnitt (II) des Prototyps zur Wrmerekuperation von heißen Oberflächen

Um thermische Kurzschlüsse zu vermeiden, werden die Heiß- und Kaltseitenaufsätze zur Montage des Moduls nicht direkt über Schrauben miteinander verbunden, sondern jeweils lediglich mit dem Basisring verschraubt. Damit die Schrauben weiterhin zugänglich sind, werden Durchgangsbohrungen hinzugefügt, die oben im Heißseitenaufsatz auf dem Foto zu erkennen sind (I). Die Kombination aus dünnem Basisring mit der Podeststruktur der Heiß- und Kaltseitenaufsätze verbessert zusätzlich die thermische Isolation, da ein Luftspalt zwischen der Heißseite und dem Basisring entsteht. Gleichzeitig ermöglicht dieser Aufbau die Integration unterschiedlich hoher TEGs, da die Kräfte der Schraubverbindungen bei der Modulmontage direkt auf die TEGs wirken und somit eine bestmögliche thermische Ankopplung erreicht wird. Ohne den Luftspalt müsste dagegen die Höhe des Basisrings und die der TEGs exakt aufeinander angepasst werden. Die thermische Ankopplung wäre allerdings aufgrund von Fertigungstoleranzen und der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten weiterhin problematisch.

In Abbildung 5.2 sind die Explosionszeichnungen der drei Module dargestellt, die zur Rekuperation der genannten Abwärmeformen eingesetzt werden. Der Kaltseitenaufsatz (blau) ist bei allen Modulen identisch und besteht im Inneren aus einer mäanderförmigen Struktur, die durch Wasser die Kaltseite der TEGs kühlt. Der Basisring (grau) ist ebenfalls identisch, sodass sich lediglich die Heißseitenaufsätze abhängig von der Wärmequelle unterscheiden. Alle drei entwickelten Heißseitenaufsätze (rot) können an den Basisring montiert werden und besitzen direkten Kontakt zu den TEGs. Für eine optimale Wärmeübertragung wird auf die relevanten Kontaktflächen zusätzlich die hochtemperaturtaugliche Thermoleitpaste *TG-20041* aufgetragen.

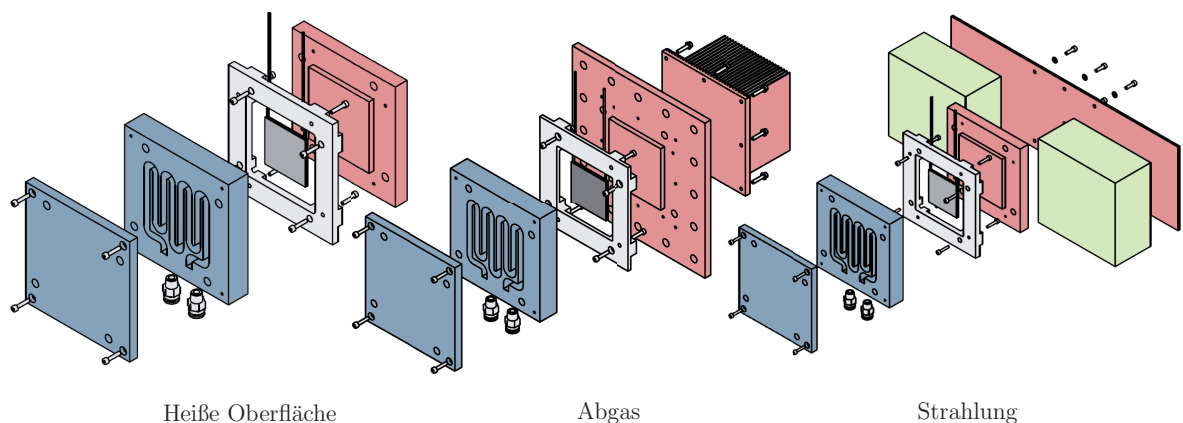


Abbildung 5.2: Explosionszeichnungen der verschiedenen Prototypen zur Rekuperation von Wärme aus heißen Oberflächen, Strahlung und Abgasen

In Abbildung 5.3 sind die innere Anordnung der TEGs (I) sowie die eingesetzten Module mit den Aufsätzen zur Rekuperation von Wärme aus Abgasen (II) und aus Strahlung (III) dargestellt. Um Abgasen Wärme zu entziehen, muss eine möglichst große und thermisch gut leitende Fläche in den Abgasstrom integriert werden.

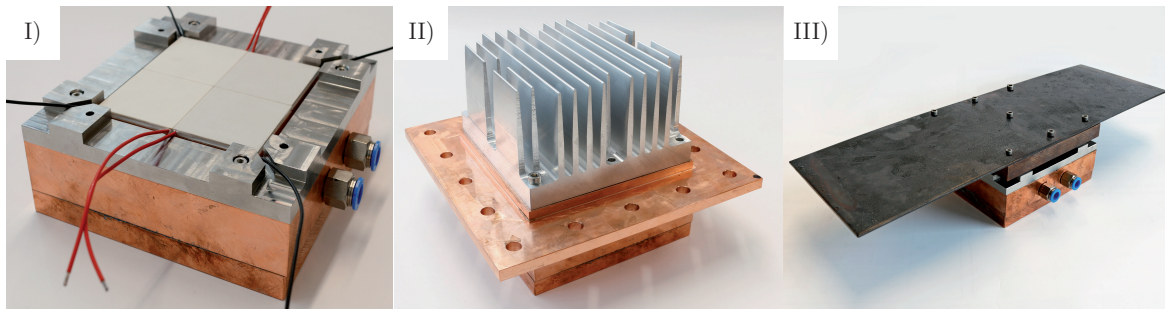


Abbildung 5.3: Modulinnere mit vier TEGs (I) und Prototypen zur Rekuperation von Wärme aus Abgasen (II) und aus Strahlung (III)

Daher wird eine kommerziell erhältliche Rippenstruktur aus Aluminium verwendet, bei der das Rippendesign zunächst nur minimal auf die auftretenden Wärmeströme und Temperaturen optimiert ist. Die modulare Bauform des Moduls ermöglicht den flexiblen Einsatz des Aufsatzes auch auf der Kaltseite zur passiven Kühlung über Konvektion. Damit die Rippenstruktur vom Abgas durchströmt wird, muss das Modul in den Abgasstrang integriert werden. Zur Befestigung ist dafür ein rechteckiger Flansch mit Lochbohrungen vorgesehen. Um die Wärme aus Wärmestrahlung zu nutzen, wird die zur Absorption genutzte Fläche durch eine aufgeschraubte Kupferplatte verdreifacht. Zur weiteren Optimierung wird die Platte mit einem Brenner erhitzt, sodass sich eine schwarze Kupferoxidschicht bildet, die den relativen Absorptionskoeffizient von 0,02 auf 0,78 signifikant erhöht [Bae10]. Um den Wärmeverlust durch natürliche Konvektion zu minimieren, wird auf der Rückseite zusätzlich thermisches Isolationsmaterial (grün) angebracht.

Der Einsatz von Kupfer trägt zu einem unwirtschaftlich hohen Preis bei und führt zu einem hohen Gewicht des Moduls. In der vorliegenden Arbeit wird es dennoch verwendet, um den maximal entnehmbaren Wärmestrom zu ermitteln und somit eine Referenz zu schaffen. Zukünftig sollte das Material je nach eingesetztem Temperaturbereich durch Aluminium oder Stahl substituiert werden. Durch den Einsatz von Aluminium, das für die Einsatztemperaturen derzeit erhältlicher TEGs das größte Potenzial besitzt, wird die Wärmeleitfähigkeit der Heiß- und Kaltseitenaufsätze von 400 W/mK auf 237 W/mK reduziert [Bae10]. Da die Wärmeleitfähigkeit aktueller TEGs jedoch wesentlich niedriger ist, wird der Wärmestrom für den TEG auch bei Materialwechsel ausreichend hoch bleiben. Dafür

wird das Gewicht durch die geringere Dichte des Materials um den Faktor 3 reduziert, was die Applikation wesentlich vereinfacht. Da der Preis/kg ebenfalls ungefähr um den Faktor 3 niedriger ist³⁷, kann der Materialpreis um den Faktor neun reduziert werden.

Als TEGs werden zwei kommerzielle Produkte des Unternehmens *Thermalforce* eingesetzt. Beide basieren auf Bi_2Te_3 -Material, können für TEG-Temperaturen bis zu $250\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt werden und bestehen aus 127 Thermopaaren. Der *TEG 127-250-37* besitzt mit $50 \times 50 \times 4,3\text{ mm}$ die kleineren Abmessungen und erreicht bei einem $\Delta T = 200\text{ K}$ unter Last eine Ausgangsspannung von $4,84\text{ V}$ bei einem Ausgangsstrom von $3,78\text{ A}$. Für die daraus resultierende elektrische Leistung von $18,3\text{ W}$ ist ein Wärmestrom von 445 W durch den TEG erforderlich [The16a]. Der *TEG 127-250-38* besitzt hingegen mit $62 \times 62 \times 4,3\text{ mm}$ die größeren Abmessungen und erreicht unter Last bei gleichem ΔT eine vergleichbare Ausgangsspannung von $4,73\text{ V}$, jedoch ist der Ausgangsstrom mit $8,45\text{ A}$ wesentlich höher. Für die höhere elektrische Leistung von $39,95\text{ W}$ wird ein um 61% höherer Wärmestrom von 725 W benötigt [The16b].

5.2 Labortests

Die entwickelten Module zur Rekuperation von Wärme aus Strahlung und von heißen Oberflächen werden in den Messanordnungen aus Abbildung 5.4 untersucht.

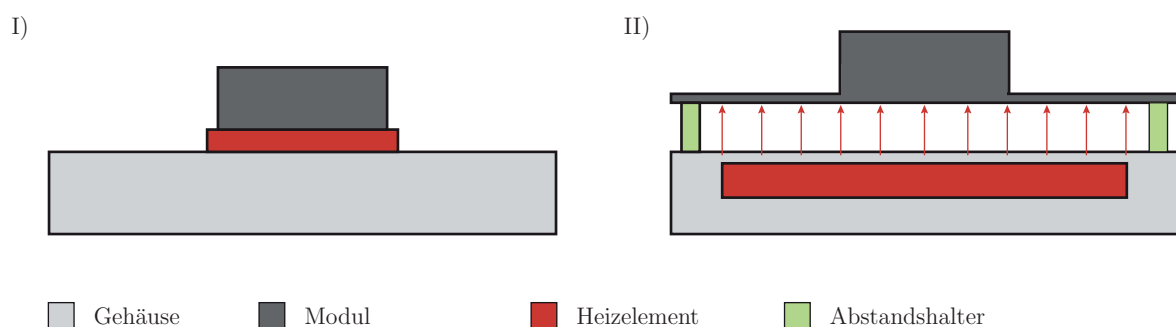


Abbildung 5.4: Schematische Messanordnungen zum Testen der Module zur Rekuperation von Wärme von heißen Oberflächen (I) und aus Strahlung (II)

Zum einen wird dazu das Modul zur Nutzung von Oberflächenwärme mit der Heißseite auf eine gusseiserne 800 W -Heizplatte positioniert (I). Zum anderen wird das Modul zur Strahlungsnutzung mit Abstandshaltern umgekehrt auf ein *CERAN*-Feld angeordnet, das

³⁷ Preise nach Londoner Metallbörse-Kurs vom 06.04.2017: Cu- $550,39\text{ €/100kg}$, Al- $183,39\text{ €/100kg}$

eine elektrische Leistung von 3 kW besitzt (II). Die Kühlseite ist in beiden Fällen an einem Umlaufkühler angeschlossen. Durch diesen Aufbau wird entlang beider TEGs nachfolgend eine Temperaturdifferenz erzeugt, dabei werden jeweils die Temperaturen des Heiß- bzw. Kaltseitesaufsatzes, die Ausgangsspannungen der TEGs sowie die Ausgangsleistungen im MPP mittels einer elektronischen Last aufgezeichnet.

Für die Analyse des Moduls zur Rekuperation von **Kontaktwärme** werden zunächst die kleineren TEGs integriert und in separaten Messungen mit und ohne Wärmeleitpaste (WLP) eingesetzt. In den Kennlinien aus Abbildung 5.5 ist ersichtlich, dass die Kaltseitentemperaturen in beiden Messungen über den gesamten Test fast unverändert bei 24 °C liegen. Dies zeigt bereits, dass durch den Aufbau des Moduls und insbesondere durch den Luftspalt eine gute thermische Isolation zwischen der Heiß- und Kaltseite gegeben ist.

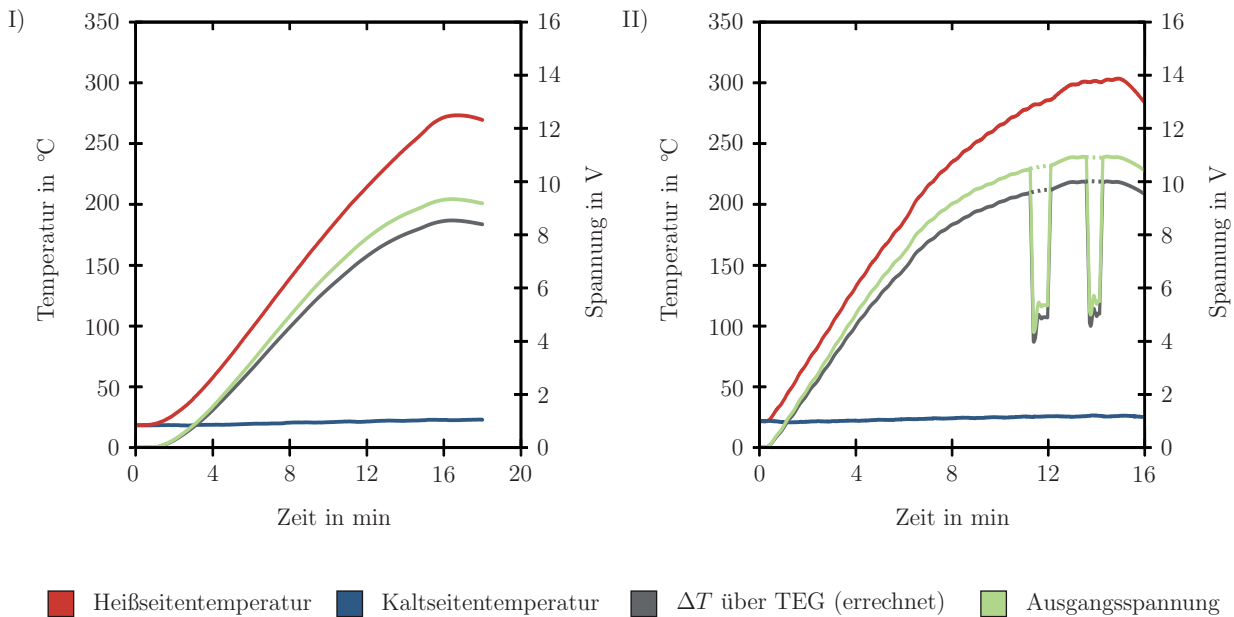


Abbildung 5.5: Temperatur- und Spannungsverlauf des kleineren TEGs im Prototyp zur Rekuperation aus Kontaktwärme ohne (I) und mit Wärmeleitpaste (II)

Die Heißeittemperatur erreicht ohne WLP (I) nach ungefähr 16 min die maximale Temperatur von 273 °C, bevor die Heizplatte abgeschaltet wird. Die simultan aufgezeichnete Ausgangsspannung beträgt maximal 9,3 V und entspricht in diesem Versuch kontinuierlich der Leerlaufspannung des TEGs. Daher kann die gemessene Spannung durch den vom Hersteller angegebenen SEEBECK-Koeffizienten von 0,049 V/K dividiert werden, um den tatsächlichen Temperaturgradienten entlang des TEGs zu bestimmen. Dieser beträgt bei

dem beschriebenen Test ohne WLP maximal 187 °C. Der Test mit WLP (II) wird erst bei höheren Temperaturen gestoppt. Dadurch beträgt die maximale Heißseite-temperatur 304 °C. Durch die gemessene Ausgangsspannung von 10,9 V ergibt sich eine errechnete Temperaturdifferenz entlang des TEGs von 218 °C. Darüber hinaus zeigt der direkte Vergleich beider Messungen, dass bei Verwendung der WLP eine längere Aufheizzeit und niedrigere Heißseite-temperaturen notwendig sind, um die gleiche Temperaturdifferenz entlang der TEGs zu erreichen. Für eine Temperaturdifferenz von 180 °C wird ohne WLP eine Heißseite-temperatur von 258 °C und eine Zeit von 14:50 min benötigt. Durch die verbesserte thermische Ankopplung zur Kühlseite wird diese Temperaturdifferenz mit WLP hingegen bereits bei einer Heißseite-temperatur von 230 °C, aber erst nach 15:33 min erreicht. Im Diagramm II sind zudem zwei Bereiche zu erkennen, in denen sich die Spannung drastisch verringert. Diese resultieren aus den Leistungsmessungen, bei denen eine elektronische Last temporär zugeschaltet wird, um die Ausgangsleistung im MPP zu ermitteln. Sie beträgt in dieser Messung 19,4 W. Während dieser Messungen handelt es sich bei der gemessenen Spannung also nicht weiter um die Leerlaufspannung, sodass die obige Rechnung zur Ermittlung der Temperaturdifferenz entlang des TEGs fehlerhaft ist. Aufgrund dessen werden für diese Bereiche die gestrichelten Annäherungen verwendet. Somit lässt sich festhalten, dass die WLP den zu erwartenden positiven Einfluss auf die thermische Ankopplung besitzt und die vom TEG-Hersteller angegebenen Leistungsdaten des kleineren TEGs im Modul erreicht werden. Aus den zur Verfügung stehenden 800 W werden folglich die benötigten 450 W durch den TEG geführt und dem Wirkungsgrad entsprechend in elektrische Leistung umgewandelt.

Für den größeren TEG wird die selbe Messung durchgeführt. In Abbildung 5.6 ist dabei ersichtlich, dass die Heißseite ohne WLP (I) zwar eine ähnlich hohe Temperatur wie im Test mit dem kleineren TEG erreicht, allerdings ist die tatsächlich anliegende Temperaturdifferenz mit 99 °C und die daraus resultierende Ausgangsspannung von 5 V wesentlich geringer. Dies liegt einerseits daran, dass der vom Hersteller angegebene Wärmestrom von 725 W fast der maximalen Leistung der Heizplatte entspricht. Dadurch ist eine sehr gute thermische Ankopplung erforderlich, um die gesamte von der Heizplatte abgegebene Leistung durch den TEG zu führen.

