



Entwicklung und Validierung eines  
Messsystems zur vollständigen  
Charakterisierung thermoelektrischer  
Materialien:  
Wärmeleitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient,  
elektrische Leitfähigkeit

Der Fakultät für Elektrotechnik, Informatik und Mathematik der  
Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegte Dissertation von

M. Sc. Dennis Drude  
geboren am 06.06.1989 in Warstein

## **Entwicklung und Validierung eines Messsystems zur vollständigen Charakterisierung thermoelektrischer Materialien: Wärmeleitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit**

geschrieben von Herrn Dennis Drude, M.Sc.

### **Zusammenfassung der Dissertation:**

Diese Dissertation stellt ein innovatives Messverfahren zur vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung von Materialien vor. Mit diesem Verfahren lassen sich die Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient einer Probe bestimmen. Im Hinblick auf die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Materials unterscheidet sich das Verfahren grundlegend von etablierten stationären Methoden wie der Guarded Hot Plate- oder der Heat Flow Meter-Methode. Diese etablierten klassischen Ansätze versuchen, parasitäre Wärmeströme durch aufwendige apparative Maßnahmen wie Vakuumkammern, Schutzheizungen oder Strahlungsschilde zu minimieren. Diese Lösungen sind kostenintensiv und komplex im Aufbau. Der hier entwickelte Ansatz verzichtet auf solche aufwendigen Maßnahmen und berücksichtigt stattdessen Wärmeverluste analytisch in der Auswertung der Messdaten. Wärmeverluste werden nicht minimiert, sondern als Offset in der Messung berücksichtigt. Durch diese analytische Korrektur wird ein robuster, kostengünstiger Messaufbau ermöglicht. Bei einer Messtemperatur von 75 °C erreicht das System bei einem Bruchteil der Kosten und mit deutlich reduziertem apparativem Aufwand eine Messgenauigkeit, die mit der von kommerziellen Geräten vergleichbar ist. Die Methode erfordert weder eine spezielle Probenpräparation noch Hochvakuumbedingungen, wodurch sich neue Anwendungsmöglichkeiten für Forschung und Industrie eröffnen. Der Messaufbau ist mit einem Budget von deutlich unter 10.000 € realisierbar und eignet sich somit auch für kleinere Labore, Hochschulen und Entwicklungsabteilungen mit begrenzten Ressourcen. Insgesamt bietet das Verfahren eine praxisnahe, wissenschaftlich belastbare und wirtschaftliche Alternative zu den bisher dominierenden Methoden der thermoelektrischen Charakterisierung.

**Development and Validation of a Measurement System for the Comprehensive  
Characterization of Thermoelectric Materials:  
Thermal Conductivity, Seebeck Coefficient, Electrical Conductivity**

by Dennis Drude, M.Sc.

**Summary of the Dissertation:**

This dissertation presents an innovative measurement method for the comprehensive thermoelectric characterization of bulk materials. The technique allows for simultaneous determination of the thermal conductivity, electrical conductivity, and Seebeck coefficient of a sample. Regarding the measurement of thermal conductivity, the approach fundamentally differs from conventional steady-state methods such as the Guarded Hot Plate or Heat Flow Meter techniques. These conventional methods rely on extensive instrumentation such as vacuum chambers, guard heaters, or radiation shields to suppress parasitic heat losses. Such setups are technically demanding and expensive. In contrast, the method developed in this work intentionally eliminates the need for such complex instrumentation. Instead, unavoidable heat losses are analytically accounted for during data evaluation. Rather than being minimized, heat losses are treated as measurable offsets in the thermal response of the measurement stack. This analytical correction enables a robust and cost-efficient experimental setup. At a measurement temperature of 75 °C, the system provides accuracy comparable to commercial instruments but at a significantly lower cost and with significantly reduced hardware complexity. The method does not require specialized sample preparation or high-vacuum conditions, thereby opening new possibilities for application in research and industry. The setup can be realized with a budget well below €10,000, making it particularly attractive for smaller laboratories, universities, and development departments with limited resources. Overall, this method offers an accessible, reliable and cost-effective alternative to the currently dominant approaches in thermoelectric characterization.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	4
2.1	Temperatur und Wärme.....	4
2.1.1	Wärmeleitung.....	4
2.1.2	Wärmewiderstand.....	7
2.1.3	Wärmestrahlung.....	7
2.1.4	Konvektion.....	8
2.1.5	Thermischer Kontakt.....	9
2.2	Elektrische Leitung.....	10
2.2.1	Maxwell-Gleichung.....	12
2.2.2	Das Ohm'sche Gesetz.....	13
2.2.3	Elektrischer Widerstand.....	14
2.2.4	Elektrische Kontakte.....	14
2.2.5	Kontaktspannung.....	17
2.3	Thermoelektrizität.....	18
2.3.1	Seebeck-Effekt.....	18
2.3.2	Peltier-Effekt.....	21
2.3.3	Thomson-Effekt und Joulesche Wärme.....	22
2.3.4	Thomson-Relationen.....	22
2.3.5	Der absolute Seebeck-Koeffizient.....	23
2.4	Thermoelektrischer Generator.....	24
2.4.1	Carnot-Wirkungsgrad.....	24
2.4.2	Gütezahl $ZT$ .....	24
2.4.3	Materialklassen.....	26
2.5	Messmethoden.....	33
2.5.1	Temperaturmessung.....	33
2.5.2	Wärmeleitfähigkeit.....	34
2.5.3	Elektrische Leitfähigkeit.....	38
2.5.4	Seebeck-Koeffizient.....	41

2.5.5	Die HARMAN-Messmethode.....	43
3	Messsystem.....	45
3.1	Messstapel .....	47
3.2	Abmessungen .....	49
3.3	Messgeräte und Steuerung .....	51
3.4	Messdatenauswertung.....	52
3.5	Probenvorbereitung .....	52
3.6	Nickel-Galvanisierung.....	52
4	Methodik.....	54
4.1	Temperatur .....	54
4.2	PI-Regelkreis.....	55
4.3	Gleichgewichtszustand.....	58
4.4	Wärmeleitfähigkeit .....	59
4.5	Elektrische Leitfähigkeit.....	63
4.6	Seebeck-Koeffizient .....	64
4.7	Messprotokoll.....	66
4.8	Fehlerfortpflanzung.....	68
5	Numerische Modellierung .....	70
5.1	Einfaches Modell .....	70
5.2	Komplexeres Modell.....	74
5.2.1	Geometrisches Modell.....	77
5.2.2	Materialeigenschaften.....	79
5.2.3	Randbedingungen.....	81
5.2.4	Diskretisierung.....	83
5.2.5	Konvergenz.....	84
5.2.6	Messsimulation .....	84
6	Experiment.....	91
6.1	Probenvorbereitung .....	91
6.2	Probeneinbau .....	92

6.3	Vermessung der Standardproben.....	93
7	Diskussion .....	102
7.1	Wärmeleitfähigkeit .....	102
7.2	Seebeck-Koeffizient .....	105
7.3	Elektrische Leitfähigkeit.....	107
7.4	Systematische Fehler .....	108
7.4.1	Reproduzierbarkeit des Drucks auf den Messstapel.....	108
7.4.2	Druckabhängigkeit der Materialeigenschaften .....	108
7.4.3	Parasitäre Wärmeströme .....	109
7.4.4	Bestimmung der Offset-Wärmeströme.....	110
7.4.5	Kontaktierung der Probe .....	110
7.4.6	Annahme konstanter Materialeigenschaften $\lambda$ und $S$ für $T_m \pm \Delta T_{2,3/2}$ .....	110
7.4.7	Annahme von Literaturwerten.....	111
7.4.8	Temperaturregelung .....	111
7.4.9	Parasitäre Strompfade .....	112
7.4.10	Alterungseffekte .....	112
7.4.11	Homogenität der Materialeigenschaften.....	112
7.4.12	Aufheizen der Messkammer .....	112
7.4.13	Peltier-Effekt bei der 4-Punkt-Messung .....	112
7.4.14	Nicht simultane Messung der Spannungen .....	113
8	Zusammenfassung und Ausblick .....	114
9	Literaturverzeichnis.....	116
10	Publikationsliste .....	122
11	Danksagung .....	123
12	Selbstständigkeitserklärung .....	123

### 1 Einleitung

Wärmekraftmaschinen, wie der Ottomotor, wandeln die innere Energie des Kraftstoffs in mechanische Arbeit um. Dabei gehen 60% der eingesetzten Energie in Form von Abwärme verloren. Um Kraftstoff durch die Nutzung der Abwärme einzusparen, kommen Technologien wie der thermoelektrische Generator (TEG) oder der Organic Rankine Cycle (ORC) [1] infrage. Dabei unterscheidet sich der thermoelektrische Generator wesentlich von anderen elektrischen Generatoren. Durch den Seebeck-Effekt erzeugt der TEG eine Spannung ohne den Einsatz eines herkömmlichen Drehgenerators. Die elektrische Energie wird durch eine Temperaturdifferenz im Festkörper generiert. Dies macht den TEG besonders wartungsarm und zuverlässig. Es sind besonders kleine Generatoren mit thermoelektrischen Materialien realisierbar, denn aufwendige, mechanische Aufbauten werden nicht benötigt. Den positiven Eigenschaften des TEG steht ein niedriger Wirkungsgrad gegenüber, der eine universelle Nutzung verhindert. TEGs werden heute überall dort eingesetzt, wo die Eigenschaften Zuverlässigkeit und Wartungsfreiheit keine Kompromisse erlauben, zum Beispiel als Radionuklidbatterie in der Raumfahrt [2], [3].

Im Automobilbereich scheint sich die Technologie trotz ihrer Einfachheit nicht durchsetzen zu können. Das Gewicht, die Kosten und der Wirkungsgrad liegen noch nicht im wirtschaftlichen Bereich für die Automobilindustrie. Im industriellen Umfeld ergeben sich hingegen andere Einsatzpotenziale. Hier spielt das Gewicht der Module eine untergeordnete Rolle bei der Prozesseffizienz, sodass die Benutzung von TEG wegen ihrer Einfachheit und Universalität interessant ist. Es kann Abwärme aus Abgasen, von heißen Flächen und aus Wärmestrahlung mit einem modular aufgebauten thermoelektrischen Generator zurückgewonnen werden [4].

Hohe Wirkungsgrade sind mit komplexen, nanostrukturierten Materialien oder Übergittern realisierbar [5]. In diesen Fällen werden meist teure Fertigungstechnologien der Halbleiterindustrie verwendet. Eine Kombination von Solarzellen mit thermoelektrischen Generatoren wird ebenfalls untersucht, um den Wirkungsgrad von Solarzellen zu erhöhen [6].

Zur Stromerzeugung kommt eine weitere Eigenschaft: thermoelektrische Generatoren können durch Anlegen einer Spannung auch als Wärmepumpe betrieben werden [7]. Der Einsatz im Wärmemanagement ist heute weit verbreitet. Sensoren können auf eine für den Betrieb notwendige Temperatur eingestellt werden [8]. In der E-Mobilität sind sie als Heizung konventionellen Systemen überlegen, im Kühlbetrieb den Kompressor-Systemen unterlegen [9]. Kühlboxen mit Peltier-Kühler sind im Elektronikfachmarkt erhältlich.

Die Grundlage zur Verbesserung einer Technologie ist die Möglichkeit, die Qualität der Technologie zu quantifizieren. Im Falle des Wirkungsgrades von thermoelektrischen Materialien sind die zu bestimmenden Größen die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und

der Seebeck-Koeffizient  $S$  des Materials. Diese Größen werden in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Es ist notwendig, Materialien effizient und schnell zu charakterisieren, um eigene Materialien zu bewerten oder die Ergebnisse anderer Forscher zu verifizieren [5]. In der Literatur werden zahlreiche vielversprechende Materialien mit hohen  $ZT$ -Werten vorgestellt, jedoch werden die gemessenen thermoelektrischen Eigenschaften der Materialien nur in wenigen Fällen bestätigt [5]. Es existiert eine Auswahl an kommerziell erhältlichen Messgeräten (z. B. ULVAC, Linseis, Quantum Design PPMS). Die Geräte sind in der Regel technologisch aufwendig (Vakuum- und Lasersysteme, Kryokammern) [10], [11] und folglich kostenintensiv. Externe Vermessung von Materialien ist zeitintensiv und unflexibel.

Ziel dieses Projektes ist es, einen kostengünstigen, einfachen Aufbau zu entwickeln, der die Messung thermoelektrischer Größen in Abhängigkeit von der Temperatur einer breiten wissenschaftlichen Gesellschaft ermöglicht.

Der in dieser Arbeit vorgeschlagene Ansatz versucht, die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  mit einem stationären relativen Ansatz zu bestimmen und dabei ohne zusätzliche Schutzheizungen oder Strahlungsschilde auszukommen. Um die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  zu bestimmen wird die 4-Draht-Messung verwendet [12]. Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten  $S$  wird eine differentiale Methode angewandt [13], [14]. Sämtliche Materialeigenschaften werden simultan mit einem Messgerät und einer Probe ermittelt. In Abbildung 1 ist der Messaufbau fotografisch dargestellt.

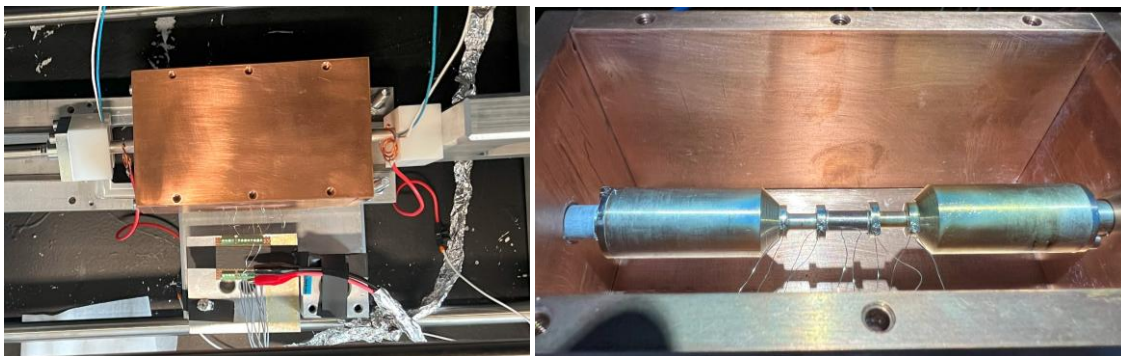


Abbildung 1: Fotos des Messaufbaus mit eingebauter Eisen-Probe (NIST® SRM 8420).

Erste Messungen zur Prinzipbestätigung an einem Prototyp eines Messaufbaus wurden von Schönhoff durchgeführt [4]. Zudem liegen Erfahrungen mit TEG im industriellen Umfeld vor. Es wurden Langzeitmessungen thermoelektrischer Generatoren durchgeführt, die im Abgasstrang eines Aufheizofens und im Abkühlbereich von glühenden Fertigungsteilen installiert wurden. Im Abgasstrang wird die Abwärme in Form von heißem Gas genutzt und im Bereich von glühenden Fertigungsteilen wird die Strahlungsabwärme mit einem Strahlungsabsorber

zurückgewonnen. Die installierten thermoelektrischen Module sind in einem modularen Prinzip im Fachgebiet entwickelt [4] (Projekt: AKoTEGmA Förderkennzeichen 312-9.06-129665). Entwickelt wurden auch Prozesse zur möglichen industriellen Herstellung von thermoelektrischen Generatoren. Darüber hinaus wird Materialforschung im Fachgebiet Sensorik betrieben, von der Untersuchung von mit Kupfer dotiertem Magnesiumsilicid als thermoelektrisches Material bis hin zur Kontaktierung von thermoelektrischem Material mit Titandisilicid [15].

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Verständnis von thermoelektrischen Materialien eingeführt. Die quantitative Bewertung von thermoelektrischen Generatoren wird besprochen. Es wird ein Überblick über vielversprechende Materialklassen und deren Eigenschaften gegeben. Prinzipien bekannter Messmethoden werden vorgestellt.

### 2.1 Temperatur und Wärme

Die Temperatur  $T$  ist ein quantitatives Maß für die mittlere kinetische Energie der ungeordneten Teilchenbewegung [16]. Weist ein Festkörper, eine Flüssigkeit oder ein Gas über sein Volumen eine Temperaturdifferenz auf, finden Ausgleichsprozesse statt. Beim Ausgleichsprozess fließt Energie in Form von Wärme. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass ohne äußere Einwirkung die Richtung des Wärmeflusses immer vom wärmeren zum kälteren Ort ist. Dabei gilt in abgeschlossenen Systemen stets der erste Hauptsatz der Thermodynamik: Energie kann nicht erzeugt oder vernichtet werden [17]. Wärme kann, getrieben durch Unterschiede in der Temperatur, in Form von Strahlung, Konvektion und durch Wärmeleitung übertragen werden.

#### 2.1.1 Wärmeleitung

An Stellen im Material mit hoher Temperatur findet viel ungeordnete Bewegung der Teilchen statt, an Stellen mit niedriger Temperatur weniger ungeordnete Bewegung. Durch Stöße der Teilchen wird diese ungeordnete Bewegung im Material weitergegeben. In Bereichen mit viel Bewegung wird die ungeordnete Bewegung abnehmen. In Bereichen mit wenig ungeordneter Bewegung wird diese entsprechend zunehmen, bis sich schließlich eine gleichmäßige ungeordnete Bewegung im gesamten Material einstellt. Dieser Prozess kann als Ausgleichsprozess der Temperatur verstanden werden: Wärmeleitung.

Die kollektive Bewegung der Teilchen eines Festkörpers, die durch Stöße miteinander wechselwirken, wird durch Gitterschwingungen beschrieben. Die durch Gitterschwingungen übertragbare Energie ist quantisiert (Phononen) und beträgt ein Vielfaches von  $\hbar\omega$ , wobei  $\hbar$  das reduzierte plancksche Wirkungsquantum ist und  $\omega$  die Kreisfrequenz der Gitterschwingung ist. Die Energie, die in der ungeordneten Bewegung von Teilchen enthalten ist, wird als Wärme bezeichnet. Sie hängt von der Temperatur sowie von den spezifischen Materialeigenschaften ab.

Die treibende Kraft für den Wärmetransport ist ein Temperaturunterschied. Dieser Zusammenhang wird durch das Fourier'sche Gesetz beschrieben [16], [18]:

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T, \quad (1)$$

wobei  $\vec{q}$  die Wärmestromdichte,  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des Materials und  $T$  die absolute Temperatur beschreibt. Der Wärmestrom  $\dot{Q}$  durch die Fläche  $A$  ergibt sich aus der Wärmestromdichte  $\vec{q}$ :

$$\dot{Q} = \int_A \vec{q} \cdot d\vec{A}. \quad (2)$$

Um den zeitlichen Verlauf eines Wärmeleitungsproblems zu beschreiben, lässt sich eine Kontinuitätsgleichung formulieren. Eine Kontinuitätsgleichung beschreibt durch eine Differentialgleichung eine zugehörige Erhaltungsgröße. Die Erhaltungsgröße ist in diesem Fall die Wärme, also die thermische Energie im Material. Sie ist in erster Näherung erhalten, wird also nicht erzeugt oder vernichtet, sondern bewegt sich durch das Material. Die Wärme  $Q$  je Volumen, die in einem Material enthalten ist, lässt sich schreiben als [16]

$$Q = c_p \rho T. \quad (3)$$

Dabei ist  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität des Materials,  $\rho$  die Dichte des Materials und  $T$  die absolute Temperatur. Es ergibt sich dann die folgende (Kontinuitäts-)Gleichung:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q} = g, \quad (4)$$

dabei ist  $\rho$  die Dichte des Materials,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität des Materials,  $T$  die absolute Temperatur,  $\vec{q}$  die Wärmestromdichte im Material und  $g$  die Wärmequellendichte (Generation bzw. Vernichtung von Wärmeenergie). Die Wärmequellendichte beschreibt Beiträge, die zur Verletzung der Kontinuitätsgleichung führen (z.B. joulesche Wärme). Diese Gleichung wird auch Wärmeleitungsgleichung genannt.

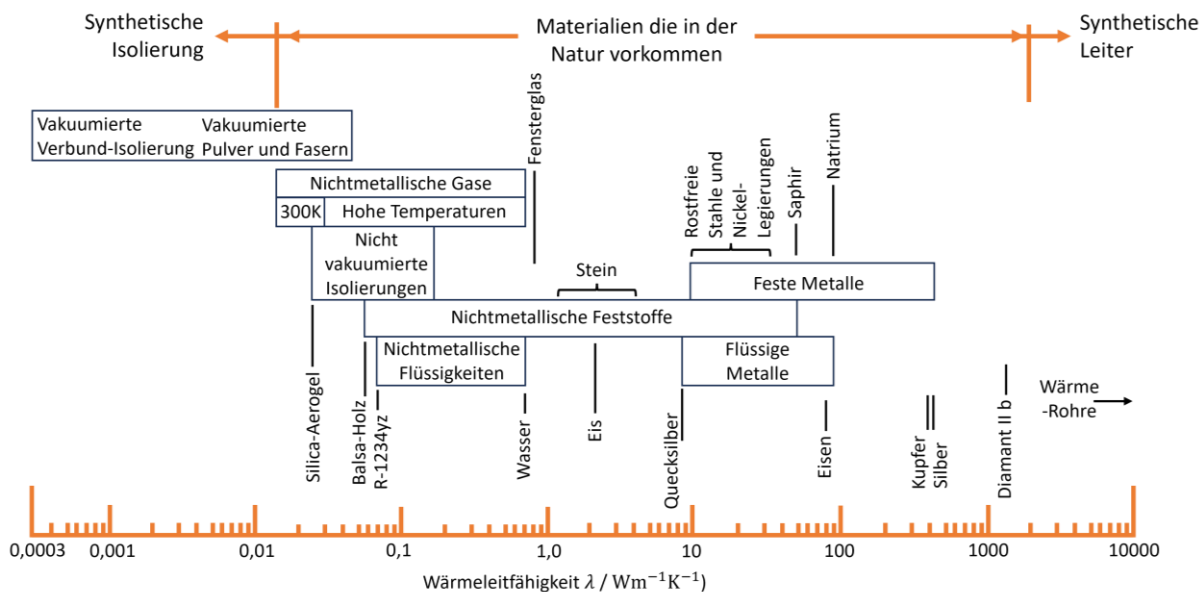


Abbildung 2: Übersicht über die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Materialien bei Raumtemperatur (vgl. [19]).