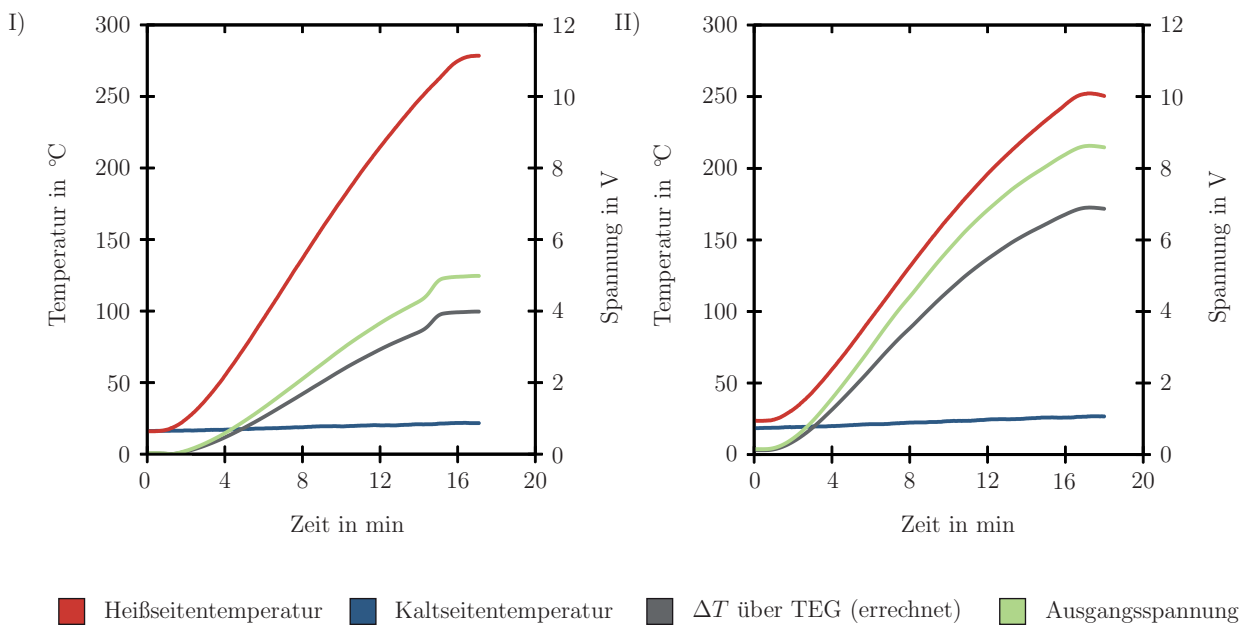


Abbildung 5.6: Temperatur- und Spannungsverlauf des größeren TEGs im Prototyp zur Reku-
 peration aus Kontaktwärme ohne (I) und mit Wärmeleitpaste (II)

Andererseits wird durch die starke Kühlung in Verbindung mit der größeren TEG-Fläche zwischen Heiß- und Kaltseite und der besseren thermischen Leitfähigkeit des TEG-Materials auch mehr thermische Energie abgeführt. Die Verwendung der WLP ist daher in diesem Test umso wichtiger und hat größere Auswirkungen auf die gemessenen Größen als beim kleineren TEG. Daher ist die Temperaturdifferenz mit WLP um 80 °C signifikant höher als ohne die WLP. Zudem ist bei der Messung ohne WLP auffällig, dass nach ungefähr 14 min die Ausgangsspannung zunächst stärker ansteigt und anschließend nahezu konstant bleibt. Dieser Verlauf unterscheidet sich von der Temperaturdifferenz, die sich aus der gemessenen Heiß- und Kaltseitentemperatur ergibt und maßgeblich die Temperaturdifferenz entlang des TEGs und somit auch die Ausgangsspannung beeinflusst. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich die thermische Ankopplung zwischen TEG und Heißseite durch die thermische Ausdehnung des TEGs in diesem Bereich verbessert und sich dementsprechend die Temperaturdifferenz entlang des TEGs erhöht. Dieser Vorgang kann im Verlauf der Heißseitentemperatur nicht erkennbar sein, da der höhere Wärmestrom durch die im Heiseitenaufsatz gespeicherte thermische Energie kompensiert wird. Der Erklärungsansatz wird dadurch wahrscheinlicher, dass dieser Effekt durch den Einsatz der WLP nicht erneut aufgetreten ist.

Aufgrund der besseren thermischen Ankopplung wird beim kleineren TEG der Aufheizvorgang abgebrochen, um Schädigungen infolge zu hoher TEG-Temperaturen zu vermeiden.

Beim größeren TEG wird der Aufheizvorgang hingegen gestoppt, wenn die Heiseiten-temperatur nicht weiter ansteigt. Aufgrund dieser Ergebnisse wird die WLP nachfolgend kontinuierlich eingesetzt.

Zur Nutzung von **Strahlungswärme** werden ebenfalls Labortests mit beiden TEG-Typen durchgeführt. Bei diesen wird mit 18 mm und 36 mm in zwei verschiedenen Abständen zwischen dem Modul und dem CERAN-Feld gemessen. Die Ergebnisse des Tests bei den größeren TEGs sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

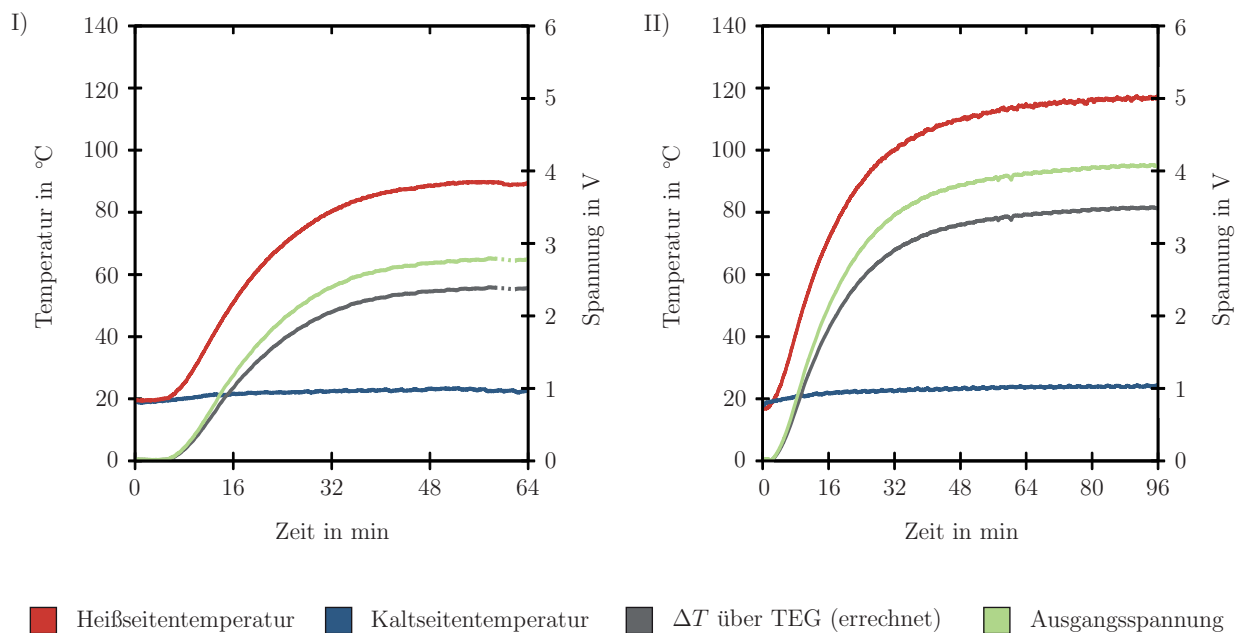


Abbildung 5.7: Temperatur- und Spannungsverlauf des größeren TEGs im Prototyp zur Rekuperation aus Strahlungswärme bei 32 mm (I) und 16 mm Abstand zur Strahlungsquelle (II)

Im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen zur Rekuperation aus Kontaktwärme sind die Heiseitentemperaturen bei der Strahlungswärme grundsätzlich wesentlich geringer. Bei einem Abstand von 16 mm ist die maximale Heißseitentemperatur mit 117 $^{\circ}\text{C}$ ungefähr 30 $^{\circ}\text{C}$ höher als bei einem Abstand von 32 mm. Dies resultiert aus der höheren Strahlungsabsorption und der stärkeren Übertragung durch Konvektionswärme. Die mittels elektronischer Last bestimmte Leistung beträgt bei einem Lastwiderstand von 1,1 Ω und einem Abstand von 16 mm im MPP 5,49 W und bei einem Abstand von 32 mm 2,71 W. Beide Werte liegen weit unterhalb der maximal angegebenen Leistung von 39,9 W. Sie sind allerdings durch die niedrigen Temperaturdifferenzen von 81 $^{\circ}\text{C}$ bzw. 55 $^{\circ}\text{C}$ zu erklären.

Aus einem zusätzlichen Test bei 16 mm Abstand ohne die rückseitige Isolation, die zur Verringerung von Konvektionsverlusten eingesetzt wird, resultiert eine um 20 °C geringere Temperaturdifferenz entlang des TEGs³⁸. Infolgedessen wird auch die Isolation nachfolgend kontinuierlich eingesetzt. Da die Kaltseite während dieser Tests nahezu konstant 22 °C beträgt, wird dem TEG keine ausreichende Wärmeleistung zugeführt. Daher wird derselbe Versuch mit dem kleineren TEG wiederholt, der für einen geringeren Wärmestrom ausgelegt ist. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 5.8 aufgeführt.

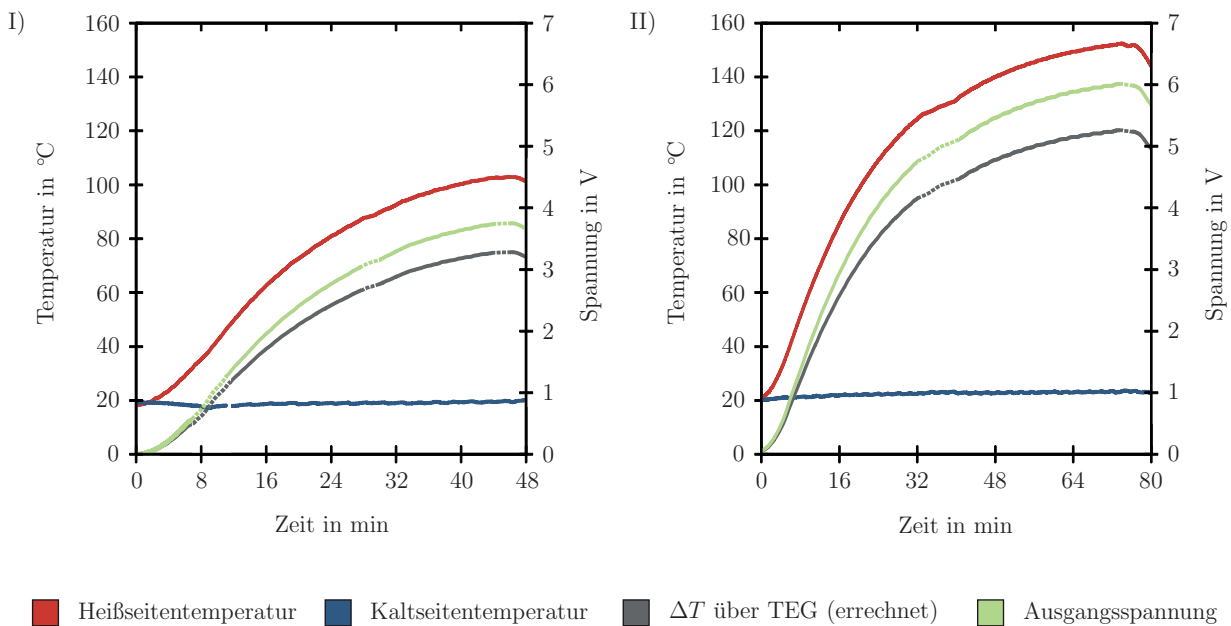


Abbildung 5.8: Temperatur- und Spannungsverlauf des kleineren TEGs im Prototyp zur Rekupe-ration aus Strahlungswärme bei 32 mm (I) und 16 mm Abstand zur Strahlungs-quelle (II)

Sowohl bei 16 mm als auch bei 32 mm Abstand zur Wärmestrahlungsquelle ist die Heisei- tentemperatur beim kleineren TEG aufgrund der geringeren thermischen Leitfähigkeit des TEG-Materials und der geringeren Fläche zur Kühlseite höher als bei den größeren TEGs. Die Tabelle 5.1 fasst die wichtigsten Größen erneut im Vergleich zusammen. Die darin ent- haltenen Erkenntnisse sind nach der Umstellung des FOURIER-Gesetzes aus Formel 2.30 zu

$$\Delta T = \frac{\dot{Q} \cdot l}{\lambda \cdot A} \quad (5.1)$$

³⁸ Der Graph dieser Messung im Vergleich zur Messung mit Isolierung ist im Anhang unter A.4 auf Seite 197 dargestellt

auch mathematisch nachvollziehbar. Einerseits sind die Temperaturdifferenzen bei kleinerem Abstand für beide TEG-Typen größer, da der Wärmestrom \dot{Q} durch die höhere Absorption steigt. Andererseits ist bei identischem Abstand und somit konstantem Wärmestrom die Temperaturdifferenz bei dem kleineren TEG höher, da die Fläche A und die Wärmeleitfähigkeit λ geringer sind.

Tabelle 5.1: Vergleich der maximalen Heiseitentemperaturen und der Temperaturdifferenzen entlang des TEGs abhangig von dem TEG-Typen und dem Abstand zur Strahlungsquelle

Abstand zur Strahlungsquelle	TEG-Modul	Heißseitentemperatur	ΔT
35 mm	klein	103 °C	75 °C
35 mm	groß	94 °C	60 °C
16 mm	klein	152 °C	120 °C
16 mm	groß	118 °C	82 °C

Deshalb wird die maximale Leistung in diesem Versuchsaufbau im kleineren TEG bei einer Temperaturdifferenz von 120 °C umgewandelt und betragt im MPP 7,21 W.

5.3 Feldtests bei der Benteler AG

Um die Module auch im industriellen Umfeld zu testen, wird mit der *Benteler AG* in Dinslaken kooperiert. Sie gehort der *Benteler-Group* an und ist ein 130 Jahre altes Familienunternehmen, das derzeit rund 30 000 Mitarbeiter an 170 Standorten beschaftigt. Das Werk in Dinslaken gehort zur Sparte „Steel/Tube“ und stellt in hochenergetischen Prozessen nahtlose Stahlrohre her. Fur alle Bearbeitungsschritte, wie das auf Lange Schneiden, das Walzen oder das Ziehen, wird der Stahl in Spezialofen, die in Abbildung 5.9 zu sehen sind, auf Temperaturen von 1 000 °C-1 300 °C erhitzt. Da sich die Transportbander und Werkzeuge temporar in direktem Kontakt zum heißen Stahl befinden, werden diese kontinuierlich mit Kuhlwasser durchspult, das somit in der gesamten Produktion vorhanden ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Module zur Rekuperation von Warme aus Abgasen und von heißen Oberflachen in den Abgasstrang des Knuppelvorwarmofens integriert (II). Zusatzlich wird im Juli/August dieses Jahres ein Modul zur Nutzung von Strahlungswarme am Kuhlbett installiert, auf dem die gezogenen Rohre auf Raumtempe-

ratur abkühlen. Ergebnisse zu diesem Teil der Industrieanwendung sind aufgrund der dafür notwendigen betrieblichen Wartungsintervalle nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

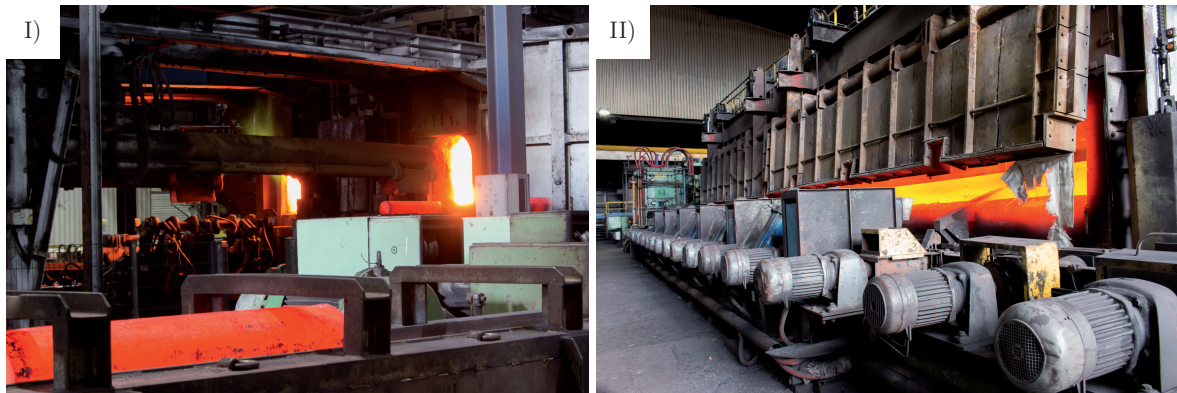


Abbildung 5.9: Rundherdofen mit vorgewärmten Stahlstab im Vordergrund (I) und Knüppelvorwärmofen mit vorgerwärmten Stab im Inneren (II) bei der *Benteler AG*

Die Applikation der Module findet im Abgasrohr des Knüppelvorwärmofens hinter dem Rekuperator³⁹ statt. An dieser Stelle besitzt das Abgas weiterhin eine Temperatur von bis zu 400 °C und die enthaltene Energie geht bislang ungenutzt verloren. Da zwei der Module in den Abgasstrang integriert werden müssen, wird ein Abgasdeckel neu angefertigt. Die Abbildung 5.10 zeigt dabei die CAD-Modelle des ursprünglichen (I) und des neu konstruierten Abgasdeckels mit den Anpassungen zur Modulapplikation (II).

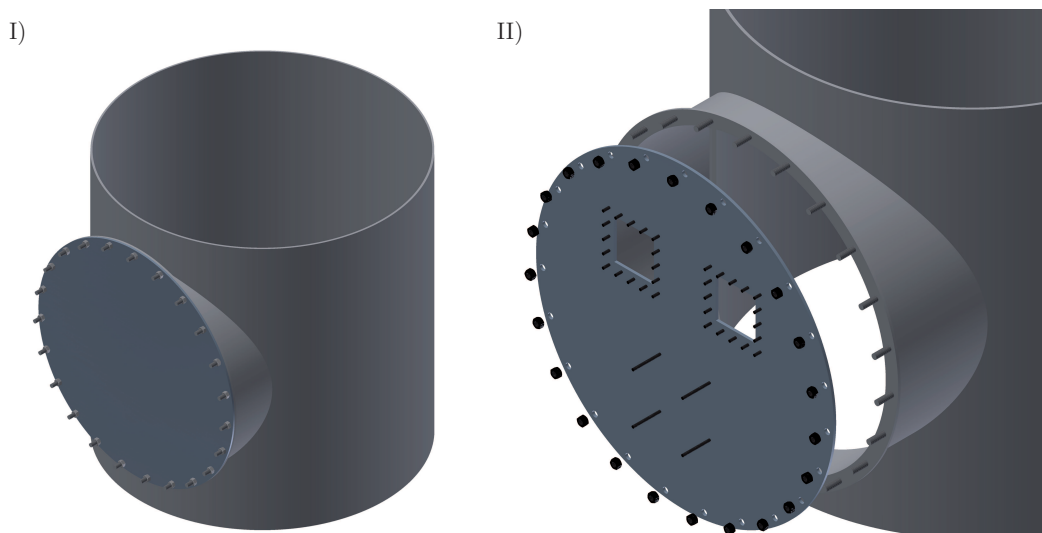


Abbildung 5.10: CAD-Modelle des ursprünglichen (I) und des modifizierten Abgasdeckels (II) für den Abgasstrang des Knüppelvorwärmofens

³⁹ Der Rekuperator wärmt die Verbrennungsluft mit den ca. 800 °C heißen Abgasen für den Ofen vor

Beide bestehen aus Stahl, besitzen einen Durchmesser von 1 200 mm und eine Wandstärke von 10 mm. Im neuen Deckel sind, neben zwei Ausschnitten mit umliegenden Gewindebolzen zur Integration von zwei Modulen in den Abgasstrang, vier weitere Gewindebolzen angebracht, um ein Modul zusätzlich gegen die Oberfläche des Deckels zu pressen und so Oberflächenwärme aus dem direkten Kontakt zu entnehmen. Die Abbildung 5.11 zeigt verschiedene Bestandteile der Installation.

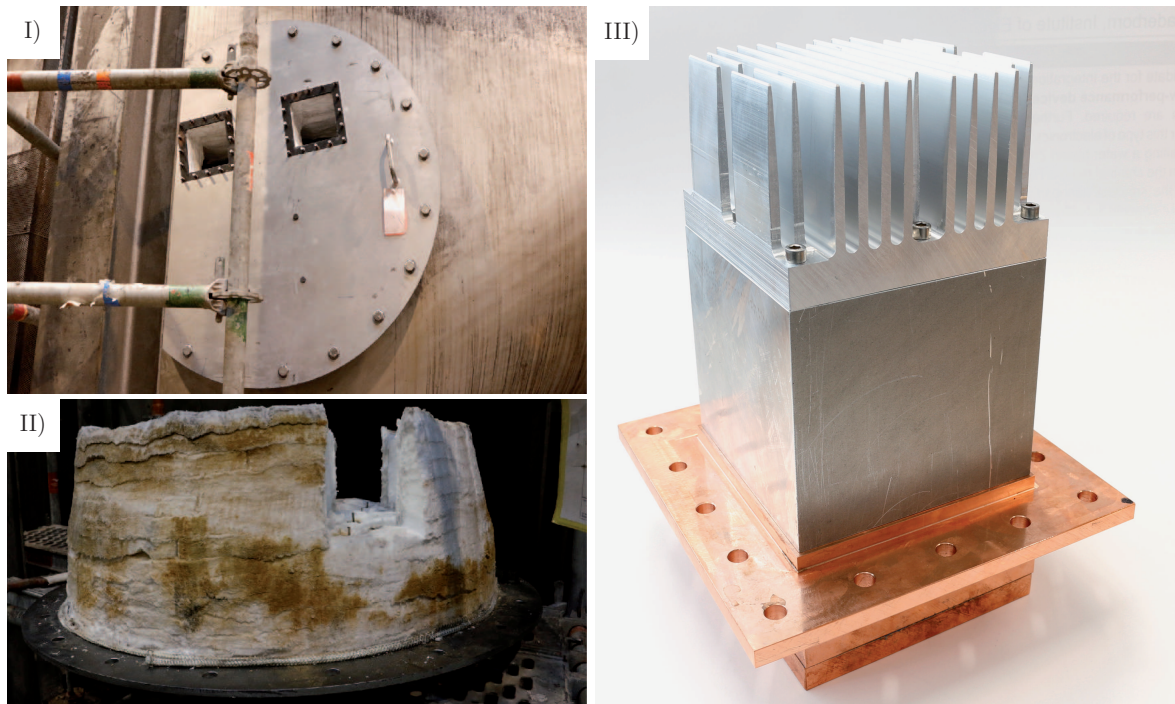


Abbildung 5.11: Fotos des modifizierten Abgasdeckels (I), der rückseitigen Isolationsschicht (II) und des angepassten Moduls zur Rekuperation von Wärme aus Abgasen (III)

Erst bei der Demontage des ursprünglichen Abgasdeckels (I) wurde festgestellt, dass auf der Rückseite eine 400 mm dicke Isolationsschicht aus Keramikfasern aufgebracht ist (II). Da diese in keiner technischen Zeichnung erwähnt wird und die Wärmeaufnahme des Moduls erheblich reduziert, müssen zwei kurzfristige Anpassungen durchgeführt werden, damit die Rippenstrukturen zumindest frei und nicht innerhalb der Isolationsschicht liegen. Daher wird ein beidseitig mit WLP versehender Aluminiumblock zwischen Rippenstruktur und Kupferheißseite montiert (III) und ein Spalt in die Isolation geschnitten. Durch diese beiden Maßnahmen können erste Messdaten der Module im industriellen Feldtest ermittelt werden. Nichtsdestotrotz wirken sich diese unerwarteten Einschränkungen erheblich auf die umgewandelten Leistungen aus. Die vollständige Installation der Module ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Oben sind zwei Module eingelassen, um die Wärme direkt aus dem

Abgas zu entnehmen und unten wird ein Modul gegen den Abgasdeckel gepresst, der sich während der Produktion durch die Abgase erhitzt.

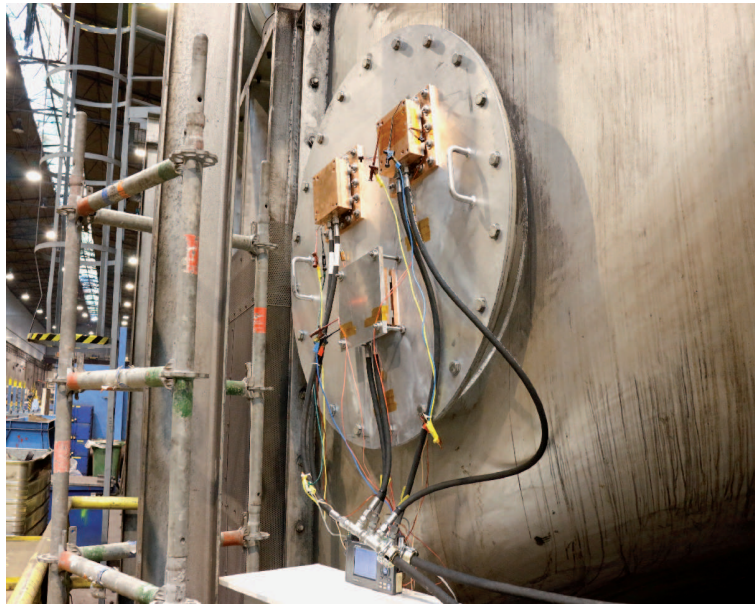


Abbildung 5.12: Fotos des vollständigen Messaufbaus mit zwei Modulen zur Rekuperation aus Abgaswärme und einem angepresstem Modul zur Nutzung von Wärme von der heißen Oberfläche.

Als weiterer Vorteil des Moduldesigns ist zu nennen, dass die Rückseite des Moduls zur Rekuperation aus Abgaswärme nach der Installation auch während der Produktion gelöst werden kann, ohne dass Abgase nach außen gelangen. Dadurch können beispielsweise TEGs oder die Kühlseite unabhängig von den industriellen Wartungsintervallen getauscht werden. Die schwarzen Schläuche sind mit dem Maschinenkühlwasser des Unternehmens verbunden, sodass die Kaltseiten der Module stets wassergekühlt sind. An einem Datenlogger werden von jedem Modul die Thermoelementkontakte sowie die Ausgangskontakte der Module angeschlossen. Dadurch werden die Temperaturen der Heiß- bzw. Kaltseitenaufsätze und die Leerlaufspannungen aufgezeichnet und der tatsächliche Temperaturgradient entlang der Module kann, wie beim Labortest, mithilfe des SEEBECK-Koeffizienten bestimmt werden. Zusätzlich wird das Signal eines Thermoelements, das bereits im Abgasrohr integriert gewesen ist, parallel zum Datenlogger geführt, sodass auch die Abgastemperatur simultan aufgezeichnet wird.

In allen Modulen werden zunächst kleine TEGs eingebaut. Im Modul oben links ist ein TEG eingebaut, der die Wärme aus dem Abgas entnimmt (M-A1)⁴⁰. Das Modul oben rechts entnimmt die Wärme ebenfalls aus dem Abgas, allerdings sind hierbei 4 TEGs integriert, die elektrisch seriell miteinander verbunden sind (M-A4). Im unteren Modul ist hingegen ein TEG integriert, der die Wärme der heißen Oberfläche entzieht (M-O1)⁴¹. Da die Abgastemperatur während der Produktion stark schwankt, wird eine Langzeitmessung über 14 Tage durchgeführt. Die Ergebnisse des M-O1 sind in Abbildung 5.13 aufgeführt.

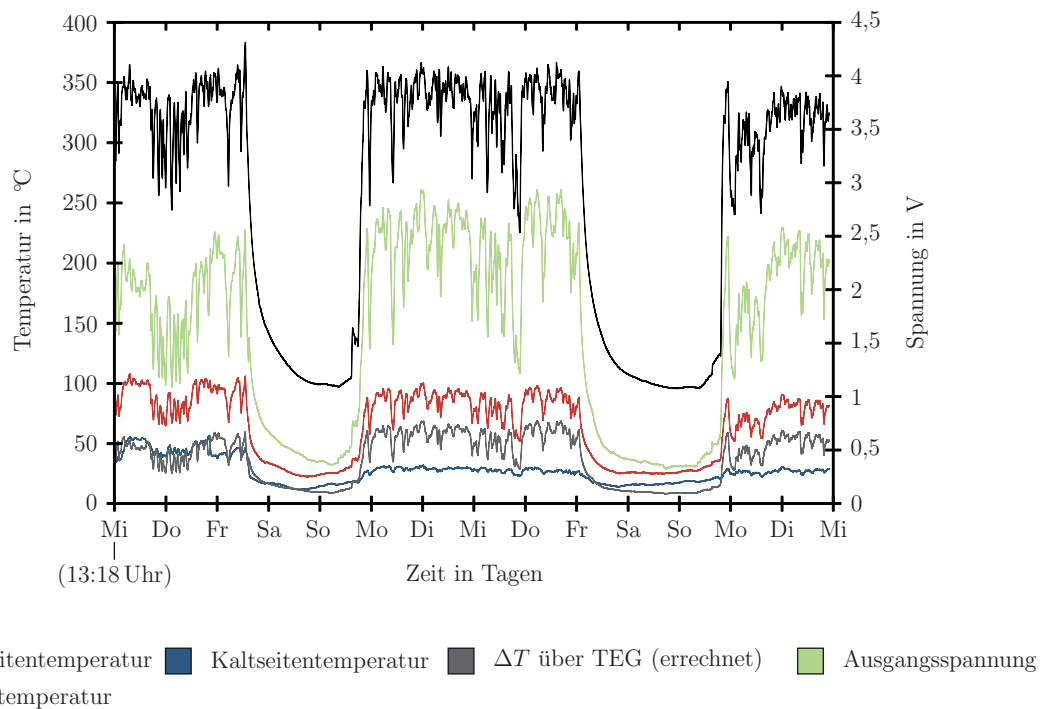


Abbildung 5.13: Temperatur- und Spannungsverlauf des M-O1 während der 14-tägigen Langzeitmessung mit der dazugehörigen Abgastemperatur

Darin sind eindeutig die Wochenenden zu erkennen, in denen nicht produziert und der Ofen auf eine Standby-Temperatur von 500 °C herunter gefahren wird. Infolgedessen fällt die Abgastemperatur hinter dem Rekuperator auf ungefähr 95 °C ab, wodurch keine nennenswerte Temperaturdifferenz aufgebaut werden kann. Während der Produktion schwankt die Abgastemperatur im Ofen aufgrund unterschiedlicher Knüppeldurchsätze und Standzeiten dagegen zwischen 225-384 °C.

⁴⁰ Modul, das die Wärme dem Abgas entzieht und in das 1 TEG eingebaut ist

⁴¹ Modul, das die Wärme der heißen Oberfläche entzieht und in das 1 TEG eingebaut ist

Diesen Schwankungen folgen qualitativ sowohl die Heiß- als auch die Kaltseite und daraus folgend auch die Temperaturdifferenz und die Ausgangsspannung des TEGs. Die Heißseite des Moduls ist mit maximalen 108 °C weit von der anzustrebenden Temperatur von 250 °C entfernt, allerdings ist dies auf die Einschränkungen durch die 400 mm dicke Isolationsschicht zurückzuführen. Für das M-A1 ist der Verlauf in Abbildung 5.14 dargestellt. Hierbei ist die Heißseitentemperatur bereits wesentlich höher als im M-O1 und beträgt maximal 154 °C, allerdings ist auch die sich daraus ergebende maximale Temperaturdifferenz von 123 °C weiterhin zu optimieren.

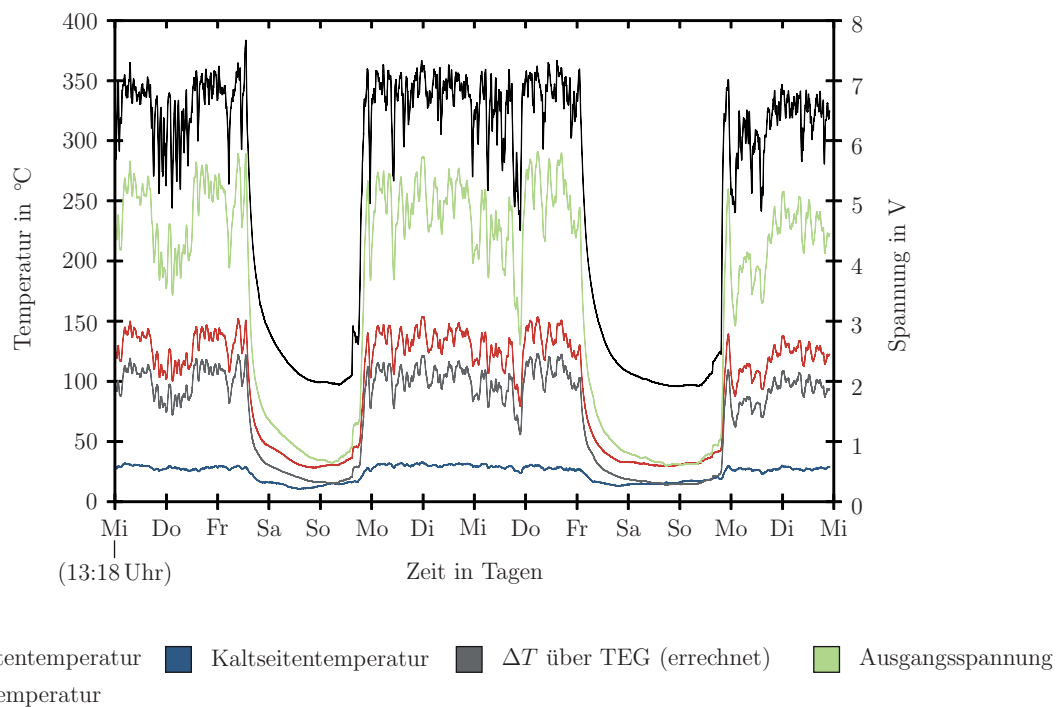


Abbildung 5.14: Temperatur- und Spannungsverlauf des M-A1 während der 14-tägigen Langzeitmessung mit der dazugehörigen Abgastemperatur

Dies liegt unter anderem daran, dass ein Teil des Wärmeflusses über den Befestigungsflansch zum Abgasdeckel übertragen und dort über freie Konvektion an die Umgebung abgegeben wird. Um solche Verluste zu minimieren, ist es geplant, zusätzliche Ringe aus *MONOLUX 800* zwischen den Prototypen und dem Abgasdeckel zur thermischen Isolation auf die Gewindebolzen zu montieren.

Da diese jedoch nicht rechtzeitig fertig gestellt werden konnten und lediglich zwei betriebliche Wartungsintervalle im Jahr stattfinden, in denen Montagearbeiten möglich sind, wurden die Prototypen zunächst ohne die zusätzlichen Isolationsringe installiert und die Auswirkungen mit *Computer Simulation Technology* (CST) simuliert. Das hierzu verwendete Modell ist in Abbildung 5.15 dargestellt und besteht aus dem Abgasdeckel mit einem im Zentrum platzierten Prototypen in einem auf 20 °C definierten Raum. Als Wärmesenken werden die freie Konvektion, welche an der außen liegenden Oberfläche des Abgasdeckels auftritt und die wassergekühlte Kaltseite berücksichtigt, deren Temperatur in der Langzeitmessung während der Produktionsphasen annähernd konstant 30 °C beträgt. Bei der Hitzequelle wird auf die Kühlrippenstruktur und den Wärmeübergang des vorbeiströmenden Gases verzichtet. Stattdessen wird ein konstanter Wärmefluss direkt an der Oberfläche des Aluminiumblocks eingepreist. Mithilfe der Messergebnisse aus dem Langzeittest konnte so simulativ ein dem Abgas entzogener Wärmefluss von 1 000 W ermittelt werden, da hierfür die Kalt- und Heißseitentemperaturen aus Messungen und Simulation in guter Näherung übereinstimmen.

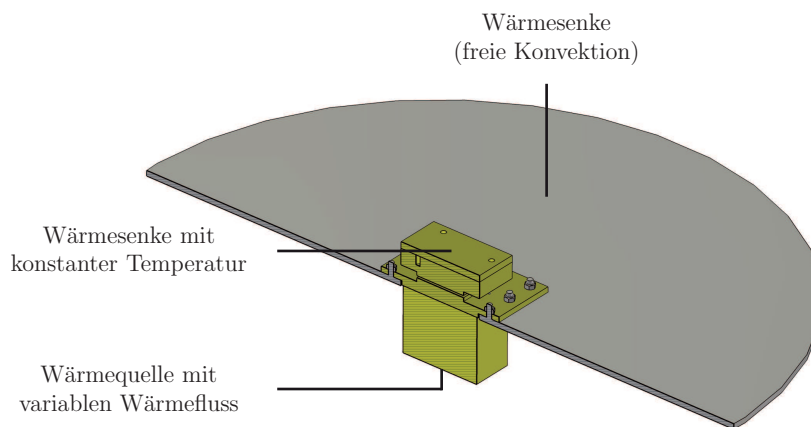


Abbildung 5.15: CST-Modell des zentral in den Abgasdeckel integrierten Prototyps mit Schnittebene

Die sich daraus ergebende Temperaturverteilung ist in Abbildung 5.16 für den Fall ohne (I) und mit Isolationsring (II) dargestellt. Durch die Isolation verringert sich die Temperatur des Abgasdeckels im direkten Umfeld des Prototyps von ungefähr 140 °C auf 100 °C.

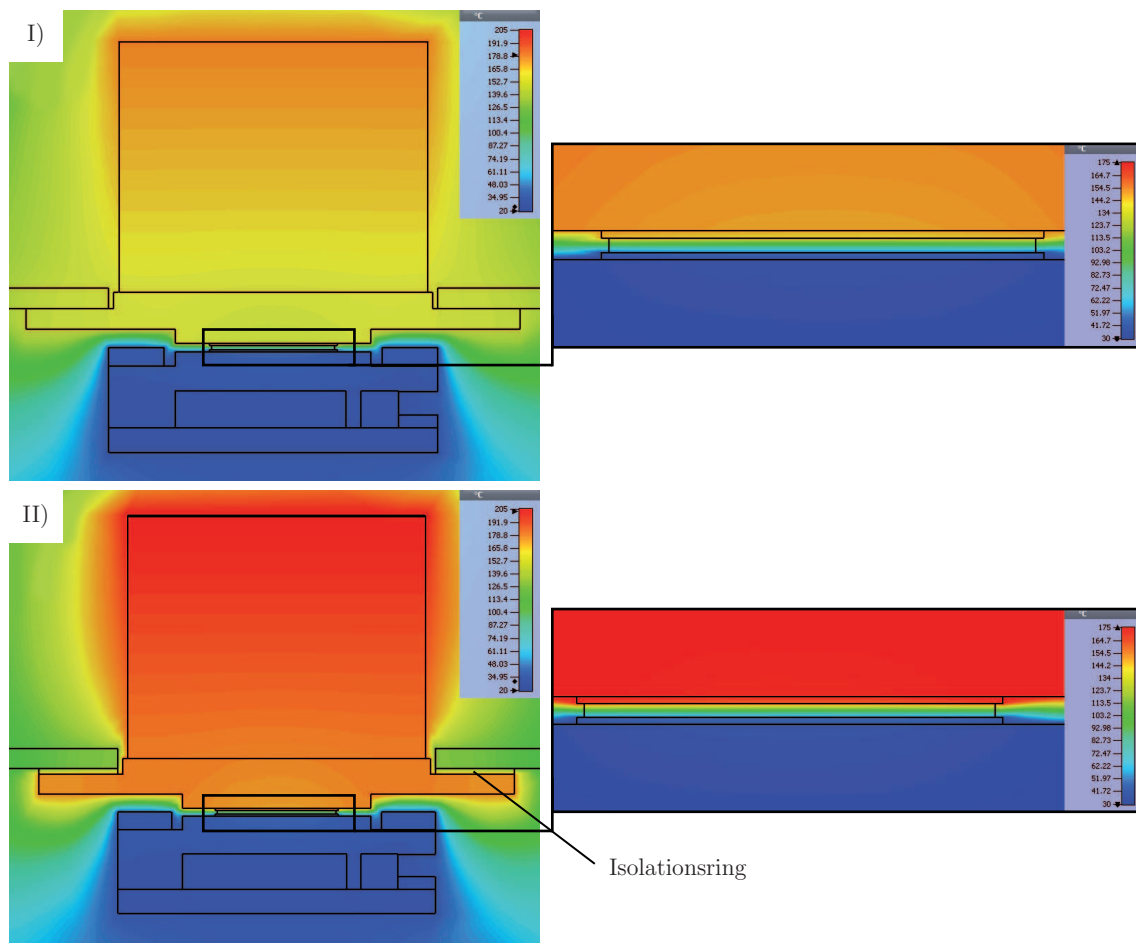


Abbildung 5.16: CST-Simulation der Temperaturverteilung des installierten Prototyps ohne (I) und mit Isolationsring (II)

Dadurch erwärmt sich der Aluminiumblock im Durchschnitt um 30 °C stärker und die Temperaturdifferenz entlang des TEGs steigt ebenfalls um ca. 25 % von 115 °C auf 145 °C. Die Abbildung 5.17 stellt den simulierten Wärmefluss dar, der sich vom Aluminiumblock zum Abgasdeckel und zur Prototypkaltseite hin aufteilt. Durch den Einsatz des Isolationsrings wird der direkte Wärmefluss auf den Abgasdeckel reduziert und findet durch die wesentlich kleineren Querschnitte der Schrauben und Muttern anstelle des gesamten Befestigungsflansches statt. Dies führt dazu, dass der thermische Wärmefluss durch die TEGs von ungefähr 400 W auf 550 W durch die Isolation angehoben wird⁴². Obwohl dies einem erheblichen Fortschritt entspricht, kann auch mit dieser Anpassung die angestrebte Temperaturdifferenz von 200 °C voraussichtlich nicht erreicht werden.