Bisher wurde Wärmeleitung als von Gitterschwingungen getriebenes Phänomen beschrieben. Elektronen und elektromagnetische Strahlung im Material tragen zusätzlich zum Temperaturausgleichsprozess bei. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  kann aufgeteilt werden in

$$\lambda = \lambda_{\text{Gitter}} + \lambda_{\text{Elektron}} + \lambda_{\text{Strahlung}} \quad (5)$$

Weitere Beiträge zur Wärmeleitung liefern Elektron-Loch-Paare, sogenannte Exzitonen. Diese Beiträge seien erwähnt, weil eine Theorie zur Beschreibung der Wärmeleitung allein durch Wärmetransport durch Phononen bei höheren Temperaturen an seine Grenzen stößt [18]. Abbildung 2 zeigt eine Übersicht der Wärmeleitfähigkeit von synthetischen Materialien und Naturstoffen.

### 2.1.2 Wärmewiderstand

Analog zum elektrischen Widerstand lässt sich ein thermisches Ohm'sches Gesetz formulieren. Es ergibt sich aus Abschnitt 2.1.1 der Zusammenhang

$$\Delta T = R_{th} \cdot \dot{Q}, \quad (6)$$

dabei ist  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz entlang des Materials,  $\dot{Q}$  der Wärmestrom durch das Material und  $R_{th}$  der Wärmewiderstand, der das gesamte Material beschreibt. Der Wärmewiderstand kann berechnet werden zu

$$R_{th} = \frac{l}{\lambda A}, \quad (7)$$

mit  $l$  der Länge des Wärmeleiters,  $A$  der Querschnittsfläche des Wärmeleiters und  $\lambda$  der Wärmeleitfähigkeit des Materials. Es gelten die bekannten Rechenregeln für elektrische Widerstände für parallel- oder reihengeschaltete Widerstände.

### 2.1.3 Wärmestrahlung

Wärmestrahlung ist elektromagnetische Strahlung, die von Materie mit endlicher absoluter Temperatur abgegeben wird [20]. Die Strahlungsleistung von Flächen ist von der Temperatur und der Beschaffenheit der Fläche abhängig. Zum Beispiel emittiert eine schwarze Fläche mehr Strahlung als eine weiße Fläche. Um dieses Phänomen zu quantifizieren, wird der Oberfläche ein Emissionsgrad  $\varepsilon$  zugeordnet. Der Emissionsgrad ist wellenlängenabhängig und beschreibt gleichzeitig das Absorptionsvermögen der Oberfläche. Die elektromagnetische Welle wird durch ihre Frequenz  $\nu$  beschrieben. Für eine ideal absorbierende Oberfläche, die dann schwarz für die entsprechende Wellenlänge genannt wird, gilt  $\varepsilon_s = 1$  [16].

Planck gelang es 1900 erstmals, mit Hilfe der Quantenhypothese das Spektrum eines schwarzen Strahlers zu beschreiben. Strahlung und Materie können Energie nach der Quantenhypothese nur in Portionen  $h\nu$  austauschen, mit  $h$  als dem planckschen Wirkungsquantum. Die spektrale Energiedichte eines schwarzen Strahlers lässt sich dann schreiben als

$$q_s(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c_0^3} \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1} d\nu, \quad (8)$$

mit  $c_0$  der Lichtgeschwindigkeit und  $k$  der Boltzmann-Konstante [16]. Da elektromagnetische Strahlung kein Trägermedium benötigt, kann Wärme auch durch ein Vakuum übertragen werden. Durch das Nichtvorhandensein von Materie kann ein Wärmestrom also nicht verhindert werden. Das Strahlungsmaximum  $\nu_m$  ergibt sich aus dem Wien-Verschiebungsgesetz [16]:

$$\nu_m = \frac{2,82 k}{h} T = 5,88 \cdot 10^{10} T \quad (\nu \text{ in Hz}, T \text{ in K}). \quad (9)$$

Daraus ergibt sich für Stahl bei 2000 K eine typische Emissionsfarbe im gelben Spektralbereich. Das Stefan-Boltzmann-Gesetz liefert die gesamte Strahlungsleistung  $P$ , die eine Fläche  $A$  in einen Halbraum emittiert ( $\sigma_0 \approx 5,670374419 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-4}$  Stefan-Boltzmann-Konstante):

$$P = \sigma_0 A T^4. \quad (10)$$

Wärmestrahlung tritt beim Messstapel als Wärmeabgabe entlang des Messaufbaus auf. Auf dem Weg von der Wärmequelle zur Wärmesenke wird ein Teil der Wärme als Strahlung an die Umgebung abgegeben. Wärmestrahlung ist vor allem bei hohen Temperaturen der dominierende Ausgleichsmechanismus.

Bei gegebenem Absorptionskoeffizienten  $\kappa$  ( $\kappa_{Cu} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) fällt über  $l = \kappa^{-1}$  die Intensität der Strahlung auf  $1/e$  ab; der entsprechende physikalische Zusammenhang heißt Lambert-Beersches Gesetz:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\kappa z}. \quad (11)$$

Für Kupfer ergibt sich zum Beispiel eine Absorptionslänge  $l_{Cu} = 580 \text{ nm}$ .

### 2.1.4 Konvektion

Wärmeübertragung durch Konvektion ist der Transport von Wärme in Gasen und Flüssigkeiten durch makroskopische Bewegung von Materie von einem Ort zum anderen [16] und Wärmeleitung. Durch eine gedachte Fläche in einem Fluid kann Wärme in Form von Wärmeleitung, kinetischer Energie des Fluids und als Enthalpie (innere Energie + Arbeit) transportiert werden [21]. Dabei ist der Beitrag der Wärmeleitung bei der Konvektion meist geringer als der Beitrag, der durch die Bewegung des Fluids zustande kommt. Die für die Konvektion notwendigen Materie-Strömungen können von selbst entstehen, wenn Gase oder Flüssigkeiten an unterschiedlichen Stellen eine unterschiedliche Temperatur und somit unterschiedliche Dichten

haben (freie Konvektion) oder durch einen externen Druckunterschied erzwungen werden (erzwungene Konvektion).

Die Wärmestromdichte  $\dot{q}_W$  von Wand zum Fluid im Falle der konvektiven Wärmeübertragung wird geschrieben als

$$\dot{q}_W = h (T_W - T_F) \quad (12)$$

dabei ist  $h$  der Wärmeübergangskoeffizient,  $T_W$  die Temperatur der Wand und  $T_F$  die Temperatur des Fluids. Durch Betrachtung der wandnahen Grenzschicht und der Annahme, dass an der Wand für das Fluid die Haftbedingung gilt, ergibt sich der Zusammenhang

$$h = -\lambda \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_W}{T_W - T_F}, \quad (13)$$

wobei  $\lambda = \lambda(T_W)$  die Wärmeleitfähigkeit des Fluids bei Wandtemperatur  $T_W$  ist und  $y$  die Richtung senkrecht von der Wand weggerichtet. Der Übergangskoeffizient hängt also von der Temperaturdifferenz zwischen Wand und Fluid, der Wärmeleitfähigkeit des Fluids an der Wand und dem Temperaturgefälle in der Grenzschicht ab. Das Temperaturfeld im Fluid an der Grenzschicht wird unter anderem durch die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids beeinflusst und ist nicht ohne weiteres analytisch zu beschreiben.

### 2.1.5 Thermischer Kontakt

An mechanisch gefügten Materialgrenzen ohne metallurgische Verbindung besteht ein thermischer Kontaktwiderstand, ausgelöst durch luftgefüllte Hohlräume an der Kontaktfläche. Dieser Widerstand ist abhängig vom Anpressdruck [22], [23].

Der spezifische Kontaktwiderstand  $r_K$  ergibt sich aus Modellrechnungen bei zwei ebenen Metallkontaktflächen (Vernachlässigung von Strahlungswärmeaustausch, Oxidfilmen und Zusatzmaterialien) zu

$$r_K = 0,46 \frac{\sigma}{m} \left( \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right) \left( \frac{p}{H} \right)^{-0,93}, \quad (14)$$

dabei ist  $\sigma$  die Oberflächenrauigkeit,  $m$  die mittlere Neigung der Vertiefungen,  $H$  die Mikrohärtigkeit,  $\lambda_i$  die Wärmeleitfähigkeit des Metalls  $i$  und  $p$  der Kontaktdruck. Nach dem thermischen Ohm'schen Gesetz treten an Kontaktstellen charakteristische Temperatursprünge auf (siehe

Abbildung 3). Thermische Kontaktstellen befinden sich im Messstapel an den Temperaturmessstellen entlang des Stapels und beim Kontakt von Probe und Referenzstruktur. Plastische Verformungen während der Messungen können zu Hysterese-Verhalten führen.

Um den Kontaktwiderstand zu reduzieren, kann ein duktiler Füllstoff als Kontaktmaterial eingebracht werden. Dazu zählen Wärmeleitpasten und duktile Metallfolien.

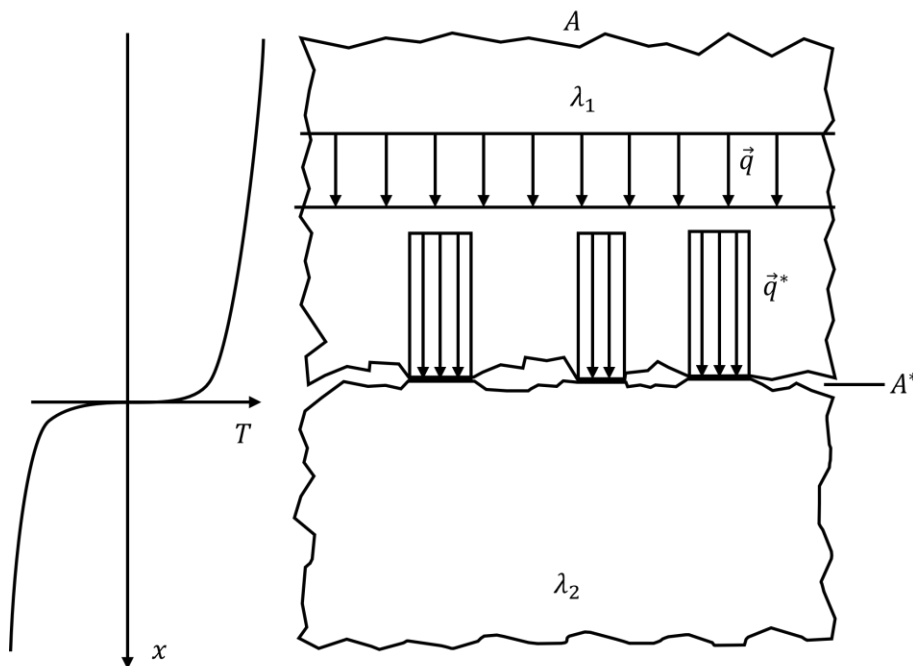


Abbildung 3: Schematische Darstellung des thermischen Kontakts (vgl. [24]). Fließt ein Wärmestrom mit der homogenen Wärmestromdichte  $\vec{q}$  durch ein Material durch die Fläche  $A$ , dann fließt dieser Wärmestrom durch den thermischen Kontakt mit effektiver Fläche  $A^* < A$ . Die Kontinuitätsgleichung fordert  $|\vec{q}^*| > |\vec{q}|$ . Nach dem Fourier'schen Gesetz folgt ein großer Temperaturgradient an der Kontaktstelle.

## 2.2 Elektrische Leitung

Ein elektrisches Feld  $\vec{E}$  übt eine Kraft  $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$  auf eine elektrische Ladung  $q$  aus [25]. Nach Maxwell sind elektrische Ladungen selbst die Quelle des elektrischen Feldes. Für positive Ladungen  $q > 0$  wirken die Kräfte entlang der elektrischen Feldlinien und für negative Ladungen  $q < 0$  in die entgegengesetzte Richtung. Dieser Zusammenhang gilt wie die Maxwell-Gleichungen allgemein. Die Wirkung des elektrischen Feldes auf Materialien führt dazu, dass Materialien hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften in drei Kategorien unterteilt werden: Leiter, Halbleiter und Isolatoren.

Um Leiter, Halbleiter und Isolatoren unterscheiden zu können, wird die Bandstruktur der Elektronenzustände eingeführt. Für einzelne Atome und Moleküle lassen sich Elektronenzustände (zum Beispiel die bekannten Wellenfunktionen des Wasserstoffs) mit diskreten Energien angeben. Es wird bei diesen Zuständen auch von Orbitalen gesprochen. Aus atomaren Orbitalen entstehen im Molekül (mindestens zwei gebundene Atome) Molekülorbitale. Die Molekülorbitale entstehen durch die Überlagerung der Atomorbitale und die Elektronen der Atome werden auf den Molekülorbitalen verteilt (Pauli-Prinzip). Werden nun, wie im Feststoff, viele Moleküle oder Atome zusammengebracht, formen sich Energiebänder aus, da die Dichte der einzelnen Energieniveaus so hoch ist, dass die Energiestruktur praktisch kontinuierlich ist. Energiebänder können sich überlappen oder es kann auch Bereiche geben, in denen keine Zustände mit einer bestimmten Energie vorhanden sind. Diese Bereiche werden auch verbotene Bereiche genannt. Die Energie, die zwei Bänder trennt, wird Bandlücke genannt. Die höchste Energie eines mit Elektronen besetzten Zustands bei  $T = 0$  K wird Fermi-Energie genannt und ist eine charakteristische Größe des Materials ebenso wie die Bandlücke. Zusammen mit der Fermi-Verteilung beschreibt die Fermi-Energie die temperatur- und energieabhängige Verteilung der Elektronen auf die vorhandenen Zustände mit der entsprechenden Zustandsdichte, denn bei endlicher Temperatur werden Elektronen mit einer Wahrscheinlichkeit entsprechend der Fermi-Verteilung durch thermische Energie in energetisch höher gelegene Zustände angeregt.

In Leitern liegt die Fermi-Energie  $E_F$  in einem Energieband. Dadurch haben die Elektronen im Bereich der Fermi-Energie (Fermi-Kante) die Möglichkeit, Zustände zu wechseln. Die Konsequenz sind „frei“ bewegliche Elektronen (Ladungsträger). Die freien Ladungsträger sind im Material zu jeder Zeit vorhanden, auch am absoluten Temperaturnullpunkt.

Für Halbleiter liegt die Fermi-Energie in einer Bandlücke und die Energielücke ist nicht zu groß. Nach der Fermi-Verteilung ist das Band (Valenzband) unter der Fermi-Energie vollständig besetzt und das darüberliegende Band (Leitungsband) für den absoluten Temperaturnullpunkt leer. Bei Raumtemperatur hat ein geringer Teil der Elektronen entsprechend der Fermi-Verteilung ausreichend Energie, um das Leitungsband zu besetzen. Im Leitungsband können die Elektronen zwischen den freien Zuständen wechseln und sind dadurch delokalisiert.

Für Isolatoren liegt die Fermi-Energie ebenfalls in einem verbotenen Bereich. Die Bandlücke ist jedoch so groß, dass auch bei Raumtemperatur zu wenig Leitungselektronen im Material vorhanden sind, um einen elektrischen Strom zu leiten.

Ein grundlegendes Verständnis der Bandstruktur von Halbleitern ist erforderlich, um die Ursache thermoelektrischer Phänomene aus nicht klassischer Perspektive nachzuvollziehen zu können.

### 2.2.1 Maxwell-Gleichung

Die (makroskopischen) Maxwell-Gleichungen, erarbeitet von James Clerk Maxwell um 1864, lauten [25]:

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \vec{D} &= \rho_{frei}, \\
 \nabla \cdot \vec{B} &= 0, \\
 \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\
 \nabla \times \vec{H} &= \vec{j}_{frei} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t},
 \end{aligned} \tag{15}$$

dabei ist  $\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}$  die dielektrische Verschiebung,  $\vec{E}$  das elektrische Feld,  $\vec{H} = \mu_r \mu_0 \vec{B}$  die magnetische Feldstärke und  $\vec{B}$  die magnetische Flussdichte. Die Konstante  $\epsilon_0$  wird elektrische Feldkonstante genannt, die Konstante  $\mu_0$  magnetische Feldkonstante. Die relative Permittivität  $\epsilon_r$  beschreibt die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder  $\vec{E}$ . Die relative Permeabilität  $\mu_r$  beschreibt das Verhalten eines bestimmten Materials im Magnetfeld  $\vec{H}$ .

Aus den Maxwell-Gleichungen folgt die Kontinuitätsgleichung für den elektrischen Strom freier Ladungsträger, denn

$$0 = \nabla \cdot (\nabla \times \vec{H}) = \nabla \cdot \left( \vec{j}_{frei} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \vec{j}_{frei} + \nabla \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \nabla \cdot \vec{j}_{frei} + \frac{\partial \nabla \cdot \vec{D}}{\partial t} \tag{16}$$

$$\Rightarrow 0 = \nabla \cdot \vec{j}_{frei} + \frac{\partial \rho_{frei}}{\partial t}. \tag{17}$$

Allgemeiner lässt sich diese Gleichung formulieren, wenn zusätzlich die Generation und Vernichtung von Ladungsträgern zulässig ist. Mit  $n$  als Ladungsträgerdichte,  $\vec{j}$  als Stromdichte des elektrischen Stroms im Material und  $g$  als Quelldichte des elektrischen Stroms (Ladungsträgergeneration), ergibt sich eine grundlegende Differentialgleichung, um elektrische Probleme zu beschreiben:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial n}{\partial t} = g. \tag{18}$$

### 2.2.2 Das Ohm'sche Gesetz

Die Stromdichte  $\vec{j}$  im isotropen Leiter ist proportional zum elektrischen Feld  $\vec{E}$  im Leiter. Die Proportionalitätskonstante  $\sigma$  ist die elektrische Leitfähigkeit [25]:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (19)$$

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  hängt von der effektiven Masse der Elektronen, der Ladung der Elektronen, der Ladungsträgerkonzentration und der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Material ab. Damit ist die elektrische Leitfähigkeit für ein Material charakteristisch.

Anders als die Wärmeleitfähigkeit erstreckt sich die elektrische Leitfähigkeit über viele Größenordnungen. Während Isolatoren Leitfähigkeiten von  $\sigma < 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$  aufweisen, erreichen typische Metalle Leitfähigkeiten  $\sigma > 10^6 \text{ S m}^{-1}$ . Die elektrische Leitfähigkeit kann sogar unendlich sein (praktisch nicht messbar, formal unendlich) im Falle von Supraleitern [16].

Für einen ohmschen Leiter kann die elektrische Leitfähigkeit durch

$$\sigma = e_0 n \mu \quad (20)$$

beschrieben werden. Dabei ist  $e_0$  die elektrische Elementarladung,  $n$  die Ladungsträgerdichte der freien Ladungsträger und  $\mu$  die Beweglichkeit der freien Ladungsträger [16].

Für Halbleiter ergibt sich aufgrund des Ladungstransports durch Löcher weiter

$$\sigma = e_0(n_e\mu_e + n_h\mu_h), \quad (21)$$

wobei die Indizes  $e$  und  $h$  Elektronen und Löcher beschreiben [26].

Ladungsträger haben eine hohe Beweglichkeit, wenn ihre effektive Masse im Kristallgitter klein ist. Die effektive Masse  $m_{\text{eff}}$  ergibt sich aus der Krümmung des Leitungsbandes und kann durch

$$m_{\text{eff}} = \hbar^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (22)$$

beschrieben werden, wobei  $\hbar$  das reduzierte plancksche Wirkungsquantum ist,  $E(k)$  die Energie des Leitungsbandes beschreibt und  $k$  die Kreiswellenzahl der als Materiewelle beschriebenen Elektronen ist [16].

### 2.2.3 Elektrischer Widerstand

Für ein Material mit elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  ergibt sich der elektrische Gesamtwiderstand  $R$  zu

$$R = \frac{l}{\sigma A}, \quad (23)$$

mit  $l$  der Länge des Leiters und  $A$  der Querschnittsfläche des Leiters. Der elektrische Gesamtwiderstand ist eine integrierte Größe, da die elektrische Leitfähigkeit lokal unterschiedlich sein kann, zum Beispiel durch Temperaturunterschiede oder Dotierstoffkonzentrationsunterschiede. Mithilfe des elektrischen Widerstands  $R$  lassen sich makroskopische, elektrische Zusammenhänge einfach beschreiben:

$$U = R \cdot I. \quad (24)$$

Fließt ein Strom  $I$  durch einen Leiter mit Widerstand  $R$ , fällt eine Spannung  $U$  entlang des Leiters ab (makroskopisches Ohm'sches Gesetz).

### 2.2.4 Elektrische Kontakte

Werden Materialien zur elektrischen Kontaktierung in Verbindung gebracht, kann das auf unterschiedliche Arten geschehen. Zwei feste Materialoberflächen können zum Beispiel durch eine Legierungsbildung durch ein Lot miteinander verbunden werden. Außerdem können Verbindungen rein mechanisch sein, wie eine Quetschverbindung einer Metall-Metall-Verbindung [27]. Im Weiteren soll es um Kontakte gehen, die nicht durch Legierungsbildung zustande kommen.

Metallische Oberflächen weisen grundsätzlich eine gewisse Rauigkeit auf (siehe Abbildung 4). Auch wenn die Oberflächen durch Schleifen, Walzen oder Spalten planarisiert werden, wird immer eine gewisse Restrauigkeit verbleiben. Durch mechanische Bearbeitung einer Metalloberfläche gelingt es, Mittenrauwerte von etwa 50 nm zu erreichen, hinzu kommen Welligkeiten von einigen  $\mu\text{m}$  [27].