⁴² Abschätzung durch Mittelung der Simulationsergebnisse in W/m² am Übergang vom TEG zum Kaltseiteaufsatz, übertragen auf die Fläche des TEGs

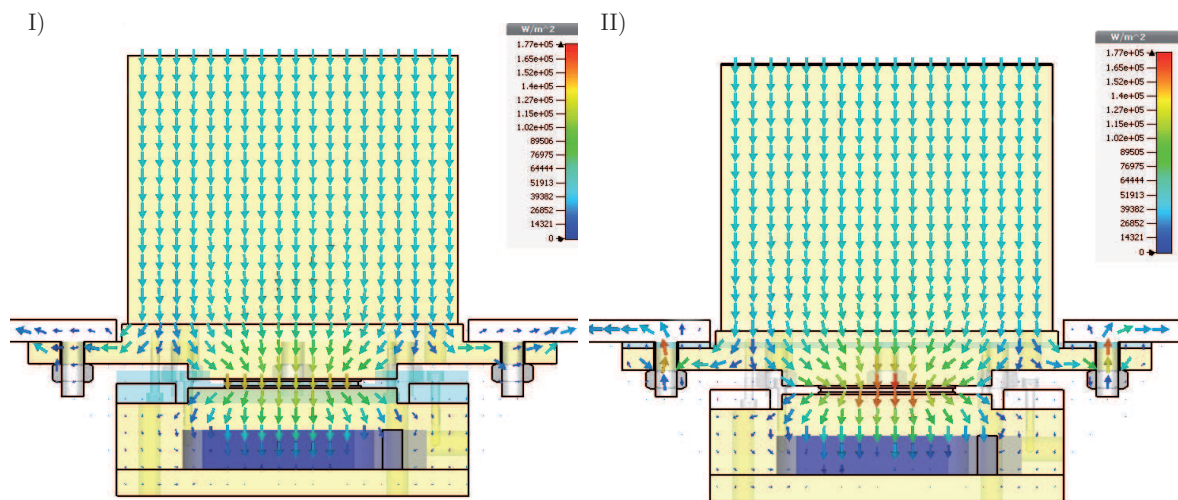


Abbildung 5.17: CST-Simulation des Wärmeflusses durch den Prototyp und in die Abgasplatte ohne (I) und mit Isolationsring (II)

Ein weiterer Grund hierfür ist, dass nicht nur der Abgasdeckel, sondern das Abgasrohr von Innen vollständig mit Isolationsmaterial ausgekleidet ist und sich somit die schematisch in Abbildung 5.18 dargestellten Abgasströmungen ergeben. Beim Übergang von der ursprünglich bündigen Isolation des Abgasrohrs zur Isolation des Deckels entsteht durch den freigelegten Spalt (Tiefe ist durch die gestrichelte Linie angedeutet) eine Stufe. Aufgrund der Strömungsgeschwindigkeiten von ungefähr 4,5 m/s kann der Abgasstrom dieser Stufe nicht direkt folgen, wodurch die Rippenstruktur des vorderen Moduls nicht vollständig durchströmt wird. Bei dem hinteren Modul M-A4 hingegen wird die Rippenstruktur wesentlich besser durchströmt, sodass mehr thermische Energie ausgetauscht werden kann. Diese Vermutung wird auch durch die Messergebnisse von M-A4 bestätigt. Da in diesem Modul die Fläche zwischen Heiß- und Kaltseite durch die TEGs um das Vierfache größer ist als bei M-A1, wird ein wesentlich höherer Wärmestrom über die Kühlung abgeführt. Trotz der besseren Kühlung, die auch die 7 °C höhere Kühlseitentemperatur erklärt, ist die maximale Heißseitentemperatur lediglich um 13,5 °C geringer als bei M-A1⁴³. Daraus folgend muss die dem Abgas entnommene Wärme ebenfalls wesentlich höher sein.

⁴³ Das vollständige Diagramm des M-A4 aus dem Langzeittest ist im Anhang unter A.4 auf der Seite 198 dargestellt

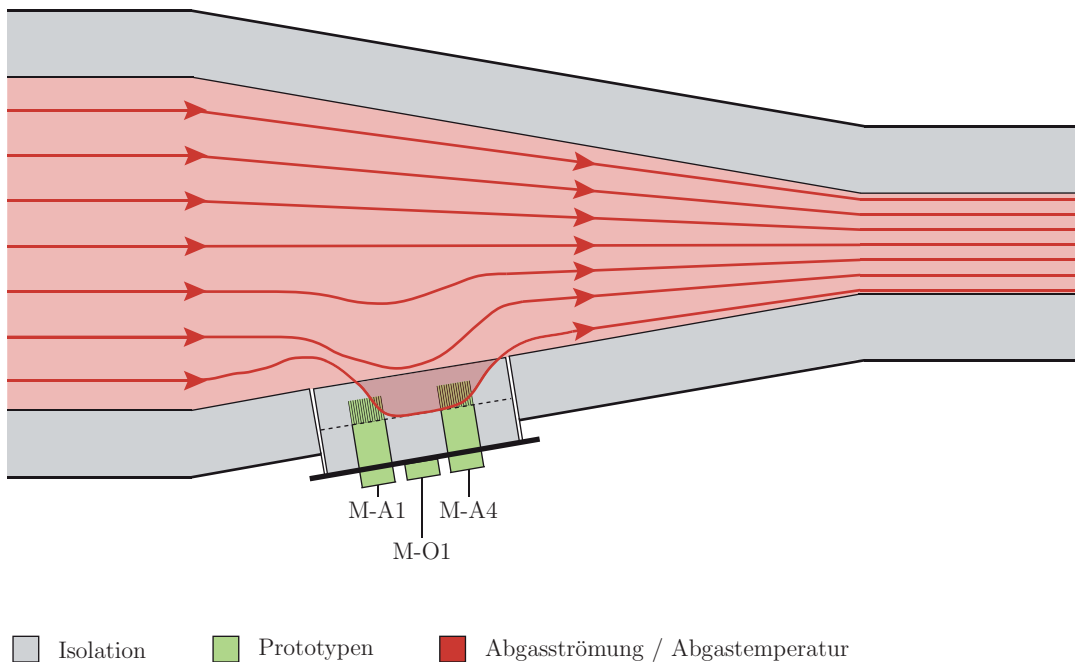


Abbildung 5.18: Schematisch dargestellte Abgasströmungen im Abgasrohr des Knüppelvorwärmofens

Das Modul erreicht während der Langzeitmessung bei einer maximalen Heißseitentemperatur von 140 °C durch die vier seriell verschalteten TEGs eine maximale Leerlaufspannung von 18,3 V. Während dieses Langzeittests wird in einer zusätzlichen Messung bei einer Abgastemperatur von 345 °C mit der elektronischen Last bei M-O1 eine Leistung von 0,8 W, bei M-A1 eine Leistung von 5,3 W und bei M-A4 eine Leistung von 12,7 W gemessen. Obwohl die Abgastemperatur hierbei verhältnismäßig gering ist, die isolationsbedingten Verluste offensichtlich enorm sind und M-A4 infolgedessen lediglich 17,3 % der maximal möglichen Leistung umwandelt, können durch den Einsatz des Moduls im Jahr 76,2 kWh elektrische Energie eingespart werden. Die daraus resultierende Amortisationszeit von 40 Jahren kann durch die Langlebigkeit dieser Technologie erreicht werden, ist aber wirtschaftlich uninteressant. Würde hingegen die maximale Ausgangsleistung umgewandelt, reduziert sich die Amortisationszeit drastisch auf 7 Jahre. Bei der Kostenanalyse fällt zudem auf, dass die integrierten TEGs 46 % der gesamten Modulkosten verursachen. Dies zeigt erneut, dass ein massenproduktionstauglicher Herstellungsprozess von TEGs zwingend erforderlich ist, um die Kosten drastisch zu senken und so die Amortisationszeit weiter zu reduzieren⁴⁴. Unabhängig davon zeigen die Labortests, dass das entwickelte Mo-

⁴⁴ Die zugrunde liegende Rechnungen sind unter A.4 ab Seite 199 aufgeführt

dul für die Nutzung von Strahlungs- und Kontaktwärme geeignet ist und der industrielle Feldtest belegt zudem, dass es zur Rekuperation von Abgaswärme eingesetzt werden kann.

KAPITEL 6

ZUSAMMENFASSUNG

Da sich der Großteil der aktuellen TEG-Forschung mit der Optimierung und Herstellung von TE-Materialien beschäftigt, war das Ziel dieser Arbeit, Lösungsansätze für eine Massenproduktion zu erarbeiten, die im Anschluss an den notwendigen materialwissenschaftlichen Fortschritt auftreten und den zeitnahen kommerziellen Durchbruch dieser Technologie verhindern. Daher wurde ein neues Konzept zur Materialcharakterisierung, ein alternativer massenproduktionstauglicher Herstellungsprozess für TE-Materialien und ein Modul zur flexiblen Applikation von TEGs entwickelt, welches bereits im industriellen Feldtest eingesetzt wird.

Es wurde ein Messstand entwickelt und aufgebaut, mit dem das Leistungspotenzial von TEGs bestimmt werden kann. Im Gegensatz zu aktuellen Messständen kann der Druck zwischen der Heiß- bzw. Kaltseite und dem TEG dabei durch einen pneumatischen Zylinder zwischen 25-450 N eingestellt werden und bleibt auch bei thermischer Ausdehnung des Materials konstant. Ein Messsystem zeichnet während der Messung die Ausgangsspannung und den Ausgangsstrom bei unterschiedlichen Lastwiderständen auf, sodass die Ausgangsleistung temperaturabhängig ermittelt werden kann. Die Messgenauigkeit des Systems liegt im relevanten Temperaturbereich oberhalb von 250 °C bei 7%.

Darüber hinaus wurde ein Konzept erarbeitet, mit dem TE-Materialien in einer einzelnen Messung vollständig thermoelektrisch charakterisiert werden können, was mit kommerziell erhältlichen Geräten bislang nicht durchgeführt wird. Der neuartige Ansatz besteht darin, die Parameter, die teils bei einem Temperaturgradienten und teils bei konstanter Tempera-

tur bestimmt werden müssen, simultan in unterschiedliche Raumrichtungen zu ermitteln. Für dieses Konzept wurden bereits erste Vorversuche durchgeführt und ein kosteneffizientes System entwickelt, das für die 4-Punkt-Messung verschiedene KSQs beinhaltet und so automatisiert Ströme zwischen 100 nA und 1 A einprägt. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten gefederten Kapseln ermöglichen zudem, die Probe mit identischem Druck zu kontaktieren, sodass in Verbindung mit dem pneumatischen System sowohl die thermische als auch die elektrische Kontaktierung reproduzierbar ist.

Um die Technologie und potentielle Applikationsmöglichkeiten für wirtschaftliche Unternehmen transparenter zu machen, wurde ein Modul entwickelt, in das beliebige TEGs integriert werden können und das ohne zusätzliches Expertenwissen installiert werden kann. Die modulare Bauform mit drei verschiedenen Aufsätzen ermöglicht die flexible Nutzung von Abwärme aus Strahlung, Abgasen und von heißen Oberflächen, ohne dass die Applikation und die damit verbundene thermische Ankopplung, wie bisher, hoch kundenspezifisch sind. Die Untersuchungen belegen hierbei, dass die Kühlleistung des entwickelten Kaltseitenaufsatzes ausreichend ist, um mehrere kW thermische Leistung abzuführen. Im industriellen Feldtest bei der *Benteler AG* konnte mit dem Modul im Aufbau zur Rekuperation von Abgaswärme bereits eine Temperaturdifferenz von 123 °C entlang des TEGs erreicht werden. Dies bestätigt die gute thermische Ankopplung des TEGs, da trotz isolationsbedingten Verlusten bereits 61,5 % der vom Hersteller empfohlenen Temperaturdifferenz erreicht wurden. Im Labortest konnte das Modul zudem eingesetzt werden, um von 800 W thermisch abgegebener Leistung mehr als 500 W Kontaktwärme zum TEG zu führen und bei vollständig ausgeschöpftem Leistungsvermögen in 21 W elektrische Leistung umzuwandeln. Das Modul ermöglicht so einen für die Wirtschaft direkt abschätzbaren Installationsaufwand mit kalkulierbareren Kosten und Erträgen der Technologie.

Im Bereich der Materialherstellung wurde ein Kaltpressverfahren mit anschließendem Sinterungsprozess eingesetzt, um FeSi_2 , SiGe und Mg_2Si im Gegensatz zu bisherigen Verfahren massenproduktionstauglich herzustellen. Dabei wurde gezeigt, dass Form und Größe der Pulverpartikel einen entscheidenden Einfluss auf nachfolgende Prozessschritte besitzen und über eine Planetenkugelmühle zielführend beeinflusst werden können. Das Verdichten des Pulvers muss unter sehr geringem Druck von 0,7-1,4 t/cm² stattfinden. Dies ist durch die Verwendung von Amidwachs zur Reibungsverringerung und einer geeigneten Matrizierung möglich. Um das Abdampfen einzelner Komponenten zu vermeiden, muss der Sinterpro-

zess mit Atmosphärendruck durchgeführt werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass *NOXAL 4* anstelle des in der Industrie gewöhnlich eingesetzten Formiergases verwendet werden sollte, damit der darin enthaltene Stickstoff nicht mit einzelnen Materialbestandteilen wie Silizium Nitridverbindungen eingeht. Da einzelne Komponenten auch unterhalb der Verdampfungstemperatur gasförmig werden können und diese Gasphase essentiell für den Sinterprozess sein kann, wurde ein gestapelter Aufbau entwickelt, der das den Grünkörper umgebende Volumen auf ein Minimum reduziert. Durch die zeitnah einsetzende Sättigung wird das Verdampfen verhindert und die Gasphase liegt weiterhin für Reaktionen vor. Neben der erfolgreichen Sinterung von TE-Materialien, die bereits als Pulver in der angestrebten Zusammensetzung vorliegen, wurde zudem demonstriert, dass auch die Reaktion von Einzelkomponenten während des Sinterprozesses stattfinden kann. Dabei muss das stöchiometrische Verhältnis exakt eingehalten und bei Dotierungen entsprechend angepasst werden, um die gewünschte Zusammensetzung und Phase zu erhalten.

Durch den entwickelten Herstellungsprozess wurden alle drei Materialien erfolgreich hergestellt. Für FeSi_2 und Mg_2Si sind Proben durch das DLR mit kommerziellen Geräten thermoelektrisch charakterisiert worden. Diese belegen für FeSi_2 qualitativ ähnliche und für Mg_2Si identische Eigenschaften im Vergleich zu Literaturwerten. Zudem belegen EDX-, XRD- und RAMAN-Analysen, dass die Proben in der gewünschten Phase vorliegen. Dies ist umso vielversprechender, da mit Mg_2Si bereits ein TE-Material hergestellt worden ist, dem eines der größten zukünftigen Potenziale als Basismaterial für TEGs zugeschrieben wird. Die relative Dichte von SiGe ist mit 68,2% verhältnismäßig gering, wohingegen die Dichten von FeSi_2 mit 95% und von Mg_2Si mit 97,2% für kaltgepresste Materialien sehr hoch und vergleichbar mit den Dichten von Heißpressverfahren sind. Alle Materialien wurden zudem zu funktionstüchtigen TEGs weiterverarbeitet. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Übertragung des Prozesses auf die industrielle Serienfertigung mit dem derzeitigen Stand der Technik bereits möglich ist. Darüber hinaus erlaubt dieser Prozess bei geeigneter Wahl der Matrize die direkte Herstellung von TE-Schenkeln in den endgültigen Abmessungen, wodurch die Prozessschritte des Schleifens und des Sägens entfallen und sowohl die Kosten als auch der Aufwand des Herstellungsprozesses signifikant reduziert werden. Versuche anhand von FeSi_2 -TEGs zeigen zudem, dass sich die Ausgangsleistung durch die Erhöhung der TiSi_2 -Kontaktschichtdicke von 400 nm auf 5 μm zusätzlich verdreifachen lässt.

Aus Mg_2Si konnten so in Verbindung mit FeSi_2 TEGs hergestellt werden, deren maximale Leistung 1685 μW beträgt, was mit dem ermittelten ZT-Wert und der Literatur über-

einstimmt. Für FeSi_2 und SiGe existieren dagegen bereits Messergebnisse aus früheren Arbeiten. Durch die in dieser Arbeit vorgestellten Prozessoptimierungen konnten die Ausgangsleistungen von SiGe von $308 \mu\text{W}$ auf $2038 \mu\text{W}$ um den Faktor 6,6 und für FeSi_2 von $35 \mu\text{W}$ auf $2335 \mu\text{W}$ sogar um den Faktor 66 gesteigert werden.

Ausblick

Grundsätzlich wird sich die Forschung im Bereich der thermoelektrischen Generatoren auch zukünftig stark auf die Herstellung und Optimierung von TE-Materialien fokussieren, um das Potenzial und das wirtschaftliche Interesse weiter zu steigern. Diesbezüglich wird derzeit auf Fachkonferenzen davon ausgegangen, dass Materialien mit Gütezahlen von 1,5-2 bei entsprechenden Material- und Herstellungskosten einen kommerziellen Durchbruch ermöglichen können. In den letzten zwei Jahren hat sich dabei allerdings das Ziel von lediglich maximalen ZT-Werten hin zu hohen ZT-Werten in einem möglichst breiten Temperaturbereich verschoben. Dadurch kann auch bei Temperaturschwankungen weiterhin effizient Wärme in elektrische Energie umgewandelt werden.

Unabhängig von der Art des TE-Materials, das die wirtschaftlich ausreichende Attraktivität als erstes erreicht, wird das stark begrenzte Produktionsvolumen der Heißpressverfahren den kommerziellen Durchbruch von TEGs stark beeinträchtigen. Daher sollte das in dieser Arbeit verifizierte Herstellungsverfahren zukünftig auf Materialien übertragen werden, die aktuell die höchsten Gütezahlen erreichen. Eines der naheliegendsten Materialien ist die Verbindung aus Sn und Mg_2Si , da erste Erkenntnisse zu Mg_2Si in dieser Arbeit bereits gesammelt wurden und die Hinzugabe von Sn die Gütezahl auf 1,3-1,6 steigert. Zukünftig ist zudem von besonderem Interesse, inwiefern sich der Herstellungsprozess auf weitere Materialgruppen übertragen lässt.

Um leistungsstarke TEG-Prototypen aus diesen TE-Materialien herzustellen, muss die elektrische Kontaktierung optimiert werden. Das von ASSION ermittelte vielversprechende Potenzial von TiSi_2 als Kontaktmaterial wird auch in dieser Arbeit bestätigt. Gesputterte Schichten sind jedoch technologiebedingt wesentlich zu dünn, um in Serienproduktionen für TEGs eingesetzt zu werden. Alternativ sollte daher der Ansatz von thermisch gespritzten TiSi_2 weiter verfolgt werden.