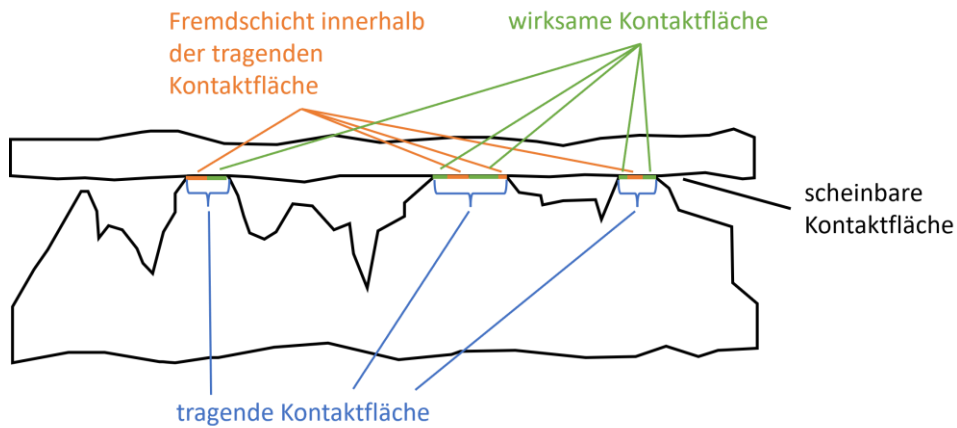


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines elektrischen Kontakts (vgl. [27]). Die Rauigkeit der Kontaktflächen und vorhandene Fremdschichten verringern die wirksame Kontaktfläche. Die Reduzierung der Querschnittsfläche, durch die ein elektrischer Strom fließen kann, verursacht einen Kontaktwiderstand.

Durch die Einschnürung der Stromlinien an den Verbindungen der Mikroflächen der Rauigkeit und Welligkeit bei einer Materialverbindung entsteht der sogenannte Engewiderstand  $R_E$ . Es existieren zahlreiche Theorien zur Beschreibung des Engewiderstands [27]. Nach Holm ist der Engewiderstand  $R_E$  kreisförmiger Kontaktflächen  $a_i$  und spezifischem Widerstand  $\rho$

$$R_E = \frac{\rho}{2 \cdot \sum_i a_i} \quad (25)$$

Da die Anzahl der Mikroflächen und die Größe statistisch schwanken, kann auch der Engewiderstand nur eine statistische Größe sein. Die Anzahl und die Größe der Mikrokontaktflächen hängt von der Kontaktkraft ab. Folglich ist auch der Engewiderstand von der Kontaktkraft  $F_K$  abhängig. Dieser empirisch lange bekannte Ansatz konnte auch theoretisch bestätigt werden:

$$R_E \propto F_K^{-0.9} \quad (26)$$

Dieser Zusammenhang erinnert an den thermischen Kontakt (Abschnitt 2.1.5). Grundlage der Überlegungen sind plastische Verformungen der Mikrospitzen.

Der Kontaktwiderstand folgt bei steigender angelegter Kontaktspannung außerdem keinesfalls einer linearen Beziehung. Bei steigender Spannung nimmt der Kontaktwiderstand zunächst nicht linear zu (Erwärmung der Kontaktstellen). Überschreitet die Temperatur an der Kontaktfläche die Entfestigungstemperatur des Werkstoffs, so verringert sich der Kontaktwiderstand deutlich. Die plastische Verformung der Mikrospitzen nimmt in diesem Bereich zu. Entfestigungstemperaturen liegen weit unter den Schmelztemperaturen der Materialien (siehe Tabelle 1). Bei hohen Stromstärken führt die Verformung zu Haftung bzw. Schweißvorgängen.

Tabelle 1: Materialeigenschaften verschiedener Kontaktstoffe (vgl. [27]).

Kontaktwerkstoffe	Kurzzeichen	Entfestigung		Schmelzen		Sieden	
		$\vartheta_E$ °C	$U_E$ mV	$\vartheta_{Sch}$ °C	$U_{Sch}$ mV	$\vartheta_{Sd}$ °C	$U_{Sd}$ mV
Silber	Ag	180	90	960	370	2212	750
Gold	Au	100	80	1063	430	2966	900
Aluminium	Al	150	100	660	300	2450	-
Kupfer	Cu	190	120	1083	430	2595	800
Nickel	Ni	250	220	1452	650	2840	-
Wolfram	W	1000	600	3410	1100	5930	2100

Eine Fremdschicht auf einer Oberfläche liegt vor, wenn sich beispielsweise eine monomolekulare Schicht ( $10^{-10}$  m) oder auch eine  $\mu\text{m}$ -dicke Korrosionsschicht auf der Oberfläche ausgebildet hat. Fremdschichten entstehen an Gasatmosphären wie Luft und lassen sich nur in einer Ultrahochvakuum-Umgebung vermeiden. Damit eine Fremdschicht als solche bezeichnet wird und den Kontaktwiderstand der Kontaktoberfläche verändert, sind dickere Ablagerungen als einige Lagen Fremdmoleküle notwendig [27]. Der Fremdschichtwiderstand  $R_F$  lässt sich mit dem Radius  $a$  von als kreisförmig angenommenen Berührungsstellen und dem sogenannten Hautwiderstand  $\sigma$  nach Holm wie folgt formulieren:

$$R_F = \frac{\sigma}{\pi \cdot a^2}. \quad (27)$$

Die Kombination von Fremdschichtwiderstand und Engwiderstand wird allgemein als Kontaktwiderstand  $R_K$  bezeichnet. Die Literatur hat sich auf folgenden empirischen Befund geeinigt [27]:

$$R_K = K \rho F^{-n}, \quad (28)$$

dabei ist  $K$  eine Konstante, die die Kontaktgeometrie beschreibt,  $\rho$  der spezifische Widerstand der Fremdschicht,  $F$  die Kontaktkraft und  $n$  ein Exponent, der von der Verformung abhängt. Findet durch die Kontaktkraft eine rein elastische Verformung statt, wird  $n = 1/3$  angenommen. Je nach Verformungsverhalten werden Exponenten bis  $n = 3$  gefunden. Die Konstante  $K$  kann zum Beispiel für Kupfer  $K = 45$  bei einer feingebürsteten Oberfläche und  $K = 150$  bei einer sandgestrahlten Oberfläche sein. Bei sehr kleinen Kontaktkräften werden Werte von  $n = 1/3$  gefunden. Es wird davon ausgegangen, dass  $n < 0.9$  nur im Falle einer vorhandenen Fremdschicht zu finden ist.

Die statistische Natur der Kontakte macht eine definierte Kontaktierung unmöglich.

### 2.2.5 Kontaktspannung

Treffen zwei Materialien an einer Grenzfläche zusammen, ohne dass ein Strom durch ein äußeres elektrisches Feld getrieben wird, bildet sich an der Grenzfläche die sogenannte Kontaktspannung aus. Die Kontaktspannung hat ihren Ursprung in den unterschiedlichen Werten der Austrittsarbeit  $E_A$  der Materialien. Die Austrittsarbeit ist allgemein definiert als die Differenz zwischen Vakuumenergie eines Elektrons und der Fermi-Energie  $E_F$ . Die Fermi-Energien verschiedener Metalle sind charakteristisch; werden die Materialien zusammengeführt, entsteht eine Diskontinuität der Fermi-Energie an der Stelle des Kontakts. Die Differenz  $\Delta E_F$  ist gerade der Unterschied der Austrittsarbeiten (siehe Abbildung 5):

$$\Delta E_F = E_{A1} - E_{A2} = E_{Kontakt} \quad (29)$$

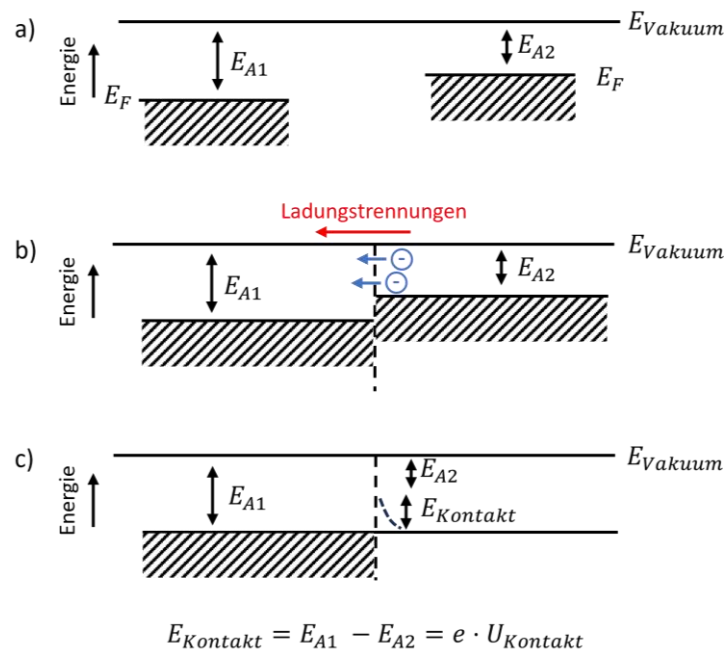


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Ausbildung der Kontaktspannung  $U_{Kontakt}$  an der Kontaktstelle zweier unterschiedlicher Metalle (vgl. [28]). Der Betrag der Kontaktspannung  $U_{Kontakt}$  wird durch die Differenz der Austrittsarbeiten  $E_{A1} - E_{A2}$  bestimmt.

Bei Kontakt wandern Elektronen diffusionsgetrieben so lange aus dem Metall mit der höheren Fermi-Energie, bis der Unterschied der Fermi-Energien im thermodynamischen Gleichgewicht ausgeglichen ist. Durch die Ladungsverschiebung kommt es zum Aufbau eines elektrischen Feldes im Kontaktbereich. Das elektrische Feld entlang des Kontakts ergibt die Kontaktspannung  $U_{Kontakt}$ . Es gilt

$$e \cdot U_{Kontakt} = E_{A1} - E_{A2} \quad (30)$$

dabei ist  $e$  die Elementarladung des Elektrons. Die Kontaktspannung stellt eine Potenzialbarriere für den Stromfluss dar und es gilt, die Kontaktspannung in der elektrischen Verbindungstechnik so gering wie möglich zu halten.

### 2.3 Thermoelektrizität

In der Literatur wird oft zwischen drei thermoelektrischen Effekten unterschieden, dem Seebeck-Effekt, dem Peltier-Effekt und dem Thomson-Effekt. Es existieren noch weitere Effekte, ausgelöst durch magnetische Felder: der Nernst- und der Ettinghausen-Effekt [29], [30], [31]. Thermoelektrische Phänomene lassen sich qualitativ durch einen einfachen Versuchsaufbau beschreiben: zwei Drähte, die an einem Ende miteinander leitend verbunden sind (siehe Abbildung 6). Die Drähte bestehen aus den Materialien 1 und 2 und sind elektrisch in Reihe und thermisch parallelgeschaltet. Die Verbindungsstelle der Drähte hat die Temperatur  $T_h$  und die Enden der Drähte haben die Temperatur  $T_k$ . Zwischen den nicht verbundenen Enden der Drähte kann ein Spannungsmessgerät oder eine Stromquelle über ein drittes Material angeschlossen werden.

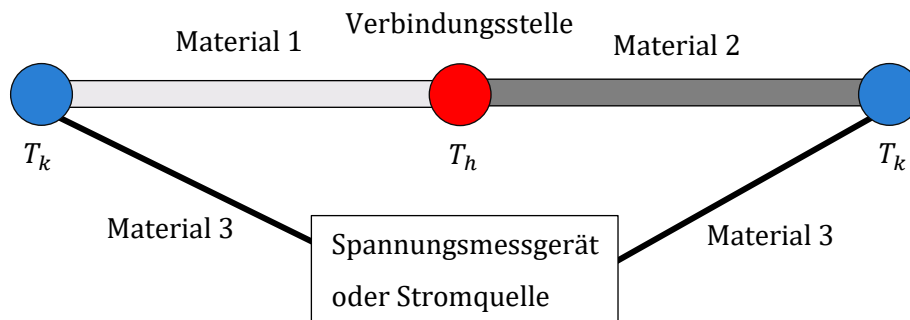


Abbildung 6: Schaubild zur Erläuterung thermoelektrischer Phänomene

#### 2.3.1 Seebeck-Effekt

Der Seebeck-Effekt lässt sich beobachten, falls  $T_h \neq T_k$  gilt. In diesem Fall kann eine Thermospannung  $U_{th}$  gemessen werden. Sie ist abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen Verbindungsstelle und Drahtenden und dem Unterschied der Seebeck-Koeffizienten  $S_{i=1,2}$  der Drähte. Es gilt [29]

$$U_{th} = \int_{T_k}^{T_h} (S_2(T) - S_1(T)) dT \approx (S_2 - S_1)(T_h - T_k). \quad (31)$$

Im warmen Material sind nach der Fermi-Verteilung mehr Elektronen in höheren Energieniveaus zu finden (siehe Abbildung 7). Weiter verschiebt sich die Fermi-Energie für eine asymmetrische Zustandsdichte [7]. Es bildet sich also für jedes Material entlang eines Temperaturgradienten ein charakteristisches Potenzialgefälle aus. Für unterschiedliche Materialien ergibt sich entlang derselben Temperaturdifferenz ein unterschiedliches elektrisches Potenzial.

Unter Berücksichtigung der Bandstruktur und der Fermi-Energie lässt sich nachvollziehen, dass der Seebeck-Effekt für Metalle betragsmäßig klein sein sollte, da nur eine geringe Verschiebung der Fermi-Energie zu erwarten ist.

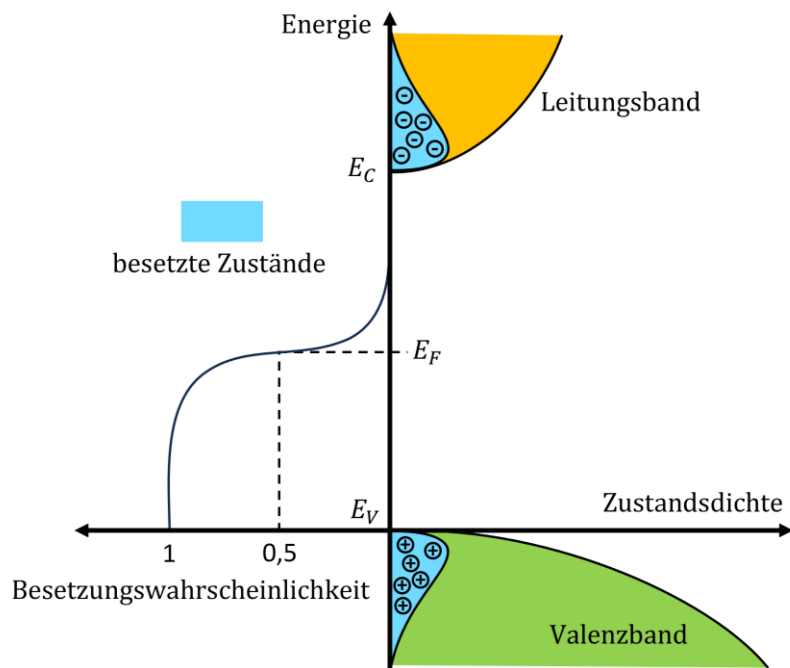


Abbildung 7: Darstellung der Anregung von Valenzelektronen in das Leitungsband im intrinsischen Halbleiter (Illustration nach [32]). Die Anzahl der besetzten Zustände für jedes Energieniveau ergibt sich aus der Zustandsdichte und der Besetzungswahrscheinlichkeit des Energieniveaus. Die Besetzungswahrscheinlichkeit ist die Fermi-Verteilung für Elektronen  $f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$  [16]. Die Zustandsdichten des Valenz- und Leitungsbandes sind spezifisch für ein Material. Bei einer Temperatur  $T > 0$  K werden Valenzelektronen in das Leitungsband angeregt. Um die Teilchenzahl bei steigender Temperatur zu erhalten, muss sich das Fermi-Energieniveau verschieben.

Klassisch lässt sich der Seebeck-Effekt unter der Annahme eines freien Elektronengases gemäß dem Drude-Modell durch die unterschiedliche Bewegung warmer und kalter Elektronen beschreiben, wobei sich zeigt, dass die Elektronendichte im warmen Bereich des Materials geringer ist als im kalten Bereich des Materials. Die aus der Diffusion der Elektronen resultierenden Elektronendichteunterschiede haben ausgleichende Potenziale zur Folge. Dieses Potenzial wirkt einer weiteren Ladungstrennung durch Diffusion entgegen und sorgt für einen Gleichgewichtszustand [16].

Allgemein ergibt sich das Integral für eine Thermospannung  $U_{th}$  zu

$$U_{th} = - \int_{T_k}^{T_h} S(T) dT = - \int_{C(\vec{r}_k, \vec{r}_h)} S(\vec{r}) \cdot \nabla T \cdot d\vec{l}. \quad (32)$$

Das Wegintegral ist wegunabhängig, da die Rotation des Vektorfeldes verschwindet:

$$\nabla \times (S(\vec{r}) \cdot \nabla T) = \begin{pmatrix} \frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial z} + S \frac{\partial^2 T}{\partial z \partial y} - \frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial y} - S \frac{\partial^2 T}{\partial z \partial y} \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (33)$$

Lokal ergibt sich daraus für die Thermoelektrizität eine elektromotorische Kraft  $\vec{E}_{emf}$  [33]:

$$\nabla U_{th} = -S \cdot \nabla T = \vec{E}_{emf} \quad (34)$$

Aus dem Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten kann nicht auf die Majoritätsladungsträger des Materials geschlossen werden, dazu sind weitere Messungen der Ladungsträgerkonzentration  $n$  und des Hallkoeffizienten  $R_H$  notwendig [13].

Materialien mit thermoelektrisch guter Leistung sind in der Regel nichtkubische Kristalle, was zur Folge hat, dass der Seebeck-Koeffizient nicht isotrop ist [34].

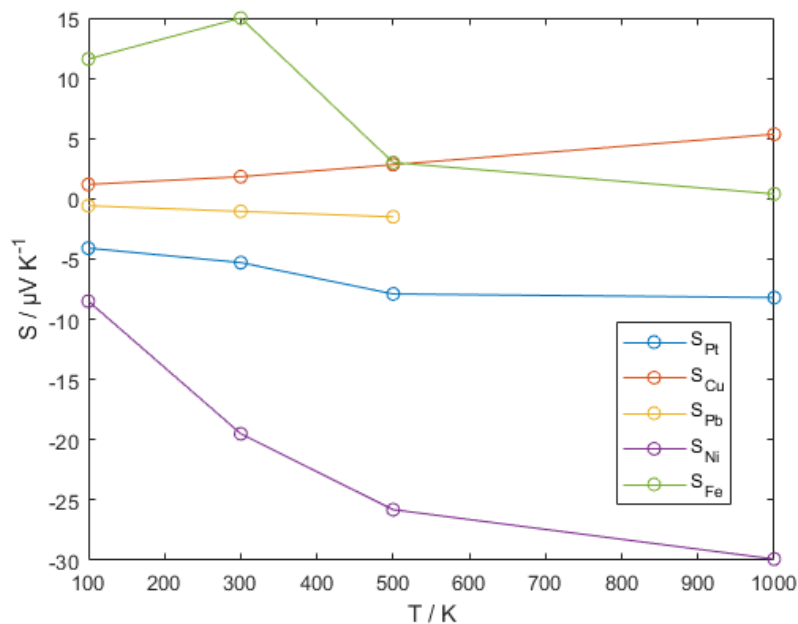


Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten von verschiedenen Metallen [35].

In Abbildung 8 ist der Seebeck-Koeffizient von Platin, Kupfer, Blei, Nickel und Eisen über der Temperatur dargestellt. Metalle haben einen betragsmäßig kleinen Seebeck-Koeffizienten. Die Verschiebung des Fermi-Niveaus bei steigender Temperatur ist gering. Der Einfluss von Metallen in einem Messaufbau zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten ist demnach eher gering. In Tabelle 2 sind die Seebeck-Koeffizienten bekannter Halbleiter in der Nähe der Raumtemperatur dargestellt. Die Werte sind betragsmäßig um zwei Größenordnungen größer als die Seebeck-Koeffizienten der dargestellten Metalle. In Abschnitt 2.4.2 wird darauf eingegangen, welche weiteren Eigenschaften ein Material, neben einem großen Seebeck-Koeffizienten, für eine effiziente thermoelektrische Anwendung benötigt.

Tabelle 2: Seebeck-Koeffizienten ausgewählter Halbleiter nahe Raumtemperatur [35].

Halbleiter	n-Si	p-Si	n-Ge	p-Ge	n-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	p-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
$S / \mu\text{V K}^{-1}$	300	-500	600	-830	224	-227

### 2.3.2 Peltier-Effekt

Wird der Aufbau aus Abbildung 6 mit einer Stromquelle beschaltet, kann die Verbindungsstelle Wärme aufnehmen oder Wärme abgeben, je nach Stromrichtung. Diese Wärme ist nicht nur die joulesche Wärme  $\dot{Q}_{\text{joule}} = I^2 R$ , die durch den Strom  $I$  in einem Leiter mit Widerstand  $R$  entsteht. Die Aufnahme oder Abgabe von Wärme an der Verbindungsstelle hat ihre Ursache in den unterschiedlichen Fermi-Niveaus der Materialien. Beim Übergang von einem Material mit höherem Fermi-Niveau in ein Material mit niedrigerem Fermi-Niveau geben die Leitungselektronen die Energiedifferenz in Form von Wärme ab. Auf dem umgekehrten Weg nehmen die Elektronen Energie auf und die Verbindungsstelle wird kälter. Beschrieben wird dieser Effekt durch die Peltier-Koeffizienten  $\Pi_i$  der Materialien. Die abgegebene oder aufgenommene Wärme kann beschrieben werden durch [29]

$$\dot{Q}_{\text{peltier}} = (\Pi_1 - \Pi_2) I. \quad (35)$$

Lokal lässt sich der Transport von Wärme durch die Wärmestromdichte  $\vec{q}_p$  beschreiben. Der Peltier-Effekt im Material mit dem Peltier-Koeffizienten  $\Pi$  und der elektrischen Stromdichte  $\vec{j}$  ergibt eine Wärmestromdichte von

$$\vec{q}_p = \Pi \vec{j}. \quad (36)$$

Der Peltier-Effekt beschreibt den Transport von Wärme, der während des Transports von Ladungsträgern stattfindet. Ist homogenes Material im thermodynamischen Gleichgewicht, führt dieser Term nicht zu einer Erhöhung der Temperatur im Material, weil Wärmezuwachs und Wärmeabnahme lokal gleich sind. An Diskontinuitäten (Materialgrenzen) oder Inhomogenitäten im Material erwärmt oder kühlt sich das Material ab. An diesen Stellen wird Wärme vom Material aufgenommen oder abgegeben. Temperaturgefälle können ebenfalls zu lokalen Unterschieden des Peltier-Koeffizienten führen, was als Thomson-Effekt bezeichnet wird.