Im Bereich der industriellen Anwendung wird derzeit die noch ausstehende Applikation des entwickelten Moduls zur Rekuperation von Strahlungswärme vorbereitet. Da mit die-

sem Test erste Anwendungsbeispiele für den flexiblen Einsatz des entwickelten Moduls an drei verschiedenen Abwärmequellen existieren, sollten weitere Industrieanwendungen untersucht werden, um den tatsächlich abschätzbaren Ertrag zu verifizieren. Darüber hinaus wird im Rahmen dieser Installation ein Isolationsring aus *MONOLUX 800* zwischen Modul und Abgasdeckel eingefügt, sodass weniger Wärme zwischen diesen Komponenten übertragen wird und mehr thermische Energie durch die TEGs fließt. Durch die bereits angesprochenen Substitution von Kupfer durch Aluminium können die Materialkosten des Moduls gesenkt werden, sodass eine Amortisation bereits nach unter fünf Jahren möglich ist. Zusammenfassend werden die oben angesprochenen Verbesserungen zum verstärkten Einsatz von TEGs in industriellen Anwendungen führen und damit zur Verringerung von CO₂-Emissionen beitragen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [AH11] ANATYCHUK, L. I.; HAVRYLYUK, M. V.: Procedure and Equipment for Measuring Parameters of Thermoelectric Generator Modules. In: *Journal of Electronic Materials* 40 (2011), Nr. 5, S. 1292–1297. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-011-1619-8>
- [AIM⁺08] AKASAKA, Masayasu; IIDA, Tsutomu; MATSUMOTO, Atsunobu; YAMANAKA, Kohei; TAKANASHI, Yoshifumi; IMAI, Tomohiro; HAMADA, Noriaki: The thermoelectric properties of bulk crystalline n- and p-type Mg₂Si prepared by the vertical Bridgman method. In: *Journal of Applied Physics* 104 (2008), Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2946722>
- [Alp17] ALPHABETENERGY: *Powercard- γ* . 2017. <https://www.alphabetenergy.com/product/powercard/>
- [Arb16] ARBEITSGEMEINSCHAFT ENERGIEBILANZEN E.V.: *Energieverbrauch in Deutschland im Jahr 2016*. 2016. https://ag-energiebilanzen.de/index.php?article_id=29&fileName=ageb_jahresbericht2016_20170301_interaktiv_dt.pdf
- [Ass15] ASSION, F.: *Titandisilizid-Kontakte für hochtemperaturtaugliche thermoelektrische Generatoren*. Paderborn, Diss., 2015
- [AZB⁺06] ATANASSOV, Alexander; ZLATEVA, Genoveva; BALEVA, Mitra; GORANOVA, Ekaterina; AMOV, Blagoj; ANGELOV, Christo; MIKLI, Valdek: Raman Scattering Characterization of Ion-Beam Synthesized Mg₂Si, 1. In: *Plasma Pro-*

- cesses and Polymers* 3 (2006), Nr. 2, S. 219–223. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200500088>
- [Bae10] BAEHR, Hans D.: *Wärme- und Stoffübertragung*. [Place of publication not identified] : Springer, 2010. – ISBN 978-3-642-05500-3
- [BBT⁺01] BATALOV, R. I.; BAYAZITOV, R. M.; TERUKOV, E. I.; KUDOYAROVA, V. K.; WEISER, G.; KUEHNE, H.: A pulsed synthesis of β -FeSi₂ layers on silicon implanted with Fe⁺ ions. In: *Semiconductors* 35 (2001), Nr. 11, S. 1263–1269. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1418069>
- [BBW⁺14] BORUP, Kasper A.; BOOR, Johannes d.; WANG, Heng; DRYMIOTIS, Fivos; GASCOIN, Franck; SHI, Xun; CHEN, Lidong; FEDOROV, Mikhail I.; MÜLLER, Eckhard; IVERSEN, Bo B.; SNYDER, G. J.: Measuring thermoelectric transport properties of materials. In: *Energy Environ. Sci.* (2014). <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE01320D>
- [BBZ⁺14] BARTHOLOMÉ, Kilian; BALKE, Benjamin; ZUCKERMANN, Daniel; KÖHNE, Martin; MÜLLER, Michael; TARANTIK, Karina; KÖNIG, Jan: Thermoelectric Modules Based on Half-Heusler Materials Produced in Large Quantities. In: *Journal of Electronic Materials* 43 (2014), Nr. 6, S. 1775–1781. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2863-x>
- [Bei12] BEISS, Paul: *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*. Berlin : Springer Vieweg, 2012. – ISBN 9783642320316
- [Ber13] BERNHARD, Frank: *Technische Temperaturmessung: Physikalische und meßtechnische Grundlagen, Sensoren und Meßverfahren, Meßfehler und Kalibrierung*. [Softcoverreprint d. einbändigen 1. Aufl. 2004]. Berlin [u.a.] : Springer, 2013. – ISBN 978-3-642-62344-8
- [BFS⁺13] BATTISTON, S.; FIAMENI, S.; SALEEMI, M.; BOLDRINI, S.; FAMENGO, A.; AGRESTI, F.; STINGACIU, M.; TOPRAK, M. S.; FABRIZIO, M.; BARISON, S.: Synthesis and Characterization of Al-Doped Mg₂Si Thermoelectric Materials. In: *Journal of Electronic Materials* 42 (2013), Nr. 7, S. 1956–1959. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2482-6>
- [BGLH01] BIRDWELL, A. G.; GLOSSER, R.; LEONG, D. N.; HOMEWOOD, K. P.: Raman investigation of ion beam synthesized β -FeSi₂. In: *Journal of Applied Physics*

89 (2001), Nr. 2, S. 965. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1326473>

- [BHB⁺12] BISWAS, Kanishka; HE, Jiaqing; BLUM, Ivan D.; WU, Chun-I; HOGAN, Timothy P.; SEIDMAN, David N.; DRAVID, Vinayak P.; KANATZIDIS, Mercouri G.: High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. In: *Nature* 489 (2012), Nr. 7416, S. 414–418. <http://dx.doi.org/10.1038/nature11439>
- [Bir58] BIRKHOLZ, U.: Untersuchung der intermetallischen Verbindung Bi₂Te₃ sowie der festen Lösungen Bi₂-xSbxTe₃ und Bi₂Te₃-xSex hinsichtlich ihrer Eignung als Material für Halbleiter-Thermoelemente. In: *Zeitschrift für Naturforschung* (1958), Nr. 13a, S. 780–792
- [BK11] BHUSHAN, Manjul; KETCHEN, Mark B.: *Microelectronic Test Structures for CMOS Technology*. New York, NY : Springer Science+Business Media, LLC, 2011 (SpringerLink : Bücher). – ISBN 978–1–4419–9376–2
- [BKV90] BORSHCHEVSKY, A.; KEURIAL, J.; VANDERSANDE, J.: Experimental Approaches For Improving Sige Thermoelectric Efficiency At Jpl. (1990), S. 397–401. <http://dx.doi.org/10.1109/IECEC.1990.716604>
- [Bön12] BÖNING, Walter: *Elektrische Energietechnik*. Springer Verlag, 2012. – ISBN 978–3–642–46363–1
- [Bun17] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE: EEG-Umlage 2017: Fakten und Hintergründe. (2017), S. 2
- [Cah89] CAHILLA, David G.: Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method. In: *Review of Scientific Instruments* 61 (1989). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1141498>
- [Cal12] CALLISTER, William D.: *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung*. [S.l.] : Wiley-Vch Verlag Gmbh, 2012. – ISBN 9783527330072
- [Car96] CARR, Joseph J.: *Linear IC applications: A designer's handbook*. Boston, Mass. : Butterworth Heinemann, 1996. – ISBN 0750633700
- [CBM15] CHETTY, R.; BALI, A.; MALLIK, R. C.: Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. In: *J. Mater. Chem. C* 3 (2015), Nr. 48, S. 12364–12378. <http://dx.doi.org/10.1039/c5tc02537k>

- [CT60] CHESTER, G. V.; THELLUNG, A.: The Law of Wiedemann and Franz. In: *Proceedings of the Physical Society* 77 (1960), Nr. 5, S. 1005–1013. <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1328/77/5/309>
- [Dao15] DAO Y NHI TRUONG: *Thermoelectric Properties of Higher Manganese Silicides*. Waterloo, Ontario, Universität Waterloo, Diss., 2015
- [Dav93] DAVID C. JOHNSON: *Patent US5198043 A - Making amorphous and crystalline alloys by solid state interdiffusion*. 1993
- [DBU16] DBU: *Lösungsmittelfreie Synthesen in der Kugelmühle*. 2016. https://www.dbu.de/123artikel32992_2430.html
- [Deu13] DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT- UND RAUMFAHRT E.V.: Anwendungspotential thermoelektrischer Generatoren in stationären Systemen Chancen für NRW: Studie im Auftrag des Ministeriums für Innovation, Wissenschaft, Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen. (2013)
- [Die11] DIE EUROPÄISCHE KOMMISSION: RICHTLINIE 2011/37/EU DER KOMMISSION vom 30. März 2011 über Altfahrzeuge: zur Änderung von Anhang II der Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates. (2011)
- [DSBM14] DASGUPTA, T.; STIEWE, C.; BOOR, J. d.; MÜLLER, E.: Influence of power factor enhancement on the thermoelectric figure of merit in Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6}based materials. In: *physica status solidi (a)* 211 (2014), Nr. 6, S. 1250–1254. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201300196>
- [Dun16] DUNN, Barrie D.: *Materials and processes: For spacecraft and high reliability applications*. 2016 (Springer Praxis Books, Astronautical engineering). – ISBN 978-3-319-23361-1
- [Ert13] ERTUG, Burcu (Hrsg.): *Sintering Applications*. InTech, 2013. – ISBN 978-953-51-0974-7. <http://dx.doi.org/10.5772/56064>
- [FE11] FÄSSLER, Thomas; EVERS, J.: *Structure and bonding*. Bd. 139: *Zintl phases: Principles and recent developments*. Berlin and Heidelberg and New York : Springer, 2011. – ISBN 9783642211492
- [FI15] FEDOROV, Mikhail I.; ISACHENKO, Grigory N.: Silicides: Materials for thermoelectric energy conversion. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 54

-
- (2015), Nr. 7S2, S. 07JA05. <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.07JA05>
- [Fra16] FRAUNHOFER IPM: *IPM-ZT-Meter-870K: Realtime Measurement of the figure-of-merit*. 2016. http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/TES_Thermoelektrik_und_Integrierte_Sensorsysteme/ZT-Meter870K_web.pdf
- [FYW⁺16] FU, Tiezheng; YUE, Xianqiang; WU, Haijun; FU, Chenguang; ZHU, Tiejun; LIU, Xiaohua; HU, Lipeng; YING, Pingjun; HE, Jiaqing; ZHAO, Xinbing: Enhanced thermoelectric performance of PbTe bulk materials with figure of merit $zT > 2$ by multi-functional alloying. In: *Journal of Materiomics* 2 (2016), Nr. 2, S. 141–149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmat.2016.05.005>
- [Gol14] GOLDSMID, H.: Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation. In: *Materials* 7 (2014), Nr. 4, S. 2577–2592. <http://dx.doi.org/10.3390/ma7042577>
- [GZD⁺16] GE, Zhen-Hua; ZHAO, Li-Dong; DI WU; LIU, Xiaoye; ZHANG, Bo-Ping; LI, Jing-Feng; HE, Jiaqing: Low-cost, abundant binary sulfides as promising thermoelectric materials. In: *Materials Today* 19 (2016), Nr. 4, S. 227–239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.004>
- [HAA⁺08] HULBERT, D.M.; ANDERS, Andre; ANDERSSON, Joakim; LAVERNIA, E. J.; MUKHERJEE, A. K.: A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. In: *Scripta Materialia* 60 (2008), Nr. 10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.059>
- [Han14] HAN, Li: *High temperature thermoelectric properties of ZnO based materials*. Roskilde, Dänemark, Technische Universität Dänemark, Diss., 2014
- [Har58] HARMAN, T. C.: Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties. In: *Journal of Applied Physics* 29 (1958), Nr. 9, S. 1373. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1723445>
- [Har11] HARALD BÖTTNER: Energieeinsparung durch Thermoelektrik. (2011). <http://thermoelektrik.info/wp-content/uploads/2014/11/JHV11-WING-11-10-4-6-komp.pdf>
- [Has07] HASSE, Stephan: *Giesserei-Lexikon*. 19., [überarb.] Aufl., Ausg. 2008. Berlin : Schiele & Schön, 2007. – ISBN 3794907531

- [Her14] HEREMANS, Joseph P.: Thermoelectricity: The ugly duckling. In: *Nature* 508 (2014), Nr. 7496, S. 327–328. <http://dx.doi.org/10.1038/508327a>
- [HHF03] HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H.-J.: Differential Scanning Calorimetry. (2003)
- [Hil14] HILLERINGMANN, Ulrich: *Silizium-Halbleitertechnologie*. Morgan Kaufmann, 2014. – ISBN 9783834813350
- [Hol00] HOLM, Ragnar: *Electric contacts: Theory and applications*. 4th ed. Berlin and New York : Springer, 2000. – ISBN 3-540-03875-2
- [Hon57] HONIG, R.E: Vapor Pressure Data for the More Common Elements. In: *RCA Review* (1957), Nr. 18, S. 195–204
- [Hos06] HOSONO, Hideo: *Nanomaterials: From research to applications*. 1st ed. Amsterdam and Boston and London : Elsevier, 2006. – ISBN 0080449646
- [Jac16] JACQUOT, A.: *IPM-ZT-Meter-870K: Realtime Measurement of the figure-of-merit*. 2016. http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/tes_Thermoelektrik_und_Integrierte_Sensorsysteme/ZT-Meter870K_web.pdf
- [Jän09] JÄNSCH, Daniel (Hrsg.): *Haus der Technik Fachbuch*. Bd. [1]: *Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie ; mit 23 Tabellen*. Renningen : expert-Verl., 2009. – ISBN 9783816928775
- [Jan16] JAN KÖNIG: Energy Harvesting. (2016). <http://www.ipm.fraunhofer.de/de/gf/funktionelle-materialien-systeme/anw/energyharvesting.html>
- [JJK⁺07] JACQUOT, A.; JÄGLE, M.; KÖNIG, J.; EBLING, D. G.; BÖTTNER, H.: Theoretical Study of the Harman- Method for Evaluating the Thermoelectric Performance of Materials and Components at High Temperature. (2007)
- [Joh15] JOHNSON, Arthur T.: The Technology Hype Cycle [State of the Art]. In: *IEEE Pulse* 6 (2015), Nr. 2, S. 50. <http://dx.doi.org/10.1109/MPUL.2014.2386491>
- [Jul12] JULIAN, Goldsmid: *Introduction to Thermoelectricity*. Springer Series in Material Science, 2012. – ISBN 978-3-642-26092-6

-
- [KC14] KRAEMER, D.; CHEN, G.: High-accuracy direct ZT and intrinsic properties measurement of thermoelectric couple devices. In: *The Review of scientific instruments* 85 (2014), Nr. 4, S. 045107. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4870278>
- [Key16] KEYSIGHT TECHNOLOGIES: *Datenblatt - B2901A Series*. 2016. <http://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5990-7009EN.pdf?id=2035016>
- [KH48] KIEFFER, Richard; HOTOPI, Werner: *Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen*. Bd. 9: *Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe*. 2., verb. Aufl. Berlin : Springer, 1948. – ISBN 9783540013396
- [Kho03] KHOKHLOV, Dmitriy: *Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*. Bd. v. 18: *Lead chalcogenides: Physics & applications*. New York : Taylor & Francis, 2003. – ISBN 1560329165
- [KLM⁺15] KIM, Sang I.; LEE, Kyu H.; MUN, Hyeon A.; KIM, Hyun S.; HWANG, Sung W.; ROH, Jong W.; YANG, Dae J.; SHIN, Weon H.; LI, Xiang S.; LEE, Young H.; SNYDER, G. J.; KIM, Sung W.: Thermoelectrics. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. In: *Science (New York, N. Y.)* 348 (2015), Nr. 6230, S. 109–114. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aaa4166>
- [Koj89] KOJIMA, T.: Semiconducting and Thermoelectric Properties of Sintered Iron Disilicide. In: *Physica Status Solidi (a)* 111 (1989), Nr. 1, S. 233–242. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2211110124>
- [Kön11] KÖNIG, Markus: *Herstellung und Charakterisierung des Sinterverhaltens von dünnen Schichten und Massivkörpern aus nanoskaligem Zinkoxid*, Diss., 2011
- [KPK⁺10] KIM, H. J.; PARK, Y.; KING, G. C.; LEE, K.; CHOI, S. H.: *Crystal Lattice Controlled SiGe Thermoelectric Materials with High Figure of Merit*. 2010
- [Kre14] KREZ, Julia: *Thermoelectric properties in phase-separated half-Heusler materials*, Universität Mainz, Diss., 2014
- [KT16] KOVNIR, Kirill; TOBERER, Eric S.: Virtual Issue on Thermoelectric Materials. In: *Chemistry of Materials* 28 (2016), Nr. 8, S. 2463–2465. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01002>

- [KY13] KUROSAKI, Ken; YAMANAKA, Shinsuke: Low-thermal-conductivity group 13 chalcogenides as high-efficiency thermoelectric materials. In: *physica status solidi (a)* 210 (2013), Nr. 1, S. 82–88. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201228680>
- [Lan93] LANGE, Kurt: *Umformtechnik Handbuch für Industrie und Wissenschaft: Band 4: Sonderverfahren, Prozeßsimulation, Werkzeugtechnik, Produktion.* Zweite, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage. 1993. – ISBN 9783642634512
- [Lev13] LEVY, George: Thermoelectric Effects under Adiabatic Conditions. In: *Entropy* 15 (2013), Nr. 11, S. 4700–4715. <http://dx.doi.org/10.3390/e15114700>
- [LJT⁺04] LINDSTRÖM, Rakel; JOHANSSON, Lars-Gunnar; THOMPSON, George E.; SKELDON, Peter; SVENSSON, Jan-Erik: Corrosion of magnesium in humid air. In: *Corrosion Science* 46 (2004), Nr. 5, S. 1141–1158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.010>
- [LL98] LÜ, L.; LAI, M. O.: *Mechanical alloying.* Boston : Kluwer Academic Publishers, 1998. – ISBN 9780792380665
- [LLZZ10] LI, Jing-Feng; LIU, Wei-Shu; ZHAO, Li-Dong; ZHOU, Min: High-performance nanostructured thermoelectric materials. In: *NPG Asia Materials* 2 (2010), Nr. 4, S. 152–158. <http://dx.doi.org/10.1038/asiamat.2010.138>
- [LZL⁺16] LU, Zhilun; ZHANG, Huairuo; LEI, Wen; SINCLAIR, Derek C.; REANEY, Ian M.: High-Figure-of-Merit Thermoelectric La-Doped A-Site-Deficient Sr-TiO₃ Ceramics. In: *Chemistry of Materials* 28 (2016), Nr. 3, S. 925–935. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04616>
- [Mah13] MAHAJAN, Satchit: A Test setup for characterizing high-temperature thermoelectric modules. In: *Rochester Institute of Technology* (2013)
- [Mas16] MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY: *Ellingham Diagrams.* 2016. http://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf
- [MBSK13] MONTECUCCO, Andrea; BUCKLE, James; SIVITER, Jonathan; KNOX: A New Test Rig for Accurate Nonparametric Measurement and Characterization of Thermoelectric Generators. In: *Journal of Electronic Materials* 42 (2013), Nr. 7, S. 1966–1973. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2484-4>

-
- [MCMS07] MORIKAWA, Kentarou; CHIKAUCHI, Hiroyuki; MIZOGUCHI, Hiroyuki; SUGIHARA, Sunao: Improvement of Thermoelectric Properties of β -FeSi₂ by the Addition of Ta₂O₅. In: *MATERIALS TRANSACTIONS* 48 (2007), Nr. 8, S. 2100–2103. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.E-MRA2007860>
- [MGCT13] MARCHI, Andrea d.; GIARETTO, Valter; CARON, Simone; TONA, Andrea: A Novel zT Meter Based on the Porcupine Method and a Survey on the Size of the Snout Correction Needed for Various Thermoelectric Devices. In: *Journal of Electronic Materials* 42 (2013), Nr. 7, S. 2067–2072. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2530-2>
- [MSR⁺15] MAN, Elena; SCHALTZ, Erik; ROSENDAHL, Lasse; REZANIAKOLAEI, Alireza; PLATZEK, Dieter: A High Temperature Experimental Characterization Procedure for Oxide-Based Thermoelectric Generator Modules under Transient Conditions. In: *Energies* 8 (2015), Nr. 11, S. 12839–12847. <http://dx.doi.org/10.3390/en8112341>
- [MTS⁺12] MCCARTY, R.; THOMPSON, J.; SHARP, J.; THOMPSON, A.; BIERSCHEK, J.: Methodology for Minimizing Losses for the Harman Technique at High Temperatures. In: *Journal of Electronic Materials* 41 (2012), Nr. 6, S. 1274–1279. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-011-1847-y>
- [Nau04] NAU, Matthias: *Elektrische Temperaturmessung: Mit Thermoelementen und Widerstandsthermometern*. Fulda : JUMO, 2004 (Messen - regeln - registrieren). – ISBN 9783935742061
- [Nes90] NESPER, Reinhard: Structure and chemical bonding in zintl-phases containing lithium. In: *Progress in Solid State Chemistry* 20 (1990), Nr. 1, S. 1–45. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786\(90\)90006-2](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786(90)90006-2)
- [NMG⁺15] NING, Huanpo; MASTRORILLO, Gioacchino D.; GRASSO, Salvatore; DU, Baoli; MORI, Takao; HU, Chunfeng; XU, Ya; SIMPSON, Kevin; MAIZZA, Giovanni; REECE, Michael J.: Enhanced thermoelectric performance of porous magnesium tin silicide prepared using pressure-less spark plasma sintering. In: *J. Mater. Chem. A* 3 (2015), Nr. 33, S. 17426–17432. <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA03473F>

- [NSG01] NOLAS, G. S.; SHARP, J.; GOLDSMID, H. J.: *Springer series in materials science*. Bd. v. 45: *Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments*. Berlin and New York : Springer, 2001. – ISBN 9783540412458
- [Nuß13] NUSSKERN, Philipp: *Prozesssimulation der Herstellung einatzgehärteter pulvermetallurgischer Bauteile*, Diss., 2013
- [NWE16] NEWTON, Marcus J.; WHITE, Simon; ESTHERBY, Caleb; GOMEZ, Asher: Meta-study: Analysis of thermoelectric figure of merit parameters for silicides with various doping agents. In: *PAM Review: Energy Science & Technology* 3 (2016), S. 113. <http://dx.doi.org/10.5130/pamr.v3i0.1411>
- [PAE+08] PONNAMBALAM, V.; ALBONI, Paola N.; EDWARDS, J.; TRITT, Terry M.; CULP, Slade R.; POON, S. J.: Thermoelectric properties of p-type half-Heusler alloys $Zr_{1-x}Ti_xCoSnySb_{1-y}$. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Nr. 6. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2896591>
- [PAH13] PETROV, Dmitry; ASSION, Fabian; HILLERINGMANN, Ulrich: Design and implementation of a measurement system for automatically measurement of electrical parameters of thermoelectric generators. In: *MRS Proceedings* 1490 (2013). <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.318>
- [Pal04] PALGREN G. M.: *Gebundene schleifkörper, die ein sauerstofffängermetall enthalten*. 2004
- [Pan16] PANCO GMBH: *TEGeta: Measurement of efficiency and specifications of Thermoelectric Power Generators*. 2016. http://www.panco.de/downloads/TEGeta_Flyer.pdf
- [PLFT+11] PEI, Yanzhong; LENSCH-FALK, Jessica; TOBERER, Eric S.; MEDLIN, Douglas L.; SNYDER, G. J.: High Thermoelectric Performance in PbTe Due to Large Nanoscale Ag₂Te Precipitates and La Doping. In: *Advanced Functional Materials* 21 (2011), Nr. 2, S. 241–249. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201000878>
- [PPU16] PAGE, Alexander; POUDEU, P.F.P.; UHER, Ctirad: A first-principles approach to half-Heusler thermoelectrics: Accelerated prediction and understanding of material properties. In: *Journal of Materiomics* 2 (2016), Nr. 2, S. 104–113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmat.2016.04.006>

-
- [Pra14] PRABU NAGU, Manikanda: *Synthesis and thermoelectric studies of Zintl phases in the systems Ba-Al-Sb, Ba-Ga-Sb, and Ba-In-Sb*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2014
- [Pro11] PROKOP, Jürgen: *Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien. Bd. 2: Entwicklung von Spritzgießsondervverfahren zur Herstellung von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation*. Karlsruhe : KIT Scientific Publishing, 2011. – ISBN 9783866447554
- [Pro17] PROMAT: *Datenblatt - Monolux 800*. 2017. <http://www.promat-hpi.com/downloads/get/en-US/5506946D644746BD9A6F3D3153D39556?rev=e44eea5f-c7b6-4618-8f47-7327d5a3fc20>
- [PSG+06] POLYAKOV, A. Y.; SMIRNOV, N. B.; GOVORKOV, A. V.; KOZHUKHOVA, E. A.; PEARTON, S. J.; NORTON, D. P.; OSINSKY, A.; DABIRAN, Amir: Electrical properties of undoped bulk ZnO substrates. In: *Journal of Electronic Materials* 35 (2006), Nr. 4, S. 663–669. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-006-0117-x>
- [PSL+11] PEI, Yanzhong; SHI, Xiaoya; LALONDE, Aaron; WANG, Heng; CHEN, Lidong; SNYDER, G. J.: Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. In: *Nature* 473 (2011), Nr. 7345, S. 66–69. <http://dx.doi.org/10.1038/nature09996>
- [PSS+15] PETERMANN, Nils; SCHNEIDER, Tom; STÖTZEL, Julia; STEIN, Niklas; WEISE, Claudia; WLOKAS, Irenäus; SCHIERNING, Gabi; WIGGERS, Hartmut: Microwave plasma synthesis of Si/Ge and Si/WSi₂ nanoparticles for thermoelectric applications. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 48 (2015), Nr. 31. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/48/31/314010>
- [Rah03] RAHAMAN, M. N.: *Materials engineering. Bd. 23: Ceramic processing and sintering*. 2nd ed. New York : M. Dekker, 2003. – ISBN 0824709888
- [REA12] REACH-CLP-BIOZID HELPDESK: *Charakterisierung von Nanomaterialien*. 2012
- [Rei07] REINFRIED, N.: Modifizierung der Werkstoffe auf Basis von Magnesiumsilicid mit Hilfe der Spark-Plasma-Synthese. (2007)

- [RFKS05] RAUSCHER, L.; FUJIMOTO, S.; KAIBE, H. T.; SANO, S.: Efficiency determination and general characterization of thermoelectric generators using an absolute measurement of the heat flow. In: *Measurement Science and Technology* 16 (2005), Nr. 5, S. 1054–1060. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/16/5/002>
- [RGY⁺15] ROGL, G.; GRYSIV, A.; YUBUTA, K.; PUCHEGGER, S.; BAUER, E.; RAJU, C.; MALLIK, R. C.; ROGL, P.: In-doped multified n-type skutterudites with ZT=1.8. In: *Acta Materialia* 95 (2015), S. 201–211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.024>
- [RM84] RUGE, Ingolf; MADER, Hermann: *Halbleiterelektronik*. Bd. 4: *Halbleiter-Technologie*. 2., überarb. und erw. Aufl. / von Hermann Mader. Berlin u.a. : Springer, 1984. – ISBN 9783540126614
- [RMSD07] RACU, A.-M.; MENZEL, D.; SCHOENES, J.; DOLL, K.: Crystallographic disorder and electron-phonon coupling in Fe_{1-x}CoxSi single crystals: Raman spectroscopy study. In: *Physical Review B* 76 (2007), Nr. 11. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.115103>
- [Row95] ROWE, David M.: *CRC handbook of thermoelectrics*. Boca Raton, FL : CRC Press, 1995. – ISBN 9780849301469
- [Row06] ROWE, David M.: *Thermoelectrics handbook: Macro to nano*. Boca Raton : CRC/Taylor & Francis, 2006. – ISBN 9780849322648
- [Row12] ROWE, David M.: *Thermoelectrics and its energy harvesting*. Boca Raton, FL : CRC Press, 2012. – ISBN 978-1-4398-7471-4
- [SBZ⁺05] SINGH, Rajeev; BIAN, Zhixi; ZENG, Gehong; ZIDE, Joshua; CHRISTOFFERSON, James; CHOU, Hsu-Feng; GOSSARD, Art; BOWERS, John; SHAKOURI, Ali: Transient Harman Measurement of the Cross-plane ZT of InGaAs/InGaAlAs Superlattices with Embedded ErAs Nanoparticles. In: *MRS Proceedings* 886 (2005). <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-0886-F04-04>
- [Sch06] SCHRÖDER, Dieter K.: *Semiconductor material and device characterization*. (2006)
- [Sch11] SCHÖNHOF, Marcel: *Integration und Charakterisierung mehrpaariger, thermoelektrischer Generatoren*: Diplomarbeit. (2011)

-
- [Sch13] SCHREINER, Horst: *Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen*. Bd. 20: *Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte*. Softcover reprint of the original 1st ed. 1964. Berlin : Springer Berlin, 2013. – ISBN 9783642490798
- [Sci07] SCIENCE EDUCATION, THOMAS JEFFERSON NATIONAL ACCELERATOR FACILITY O.: *The Periodic Table of Elements*. 2007. <http://education.jlab.org/itselemental/index.html>
- [SEBN⁺13] SADIA, Yatir; ELEGRABLY, Mor; BEN-NUN, Oren; MARCIANO, Yossi; GELBSTEIN, Yaniv: Submicron Features in Higher Manganese Silicide. In: *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013), Nr. 1, S. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/701268>
- [See23] SEEBECK, Thomas J.: Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz: Abhandlungen der Preussischen Akad. In: *Wissenschaften* (1823), S. 265–373
- [SF86] SCHATT, Werner; FRIEDRICH, Eckhart: *Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe*. 2., stark überarb. Aufl. Heidelberg : Hüthig, 1986. – ISBN 3778513192
- [SGL⁺16] SHUAI, Jing; GENG, Huiyuan; LAN, Yucheng; ZHU, Zhuan; WANG, Chao; LIU, Zihang; BAO, Jiming; CHU, Ching-Wu; SUI, Jiehe; REN, Zhifeng: Higher thermoelectric performance of Zintl phases (Eu_{0.5}Yb_{0.5})_{1-x}CaxMg₂Bi₂ by band engineering and strain fluctuation. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (2016). <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1608794113>
- [Sie16] SIEBERT, Dustin: Thermoelektrische Optimierung von β -FeSi₂: Bachelorarbeit. (2016)
- [SK16] SUI, Fan; KAUZLARICH, Susan M.: Tuning Thermoelectric Properties of Type I Clathrate K_{8-x}BaxAl_{8+x}Si_{38-x} through Barium Substitution. In: *Chemistry of Materials* 28 (2016), Nr. 9, S. 3099–3107. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00566>
- [SRS09] SANDOZ-ROSADO, Emil; STEVENS, Robert J.: Experimental Characterization of Thermoelectric Modules and Comparison with Theoretical Models for Power Generation. In: *Journal of Electronic Materials* 38 (2009), Nr. 7, S.

- 1239–1244. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-009-0744-0>
- [SS05] SAKURADA, S.; SHUTOH, N.: Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 8, S. 082105. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1868063>
- [SST07] SALMANG, Hermann; SCHOLZE, Horst; TELLE, R.: *Keramik*. 7., völlig neu bearbeitete und erw. Aufl. Berlin and New York : Springer, 2007. – ISBN 978-3-540-63273-3
- [ST08] SNYDER, G. J.; TOBERER, Eric S.: Complex thermoelectric materials. In: *Nature materials* 7 (2008), Nr. 2, S. 105–114. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2090>
- [Sti09] STIEWE, C.: *Nanostrukturierte CoSb₃-Skutterudite: Neue Materialien für die Thermogeneratorik*, Diss., 2009
- [Sti12] STIEWE, C.: *Anwendungspotential thermoelektrischer Generatoren in stationären Systemen: Chancen für NRW*. Köln, 2012
- [SWK07] SCHATT, Werner; WIETERS, Klaus-Peter; KIEBACK, Bernd: *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2., bearbeitete und erw. Aufl. Berlin : Springer, 2007 (VDI-Buch). – ISBN 978-3-540-23652-8
- [Tex17a] TEXAS INSTRUMENTS: *Datenblatt - REF102*. 2017. [http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ref102.pdf%20-%20TECHNICAL%20DATA%20SHEET%20-%20ENGLISH%20\(3\).pdf](http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ref102.pdf%20-%20TECHNICAL%20DATA%20SHEET%20-%20ENGLISH%20(3).pdf)
- [Tex17b] TEXAS INSTRUMENTS: *Datenblatt - REF200*. 2017. <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ref200.pdf>
- [The16a] THERMALFORCE; THERMALFORCE (Hrsg.): *Datenblatt - TG127-250-37*. 2016. <http://www.thermalforce.de/de/product/thermogenerator/TG127-250-37h.pdf>
- [The16b] THERMALFORCE; THERMALFORCE (Hrsg.): *Datenblatt - TG127-250-38*. 2016. <http://www.thermalforce.de/de/product/thermogenerator/TG127-250-38h.pdf>
- [TK07] TANI, J.; KIDO, H.: Thermoelectric Properties of P-doped Mg₂Si Semiconductors. In: *Japanese Journal of Applied Physics* (2007), Nr. 46, S. 3309–3314

-
- [TSNK14] TAKABATAKE, Toshiro; SUEKUNI, Koichiro; NAKAYAMA, Tsuneyoshi; KANESHITA, Eiji: Publisher's Note: Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory [Rev. Mod. Phys. 86 , 669 (2014)]. In: *Reviews of Modern Physics* 86 (2014), Nr. 2, S. 841. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.86.841>
- [Tul13] TULLY, Jim; SEMICONDUCTOR ENGINEERING (Hrsg.): *Gartner Recommends Network-On-Chip (NoC) Technology For SoC Design*. 2013. <http://semiengineering.com/gartner-recommends-network-on-chip-noc-technology-soc-design/>
- [Uni16] UNIVERSITY OF CAMBRIDGE; DOITPOMS (Hrsg.): *Ellingham Diagrams*. 2016. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/images/Ellingham_2.jpg
- [Uz 15] UZ ZAMAN SHAMS, RAFAY: *Thermoelectric Properties of Materials Based on Double Filled Type-I Clathrates*, Diss., 2015
- [Ver71] VERBAND DEUTSCHER ELEKTROTECHNIKER, ELEKTROTECHNISCHER VEREIN: ETZ: Elektrotechnische Zeitschrift. (1971), Nr. 92
- [Vis05] VISSOKOV, G.: Synthesis of Nanodispersed Magnesium Nitride in Electric - arc Plasma. In: *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* (2005), Nr. 40, S. 193–198
- [VSCO01] VENKATASUBRAMANIAN, R.; SIIVOLA, E.; COLPITTS, T.; O'QUINN, B.: Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. In: *Nature* 413 (2001), Nr. 6856, S. 597–602. <http://dx.doi.org/10.1038/35098012>
- [VSMT14] VASILEVSKIY, D.; SIMARD, J.-M.; MASUT, R. A.; TURENNE, S.: System for Simultaneous Harman-Based Measurement of All Thermoelectric Properties, from 240 to 720 K, by Use of a Novel Calibration Procedure. In: *Journal of Electronic Materials* (2014). <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-014-3531-5>
- [VZ06] VÖLKLEIN, Friedemann; ZETTERER, Thomas: *Praxiswissen Mikrosystemtechnik: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 2., vollst. überarb. und erw. Aufl. Braunschweig [u.a.] : Vieweg, 2006 (Vieweg Praxiswissen). – ISBN

3528138912

- [Wil65] WILLIAM P. GILBREATH: The Vapor Pressure of Magnesium between 223°C and 385°C. (1965)
- [WM64] WARE, R. M.; MCNEILL, D. J.: Iron disilicide as a thermoelectric generator material. In: *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers* 111 (1964), Nr. 1, S. 178. <http://dx.doi.org/10.1049/piee.1964.0029>
- [WPB⁺13] WANG, Hsin; PORTER, Wallace D.; BÖTTNER, Harald; KÖNIG, Jan; CHEN, Lidong; BAI, Shengqiang; TRITT, Terry M.; MAYOLET, Alex; SENAWIRATNE, Jayantha; SMITH, Charlene; HARRIS, Fred; GILBERT, Patricia; SHARP, Jeff W.; LO, Jason; KLEINKE, Holger; KISS, Laszlo: Transport Properties of Bulk Thermoelectrics—An International Round-Robin Study, Part I: Seebeck Coefficient and Electrical Resistivity. In: *Journal of Electronic Materials* 42 (2013). <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-012-2396-8>
- [WSL10] WITTEN, J.; STEC-LAZAJ, W.: Feinstaub (PM10): Eigenschaften - Quellen - gesundheitliche Bewertung - Immissionen. (2010)
- [WW14] WANG, Xiaodong; WANG, Zhiming M.: *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*. Bd. volume 16: *Nanoscale thermoelectrics*. 2014. – ISBN 9783319020112
- [Xie04] XIE, Qinxing: Syntheses, Structures, and Properties of Multinary Zintl Phases and their Decomposition Reactions. In: *Swiss Federal Institute of Technology Zurich* (2004)
- [XYW⁺16] XI, Lili; YANG, Jiong; WU, Lihua; YANG, Jihui; ZHANG, Wenqing: Band engineering and rational design of high-performance thermoelectric materials by first-principles. In: *Journal of Materiomics* 2 (2016), Nr. 2, S. 114–130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmat.2016.05.004>
- [YCH02] Y. OIKAWA; C. KIM; H. OZAKI: Direct Formation of β -FeSi₂ on Substrate in Evacuated Sealed Ampoule. (2002)
- [YSO⁺03] YAMAMOTO, Jun-ichi; SHIMIZU, Yasuo; OHTANI, Hajime; SHIOZAKI, Keisuke; SAKAKI, Kazuhiko: Thermoelectric Properties of FeSi Thermoelectric Element Produced by Utilizing the MA/SPS Process. In: *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 50 (2003), Nr. 11, S. 931–936.