### 2.3.3 Thomson-Effekt und Joulesche Wärme

Der Seebeck-Effekt und der Peltier-Effekt werden erst deutlich, wenn zwei Drähte wie in Abbildung 6 dargestellt zusammenkommen. Der Thomson-Effekt hingegen kann bereits in einem Material beobachtet werden [29]. Existiert im Draht ein Temperaturgradient  $\frac{dT}{dx}$ , transportieren die Elektronen der Stromdichte  $\vec{j}$  Wärme. Es findet eine erhöhte oder verringerte Wärmeleitung im Material statt als ohne Stromfluss. Dieser Effekt überlagert sich stets mit der jouleschen Wärme und ist daher schwer nachweisbar. Mit dem Thomson-Koeffizienten  $\beta$  ergibt sich die Wärmeleistung  $q$  je Volumeneinheit zu

$$q = \underbrace{\rho j^2}_{\text{Joulesche Erwärmung}} - \underbrace{\beta j \frac{dT}{dx}}_{\text{Thomson-Effekt}} \quad (37)$$

mit  $\rho$  dem spezifischen Widerstand des Materials. Soll die Wärmeleitfähigkeit eines Materials bestimmt werden, ist es also wichtig, während der Messung keinen Strom durch die Probe fließen zu lassen.

### 2.3.4 Thomson-Relationen

Die thermoelektrischen Koeffizienten sind durch die Thomson-Relationen miteinander verknüpft [7]. Sie lauten:

$$\begin{aligned} \Pi &= S T, \\ \beta &= T \frac{dS}{dT}. \end{aligned} \quad (38)$$

Es folgt aus der zweiten Gleichung eine Möglichkeit, den absoluten Wert des Seebeck-Koeffizienten eines Materials zu bestimmen, falls der Wert für niedrige Temperaturen bekannt ist

(siehe Abschnitt 2.3.5). Der absolute Wert bei niedrigen Temperaturen lässt sich bestimmen, indem das Material mit Supraleitern verbunden wird. Da Supraleiter keine Thermospannung erzeugen, kann ihr Seebeck-Koeffizient als Null angenommen werden [7].

### 2.3.5 Der absolute Seebeck-Koeffizient

Der Seebeck-Koeffizient  $S$  eines Materials kann nur in Verbindung mit dem Seebeck-Koeffizienten eines Referenzmaterials bestimmt werden. Um den absoluten Wert zu ermitteln, muss auch der absolute Wert des Referenzmaterials bekannt sein. Mithilfe der Thomson-Relationen ist es möglich, den absoluten Seebeck-Koeffizienten eines Materials ohne Referenz zu bestimmen. Es gilt

$$S(T) - S(0) = \int_{S(0)}^{S(T)} dS = \int_0^T \frac{dS}{dT} dT = \int_0^T \frac{\beta}{T} dT. \quad (39)$$

Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten kann ohne ein Referenzmaterial bestimmt werden; der Seebeck-Koeffizient im Nullpunkt muss jedoch bekannt sein [36]. In Abbildung 9 ist die empirisch ermittelte Interpolationsfunktion des absoluten Seebeck-Koeffizienten von Platin und Kupfer dargestellt [36].

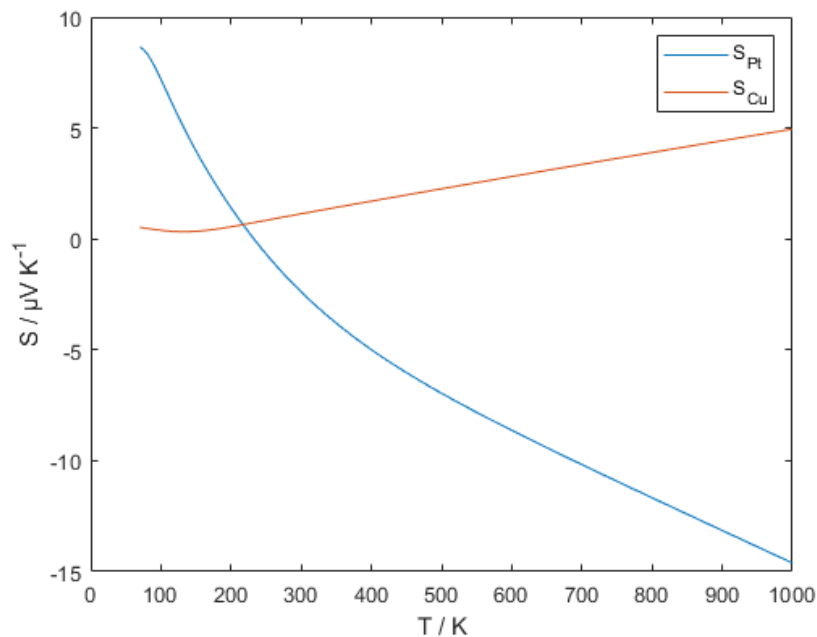


Abbildung 9: Absoluter Seebeck-Koeffizient von Platin und Kupfer, aufgetragen über der absoluten Temperatur [36].

## 2.4 Thermoelektrischer Generator

Thermoelektrische Eigenschaften von Materialien lassen sich nutzen, um Wärmepumpen oder elektrische Generatoren ohne den direkten Einsatz von Elektromechanik zu realisieren. In diesem Abschnitt wird die Eignung eines Materials für diesen Zweck untersucht.

### 2.4.1 Carnot-Wirkungsgrad

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses nicht übertroffen werden kann. Der Carnot-Prozess [37] ist ein von Carnot vorgeschlagener reversibler Kreisprozess einer Wärmekraftmaschine. Eine Wärmekraftmaschine wandelt Wärmeenergie in mechanische Arbeit um. Als Arbeitsmedium dient ein ideales Gas. Der umgekehrte Prozess wird Wärmepumpe genannt. Der Wirkungsgrad  $\eta_c$  des Carnot-Prozesses ergibt sich zu

$$\eta_c = \frac{|W|}{Q_{zu}} = 1 - \frac{T_k}{T_h}, \quad (40)$$

wobei  $|W|$  die abgegebene Arbeit,  $Q_{zu}$  die zugeführte Wärme,  $T_h$  die absolute Temperatur des heißen Wärmebads und  $T_k$  die absolute Temperatur des kalten Wärmebads sind. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad hängt also ausschließlich von den Temperaturen der Wärmebäder ab.

### 2.4.2 Gütezahl $Z\bar{T}$

Thermoelektrische Materialien können als elektrische Generatoren oder als Wärmepumpe verwendet werden. Wie gut ein Material für diese Zwecke geeignet ist, wird durch die Gütezahl  $Z\bar{T}$  („Figure of merit“) beschrieben. Sie ist eine dimensionslose Größe und wird definiert durch [29]:

$$Z\bar{T} = \frac{\sigma S^2}{\lambda} \bar{T}, \quad (41)$$

wobei  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit,  $S$  der Seebeck-Koeffizient,  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit und  $\bar{T} = (T_h + T_k)/2$  die mittlere absolute Temperatur ist.

Mit dem Carnot-Wirkungsgrad

$$\eta_c = \frac{T_h - T_k}{T_h}, \quad (42)$$

wobei  $T_k$  die absolute Temperatur der Wärmesenke und  $T_h$  die absolute Temperatur der Wärmequelle ist, und der Gütezahl  $Z\bar{T}$  lässt sich der Wirkungsgrad  $\eta$  eines thermoelektrischen Generators angeben [7]:

$$\eta = \eta_c \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_k}{T_h}}. \quad (43)$$

Ein Vergleich verschiedener Technologien und deren Wirkungsgrade ist in Abbildung 10 dargestellt.

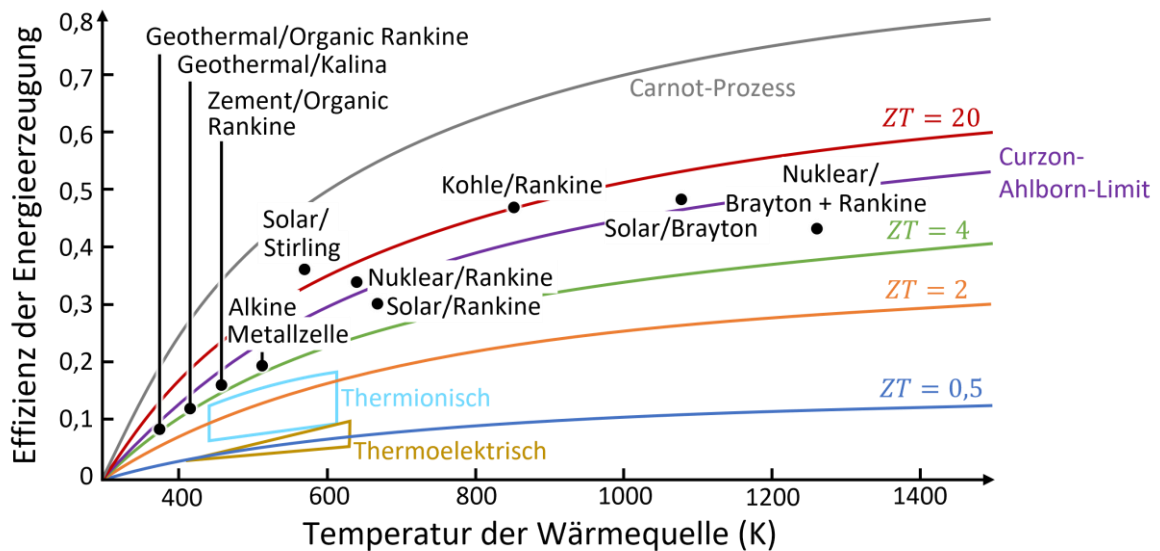


Abbildung 10: Darstellung der Effizienz thermoelektrischer Energiegewinnung aufgetragen über der Heißseitentemperatur  $T_h$ . Außerdem dargestellt sind alternative Technologien und der Carnot-Prozess. Die Kaltseitentemperatur ist mit  $T_k = 300$  K angenommen (vgl. [38]).

### 2.4.3 Materialklassen

Um ein besseres Verständnis für die zu vermessenden Materialien zu erhalten, wird im Folgenden auf bekannte Materialklassen eingegangen, die gute thermoelektrische Materialien hervorgebracht haben.

Die Gütezahl  $Z\bar{T}$  dient als Maßzahl für die Eignung eines Materials hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften. Sie bestimmt den Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators oder Peltier-Kühlers sowie die Detektivität eines Sensors. Die Gütezahl beeinflusst somit die Wirtschaftlichkeit bei der Verwendung eines thermoelektrischen Materials.

Gute thermoelektrische Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass sie die Eigenschaften von Elektronenkristallen (hohe elektrische Leitfähigkeit) und Phononengläsern (geringe Gitterwärmeleitfähigkeit) in einem Material vereinen.

**Chalkogenide** bestehen aus Chalkogenen (6. Hauptgruppe des Periodensystems, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur) die die formalen Anionen bilden und aus elektropositiveren Elementen oder Metallen, die die formalen Kationen bilden. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ungeordnete oder teilkristalline Strukturen aus. Dabei kann der Grad der Unordnung unterschiedlich sein; manche haben keinerlei Fernordnung (amorphes Siliziumdioxid), andere weisen nur teilweise ungeordnete Bereiche auf. Die Unordnung ergibt Fehlstellen und Streuzentren für Phononen und Elektronen im Kristall und reduziert dadurch den Beitrag der Phononen zur Wärmeleitfähigkeit. Zum Beispiel haben einige Thallium(I)-Telluride eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit von  $0,5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  oder weniger über einen weiten Temperaturbereich und es lassen sich entsprechend hohe Gütezahlen erreichen. Für  $\text{Ag}_9\text{TlTe}_5$  wurde eine Gütezahl von  $Z\bar{T} = 1,23$  bei 700 K berichtet [39], [40]. Unter diese Materialklasse fallen auch die in der Raumfahrt eingesetzten PbTe-Verbindungen und die für kommerzielle Zwecke eingesetzten  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Verbindungen (siehe Abbildung 11). Beide Materialien bewegen sich im Bereich  $Z\bar{T} \approx 1$ , decken jedoch einen anderen Temperaturbereich ab. Die Bleiverbindung erreicht die maximale Gütezahl bei etwa 600 K, wobei Bismutellurid im Bereich der Raumtemperatur eingesetzt werden kann [41].

Durch Zugabe von Antimon konnte mit der Verbindung  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  ein Gütezahl von  $Z\bar{T} = 1,86$  erreicht werden. Die erhöhte Gütezahl ist auf eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen, die durch eine verstärkte Phononenstreuung an Korngrenzen verursacht wird [42].

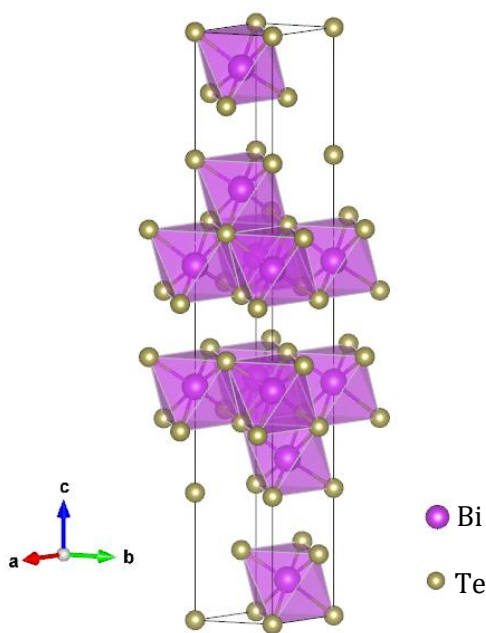


Abbildung 11: Kristallstruktur von Bismut-Tellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). Dargestellt ist die rhomboedrische Elementarzelle aus der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  [43]. Die Schichtstruktur ist entscheidend für die thermischen und elektrischen Eigenschaften von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [44].

**Skutterudite** haben die Kristallstruktur von Typ  $\text{CoAs}_3$  mit der kubischen Raumgruppe  $\text{Im}\bar{3}$  [45]. Modellrechnungen versprachen gute thermoelektrische Eigenschaften im hohen Temperaturbereich bis 1000 K [46]. Die Elementarzelle dieser Verbindungen besteht aus acht  $\text{XY}_6$  Oktaedern, wobei  $X=\text{Co}$ ,  $\text{Rh}$  und  $Y=\text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  gilt. Die Elementarzelle zeichnet sich durch zwei Leerstellen aus: eine ist in der Mitte des kubischen Gitters, die zweite teilt sich auf die Ecken der Elementarzelle auf. Diese Leerstellen können durch Fremdatome aufgefüllt werden und sogenannte gefüllte Skutterudite entstehen. Besonders interessant unter den gefüllten Skutteruditen sind Antimon-Verbindungen, da sich besonders große Leerstellen bilden. Die Füllung der Leerstellen kann als Elektronendonator oder auch als Phononenstreuungszentrum agieren. Durch die Füllung können sowohl die elektrischen Eigenschaften verbessert als auch die Gitterwärmeleitfähigkeit verringert werden [47]. Es stellte sich heraus, dass je schwerer und kleiner das Fremdatom in der Leerstelle ist, desto stärker ist die Reduktion der Gitterwärmeleitfähigkeit. Werden die Leerstellen nur teilweise oder sogar mit verschiedenen Fremdatomen gefüllt, können erhebliche Verbesserungen der Gütezahl erreicht werden: Im Fall von  $\text{Ca}_{0.18}\text{Co}_{3.97}\text{Ni}_{0.03}\text{Sb}_{12}$  ( $Z\bar{T} \approx 1$  bei  $T = 800$  K) und  $\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.46}$  ( $Z\bar{T} \approx 0,45$  bei  $T = 800$  K) wurde eine Verbesserung von mehr als 100% erreicht [48] (siehe Abbildung 12). Rogl erreicht mit Indium-dotierten Skutteruditen eine Gütezahl von  $Z\bar{T} = 1,8$  bei  $T = 853$  K [49].

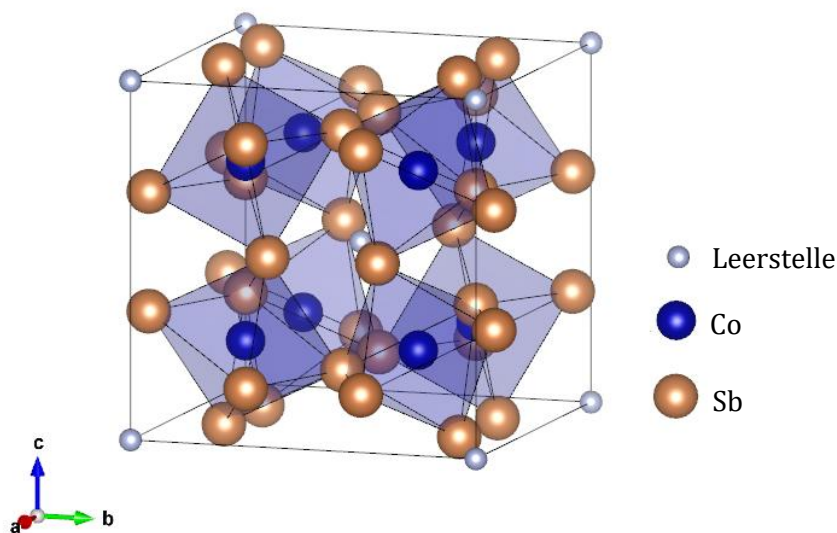


Abbildung 12: Darstellung der Kristallstruktur des Skutterudits  $\text{CoSb}_3$  [50]. Graue Kugeln stellen Leerstellen dar, auf deren Positionen Fremdatome im Kristallgitter sitzen können [48].

**Clathrate** bestehen aus Verbindungen von Al, Ga, Si, Ge oder Sn in tetraedrischer Koordination und weisen zumeist eine niedrige Wärmeleitfähigkeit auf [45]. Clathrate haben ebenso wie Skutterudite Leerstellen in ihrer Elementarzelle, die mit Fremdatomen gefüllt werden können. Die Fremdatome, die als Streuzentren wirken, sowie die offene Struktur tragen maßgeblich zur niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Materials bei. Unter den Typen der Clathrate sind Typ I und Typ II bisher in der Literatur am weitesten verbreitet, wobei die Typ I Clathrate bisher intensiver untersucht wurden. Typ I Clathrate (siehe Abbildung 13) genügen der Formel  $X_2Y_6E_{46}$ , wobei X und Y die Fremdatome bezeichnen. Diese Materialgruppe weist eine Vielzahl möglicher Kombinationen auf. Density Functional Theory-Rechnungen haben ergeben, dass  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  und  $Ba_8In_{16}Sn_{30}$  bei Raumtemperatur eine Gütezahl von 0,5 und 1,7 bei 800 K erreicht. Diese Materialklasse scheint also eher für den Hochtemperaturbereich geeignet zu sein. Messungen an einer  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ -Verbindung ergaben eine Gütezahl von 1,35 bei 900 K [51], was dieses Material zu einem Kandidaten für einen Hochtemperatureinsatz macht. Leider sind Gallium und Germanium kostenintensive Materialien, was eine wirtschaftliche Nutzung erschwert.

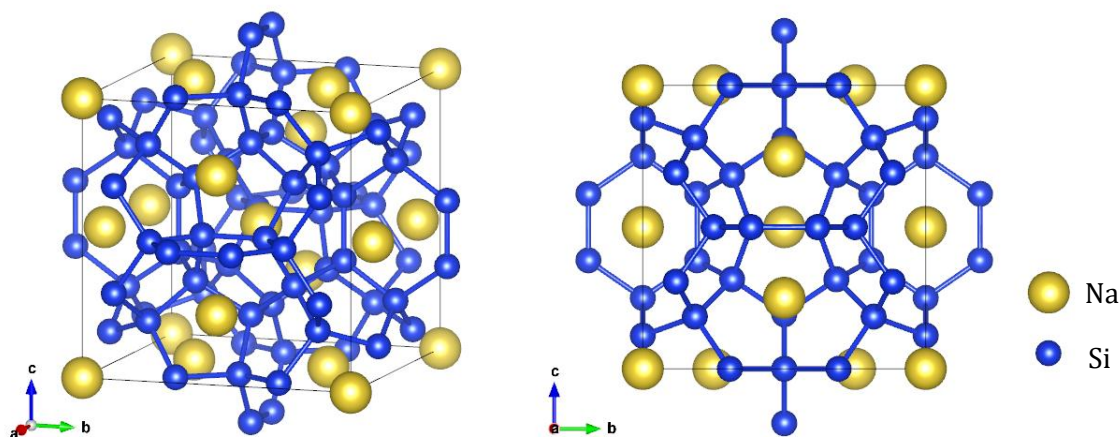


Abbildung 13: Kristallstruktur eines Typ I Clathrates,  $Na_8Si_{46}$  [52]. Die Na-Atome sitzen auf Gitterplätzen, umgeben von verschiedenen Si-Käfigen [45].

**Halb-Heusler-Verbindungen** sind eher einfache Verbindungen der Form XYZ, wobei X=Ti, Hf oder Zr, Y=Ni und Z=Sn [45]. Halb-Heusler-Materialien haben einen halbleitenden Charakter und eine MgAgAs Kristall-Struktur. Heusler-Verbindungen unterscheiden sich von Halb-Heusler-Verbindungen durch vollständig gefüllte Untergitter und einen eher metallischen Charakter. Halb-Heusler-Verbindungen zeichnen sich durch 3 vollständig gefüllte fcc-Untergitter und ein Untergitter mit Leerstellen aus (siehe Abbildung 14). Schmale Energiebänder und entsprechend große effektive Elektronenmassen führen in dieser Materialklasse zu großen Seebeck-Koeffizienten [53]. Bei der Optimierung der Materialeigenschaften im thermoelektrischen Sinne können die einzelnen Untergitter durch Dotierung für eine gezielte Änderung der Transporteigenschaften sorgen. Eine semimetallische ZrCoSb Halb-Heusler-Verbindung erreicht mit einer Dotierung von Pt und Sn einen Seebeck-Koeffizienten von  $-110$  bis  $+130 \mu\text{V K}^{-1}$  [54]. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Verbindungen liegt im Bereich von  $3,0 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , was einen hohen Wert darstellt, und der elektrische Widerstand liegt bei etwa  $1,5 \cdot 10^3 \mu\Omega$ , was einer hohen elektrischen Leitfähigkeit entspricht. Trotz der vielversprechenden Eigenschaften der Halb-Heusler-Materialien liegen die Gütezahlen meist unter 1. Es wurden jedoch auch in dieser Materialklasse hohe Gütezahlen im hohen Temperaturbereich gefunden. Eine Sb-dotierte (Ti,Zr,Hf)NiSn-Verbindung hat bei 700 K einen Wert von  $Z\bar{T} = 1,5$  erreicht [55], wobei die Steigerung überwiegend durch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zustande kam. Halb-Heusler-Verbindungen sind also für den mittleren und hohen Temperaturbereich geeignet.