<http://dx.doi.org/10.2497/jjspm.50.931>

- [ZABN06] ZLATEVA, Genoveva; ATANASSOV, Alexander; BALEVA, Mitra; NICOLOVA, Lora: Raman Scattering Characterization of Ion-Beam Synthesized Mg₂Si, 2. In: *Plasma Processes and Polymers* 3 (2006), Nr. 2, S. 224–228. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200500158>
- [ZF⁺15] ZHU, Tiejun; FU, Chenguang; , Hanhui ; LIU, Yintu; ZHAO, Xinbing: High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting. In: *Advanced Energy Materials* 5 (2015), Nr. 19, S. n/a. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201500588>
- [ZYSS05] ZHIXI, Bian (Hrsg.); YAN, Zhang (Hrsg.); SCHMIDT, Holger (Hrsg.); SHAKOURI, A. (Hrsg.): *Thin film ZT characterization using transient Harman technique*. 2005

FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN

Formelzeichen

k_B	Boltzmann Konstante ($1,380 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} = 8,617 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}$)
A	Querschnittsfläche
A_O	Oberfläche
A_Q	Oberfläche
$at\%$	atomarer Stoffmengenanteil
C_W	Wärmekapazität
d	Dicke
E_i	innere Energie
F	Kraft
F_K	Korrekturfaktor bei der VAN DER PAUW-Methode
F_N	Kontaktnormalkraft
F_r	relativer Fehler für Messungenauigkeiten
G	GIBBS-Energie
H	Enthalpie
H_m	Mikrohärte
I	elektrischer Strom

I_{Last}	Strom, der durch KSQs für einen spezifischen Lastwiderstand abgegeben wird
K	Wärmeleitwert
K_{H}	Kontaktanschlüsse bei der HARMAN-Messung
K_{M}	Materialkonstante in der Definition des Engewiderstands
l	Länge
M_{SC}	Elemente aus der 9. Gruppe für Skutterudite und Clathrate
m	Masse
m_{S}	mittlere Schräge der Vertiefung einer Oberfläche
n	Stoffmenge (1 mol = $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen)
P	elektrische Leistung
p_i	Anzahl möglicher Einzelzustände in der Stochastik
pO_2	Sauerstoffpartialdruck
pV	Volumenarbeit
\dot{Q}	Wärmefluss
Q	Wärmemenge
R	elektrischer Widerstand
R_{a}	mittlere Rauheit einer Oberfläche
R_{E}	Engewiderstand
R_{F}	Fremdschichtwiderstand
$R_{\text{K,el}}$	elektrischer Kontaktwiderstand
$R_{\text{K,th}}$	thermischer Kontaktwiderstand
r_{p}	Pulverpartikelradius
S	SEEBECK-Koeffizient
S_{Ent}	Entropie
T	Temperatur
T_{abs}	absolute Temperatur in Kelvin
$T_{\text{Hei\ss}}$	Hei\ssseitentemperatur
T_{Kalt}	Kaltseitentemperatur

T_S	Schmelztemperatur
U	elektrische Spannung
U_{Seeb}	SEEBECK-Spannung
U_{Last}	Gegenspannung, die einen Lastwiderstand simuliert
V	Volumen
Vol-\%	prozentualer Volumenanteil
W	Arbeit
Z	thermoelektrische Effektivität
ZT	thermoelektrische Gütezahl
ZT_{HARMAN}	thermoelektrische Gütezahl durch HARMAN-Messung
α	Temperaturleitfähigkeit
β	Korrekturfaktor für HARMAN-Messung
γ	Oberflächenspannung
η_{ZT}	Wirkungsgrad des thermoelektrischen Effektes
η	Gesamtwirkungsgrad
η_C	CARNOT-Wirkungsgrad
λ	thermische Leitfähigkeit
Π	PELTIER-Koeffizient
π	Kreiszahl (3,141592...)
ρ_{Wid}	spezifischer Widerstand
ρ_{abs}	absolute Dichte
σ	elektrische Leitfähigkeit
φ	elektrisches Potential

Chemische Elemente und Verbindungen

Ag	Silber
Ag ₂ O	Silberoxid
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar	Argon
As	Arsen
B	Bor
Ba	Barium
Bi	Bismut
Bi ₂ Te ₃	Bismuttellurid
Ca	Kalzium
Cr	Chrom
Cr ₂ Si	Cromsilizid
Co	Kobalt
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
FeSi	Eisenmonosilizid
FeSi ₂	Eisendisilizid
Ga	Gallium
Ge	Germanium
H	Wasserstoff
Hf	Hafnium
H ₂ O	Wasserdampf
In	Indium

Ir	Iridium
Li	Lithium
Mg	Magnesium
Mg ₂ Si	Magnesium(halb)silizid
Mg ₃ N ₂	Magnesiumnitrid
Mn	Mangan
MnSi	Mangansilizid
Mo	Molybdän
N	Stickstoff
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
P	Phosphor
Pb	Blei
PbTe	Bleitellurid
Rh	Rhodium
S	Schwefel
Sb	Antimon
Se	Selen
Si	Silizium
SiGe	Siliziumgermanium
Sn	Zinn
Sr	Strontium
Te	Tellur
Ti	Titan
W	Wolfram
Yb	Ytterbium
ZnO	Zinkoxid
Zn ₄ Sb ₃	Zinkantimonid
Zr	Zirkonium

Abkürzungen

2SSC	<i>Two-Sample System Calibration</i>
a.u.	<i>arbitrary unit</i> - willkürliche Einheit
BMBF	<i>Bundesministerium für Bildung und Forschung</i>
BMW	<i>Bayerische Motoren Werke AG</i>
BPR	<i>Ball to Powder Ratio</i> - Gewichtsverhältnis von Mahlkörpern zu Pulver
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>
CST	<i>Computer Simulation Technology</i>
CLSM	<i>Confocal Laser Scanning Microscopy</i> - Konfokalmikroskop
CMOS	<i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i>
DLR	<i>Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt</i>
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> - Differenz-Kalorimetrie
ECAS	<i>Electric Current Activated/Assisted Sintering</i>
ECT	<i>European Conference on Thermoelectrics</i>
EDX	<i>Energy dispersive x-ray spectroscopy</i> - Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FAST	<i>Field Assisted Sintering Technique</i>
FeSi _{2,BP}	Eisendisilizid als Basispulver
FeSi _{2,EK}	Eisendisilizid aus stöchiometrischer Mischung von Fe- und Si-Einzelkomponenten
HMS	<i>Higher Manganese Silicide</i>
HPV	Heißpressverfahren
ICT	<i>International Conference on Thermoelectrics</i>
IC	<i>Integrated cCircuit</i>
JNM	<i>JAPAN NEW METALS CO., LTD.</i>

Kfz	Kraftfahrzeug
KPV	Kaltpressverfahren
KSQ	Konstantstromquelle
LAST	<i>Lead-Antimony-Silver-Tellurium</i> - Materialverbindung aus Blei, Antimon, Silber und Tellur
LFA	<i>Laserflash</i> -Anlagen
M-A1	Modul, das die Wärme aus Abgasen entzieht und zu einem TEG führt
M-A4	Modul, das die Wärme aus Abgasen entzieht und zu vier TEGs führt
M-O1	Modul, das die Wärme aus einer heißen Oberfläche entzieht und zu einem TEG führt
Mg ₂ Si _{SA}	Magnesiumsilizid als Basispulver von <i>Sigma Adlrich</i>
Mg ₂ Si _{PK}	Magnesiumsilizid als Basispulver von <i>PI-KEM</i>
MPP	<i>Maximum Power Point</i>
MRS	<i>Material Research Society</i>
NRW	Nordrhein-Westfalen
PDF	<i>Powder Diffraction Files</i>
PECS	<i>Pulsed Electric Current Sintering</i>
PGEC	<i>Phonon-Glas and Electron-Crystal</i>
PKW	Personenkraftwagen
PSE	Periodensystem der Elemente
PVB	Polyvinylbutyral
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTG	<i>Radioisotope Thermoelectric Generator</i>
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
TE-Material	Thermoelektrisches Material
TEGs	Thermoelektrischer Generatoren
WLP	Wärmeleitpaste

XRD *X-Ray-Diffraction* - Pulverdiffraktometrie

µC Microcontroller

ANHANG A

A.1 Pulvermetallurgie

Im Bereich der Herstellung von TE-Materialien wird nachfolgend das in dieser Arbeit entwickelte Modell vorgestellt, mithilfe dessen die zu verarbeitenden Pulver so ausgewählt werden, dass die Partikelgrößen verschiedener Einzelkomponenten in einem sinnvollen Verhältnis zueinander stehen. Darüber hinaus werden zwei alternative Methoden gegenüber dem einseitigen Verdichten von Pulver beschrieben.

Modell zur Pulverpartikelwahl

Bei der Herstellung von TE-Materialien aus den jeweiligen Einzelkomponenten müssen die verschiedenen Stoffe während des Sinterprozesses zum angestrebten TE-Material reagieren. Der dazu notwendige Materialtransport findet über Diffusionsprozesse statt und ist somit direkt von der Partikelgröße der Pulver abhängig. Da sich feinere Pulver jedoch häufig schlechter verdichten lassen, können die Partikelgrößen hinsichtlich optimaler Diffusionswegen nicht minimal gewählt werden. Stattdessen ist es notwendig, die Partikelgrößen der verwendeten Komponenten in einem solchen Verhältnis aufeinander anzupassen, dass das angestrebte Stoffmengenverhältnis durch direkt in Kontakt stehende Partikel erreicht werden kann. Das im Folgenden anhand von Fe und Si exemplarisch angewandte Modell, veranschaulicht die Bedingungen für die Reaktion zu FeSi_2 .

Aus den

Partikelradien r_p :

Fe: 125 μm

Si: 74,5 μm

ergeben sich bei vereinfachter Annahme von sphärischen Partikel über

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_p \cdot 10^{-6})^3 \cdot 10^6$$

die Volumen V :

Fe: $8,18 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$

Si: $1,73 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$

und über die Multiplikation mit den Dichten von $7,87 \text{ g/cm}^3$ für Fe bzw. $2,33 \text{ g/cm}^3$ für Silizium

die Massen m :

Fe: $6,44 \cdot 10^{-5} \text{ g}$

Si: $4,04 \cdot 10^{-6} \text{ g}$

für ein Pulverpartikel. Über das Molgewicht von $55,85 \text{ g/mol}$ für Fe bzw. $28,09 \text{ g/mol}$ für Si resultiert somit, dass die Partikel aus

den Stoffmengen n :

Fe: $1,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Si: $1,44 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$

bestehen. Da ein atomares Verhältnis von 2:1 für FeSi_2 notwendig ist, müssen mit einem Eisen-Partikel im Idealfall 16 Silizium-Partikel direkten Kontakt besitzen. Die Abbildung A.1 veranschaulicht zweidimensional das zur Kontrolle angewandte Modell.

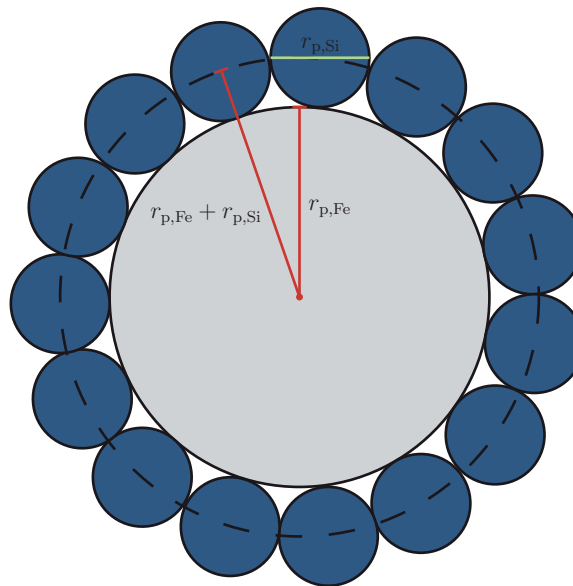


Abbildung A.1: Zweidimensionale Veranschaulichung des Modells zur Bestimmung der maximal in direktem Kontakt stehenden Pulverpartikel zweier Einzelkomponenten

Der Umfang des Eisenpartikels errechnet sich über $2\pi r_{p,Fe}$ und entspricht der Strecke, auf der sich Siliziumpartikel anordnen können. Da die Anzahl der Partikel jedoch bei $r_{p,Fe} + r_{p,Si}$ begrenzt ist, wird diese Strecke berechnet und durch den Durchmesser der Siliziumpartikel dividiert, der annähernd der Strecke entspricht, die ein Partikel einnimmt. Durch die Übertragung auf den dreidimensionalen Raum ergibt sich die Partikelanzahl über

$$n = \frac{A_O}{A_Q} = \frac{4 \cdot \pi \cdot (r_{p,Fe} + r_{p,Si})^2}{\pi \cdot r_{p,Si}^2}$$

aus dem Quotienten der Kugeloberfläche A_O mit dem Radius $r_{p,Fe} + r_{p,Si}$ und der Querschnittsfläche A_Q des Siliziumpartikels mit dem Radius $r_{p,Si}$. Bei dem obigen $FeSi_2$ -Beispiel folgt daraus, dass sich ungefähr 28 Siliziumpulverpartikel um das Eisenpulverpartikel anordnen können und die Partikelgrößen somit zueinander ein akzeptables Verhältnis besitzen.

Durch die Verwendung von A_Q anstelle der exakt gekrümmten Fläche und durch die Annahme von sphärischen Partikeln ist dieses Modell stark vereinfacht. Nichtsdestotrotz wurde es erfolgreich angewandt, um Pulverpartikelgrößen auszuschließen, die aufgrund zu langer Diffusionswege nicht eingesetzt hätten werden können.

Zweiseitiges Verdichten und schwebende Matrize

Im Gegensatz zum einseitigen Verdichten kann das Pulver auch zweiseitig oder mithilfe einer schwebenden Matrize verdichtet werden. Beide in Abbildung A.2 dargestellten Verfahren führen zu gleichmäßigeren Druckverteilungen im Grünkörper und somit zu weniger Horizontalbrüchen und gesteigerten maximalen Energieeinträgen.

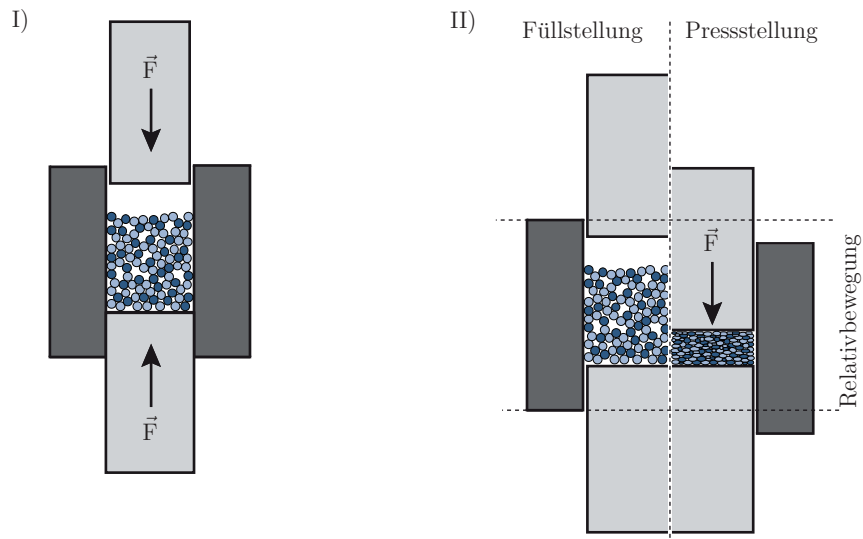


Abbildung A.2: Zweiseitiges Verdichten (I) und das Verdichten mittels schwebender Matrize (II) von Pulvern (vgl. [Bei12])

A.2 Messstand

Definition und Diagramm des Korrekturfaktors F_{Korr}

Der Korrekturfaktor F_{Korr} setzt sich lediglich aus dem Verhältnis von $R_{1/2,3/4}$ und $R_{1/4,2/3}$ zusammen und ist über

$$\cosh\left(\frac{\frac{R_{1/2,3/4}}{R_{1/4,2/3}} - 1}{\frac{R_{1/2,3/4}}{R_{1/4,2/3}} + 1} \cdot \frac{\ln(2)}{F_{\text{Korr}}}\right) = \frac{1}{2} \cdot e^{\left(\frac{\ln(2)}{F_{\text{Korr}}}\right)} \quad (\text{A.1})$$

definiert. Durch grafische Darstellung dieses Zusammenhangs ergibt sich die Abbildung A.3, in welcher der Korrekturfaktor abgelesen werden kann.

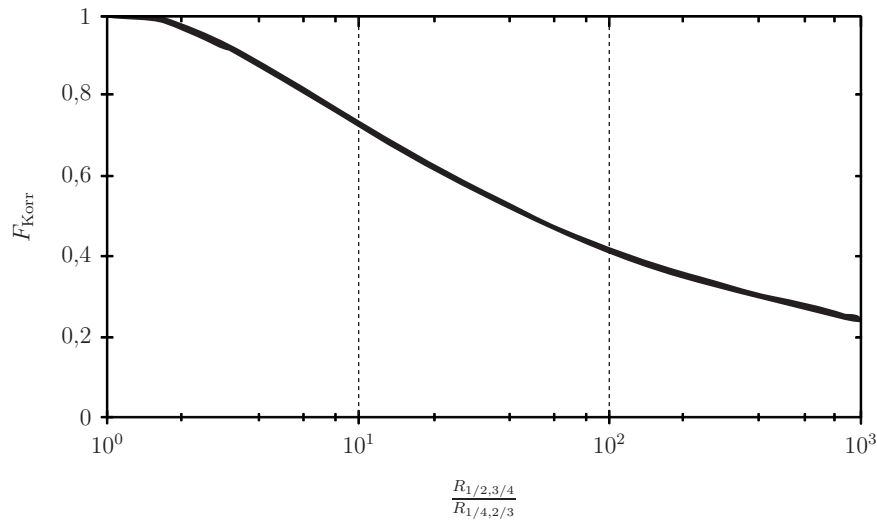


Abbildung A.3: Grafische Darstellung des Korrekturfaktors F_{Korr} für die Berücksichtigung in der VAN DER PAUW-Messmethode (vgl. [RM84])

Schaltplan zur 10 mA- und 1 mA-KSQ

In der Schaltung aus Abbildung A.4 regelt die Präzisionsreferenzquelle *REF102* den Ausgangsstrom, sodass der Spannungsabfall an dem vom Microcontroller ausgewählten Widerstand 10 V beträgt. Hierzu übergibt der Operationsverstärker *OPA277* das vom Lastwiderstand abhängige Potenzial φ an den COM-Anschluss des *REF102* und nimmt aufgrund des hohen Eingangswiderstands keinen Strom auf. Der Strom I_{OUT} ist daher über

$$I_{\text{OUT}} = \frac{10 \text{ V}}{R} \quad (\text{A.2})$$

definiert und es können mit $R_1=1\text{ k}\Omega$ und $R_2=10\text{ k}\Omega$ KSQ mit 10 mA und 1 mA realisiert werden.

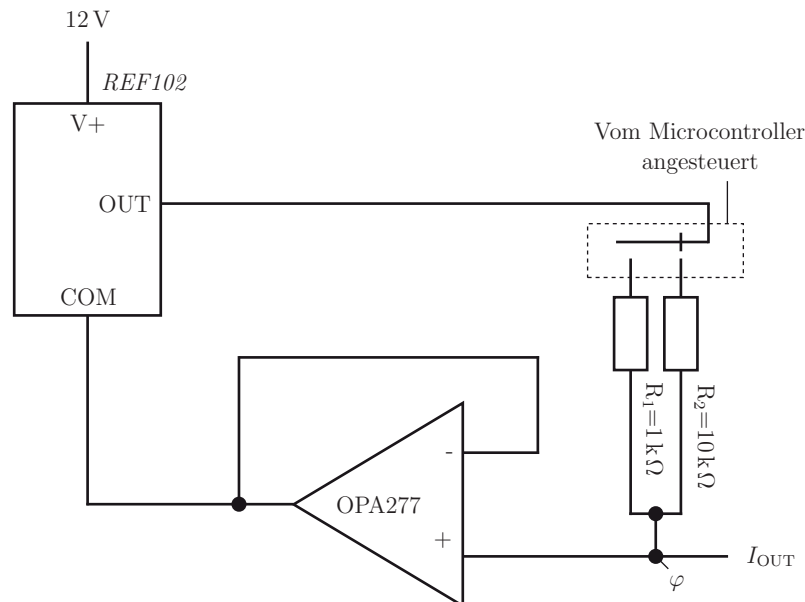


Abbildung A.4: Schaltplan für die 10 mA- und 1 mA-KSQ mit der Präzisionsspannungsquelle REF102 (vgl. [Tex17a])

Abweichungen der KSQs

Nachfolgend sind die Messergebnisse zur Bestimmung der KSQ-Genauigkeiten aufgeführt. Bis auf die 1 A-KSQ wurde hierzu der *41458 Semiconductor Parameter Analyzer* von HP verwendet, der die Lastströme I_{Last} mit einer Auflösung von $\pm 50\text{ fA}$ misst und gleichzeitig über eine Gegenspannung U_{Last} von 0-12 V in 100 mV-Schritten unterschiedliche Lastwiderstände simuliert. Neben der grafischen Darstellung werden jeweils der durchschnittliche Strom \bar{I} , die maximalen relativen Fehler F_r und die maximale Spannung U_{max} für den Bereich ermittelt, indem der Strom von der verwendeten Quelle konstant ausgegeben werden kann. Für die 1 A-KSQ wird das *Fluke 117 CAT-Multimeter* verwendet, da der *Semiconductor Parameter Analyzer* auf einen maximalen Strom von 100 mA begrenzt ist. Dabei ergeben sich die folgenden Messwerte:

$$\begin{aligned}\bar{I} &= 0,9687\text{ A} \\ F_r &= +0,35\%/-0,68\% \\ U_{max} &= 4,1\text{ V}\end{aligned}$$

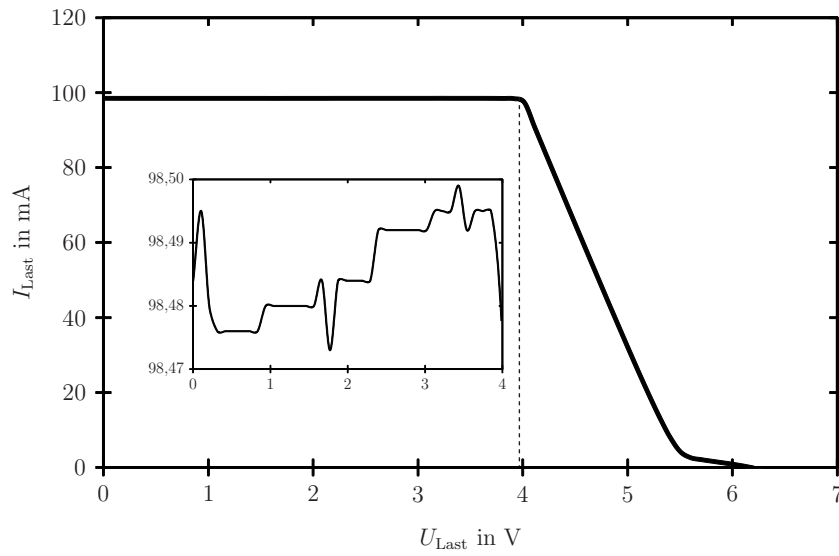


Abbildung A.5: I-U-Kennlinie der 100 mA-KSQ

$$\bar{I} = 98,486 \text{ mA} \quad F_r = +0,014 \text{ \%}/-0,013 \text{ \%} \quad U_{\max} = 3,9 \text{ V}$$

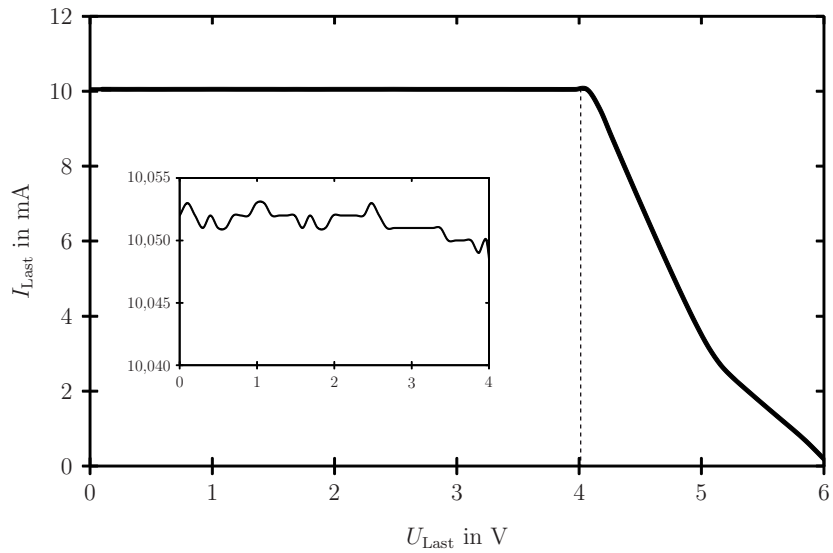


Abbildung A.6: I-U-Kennlinie der 10 mA-KSQ

$$\bar{I} = 10,051 \text{ mA} \quad F_r = +0,017 \text{ \%}/-0,072 \text{ \%} \quad U_{\max} = 4,1 \text{ V}$$

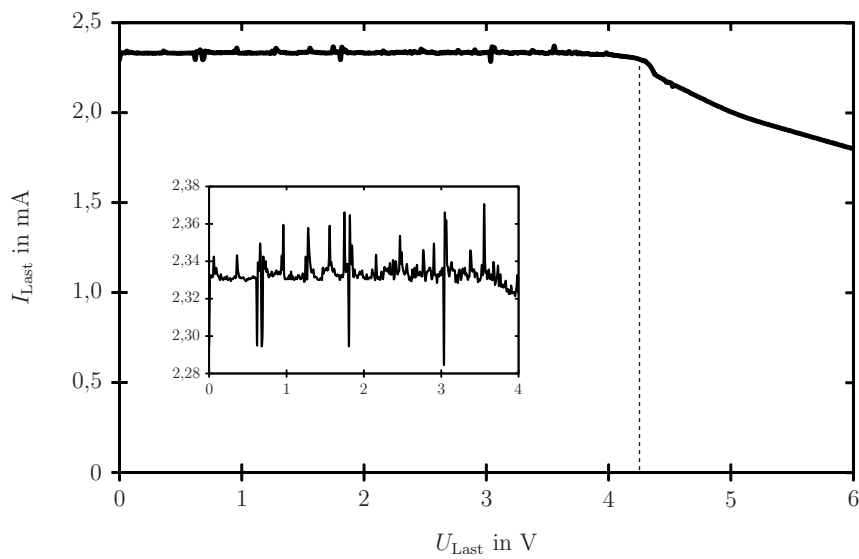


Abbildung A.7: I-U-Kennlinie der 1 mA-KSQ

Durch die Korrektur eines Fehlers im Platinenlayout konnte die grundsätzliche Funktion der KSQ erhalten bleiben, jedoch erhöht sich der ausgegebene Strom bei der 1 mA-KSQ dadurch auf 2,3 mA. Für zukünftige Arbeiten kann die KSQ entweder mit diesem erhöhten Strom oder durch Korrektur des Layoutfehlers mit 1 mA verwendet werden. Für den Einsatz als 2,3 mA-KSQ ergeben sich die folgenden Messwerte:

$$\bar{I} = 2,333 \text{ mA} \quad F_r = +2,05 \% / -1,61 \% \quad U_{\text{max}} = 4,2 \text{ V}$$

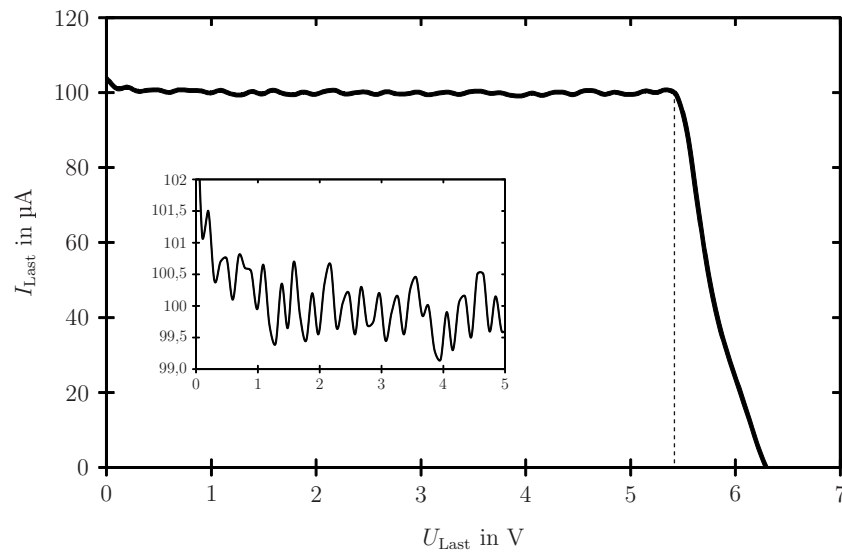


Abbildung A.8: I-U-Kennlinie der 100 µA-KSQ

$$\bar{I} = 100,15 \mu\text{A} \quad F_r = +1,41 \% / -1,00 \% \quad U_{\text{max}} = 5,4 \text{V}$$

Die Messungen der 10 µA- und 1 µA-KSQ sowie der 100 nA-KSQ werden nicht aufgeführt, da sie der 100 µA-KSQ sehr ähnlich sind.

A.3 Sintern von TE-Materialien

Phasendiagramm von FeSi₂

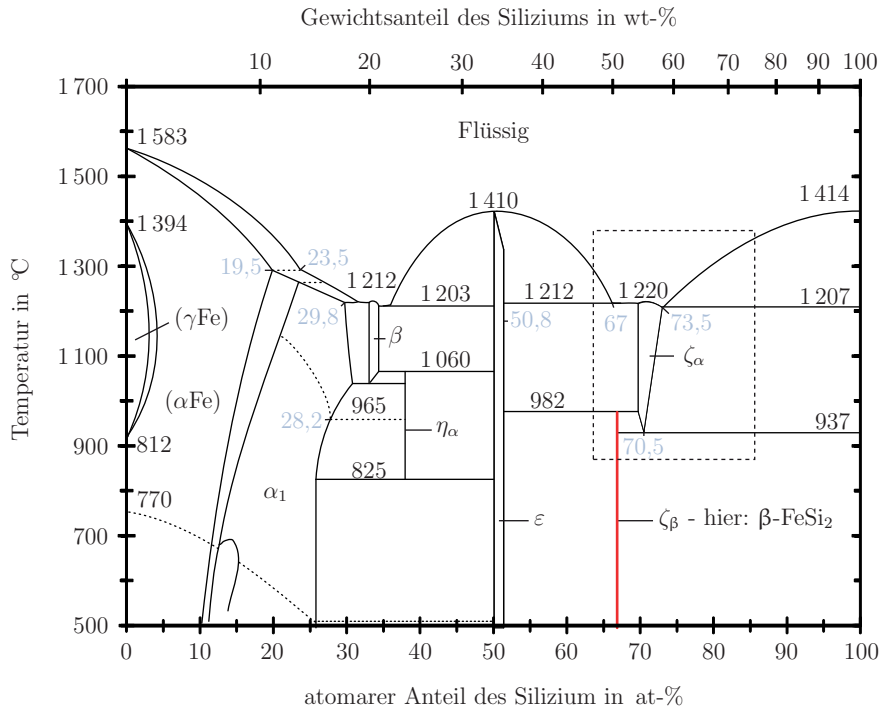


Abbildung A.9: Vollständiges Phasendiagramm für Eisen-Silizium-Verbindungen mit gekennzeichnetem Bereich, der in Abbildung 4.13 verwendet wurde. Schwarze Zahlen entsprechen Temperaturen in °C, blaue Zahlen hingegen dem atomaren Siliziumanteil. (vgl. [Dav93])

A.4 Modulentwicklung

Einfluss der rückseitigen Isolierung bei der Strahlungsrekuperation

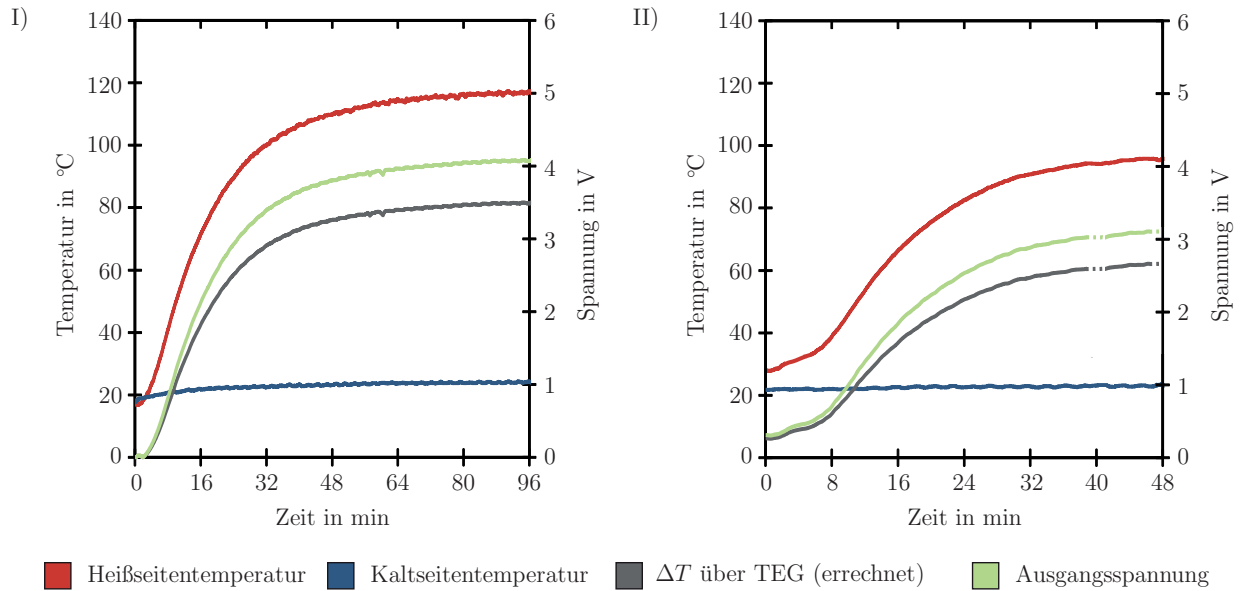


Abbildung A.10: Temperatur- und Spannungsverlauf des größeren TEGs im Prototyp zur Rekuperation aus Strahlungswärme bei 16 mm mit (I) und ohne rückseitige Isolierung (II)

Langzeitmessung des M-A4

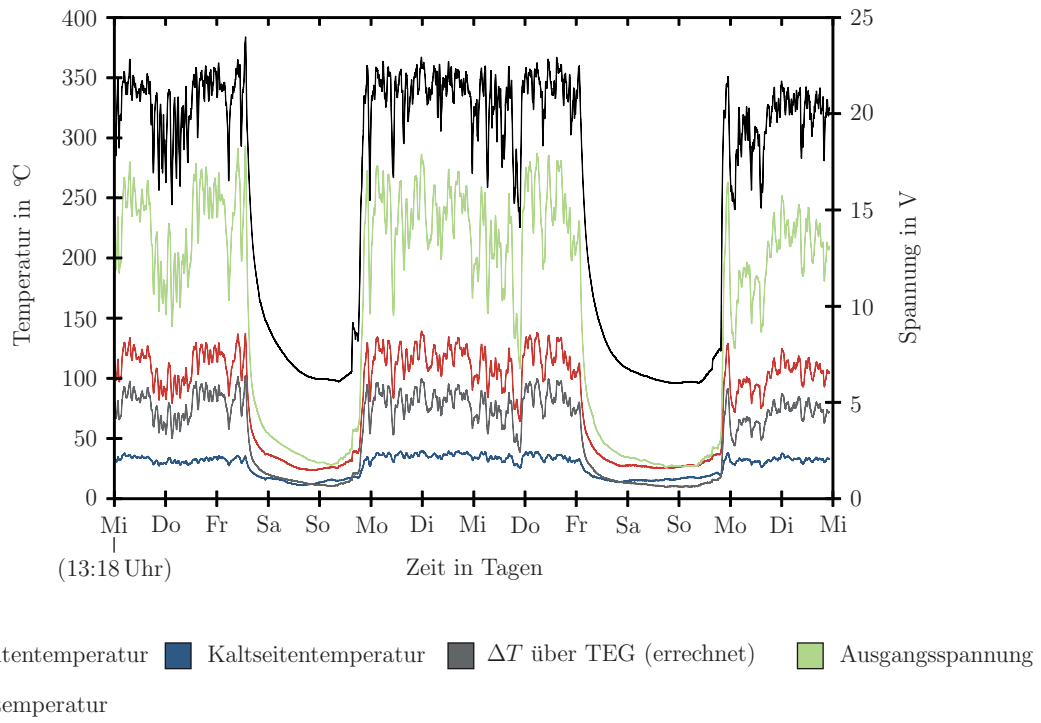


Abbildung A.11: Temperatur- und Spannungsverlauf des PT-A1 während der 14-tägigen Langzeitmessung mit der dazugehörigen Abgastemperatur

Amortisationszeit

Anhand des M-A4 wird im Folgenden die Amortisationszeit des Moduls vereinfacht bestimmt. Dazu werden die Material- und die Fertigungskosten berücksichtigt, die in Tabelle A.1 aufgelistet sind.

Tabelle A.1: Herstellungskosten des M-A4

Kosten	Betrag
Kupfermaterial	170 €
Edelstahlmaterial	25 €
TEGs	4·53,94 € ≈ 215 €
Fertigung	40 €
Schrauben, WLP, Wasseranschlüsse, etc	≈ 10 €
Gesamt	460 €

In dem Modul sind vier *TEG 127-250-37* integriert und seriell miteinander verbunden, wodurch es eine maximale Ausgangsleistung von $4 \cdot 18,3 \text{ W} = 73,2 \text{ W}$ besitzt. Bei der *Benteler AG* konnte in einer Einzelmessung während des Langzeittests jedoch aufgrund der isolationsbedingten Verluste lediglich eine Ausgangsleistung des Moduls von $12,7 \text{ W}$ gemessen werden. Durch die Multiplikation mit 250 Arbeitstagen, an denen 24 Stunden produziert wird, ergibt sich eine umgewandelte

Energie pro Jahr

Maximal : 439 kWh
im Feldtest : 76,2 kWh

und durch die Multiplikation mit dem derzeitigen Strompreis von 15,04 Cent/kWh für Industrieunternehmen mit einem Jahresverbrauch zwischen 160 MWh und 20 GWh eine

Ersparnis pro Jahr

Maximal : 66,00 €
im Feldtest : 11,50 €

durch das eingesetzte Modul [Bun17]. Die daraus resultierende

Amortisationszeit

Maximal : 7 Jahre
im Feldtest : 40 Jahre

kann durch die Substitution von Kupfer durch Aluminium und die damit einhergehende Kostenreduktion von 170€ auf 19€ um den Faktor 9 auf

Amortisationszeit

Maximal : 4,7 Jahre
im Feldtest : 27 Jahre

weiter reduziert werden. Die Rechnung belegt auch, dass ein Fortschritt in der Herstellung der TEGs notwendig ist, da diese im obigen Beispiel 46 % der Kosten verursachen.

Zeitschriften- und Buchartikel

- [1] **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: TEGs as self-sufficient power supply for sensors and microelectromechanical systems. In: *Proc. SPIE 10036, Fourth Conference on Sensors, MEMS, and Electro-Optic Systems, 100361B*; DOI: 10.1117/12.2243133; 2017.
- [2] **M. Schönhoff**, F. ASSION, U. HILLERINGMANN: A flexible measurement system for characterization of thermoelectric materials. In: *European Conference on Thermoelectrics (ECT 2013)*; ISBN: 978-3-319-07332-3; 2014.
- [3] F. ASSION, **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: Anodized Aluminum as Cheap and Effective Alternative Substrate for Thermoelectric Generators. In: *European Conference on Thermoelectrics (ECT 2013)*; ISBN: 978-3-319-07332-3; 2014.
- [4] F. ASSION, C. FISCHER, **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN, C. HEDAYAT: Designing output-power-optimized thermoelectric generators via analytic and finite element method modelling. In: *IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT 2013)*; pp. 695-699; DOI: 10.1109/ICIT.2013.6505756; 2013.
- [5] F. ASSION, **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: Titanium Disilicide as High-Temperature Contact Material for Thermoelectric Generators. In: *Journal of Electronic Materials*; vol. 42, no. 7, pp. 1932-1935; DOI: 10.1007/s11664-013-2478-2; 2012.

- [6] F. ASSION, **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: Thermoelectric Generators with TiSi₂ Contacts for High-Temperature Applications. In: *3rd IAV Conference: Thermoelectrics*; pp. 120-124; ISBN: 978-3-8169-3169-0; 2012.

Konferenzbeiträge

- [7] **M. Schönhoff**, F. ASSION, U. HILLERINGMANN: Magnesium Silicide TEGs as Self-Sufficient Power Supply for Smart Systems. In: *Smart Systems Integration 2016*; Munich, Germany; 2016.
- [8] U. HILLERINGMANN, **M. Schönhoff**, F. ASSION: Titanium Disilicide as Hot Side Metallization Layer for Thermoelectric Generators. In: *IEEE Africon '13*; Mauritius; 2013.
- [9] F. ASSION, **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: Design and geometric optimization of an in-plane thin film thermoelectric generator for high temperature applications. In: *International Conference on Thermoelectrics (ICT2013)*; Kobe, Japan; 2013.
- [10] F. ASSION, **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: Formation and Properties of TiSi₂ as Contact Material for High-Temperature Thermoelectric Generators. In: *MRS Fall Meeting*; Boston, USA; 2012

Eingeladene Beiträge

- [11] **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: Ein massenproduktionstauglicher Herstellungsprozess für TE-Materialien und die thermische Ankopplung von TEGs - Zwei vernachlässigte Hürden zur erfolgreichen Rekuperation. In: *3. VDI-Fachkonferenz: Thermische Rekuperation in Fahrzeugen*; Sindelfingen, Deutschland; 2017.
- [12] F. ASSION, **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: Hochtemperaturtaugliche TEGs und thermisch gespritzte Titandisilizid-Kontakte. In: *2. VDI-Fachkonferenz: Thermische Rekuperation in Fahrzeugen*; Stuttgart, Deutschland; 2015.
- [13] F. ASSION, **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: Aufbau- und Verbindungstechnik von Makro- bis Mikro-TEG. In: *VDI-Fachkonferenz - Thermische Rekuperation in Fahrzeugen*; Nürtingen, Deutschland; 2014.

-
- [14] F. ASSION, **M. Schönhoff**, U. HILLERINGMANN: Workshop - Advanced design and connection technologies. In: *Automotive Thermoelectricity*; Wiesbaden, Deutschland; 2013.