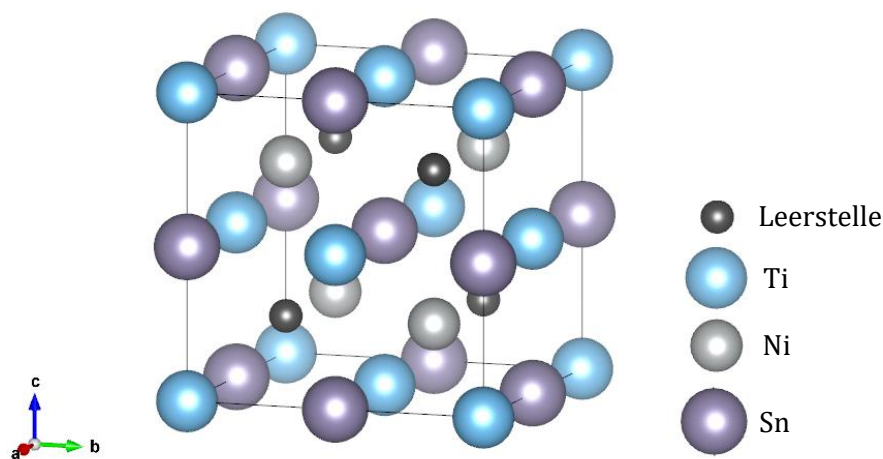


Abbildung 14: Kristallstruktur einer Halb-Heusler-Verbindung, TiNiSn [56]. Auf den Positionen der Gitterleerstellen können die Fremdatome des Dotierstoffs sitzen [45].

**Silizide** werden Verbindungen von Silizium und Metallen genannt. Thermoelektrisch interessant sind die Materialien  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{MnSi}_{1,75}$ ,  $\beta\text{-FeSi}_2$ ,  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  und  $\text{ReSi}_{1,75}$  [57]. Für mit Bi dotiertes  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,55}\text{Sn}_{0,4}\text{Ge}_{0,05}$ -Material wurden Gütezahlen von bis zu 1,4 bei 800 K erreicht; dieses Material weist n-leitenden Charakter auf [58]. Im Bereich der p-leitenden Materialien erreicht  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  eine maximale Gütezahl von 0,9 [57].

Diese Materialklasse erfüllt außerdem die Anforderungen der Umweltverträglichkeit: die Bestandteile sind verfügbare, ungiftige Elemente, die mechanisch und thermisch stabil sind. Zusätzlich können die Materialien teilweise sogar in Luft verwendet werden. Bisher weisen diese Materialien leider überwiegend eine Gütezahl kleiner 1 auf und sind dadurch nicht effizient genug. Der übliche Temperaturbereich dieser Materialklasse liegt bei 300 bis 600 °C [59].

**Segmentierte Aufbauten** [60] sind bisher ein überwiegend in der Theorie verbliebener Ansatz, um die thermoelektrischen Eigenschaften verschiedener Materialien zu kombinieren. Die Materialien werden so in einem thermoelektrischen Modul angeordnet, dass die Segmente mit dem Material gefüllt sind, das für den Temperaturbereich entlang des thermoelektrischen Generator-Schenkels die größte Gütezahl aufweist. Thermische und elektrische Kontaktierung sowie thermische Ausdehnungskoeffizienten sind bei diesem Vorhaben besonders anspruchsvoll.

**Übergitter (super-lattice)** werden Strukturen genannt, die aus zwei oder mehr Lagen von Material bestehen. Dabei liegt die Dicke der Lage im Nanometerbereich. Das bewährte thermoelektrische Material  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  weist im Übergitter mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  erstaunliche thermoelektrische Eigenschaften auf. Bei Raumtemperatur werden Gütezahlen  $Z\bar{T} \approx 2,5$  erreicht [44]. Die Dicke der Schicht betrug 5,2  $\mu\text{m}$ . Herstellung und Kontaktierung einer möglichen Anwendung sind bei dieser Dünnschicht-Variante eines thermoelektrischen Materials anders als bei herkömmlichem Volumenmaterial und ungleich aufwendiger – sie beschränken daher die Anwendungsmöglichkeiten. Theoretische Vorhersagen zeigen, dass diese Optimierungstechnik noch nicht ausgeschöpft ist [61].

**Nano-Wires, Nano-Tubes und Nano-Composites** bestehend aus erfolgreich eingesetzten thermoelektrischen Bulk-Materialien wie  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden, wie zum Beispiel der Elektrodeposition [62]. Nano-Wires und Nano-Tubes sind in ihrer Dimension reduzierte Materialien, um die eindimensionalen Eigenschaften der Bandstruktur und damit die elektrischen Eigenschaften sowie die reduzierte Gitterwärmeleitfähigkeit auszunutzen [63]. Bisher beschränken sich die Vorteile solcher Materialien weitgehend auf theoretische Studien. Durch den Einsatz von Nanokompositen konnten die thermoelektrischen Eigenschaften von Bulk-Materialien signifikant verbessert werden, sodass Werte

des dimensionslosen Gütefaktors von  $Z\bar{T} \approx 1$  erreicht wurden [64]. Nanokomposite sind zum Beispiel vermischte und heiß gepresste Nanopulver mit einer Korngröße von etwa 100 bis 300 nm.

### 2.5 Messmethoden

Materialeigenschaften sind entscheidend für die Anwendungsbereiche von Materialien und können durch äußere Einflüsse wie Temperatur, elektrische oder magnetische Felder verändert werden. Diese Eigenschaften können richtungsunabhängig (isotrop) oder richtungsabhängig (anisotrop) sein, weshalb sie oft in Form von Tensoren angegeben werden. Um Vorhersagen über physikalische Vorgänge zu treffen, müssen die Materialeigenschaften genau bekannt sein, was durch die Übereinstimmung von Messmodellen und Experimenten gewährleistet wird.

Im Folgenden wird auf etablierte Methoden für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizient und der elektrischen Leitfähigkeit eingegangen.

#### 2.5.1 Temperaturmessung

Temperaturmessungen sind die am häufigsten durchgeführten Messungen. Sowohl makroskopische als auch mikroskopische Prozesse sind temperaturabhängig. Es wird zwischen Kontaktmessungen und kontaktlosen Messverfahren unterschieden. Bei einer Kontaktmessung übernimmt der Sensor die Temperatur des Messobjekts. Die Veränderung der Sensoreigenschaften ermöglicht die Bestimmung der Temperatur. Die Veränderung der Eigenschaften erstreckt sich über Wärmeausdehnung (Bi-Metall-Thermometer, Ausdehnungsthermometer, ...), sinkenden elektrischen Widerstand (Thermistor NTC), steigenden elektrischen Widerstand (Thermistor PTC) bis zum Ausbilden einer Thermospannung (Thermoelement). Weitere Temperaturabhängigkeiten wie die Verschiebung von Resonanzfrequenzen werden ausgenutzt. Kontaktlose Messungen bestimmen die Temperatur der Messstelle mithilfe der emittierten Wärmestrahlung [65], [66].

Sensoren, die auf einer Widerstandsänderung basieren, sind günstig in der Herstellung und erreichen hohe Messauflösungen sowie hohe Sensitivitäten. Nachteilig sind die Nichtlinearität und der begrenzte Temperaturmessbereich. Thermoelemente zeichnen sich durch Robustheit und einen weiten Temperaturmessbereich aus. Strahlungsbasierte Messungen ermöglichen eine kontaktfreie Bestimmung der Temperatur. Messungenauigkeiten durch den Einfluss des Sensors auf die Oberfläche entfallen. Viele weitere Herausforderungen sind indes zu überwinden, wie die schwer zu bestimmende Oberflächen-Reflektivität, die Messdatenauswertung und die hohen Kosten der Messgeräte.

Mit den Messanforderungen einer vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung vereinbar ist die Verwendung von Thermoelementen im Messstapel. Thermoelemente haben einen weiten Temperaturmessbereich von  $-200\text{ °C}$  bis  $2315\text{ °C}$  und können in verschiedenen

Messumgebungen eingesetzt werden. Das Funktionsprinzip ist bereits in Abschnitt 2.3.1 eingeführt. Thermoelemente verwenden zwei Messdrähte aus verschiedenem Material  $A$  und  $B$ . Die Messdrähte haben an der Messstelle eine leitende Verbindung. Die Messstelle ist heißer oder kälter als der Ort der Messelektronik (Referenzstelle). Die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Messstelle und Referenzort erzeugt je nach Differenz der Seebeck-Koeffizienten  $S_{AB}$  der Materialien eine Thermospannung  $U_{th}$  am Referenzort. Die Temperatur am Messort ist  $T_{Umgebung}$ . Bei bekannten kombinierten Seebeck-Koeffizienten  $S_{AB}$  kann von der Thermospannung auf die Temperaturdifferenz zwischen Messstelle und Referenzort geschlossen werden. Es ergibt sich in erster Näherung

$$T_{\text{Messstelle}} = T_{\text{Umgebung}} + \Delta T = T_{\text{Umgebung}} + \frac{U_{th}}{S_{AB}}. \quad (44)$$

Besonders widerstandsfähig hat sich die Materialkombination des Typ N Thermoelements aus Nicrosil® (NiCrSi-Legierung, positiver Thermoschenkel) und Nisil® (NiSi-Legierung, negativer Thermoschenkel) herausgestellt. Durch eine Kapselung kann die Widerstandsfähigkeit weiter erhöht werden. Die Empfindlichkeit im Raumtemperaturbereich liegt bei  $S(T) \approx 27 \mu\text{V K}^{-1}$  [65]. Die größten Vorteile bei der Verwendung von Thermoelementen sind:

- Verwendung von geometrisch kleinen Sensoren möglich
- Kosteneffizienz
- Materialstandards langjährig etabliert
- Die Messdrähte sind für beliebige Spannungsmessungen verwendbar

Nachteilig zeigt sich für Thermoelemente:

- Je dünner der Draht ist, desto schneller altert das Thermoelement
- Die Temperatur der Referenzverbindung muss genau bekannt sein

### 2.5.2 Wärmeleitfähigkeit

Es wird zwischen stationären und instationären Verfahren unterschieden. Stationäre Verfahren bestimmen die Wärmeleitfähigkeit über zeitunabhängige Zusammenhänge. Diese Verfahren setzen das Wissen über die Wärmeströme im zu vermessenden Material voraus. Aus dem Wärmestrom kann über das Fourier'sche Gesetz auf die Wärmeleitfähigkeit geschlossen werden [18] (siehe Abbildung 15). Instationäre Verfahren nutzen zeitlich abhängige Zusammenhänge aus.

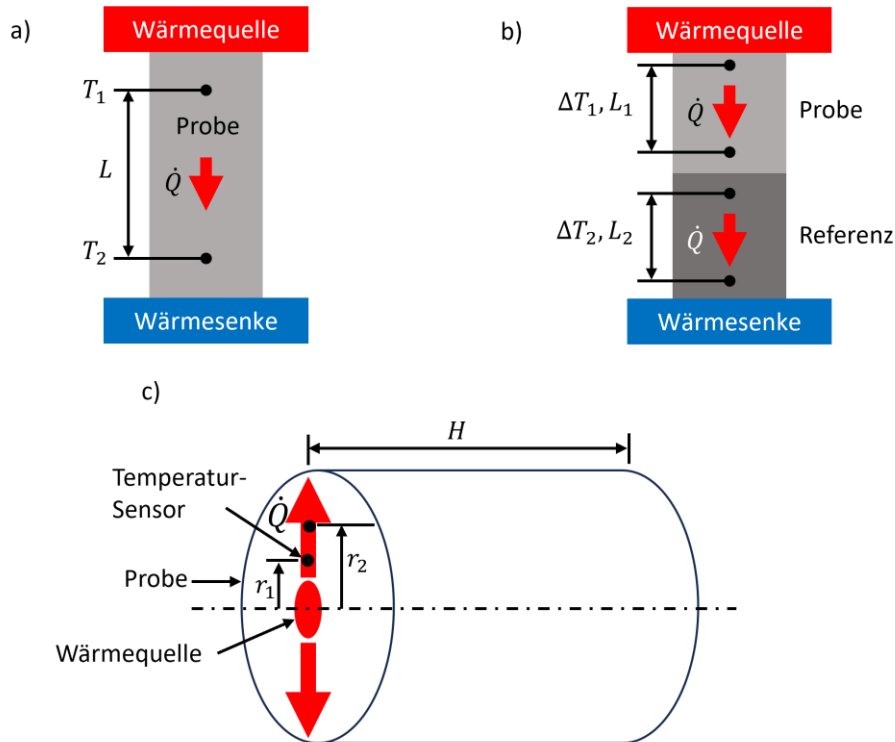


Abbildung 15: Schematische Darstellung verschiedener Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von homogenen Feststoffen (vgl. [67]). a) Absolutes Verfahren zur Bestimmung von  $\lambda$  durch die direkte Bestimmung aus dem Fourier'schen Gesetz bei bekannten Wärmestrom  $\dot{Q}$ . b) Relatives Verfahren, das unter Annahme eines konstanten Wärmestroms  $\dot{Q}$  durch einen Messstapel die bekannte Wärmeleitfähigkeit eines Referenzmaterials ausnutzt, um die Wärmeleitfähigkeit einer Probe zu bestimmen. c) Radiales absolutes Verfahren, das durch einen bekannten Wärmeeintrag  $\dot{Q}$  im Mittelpunkt einer zylindrischen Probe einen stationären radialen Temperaturgradienten erzeugt.

Die **3-Omega-Methode** [29], [68], [69, p. 3] ist eine instationäre Methode, die ursprünglich entwickelt wurde, um die Wärmeleitfähigkeit von Gläsern und amorphen Stoffen zu bestimmen [29], [70]. Hierbei wird eine Metallstruktur auf der Probe deponiert und kontaktiert. Die Metallstruktur dient als Widerstandsheizung, in die ein Strom  $I(t)$  eingeprägt wird:

$$I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega t) . \quad (45)$$

Der Strom hat eine eingespeiste Leistung (joulesche Wärme) und folglich eine Temperaturänderung zur Folge:

$$T(t) = T_0(t) + \Delta T \cdot \cos(2\omega t + \varphi) , \quad (46)$$

dabei ist  $\Delta T$  die Amplitude,  $\varphi$  eine Phasenverschiebung und  $T_0(t)$  ist die Null-Lage der Temperaturschwingung. Der elektrische Widerstand der Heizung ist temperaturabhängig:

$$R(t) = R_0(1 + \alpha(T(t) - T_0(t))) = R_0 + \Delta R \cos(2\omega t + \varphi). \quad (47)$$

Mit gegebenem Strom ergibt sich eine Spannung

$$U(t) = R(t) \cdot I(t) = R_0 I_0 \cos(\omega t) + \frac{\Delta R I_0}{2} (\cos(3\omega t + \varphi) + \cos(\omega t + \varphi)). \quad (48)$$

Es lässt sich in der Spannung eine Amplitude der Frequenz  $3\omega$  finden:

$$U_{3\omega} = \frac{\alpha R_0 \Delta T I_0}{2}. \quad (49)$$

Die genauen Formeln sind in [70] nachzulesen. Von Bedeutung ist die Tatsache, dass im  $3\omega$  Beitrag die Wärmeleitfähigkeit als Proportionalitätsfaktor im  $\Delta T$  enthalten ist. Die Steigung von  $\Delta T$  über  $\ln \omega$  liefert schließlich die Wärmeleitfähigkeit

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l \lambda} \left( \frac{1}{2} \ln \frac{D}{r^2} + \ln 2 - 0.5772 - \frac{1}{2} \ln \omega - \frac{i\pi}{4} \right). \quad (50)$$

Die **Laser-Flash-Methode** [71], [11] ist ebenfalls eine Methode, die mithilfe des zeitlichen Verlaufs des Wärmetransports die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Ein Laser strahlt auf ein Probenmaterial. Dieser Energieeintrag erwärmt die Probe. Das Erwärmen der Probe wird mithilfe einer Infrarotkamera detektiert. Die Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  der Probe kann bestimmt werden. Besonders an dieser Methode ist die Wärmeeinkopplung in die Probe. In diesem Fall wird die Wärme durch Strahlung übertragen. Thermische Kontaktwiderstände an Grenzflächen entfallen. Außerdem wird eine Kontamination der Probe durch den Heizer ausgeschlossen, was das Verfahren grundsätzlich auch für hohe Temperaturen geeignet macht. Bei hoher Temperatur ist die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  annähernd konstant. Die Messung der Temperaturleitfähigkeit  $\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$  wird dann zu einer Messung der Wärmeleitfähigkeit [65], [72].

Beim **Relativ-Verfahren** [18] handelt es sich um eine stationäre Messmethode zum Bestimmen der Wärmeleitfähigkeit. Die Bestimmungsgleichung für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  liefert das Fourier'sche Gesetz. In Verbindung mit der Annahme, dass keine Wärme entlang eines

Messtapels verloren geht, folgt für homogenes Proben- und Referenzmaterial mit konstanten Querschnittsflächen  $A_i$  senkrecht zum Wärmestrom  $\dot{Q}$ :

$$\dot{Q} = \lambda_{\text{Probe}} A_{\text{Probe}} \cdot \frac{\Delta T_{\text{Probe}}}{L_{\text{Probe}}} \quad (51)$$

$$\dot{Q} = \lambda_{\text{Referenz}} A_{\text{Referenz}} \cdot \frac{\Delta T_{\text{Referenz}}}{L_{\text{Referenz}}} \quad (52)$$

$$\Rightarrow \lambda_{\text{Probe}} = \lambda_{\text{Ref}} \frac{A_{\text{Ref}}}{A_{\text{Probe}}} \frac{\Delta T_{\text{Ref}}}{\Delta T_{\text{Probe}}} \frac{L_{\text{Probe}}}{L_{\text{Ref}}} \quad (53)$$

Dabei bezeichnen  $L_i$  die Abstände zwischen den Temperaturmessungen mit den Temperaturunterschieden  $\Delta T_i$ . Die Wärmeabgabe entlang des Messtapels und die Bestimmung der Geometrien machen es schwierig, Messergebnisse mit einer Genauigkeit von 5 bis 10% zu erreichen. Regelmäßige Kalibrierungen mit Standardproben sind bei dieser Messmethode essenziell.

Die **Hot Wire Methode** [73] ist eine Methode, die es erlaubt, die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  absolut zu bestimmen. Intuitiv schwer zu verstehen, ergibt sich für einen langen, dünnen Draht, der in einem homogenen, nichtleitenden Medium eingebettet ist, der folgende Zusammenhang:

$$\Delta T_1 - \Delta T_2 = \frac{q}{4\pi \lambda} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right). \quad (54)$$

Der Temperaturunterschied  $\Delta T_i$ , der sich nach der Zeit  $t_i$  durch die konstante Heizleistung  $q$  für einen dünnen Draht mit Radius  $r_o$  einstellt ergibt sich zu

$$\Delta T = \frac{q}{4\pi \lambda} \left( \ln\left(\frac{4 \alpha t}{r_o^2}\right) - 0.5772 \dots \right). \quad (55)$$

Durch Differenzbildung verschwindet die Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  aus der Gleichung. Es leitet sich eine Methode zur absoluten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ab.

Der Vorfaktor, der nur die Wärmeleitfähigkeit und nicht die Temperaturleitfähigkeit enthält, folgt aus der Randbedingung des Wärmeproblems nach Abschnitt 2.1.1. Die entscheidende Randbedingung ist

$$q = -\lambda \frac{\partial T(0, t)}{\partial r}. \quad (56)$$

Heute werden die Differentialgleichungen mit den entsprechenden Randbedingungen für eine Messung numerisch gelöst [74]. Die Wärmeleitfähigkeit des modellierten Materials wird so lange angepasst, bis eine Übereinstimmung mit dem Experiment stattfindet. Es werden Messunsicherheiten von weniger als 1% angenommen. Moderne Messgeräte verwenden eine Abwandlung der Methode, wie das THB -Verfahren (thermal hot bridge), das von Linseis verwendet wird [75].

Das ebenfalls von Linseis verwendete **Thermoreflectance**-Verfahren bietet eine Möglichkeit der absoluten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit. Dabei ist es notwendig, einen Metallfilm auf der Probenoberfläche abzuscheiden, der es ermöglicht, von der Reflektivität auf die Oberflächentemperatur zu schließen [76], [77]. Die Leistung  $q$  wird in dem Fall durch einen Laser eingebracht.

Die Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  unterscheiden sich sowohl hinsichtlich des experimentellen Aufwands als auch der Messdatenauswertung stark. Instationäre Methoden bestimmen in der Regel zunächst die Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$ . Um von der Temperaturleitfähigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit zu schließen, sind zusätzliche Kenntnisse über die Wärmekapazität und die Dichte des Materials notwendig. In bestimmten Fällen (Hot Wire Methode) kann durch geeignete Näherungen oder unter Ausnutzung definierter Randbedingungen auch mit instationären Verfahren eine direkte Bestimmung von  $\lambda$  erfolgen.

Ein stationäres, relatives Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ist grundsätzlich experimentell weniger aufwendig. Systematische Einflüsse (Wärmeverluste oder Kontaktwiderstände) auf das Messergebnis sind in diesem Fall kritisch für die Genauigkeit der Ergebnisse.

### 2.5.3 Elektrische Leitfähigkeit

Bei der einfachsten Art der Widerstandsmessung wird eine Konstantstromquelle  $I_0$  verwendet, um durch den gemessenen Spannungsabfall  $U_x$  auf den unbekanntem Widerstand  $R_x$  zu schließen [12] (siehe Abbildung 16). Dabei ergibt sich der Widerstand zu

$$R_x = \frac{U_x}{I_0}. \quad (57)$$

Es wird vorausgesetzt, dass der Innenwiderstand  $R_U$  des Spannungsmessgeräts vernachlässigbar hoch ist [78]. Ist der Innenwiderstand des Messgeräts nicht vernachlässigbar, fließt ein Teil des Stroms von  $I_0$  durch das Spannungsmessgerät und der Strom am zu messenden Widerstand wird als zu hoch angenommen. Es gilt dann

$$R_x = \frac{U_x}{I_0 - U_x/R_U}. \quad (58)$$

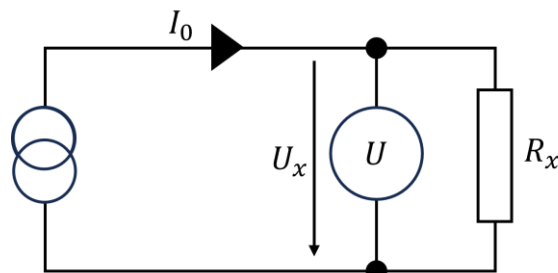


Abbildung 16: Ersatzschaltbild zur Widerstandsbestimmung mit Hilfe einer Konstantstromquelle, 2-Draht-Messung [12].

An den Strom  $I_0$  gelten ebenfalls gewisse Anforderungen. Es muss sich eine messbare Spannung  $U_x$  ergeben, der Strom muss groß genug sein und ebenfalls darf der Strom nicht zu groß sein, um die joulesche Wärme und damit die Temperaturänderung des zu vermessenden Widerstandes gering zu halten. Weiter muss die Stromquelle diesen Strom konstant zur Verfügung stellen können.

Beim einfachsten realen Aufbau dieser Messmethode werden aus einem Messgerät zwei Drähte (**2-Draht-Messung**) zum zu vermessenden Widerstand geführt und an diesem an zwei Kontaktstellen verbunden. Die Spannungsmessung ist in diesem Fall sehr nah an der Stromquelle gelegen. Das bedeutet, dass zusätzlich zu den oben genannten Anforderungen der Widerstand der Drähte und der Kontaktwiderstand vernachlässigbar gegenüber dem zu vermessenden Widerstand sein muss, da sonst ein Teil der gemessenen Spannung an der Verkabelung abfällt. Diese Messung ist daher eher ungeeignet für kleine Widerstände.

Die **4-Draht-Messung** umgeht das Problem dadurch, dass es 4 Drähte an den Widerstand bringt (siehe Abbildung 17). Zwei der Drähte dienen zum Einprägen des Stroms und zwei weitere werden zur Messung der Spannung verwendet. Der Spannungsabfall an den stromführenden Drähten beeinflusst so nicht mehr den gemessenen Spannungsabfall am zu vermessenden Widerstand. Der Strom durch den Widerstand sowie auch der Spannungsabfall am Widerstand

sind unabhängig von der Verdrahtung. Das Verfahren ist damit dafür geeignet, auch kleine Widerstände zu bestimmen.

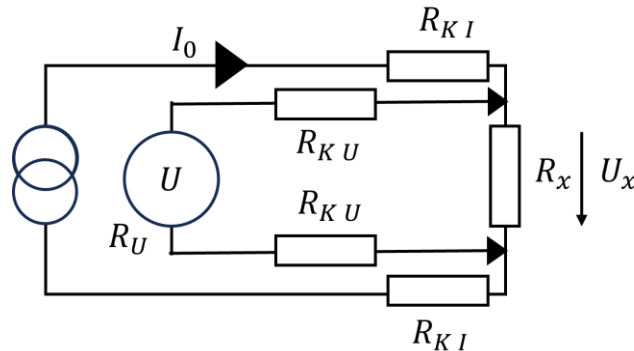


Abbildung 17: Ersatzschaltbild zur Widerstandsbestimmung mittels der 4-Draht-Messung (vgl. [12]). Die Kontaktwiderstände  $R_{KI}$  der Konstantstromquelle beeinflussen die Spannungsmessung nicht wie im Falle der 2-Draht-Messung.

Die **Van-der-Pauw-Methode** wurde entwickelt, um den spezifischen Widerstand einer Probe zu bestimmen und wurde 1958 von L. J. van der Pauw vorgestellt [79]. Bei dieser Methode ist die typische Bar-Form der zu vermessenden Probe nicht notwendig (siehe Abbildung 18). Es wird eine flächige Probe mit beliebiger Form vermessen. Der spezifische Widerstand  $\rho$  ist dann näherungsweise

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f, \quad (59)$$

dabei ist  $d$  die Dicke der Probe und  $R_{AB,CD}$  und  $R_{BC,DA}$  sind Widerstände. Der Geometriefaktor  $f$  hängt vom Verhältnis der Widerstände  $R_{AB,CD}$  und  $R_{BC,DA}$  ab.

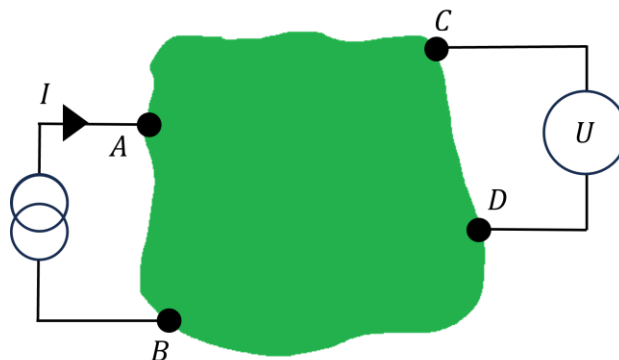


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Van-der-Pauw-Messmethode zur Widerstandsbestimmung von flächigen Proben beliebiger Form. Über die Kontakte A und B wird ein Strom in die Probe eingepreßt. Aus der Geometrie der Probe und der Messspannung zwischen den Messkontakten C und D ergibt sich der spezifische Widerstand  $\rho$  der Probe [79].

Diese Methode setzt voraus, dass die Kontakte auf dem Umfang der Probe positioniert sind, die Kontakte ausreichend klein sind, die Probe ausreichend dünn und gleichmäßig dünn ist und keine Löcher aufweist. Obwohl die Form der Fläche grundsätzlich beliebig gewählt werden kann, liefern spezielle Teststrukturen bessere Messergebnisse, da es zu größeren Messsignalen kommt. Die Kleeblattstruktur zeigt diese Vorteile.

Diese Messmethode ist auch geeignet, um den Hall-Koeffizienten zu bestimmen. In diesem Fall wird der Strom in gegenüberliegende Kontakte eingepreßt und die Spannung wird an gegenüberliegenden Kontakten gemessen.

### 2.5.4 Seebeck-Koeffizient

Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten wird die Thermospannung verwendet.

$$U_{th} = \int_{T_k}^{T_h} (S_2(T) - S_1(T)) dT \quad (60)$$

Die Messung erfordert einen offenen Stromkreis während der Messung der Thermospannung [13]. Die Lage der Messkontakte zur Messung von Spannung und Temperatur kann die Messung beeinflussen (siehe Abbildung 19). Es werden 2-Punkt-Verfahren mit Messkontakten und Thermoelementen in den Heizkörpern, 4-Punkt-Verfahren mit einer seitlichen Kontaktierung der Probe sowie einachsige Verfahren, bei denen die Messspitzen entlang des Temperaturgradienten in die Heizkörper eingebracht werden, verwendet [80].

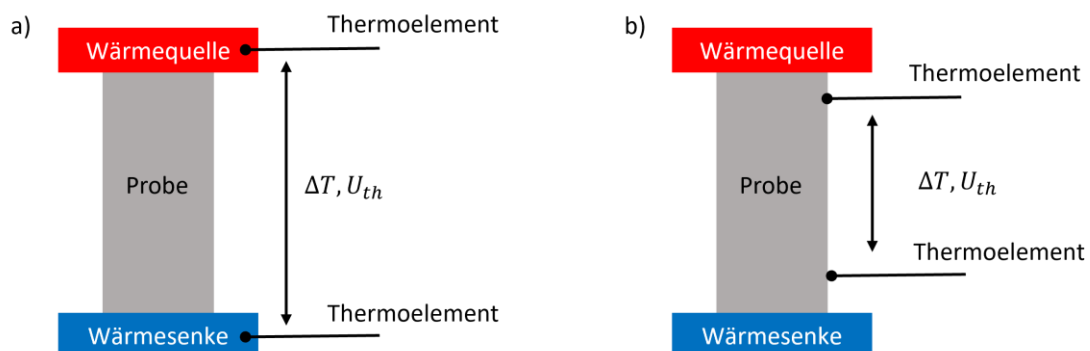


Abbildung 19: Verschiedene Messanordnungen zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten. a) Bei der 2-Punkt-Anordnung sind die Temperaturmessstellen in der Wärmequelle und der Wärmesenke angebracht. Thermospannung  $U_{th}$  und Temperaturdifferenz  $\Delta T$  werden von der Wärmequelle und Wärmesenke beeinflusst. b) Die 4-Punkt-Anordnung eliminiert den Einfluss der Wärmequelle und der Wärmesenke auf das Messwertpaar.

Die **Integrale Methode** [13] zeichnet sich durch einen großen Temperaturunterschied  $\Delta T$  zwischen kalter und heißer Seite der Probe aus. Die kalte Seite hat eine konstante Temperatur  $T_0$ , dann ergibt sich

$$U_{th}(T_0 + \Delta T) = U_{th}(T_h) = \int_{T_0}^{T_h} (S_2(T) - S_1(T)) dT. \quad (61)$$

Durch Ableiten des Verlaufs der Thermospannung nach der Temperatur  $T_h$ , kann auf den Seebeck-Koeffizienten geschlossen werden:

$$\frac{\partial U_{th}(T_h)}{\partial T_h} = S_2(T_h) - S_1(T_h). \quad (62)$$

Ist der Seebeck-Koeffizient der Referenz bei der Temperatur  $T_h$  bekannt, folgt der Seebeck-Koeffizient der Probe. Um den Fehler der Differenziation zu reduzieren, kann eine analytische Funktion an die Messdaten gefittet werden. Temperaturschwankungen wirken sich durch die Differenzierung besonders stark auf das Messergebnis aus. In der Differenziation liegt jedoch auch ein Vorteil: Offset-Spannungen werden vernachlässigbar. Die großen Temperaturunterschiede reduzieren den Einfluss von Spannungsmessfehlern weiter. Die größte Herausforderung dieser Methode ist die Konstanzhaltung der Temperatur  $T_0$  und das Finden einer geeigneten Fit-Funktion sowie die Fehlerabschätzung der ermittelten Werte.

Die **differentielle Methode** [13] verwendet einen kleinen Temperaturunterschied  $\Delta T$  entlang der Probe. Der Temperaturunterschied bleibt in diesem Fall konstant, die mittlere Temperatur  $T_m$  der Probe wird verschoben. Die Thermospannung ist damit

$$U_{th}(T_m, \Delta T) = \int_{T_m - \frac{\Delta T}{2}}^{T_m + \frac{\Delta T}{2}} (S_2(T) - S_1(T)) dT. \quad (63)$$

Die Thermospannung kann als Taylorreihe um  $\Delta T = 0$  geschrieben werden:

$$U_{th}(T_m, \Delta T) \approx \frac{1}{2} (S_2(T_m) - S_1(T_m)) \Delta T + \frac{1}{2} (S_2(T_m) - S_1(T_m)) \Delta T \quad (64)$$

$$U_{th}(T_m, \Delta T) \approx (S_2(T_m) - S_1(T_m)) \Delta T \quad (65)$$

$$S_1(T_m) \approx S_2(T_m) - \frac{U_{th}(T_m, \Delta T)}{\Delta T}. \quad (66)$$

Diese Näherung ist besonders genau für kleine  $\Delta T$ . Wie klein  $\Delta T$  sein sollte, hängt von der Steigung von  $S_2(T) - S_1(T)$  bei  $T = T_m$  ab.

Bei stationären differentiellen Verfahren werden mehrere  $\Delta T$  bei konstanter Temperatur  $T_m$  gemessen. Durch einen linearen Fit von  $U_{th}(\Delta T)$  über  $\Delta T$  ergibt sich eine robuste Methode, um auf den Seebeck-Koeffizienten zu schließen.

Die instationäre **Transient-Methode** verwendet ein  $\Delta T \sin(\omega t)$  mit  $\Delta T = 1 - 500$  mK bei einer Frequenz von 0.1 bis 60 Hz. Durch die Verwendung von frequenzmodulierten Signalen kann mit Hilfe der Lock-In-Technik eine höhere Messgenauigkeit schwächerer Signale erreicht werden. Die Auflösung von  $S(T)$  wird erhöht. Es ist nicht mehr notwendig, die Temperaturdifferenz absolut stabil zu halten [13].

### 2.5.5 Die HARMAN-Messmethode

Zusätzlich ist mit der HARMAN-Methode [29], [81] ein Verfahren verfügbar, das einen kombinierten Wert, die Gütezahl  $Z\bar{T}$ , eines Materials direkt bestimmt. Fließt ein Strom durch ein thermoelektrisches Material, ist die abfallende Spannung zeitabhängig. Ist das System im thermodynamischen Gleichgewicht, also  $\Delta T = 0$  entlang des Materials, führt ein Strom  $I$  zu einer Spannung  $U_0 = R_0 I$ . Der Strom hat durch den Peltier-Effekt einen Wärmestrom  $\dot{Q}_P = S_{AB} T I$  zur Folge, mit  $S_{AB}$  als (kombinierter) Seebeck-Koeffizient. Der entstehende Temperaturunterschied  $\Delta T$  hat eine Thermospannung zur Folge. Im stationären Fall sind der Wärmestrom  $\dot{Q}_H = A \lambda \frac{\Delta T}{L}$  durch eine Fläche  $A$  gegeben durch die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Materials und der Wärmestrom  $\dot{Q}_P$  betragsmäßig gleich. Es gilt dann

$$S_{AB} T I = A \frac{\lambda \Delta T}{L} \Rightarrow I = \frac{A \lambda \Delta T}{L S_{AB} T}. \quad (67)$$

Im Gleichgewichtsfall ist die abfallende Spannung in erster Näherung die adiabatische Spannung  $U_a = U_0 + U_{th}$ , welche sich aus der Thermospannung und der Spannung, die über der Probe abfällt, zusammensetzt. Aus dem Verhältnis von Thermospannung und adiabatischer Spannung folgt direkt die Gütezahl  $Z\bar{T}$  des Materials:

$$\frac{U_a}{U_0} - 1 = \frac{U_{th}}{U_0} = \frac{S_{AB} \Delta T}{R_0 I} = \frac{S_{AB} \Delta T L S_{AB} T}{R_0 A \lambda \Delta T} = \frac{S_{AB}^2 T}{\rho \lambda} = Z\bar{T}, \quad (68)$$

dabei ist  $\rho$  der spezifische Widerstand des Materials. Die Herleitung enthält Näherungen wie die Temperaturunabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten und die Vernachlässigung von Wärmeverlusten.

Es gibt weitere Ansätze zur vollständigen Charakterisierung thermoelektrischer Materialien mit einem Messgerät und einer Probe, zum Beispiel ein kombinierter Van-der-Pauw-Ansatz [82], eine Hochtemperaturmesszelle [83] oder das CTEM [84]. Grundsätzlich sind die gleichen oder ähnliche Probleme beim Vermessen der Materialeigenschaften zu überwinden unabhängig davon, ob eine kombinierte Messung erfolgt oder die Materialeigenschaften separat bestimmt werden.

Um einen Messaufbau zur simultanen Erfassung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und des Seebeck-Koeffizienten  $S$  über einen definierten Temperaturbereich zu realisieren, ist die Kombination mehrerer Messmethoden erforderlich. Die Bestimmung von  $\sigma$  und  $S$  setzt eine elektrische Kontaktierung der Probe voraus. Ein auf der Hot Wire Methode basierendes instationäres Messverfahren mit zusätzlichen metallischen Strukturen zur Bestimmung von  $\sigma$  (4-Draht-Messung) und  $S$  (Transient-Methode) bietet ein hohes Maß an Messgenauigkeit. Systematische Einflüsse werden methodisch minimiert. Eine aufwendige Erfassung und Auswertung der Messdaten sind erforderlich. Eine komplexe Probenvorbereitung und Messdatenaufnahme sind in der Regel mit einem hohen apparativen und finanziellen Aufwand verbunden. Ähnliches gilt für andere instationäre Ansätze. Ein stationäres relatives Verfahren zur simultanen Bestimmung von  $\lambda$  (relatives Verfahren),  $\sigma$  (4-Draht-Messung) und  $S$  (differentielle Methode) lässt sich experimentell einfacher und mit einem geringeren finanziellen Aufwand realisieren. Die Anforderungen an die Probe reduzieren sich auf ihre Geometrie. Das Referenzmaterial und die Geometrien des Messaufbaus müssen für eine hohe Messgenauigkeit optimiert werden. Systematische Einflüsse müssen besondere Beachtung finden, um reproduzierbare Messergebnisse zu gewährleisten.

### 3 Messsystem

Ziel der Entwicklung dieses Messstands ist es, eine kostengünstige und einfache Methode zur Verfügung zu stellen, um ein Material vollständig hinsichtlich seiner thermoelektrischen Eigenschaften zu charakterisieren. Das Messprinzip wird erfolgreich numerisch und mit der Vermessung von Standardproben bestätigt (Eisen - NIST ® RM 8420, n-Typ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  - NIST ® RM 3451).

Der im Folgenden beschriebene Messansatz verwendet zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit einer Probe eine relative stationäre Methode [84]. Der Seebeck-Koeffizient wird mittels einer Differenzmethode bestimmt [16], [85], die mit der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit kompatibel ist. Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird die 4-Draht-Methode verwendet [25].

In Abbildung 20 ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Computergesteuert können die mittlere Proben temperatur und der Temperaturgradient entlang der Probe mit zwei Heizungen eingestellt werden. Durch Einprägen eines Messstroms und durch die Messung der Spannungen am Messstapel kann auf die thermoelektrischen Materialeigenschaften geschlossen werden.

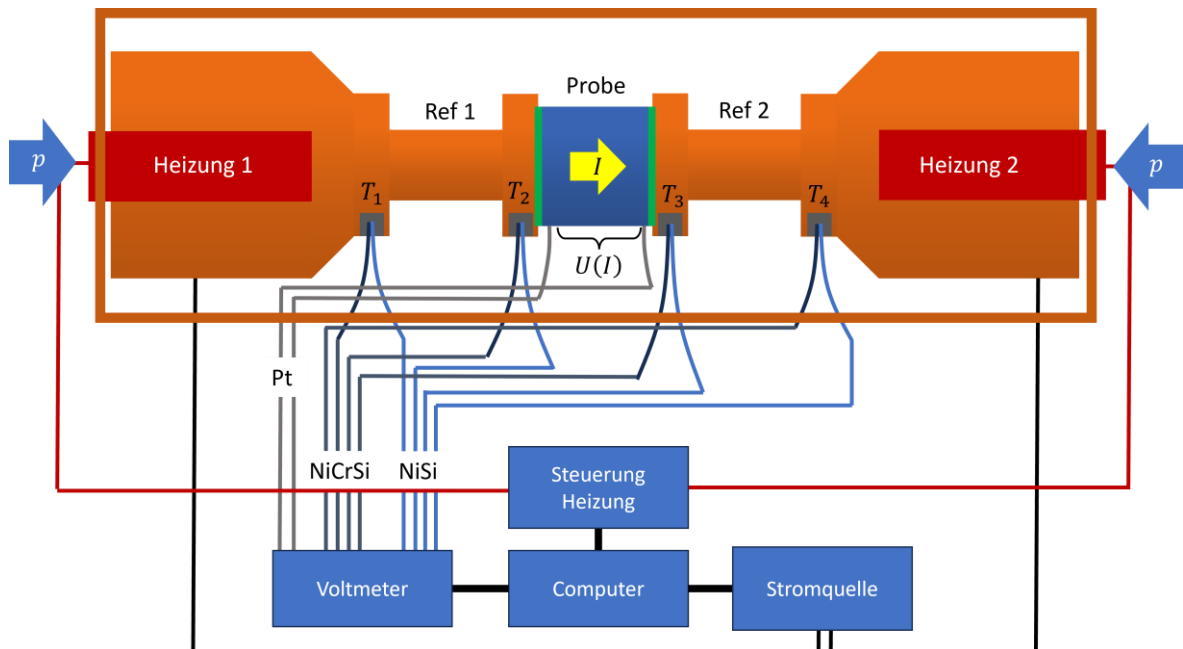


Abbildung 20: Schematische Abbildung des Messaufbaus zur vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung: Probenplatzierung, Steuerelemente und Messwerterhebung.

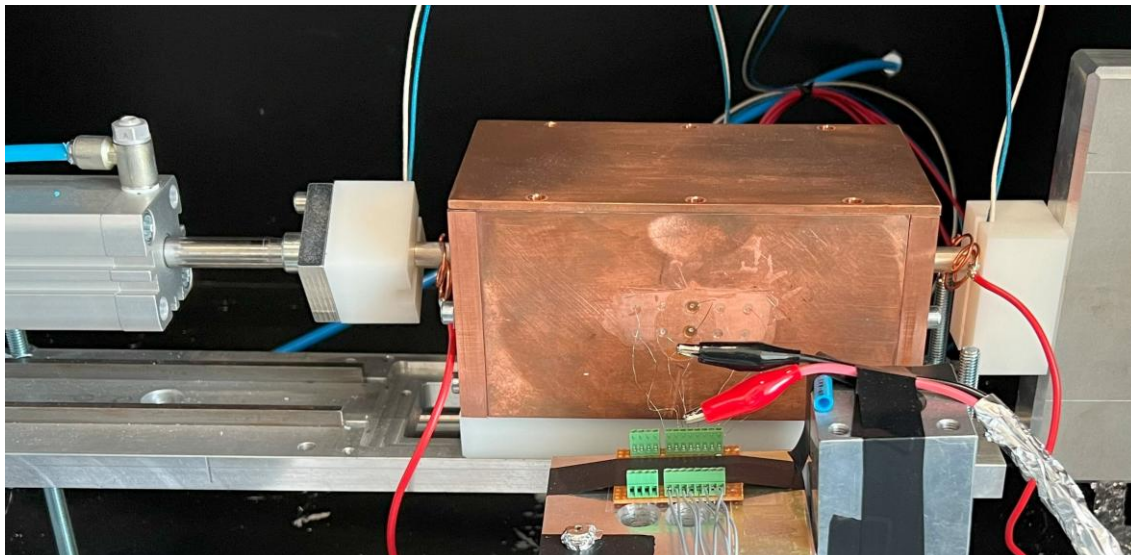


Abbildung 21: Fotografische Darstellung des Messaufbaus. Der Druck auf den Messstapel wird durch einen pneumatischen Zylinder ausgeübt. Der Messstrom wird über die Außenseite in den Messstapel eingepreßt. Die Verdrahtung wird durch Epoxidharz elektrisch isoliert durch die Messkammer geleitet. Die Messkammer wird durch Teflon-Blöcke elektrisch gegen die Umgebung isoliert.

### 3.1 Messstapel

Das in dieser Arbeit entwickelte, stationäre, relative Messverfahren (siehe Abschnitt 2.5.2) zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und des Seebeck-Koeffizienten  $S$  eines Probenmaterials bedient sich eines symmetrisch aufgebauten Messstapels. In Abbildung 22 ist der Stapel im Bereich der Probe schematisch dargestellt. Verdrahtung und Messstellen sind gekennzeichnet. Eine experimentelle Umsetzung des Messstapels ist in Abbildung 23 dargestellt.

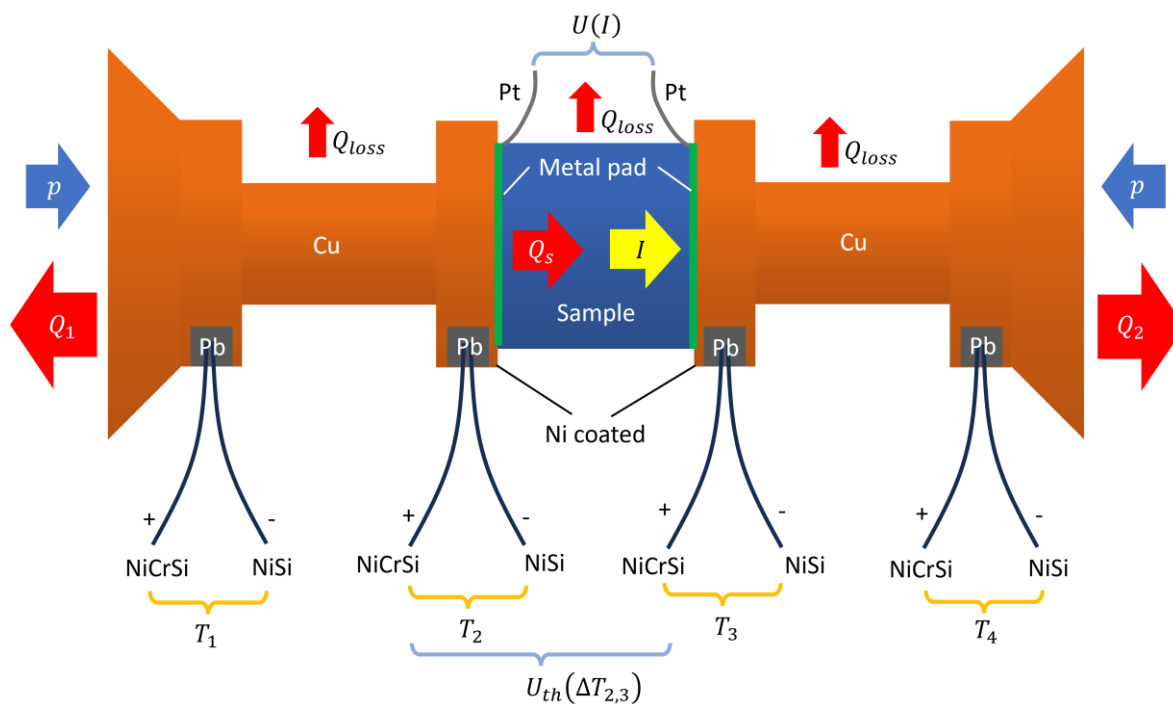


Abbildung 22: Schematischer Aufbau des Messstapels, reduziert auf den Probenbereich. Dargestellt sind die verwendeten Materialien, die Messgrößen und die Wärmeströme im Messstapel.



Abbildung 23: Fotografische Darstellung des symmetrischen Messstapels; dargestellt ist der Probenbereich. Eingebaut ist eine zylindrische Eisen-Probe (NIST® SRM 8420).

In der Mitte des symmetrischen Messstapels ist die Probe zu finden, festgehalten durch den von außen durch einen pneumatischen Zylinder auf den Stapel ausgeübten Druck  $p$ . Neben dem Probenmaterial sind die Stempel aus dem Referenzmaterial eingebaut. Um den thermischen und elektrischen Kontakt zu verbessern, wird zwischen Probe und Referenzstempel eine dünne, duktile Folie aus Indium eingebracht [86]. Neben den Stempeln aus Referenzmaterial sind die Heizungen des Messstapels aus einem Werkstück gefertigt. Die Heizungen sind Widerstandsheizungen und ermöglichen das Einstellen der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{2,3}$  und der mittleren Proben temperatur  $T_m$ . Der Messstapel befindet sich in einer Messkammer aus Kupfer, die der Umgebung ausgesetzt ist. Nach außen wird die Messkammer elektrisch durch Teflon-Blöcke isoliert (siehe Abbildung 21). In Abbildung 24 ist der Probenbereich einer experimentellen Umsetzung der Messkammer in einer fotografischen Darstellung zu sehen.

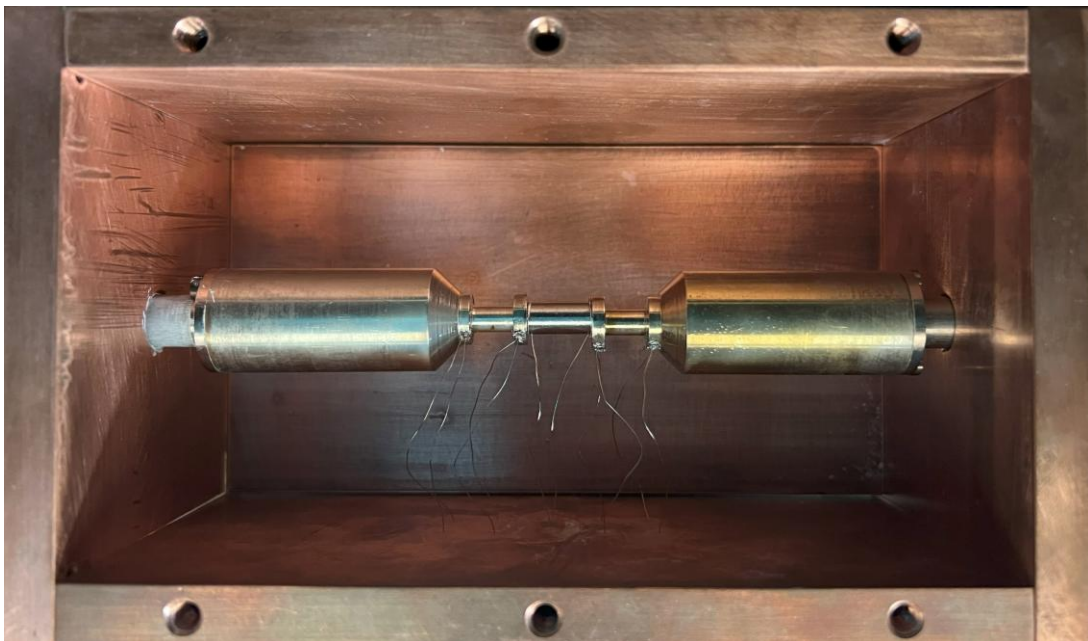


Abbildung 24: Fotografische Darstellung der Messkammer. Durch elektrisch isolierende Folie zwischen den Kupferplatten der Messkammer wird ein Kurzschluss des Messstapels durch die Messkammer verhindert. Die Messdrähte sind durch Epoxidharz von der Messkammer elektrisch isoliert.

Um einen Kurzschluss des Messstapels durch die Messkammer zu verhindern, sind die Kupferplatten und die Verschraubung der Messkammer durch Polymer-Folie elektrisch voneinander isoliert. Messdrähte, die durch die Messkammer führen, sind durch Epoxidharz (UHU® Endfest) von der Messkammer isoliert. Die Messdrähte sind an einem elektrisch isolierten Terminal befestigt, das auf einem Aluminiumblock mit Raumtemperatur liegt (siehe Abbildung 21), um eine thermisch stabile Kaltseitentemperatur für die Thermoelemente zu erhalten. Die Heizelemente werden durch die Messkammer mit ein Kupferrohr verlängert. Dadurch kann Wärme aus dem Messstapel abgeführt, Druck auf ihn ausgeübt und der Messstapel auf unterschiedliche

Probenlängen eingestellt werden. Zur Vermeidung von Oxidation sind alle Kupferkomponenten des Messstapels galvanisch vernickelt (siehe Abschnitt 3.6).

Die Messdrähte zur Bestimmung der Temperatur  $T_1$  bis  $T_4$  sind die Drähte eines Typ N Thermoelement: ®Nicrosil (NiCrSi-Legierung) und ®Nisil (NiSi-Legierung). Die Drähte sind in Bohrungen in den Stempelköpfen zentriert mit Blei eingepresst (siehe Abbildung 25). Dazu werden die Drähte zunächst durch eine Hülse mit Durchmesser der Bohrung geführt und dann durch ein Stück Blei. Mit der Hülse lassen sich die Drähte in die Bohrung einpressen.



Abbildung 25: zentriert eingepresste Messdrähte im Kopf des Referenzstempels.

Die Drähte sind nach dem Einpressen fest in der Bohrung. Es ist wichtig, dass sich die Drähte nicht mehr außerhalb der Bohrung berühren. Die Messspannung zum Bestimmen der Temperatur hängt vom letzten Berührungspunkt der Messdrähte ab. Der dadurch entstandene Messfehler steigt mit der Temperatur an. Der Berührungspunkt ist schwer mit dem Auge zu erkennen.

Mit der Materialwahl Blei zum Fixieren der Messdrähte im Referenzstempel wird der Temperatur-Messbereich entsprechend dem Schmelzpunkt (bzw. der Entfestigungstemperatur) für Blei eingeschränkt. Weiter muss die Einpressstelle regelmäßig auf Korrosion der Verbindungen geprüft werden. Um Korrosion an Probe und Messaufbau zu minimieren, kann ein Gaszufluss für Inertgas zur Messkammer ergänzt werden.

Der Messstrom  $I$  wird von einer Konstantstromquelle bereitgestellt und von außen über Kupferspannen durch die Heizungselemente in den Messstapel eingepreßt.

### 3.2 Abmessungen

Die Abmessungen des Messstapels sind das Ergebnis einer Monte-Carlo-Simulation zur Untersuchung der Fehlerfortpflanzung bei gegebenen Messungenauigkeiten (siehe Abbildung 26).

Zudem muss die mechanische Stabilität des Messstapels gewährleistet sein. Da die Monte-Carlo-Simulation bestätigt, was auch durch andere Überlegungen gefolgert werden kann, wird nicht näher auf sie eingegangen.

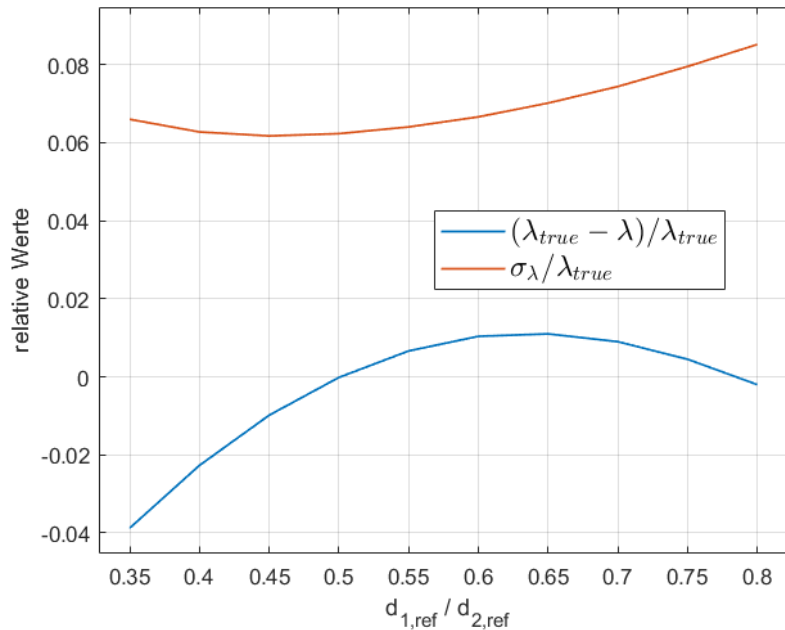


Abbildung 26: Untersuchung der Fehlerfortpflanzung des Messsystems durch eine Monte-Carlo-Simulation. Aufgetragen ist der relative Fehler der numerisch ermittelten Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  nach Abschnitt 2.5 und die relative Standardabweichung für  $10^6$  simulierte Messungen bei typischen Messungenauigkeiten.

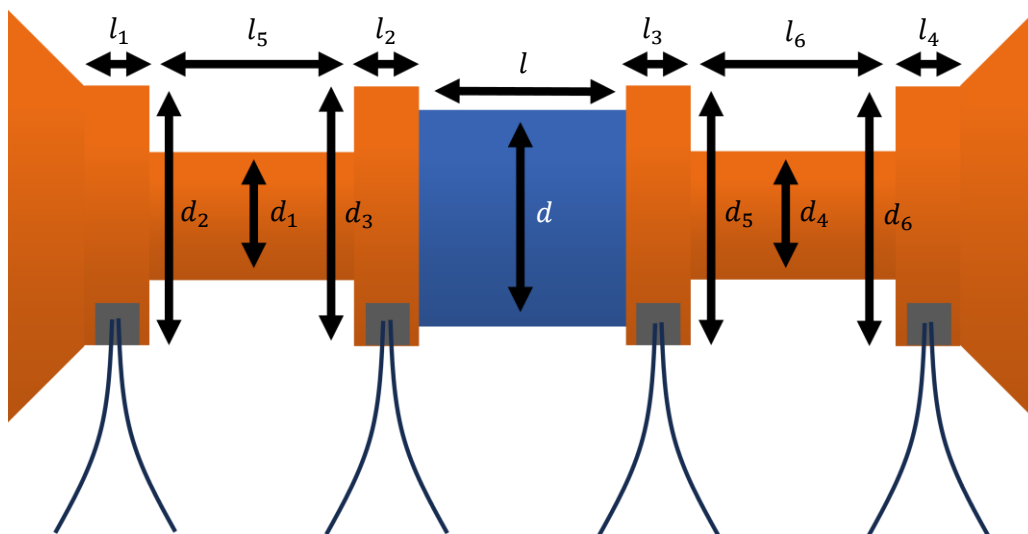


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Messstapels mit Kennzeichnung zur Abmessung der Referenzstempel.

In Abbildung 27 ist die Kennzeichnung zur Bemaßung der Referenzstruktur dargestellt. Die Länge  $l$  und der Durchmesser  $d$  der Probe variieren entsprechend der Probengeometrie. Nach der Fertigung des Messstapels ergeben sich die Abmessungen aus Tabelle 3.

Tabelle 3: Abmessungen der Referenzstruktur nach der mechanischen Fertigung.

Länge	mm
$l_1$	$1,85 \pm 0,05$
$l_2$	$2,60 \pm 0,05$
$l_3$	$2,50 \pm 0,05$
$l_4$	$2,45 \pm 0,05$
$l_5$	$8,40 \pm 0,05$
$l_6$	$8,30 \pm 0,05$
$d_1$	$5,30 \pm 0,05$
$d_2$	$10,10 \pm 0,05$
$d_3$	$10,10 \pm 0,05$
$d_4$	$5,00 \pm 0,05$
$d_5$	$10,10 \pm 0,05$
$d_6$	$10,10 \pm 0,05$

### 3.3 Messgeräte und Steuerung

Zur Temperaturmessung an den Positionen  $T_1$  bis  $T_4$  werden die Spannungen der Thermoelementdrähte mit einem Rigol M300 System bestehend aus einem Multiplexer (MUX32-MC3132 + TB32) und einem Digitalmultimeter (DMM-MC3065) erfasst. Des Weiteren wird die Thermospannung  $U_{th}(\Delta T)$  als Spannung zwischen den beiden positiven Thermoelementdrähten der Temperaturmessstellen  $T_2$  und  $T_3$  gemessen (siehe Abbildung 22). Die Spannung  $U(I)$ , die bei einem Messstrom  $I$  über der Probe abfällt, wird mit einem Keysight 3641A gemessen. Die Kommunikation zwischen Messgeräten und Computer erfolgt über SCPI-Befehle mittels MATLAB®-Skripten via USB-Schnittstellen. Zur Abschirmung gegenüber elektromagnetischen Störfeldern werden alle Messleitungen mit Aluminiumfolie umwickelt. Der konstante Messstrom  $I$  wird von einem OWOM SPE6103 generiert, das über eine USB-Schnittstelle mit dem MATLAB®-Skript des Computers kommuniziert. Die Stromquelle liefert konstante Ströme mit einer Abweichung kleiner als 0,1%.

Zwei Leistungsregler (FC11AL2) regeln mit einem Phasenanschnitt die Leistung an Heizung 1 und Heizung 2 (Heizpatrone 200 W nach VDE0721). Die Leistungsregler erhalten ihr Regelsignal aus einer Spannungsfolger-Schaltung, die über einen Tiefpass von einem Arduino-Board versorgt wird. Das Arduino-Board wird schließlich via USB-Schnittstelle durch ein MATLAB®-Skript am Computer gesteuert. Um eine höhere Auflösung der regelbaren Heizungsleistung zu

erhalten, ist ein Trafo vor die Versorgungsspannung des Leistungsreglers geschaltet, der die Versorgungsspannung auf etwa 100V AC herabsetzt.

#### 3.4 Messdatenauswertung

Die Messdaten werden in einer MATLAB®-Umgebung gespeichert und zur Regelung des Messprozesses verwendet. Weitere MATLAB®-Skripte werten die Messdaten aus und leiten die thermoelektrischen Eigenschaften der Probe ab.

#### 3.5 Probenvorbereitung

Um Probenmaterial im Messstapel vermessen zu können, muss die Geometrie der Probe angepasst werden. Die Probe muss zwei gegenüberliegende parallele, plane Flächen aufweisen. Das Probenmaterial kann dazu getrennt, geschliffen und poliert werden. Für die elektrische und thermische Kontaktierung ist eine dünne Indium-Folie an den Kontaktflächen der Probe vorgesehen. In Abbildung 28 ist eine Eisenprobe (NIST® RM 8420) mit einer Folie aus Indium an den Kontaktflächen abgebildet.

Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit kann die Kontaktfläche der Probe zusätzlich mit einer dünnen Metallschicht (z. B. durch Sputtern) versehen werden.



Abbildung 28: Fotografische Darstellung einer Eisenprobe (NIST® RM 8420) mit einer dünnen Folie aus Indium an den Kontaktflächen.

#### 3.6 Nickel-Galvanisierung

Die Galvanisierung der Kupferteile mit Nickel geschieht mit dem Elektrolyt von Jenter Plating Technology – Glanz JE300. Glanzzusätze bewirken eine schnellere Abscheidung in Rauigkeits-

tälern [87]. Das Elektrolyt besteht aus Nickelsulfat, Nickel(II)-sulfat, Nickeldichlorid und Nickelchlorid. Die Anode (+ Pol) besteht aus einer Nickelplatte. Kathode (- Pol) ist entsprechend das zu vernickelnde Kupferteil. Das Kupferteil wird an einem isolierten Haken aufgehängt. Bei der Anode ist dies nicht nötig, da sie lang genug ist, um außerhalb des Elektrolyts kontaktiert zu werden. Die Oberfläche von Kathode und Anode wurde etwa im Verhältnis 1:1 gewählt.

Zur Vorbereitung der Kupferoberfläche werden nach der mechanischen Bearbeitung alle Oberflächen mit einem Poliertuch mit 9  $\mu\text{m}$  Diamant-Paste poliert, abschließend mit 1  $\mu\text{m}$  Diamant-Paste. Verunreinigungen werden mit der Lösungsmittelreihenfolge Aceton, Isopropanol und Wasser entfernt. Weitere Oberflächenvorbehandlungen mit einem kurzen Salzsäure-Bad oder Eisen(III)-chlorid (Beizen und Entrosten [87]) haben sich nicht als vorteilhaft herausgestellt. Die Badtemperatur wird beim Galvanisieren auf 60 °C konstant gehalten. Das Bad wird wegen der hohen Verdunstungsrate während des Prozesses mit Frischhaltefolie abgedeckt. Bei einer Spannung von 2,3 V hat sich bei einem Strom von 0,5 A eine optisch gute Nickeloberfläche abgeschieden. Der pH-Wert des Bads konnte während der Galvanisierung mit 4,0 bis 4,5 bestimmt werden.

Die oben beschriebene und im Messaufbau verwendete galvanische Nickelabscheidung ist eine kostengünstige Methode zur Korrosionsschutzbeschichtung. Da sich in der Messkammer Luft befindet, ist eine Korrosionsschutzbeschichtung empfehlenswert. Die Wachstumsrate der Nickelschicht ist hierbei grundsätzlich von der lokalen elektrischen Feldstärke abhängig. Insbesondere in geometrisch ungünstigen Bereichen wie den Bohrungen im Stempel führt dies zu einer inhomogenen Schichtausbildung. Da die Bohrungen primär als Presspassung für die Messdrähte dienen und keine funktionale Nickelschicht erfordern, ist eine homogene Beschichtung in diesem Bereich jedoch nicht zwingend notwendig.

Eine alternative, jedoch kostenintensivere Methode zur Erzeugung homogener Nickelschichten stellt das chemische Vernickeln dar. Dieses stromlose Verfahren ermöglicht eine gleichmäßige Schichtdicke unabhängig von der Bauteilgeometrie.

## 4 Methodik

Obwohl die zugrundeliegenden Gleichungen thermoelektrischer Phänomene einfach sind, ist deren experimentelle Erfassung mit erheblichen Herausforderungen verbunden, darunter Kontaktphänomene, parasitäre Wärme- und Strompfade, Störfelder, Hystereseeffekte (plastische Verformung der Kontaktflächen) und Alterungseffekte. Darüber hinaus sind hohe Anforderungen an die Präzision der Messgeräte sowie an die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Referenzmaterialien zu erfüllen. Im Folgenden wird die Methode dargelegt, wie der Messaufbau aus Abschnitt 3 ein Probenmaterial vollständig charakterisieren kann.

### 4.1 Temperatur

Die Temperatur  $T_1$  bis  $T_4$  wird mit einem Thermoelement des Typs N bestehend jeweils aus einem Draht ®Nicrosil (+) und ®Nisil (-) bestimmt. Die Seebeck-Koeffizienten  $S_{NN}$  und  $S_{NP}$  der beiden Materialien sind aus der Literatur bekannt [88] (siehe Abbildung 29). Werden die Drähte wie in Abbildung 22 zu sehen an einer Messstelle angebracht, kann aus der Thermospannung  $U_{th}(T_i)$  auf die Temperatur  $T_i$  geschlossen werden.

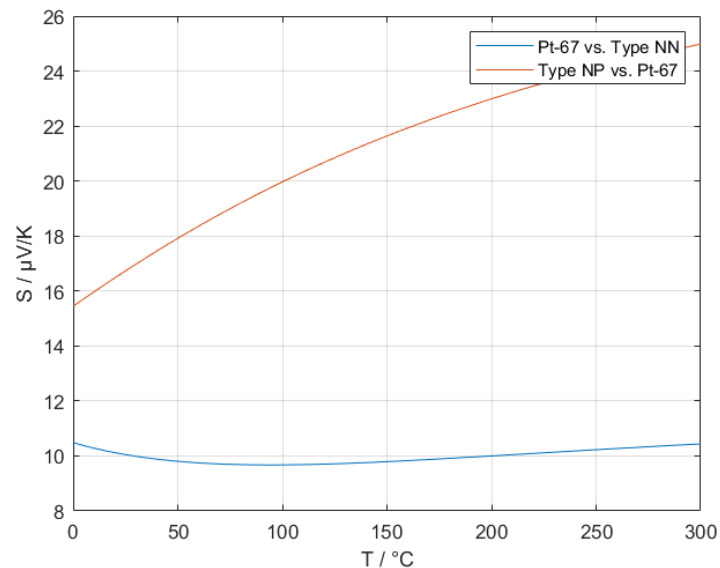


Abbildung 29: Der Seebeck-Koeffizient von Platin gegen ®Nisil (negativer Schenkel, NN) und der Seebeck-Koeffizient von ®Nicrosil (positiver Schenkel, NP) gegen Platin, Temperatur der kalten Seite 0 °C [88].

Die Thermospannung ergibt sich zu

$$U(T_i) = \int_{T_{\text{Umgebung}}}^{T_i} S_{NN,NP}(T) dT, \quad (69)$$

dabei ist  $S_{NN,NP}(T)$  der kombinierte Seebeck-Koeffizient der beiden Drähte. Die Temperatur der Messstellen ist dann

$$T_i = T_{\text{Umgebung}} + \text{fzero} \left( U(T_i) - \int_{T_{\text{Umgebung}}}^{T_{\text{Umgebung}} + \Delta T} S_{NN,NP}(T) dT, \Delta T \right). \quad (70)$$

Die Funktion  $\text{fzero}(\dots)$  ermittelt numerisch die Nullstelle einer übergebenen Funktion innerhalb eines vorgegebenen Intervalls. Variiert wird hier  $\Delta T$ . Dabei wird ein Algorithmus verwendet, der auf Methoden wie der Brent- oder Bisektionsmethode basiert, um eine Lösung mit definierter Genauigkeit zu finden. Die gefundene Nullstelle ist der Temperaturunterschied  $\Delta T$  zur Umgebungstemperatur bei Messspannung  $U(T_i)$ .

Die Integrationszeit der Spannung je Thermoelement beträgt 400 ms (20 NPLC – das entspricht 20 Netzyklen bei 50 Hz).

## 4.2 PI-Regelkreis

Ist die Temperatur  $T_1$  bis  $T_4$  an den Messstellen bekannt, sorgt die Steuerung mit einem PI-Regelkreis dafür, dass die Temperatur  $T_2$  und  $T_3$  auf Referenzwerte  $r_2$  und  $r_3$  geregelt wird. Der Messtapel kann als MIMO-System beschrieben werden. Die Systemmatrix lässt sich darstellen als

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}. \quad (71)$$

In erster Näherung wird das System als diagonal beschrieben, also  $A_{12} = 0 = A_{21}$ . Diese Annahme ist nicht exakt, da die Wärmeleitung entlang des Messtapels die Wärme der Heizung über die Probe weiter zur gegenüberliegenden Temperaturmessstelle leitet.

Die PI-Regelung kann damit durch zwei proportionale Gain-Faktoren und zwei integrale Gain-Faktoren beschrieben werden:

$$\begin{aligned} F_p &= [f_p \quad f_p], \\ F_i &= [f_i \quad f_i]. \end{aligned} \tag{72}$$

Die Werte  $f_i$  und  $f_p$  wurden durch ein numerisches Modell des Messaufbaus bestimmt (siehe Abschnitt 5.1). Das numerische Modell ist an die Antwort des echten Messaufbaus bei konstantem Regelsignal angepasst. Durch das numerische Modell konnten Startwerte der Regelparameter in einer sehr viel kürzeren Zeit gefunden werden. Verwendet wird für alle Messungen in dieser Arbeit  $f_p = 0,0648$  und  $f_i = 8 \cdot 10^{-4}$ .

Die Regelung gibt eine Regelspannung  $u_1$  und  $u_2$  zwischen 0 und 5 V an den Leistungsregler der Heizung aus und ergibt sich für den Regelschritt  $k$  zu

$$u_j[k] = F_{i,j} x_{c,j}[k] + F_{p,j} (r_j[k] - T_j[k]), \tag{73}$$

dabei beschreibt  $x_{c,j}$  den integrierten Fehler nach Schritt  $k$  und  $r_j$  die Referenztemperatur. Der momentane Fehler wird beim Integrieren mit der Zeit  $dt$  eines Regelschritts gewichtet, um auch bei veränderten Messzeiten ein gutes Regelergebnis zu erhalten.

Um eine lineare Antwort auf das Regelsignal  $u_j$  zu erhalten, wird die Leistungsregelung linearisiert (siehe Abbildung 31). Die Leistungsregelung wird dazu mit einem Oszilloskop untersucht (siehe Abbildung 30). Da es sich bei den Heizpatronen um eine ohmsche Last handelt, wird der Betrag der gemessenen Spannungen quadriert und über eine Periode integriert, um ein Maß für die Heizleistung der Heizpatrone zu erhalten.

Der Regelkreis wird durch ein MATLAB®-Skript ausgeführt, welches gleichzeitig die Messdaten erfasst. Die Kommunikation mit den Messgeräten geschieht mit *Standard Commands for Programmable Instruments* (SCPI).

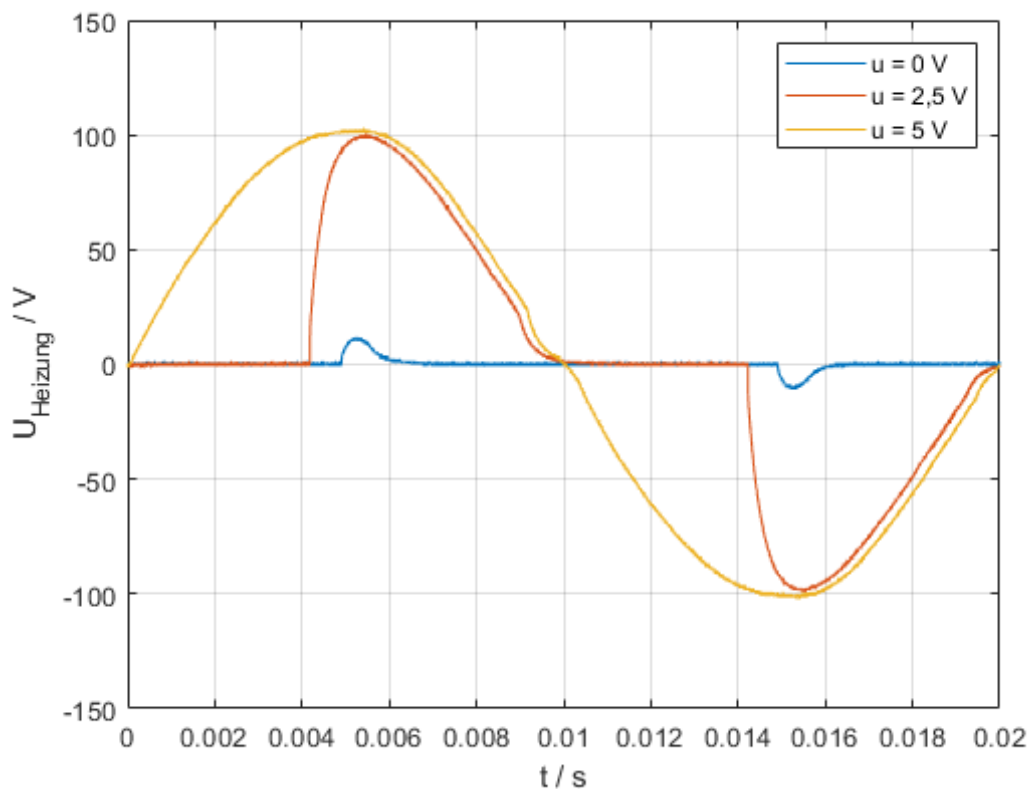


Abbildung 30: Spannungsversorgung der Heizung in Abhängigkeit der Regelspannung. Die Fläche unterhalb den Kurven beschreibt näherungsweise die Heizleistung.

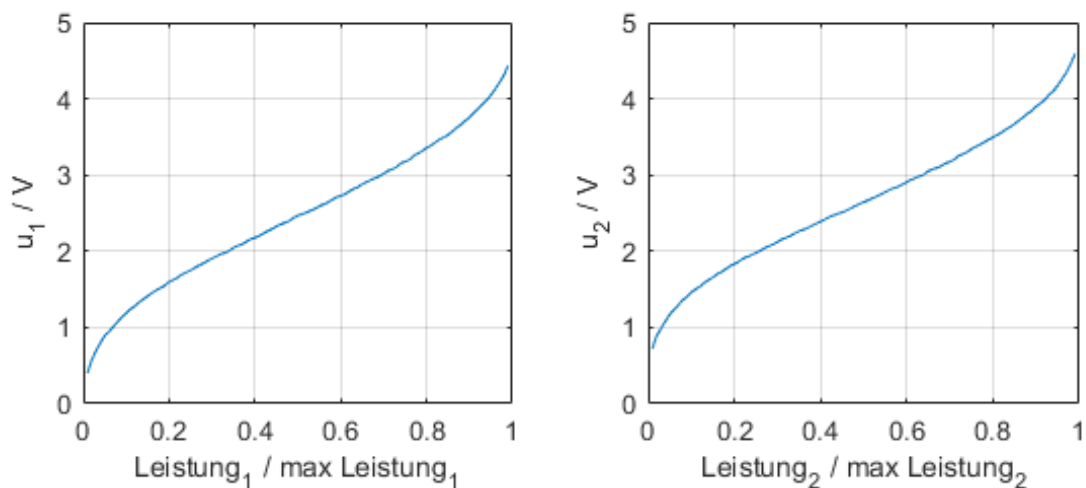


Abbildung 31: Linearisierung des Regelsignals der Phasenanschnittsteuerung des Leistungsreglers der Heizpatronen. Der Regelkreis kann damit mit einem linear wirkenden Regelsignal versorgt werden.

### 4.3 Gleichgewichtszustand

Ob die Regelung die Temperatur stabil auf dem vorgegebenen Wert hält, wird überprüft, indem der zeitliche Verlauf der Temperatur an der Messstelle ausgewertet wird.

Die Steigung des Temperaturverlaufs wird bis zu einer maximale Schritt-Tiefe  $n_s$  untersucht. Genauer wird die Steigung des Temperaturverlaufs über die letzten  $n = \lfloor n_s \cdot 0,3 \rfloor$ ;  $\lfloor n_s \cdot 0,6 \rfloor$ ;  $\lfloor n_s \cdot 0,8 \rfloor$ ;  $n_s$  Temperaturmesswerte durch eine lineare Regression überprüft (siehe Abbildung 32 und Abbildung 33). Wenn die Steigung über alle Tiefen kleiner als ein vorgegebener Schwellwert ist, gilt der Gleichgewichtszustand als erreicht. Mehrere Intervalltiefen werden parallel analysiert, um falsch-positive Gleichgewichtszustände infolge von Oszillationen zu vermeiden.

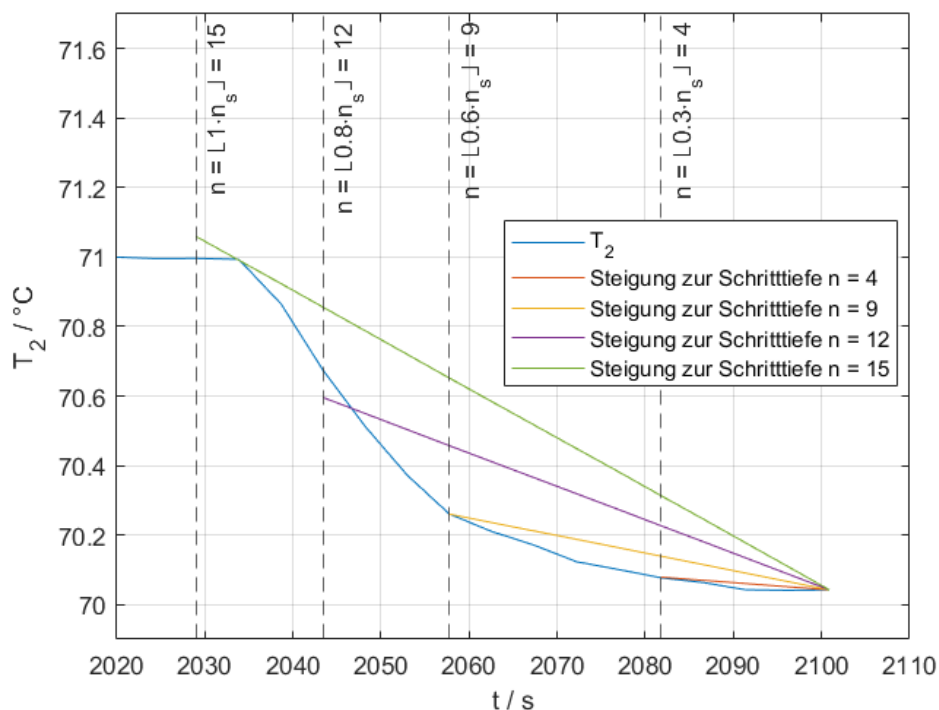


Abbildung 32: Darstellung der Überprüfung der Temperaturregelung auf einen Gleichgewichtszustand zu  $T_2$  mit  $n_s = 15$ . Die Steigung für die tiefe Betrachtung ist noch steil; der Gleichgewichtszustand ist noch nicht erreicht.

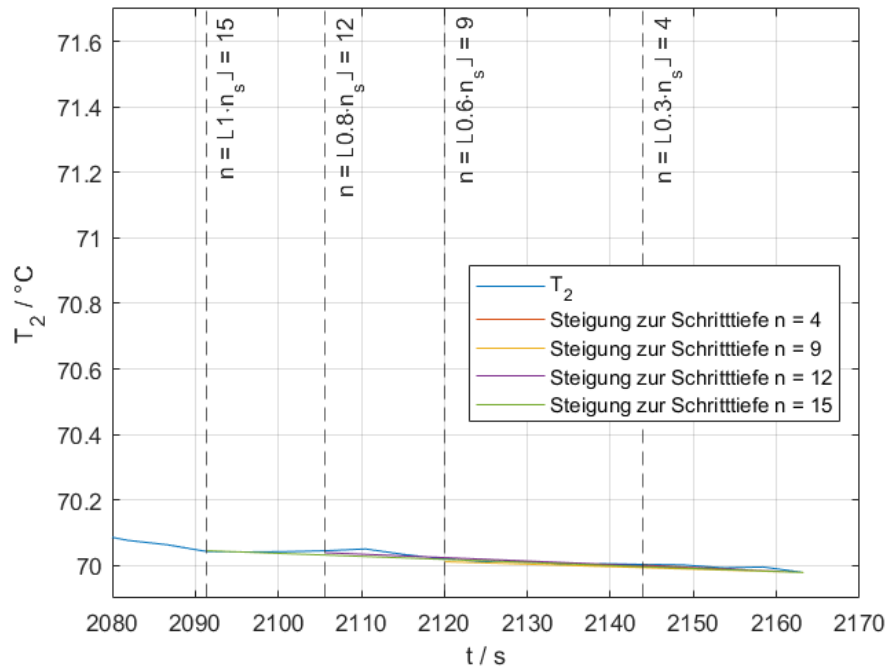


Abbildung 33: Darstellung der Überprüfung der Temperaturregelung auf einen Gleichgewichtszustand zu  $T_2$  mit  $n_s = 15$ . Die Steigung ist für alle Tiefen ähnlich flach; der Gleichgewichtszustand ist erreicht.

#### 4.4 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  der Probe wird abgeleitet aus einer stationären relativen Methode, die auf dem Ansatz von [83] basiert. Der Temperaturunterschied  $\Delta T_{1,2}$  des Referenzstempels mit dem Wärmewiderstand  $R_{th,1,2}$  (siehe Abbildung 34) ergibt den Wärmestrom  $\dot{Q}_{1,2}$  durch das thermische Ohm'sche Gesetz (Analoges gilt für  $\dot{Q}_{3,4}$ )

$$\dot{Q}_{1,2} = \frac{\Delta T_{1,2}}{R_{th,1,2}}. \quad (74)$$

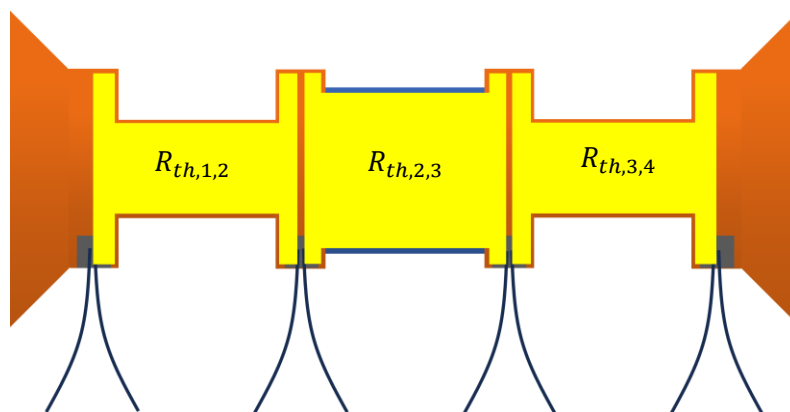


Abbildung 34: Schematische Darstellung der Wärmewiderstände  $R_{th}$  des Messstapels. Berechnen lassen sich die Wärmewiderstände analog dem Ohm'schen Gesetz für elektrische Widerstände.

Der Wärmewiderstand  $R_{th,2,3}$  zwischen Temperaturmessstelle 2 und 3 besteht aus den Wärmewiderständen der thermischen Kontakte  $R_{th,K_1}$  und  $R_{th,K_2}$  und dem Wärmewiderstand der Probe  $R_{th,P}$ . Damit ergibt sich für den Temperaturunterschied  $\Delta T_{2,3}$  entlang der Probe

$$\Delta T_{2,3} = R_{th,2,3} \cdot \dot{Q}_{2,3}, \quad (75)$$

$$R_{th,2,3} = R_{th,K_1} + R_{th,P} + R_{th,K_2}. \quad (76)$$

Der Wärmewiderstand der Kontaktflächen sinkt mit abnehmender Dicke der Kontaktfläche. Geringe Querschnittsflächen erhöhen den Wärmewiderstand der Probe. Für große Wärmewiderstände der Probe sind insgesamt kleine Wärmeströme zu erwarten, was geringe Temperaturunterschiede  $\Delta T_{1,2}$  zur Folge hat. Letzteres bestimmt die Stärke der Auswirkung von Temperatur-Messungenauigkeiten.

Es ist zu erwarten, dass für  $\Delta T_{2,3} = 0$  K und  $T_m > T_{Umgebung}$  der Wärmestrom  $\dot{Q}_{1,2}$  und  $\dot{Q}_{3,4}$  nicht verschwinden wird, da der Messstapel Wärme an die Umgebung abgibt. Aus Gründen der Symmetrie ist anzunehmen, dass

$$\dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K}) = -\dot{Q}_{3,4}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K}). \quad (77)$$

Dieser Wärmestrom kann als Offset-Wärmestrom verstanden werden, der auch systematische Fehler in der Temperaturbestimmung der Temperatur  $T_1$  bis  $T_4$  beinhaltet.

Für  $\Delta T_{2,3} > 0$  K kann in erster Näherung angenommen werden, dass die Offset-Wärmeströme konstant sind. Dann kann der durch die Wärmeleitung der Probe bedingten Wärmestrom  $\dot{Q}_{2,3}$  wie folgt ermittelt werden:

$$\begin{aligned} & \dot{Q}_{2,3}(\Delta T_{2,3} > 0 \text{ K}) \\ &= \frac{\dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} > 0 \text{ K}) - \dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K}) + \dot{Q}_{3,4}(\Delta T_{2,3} > 0 \text{ K}) - \dot{Q}_{3,4}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K})}{2}. \end{aligned} \quad (78)$$

Nach der Offsetkorrektur sind die Wärmeströme von beiden Seiten des Messstapels idealerweise identisch, praktisch wird das geometrische Mittel gebildet.

Für eine genauere Offsetkorrektur können die Werte  $\dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K})$  und  $\dot{Q}_{3,4}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K})$  bei einer mittleren Probentemperatur  $T_m$  ermittelt werden, die der kalten bzw. der heißen Seite der Messung bei  $\Delta T_{2,3} > 0$  entspricht (siehe Abbildung 35).

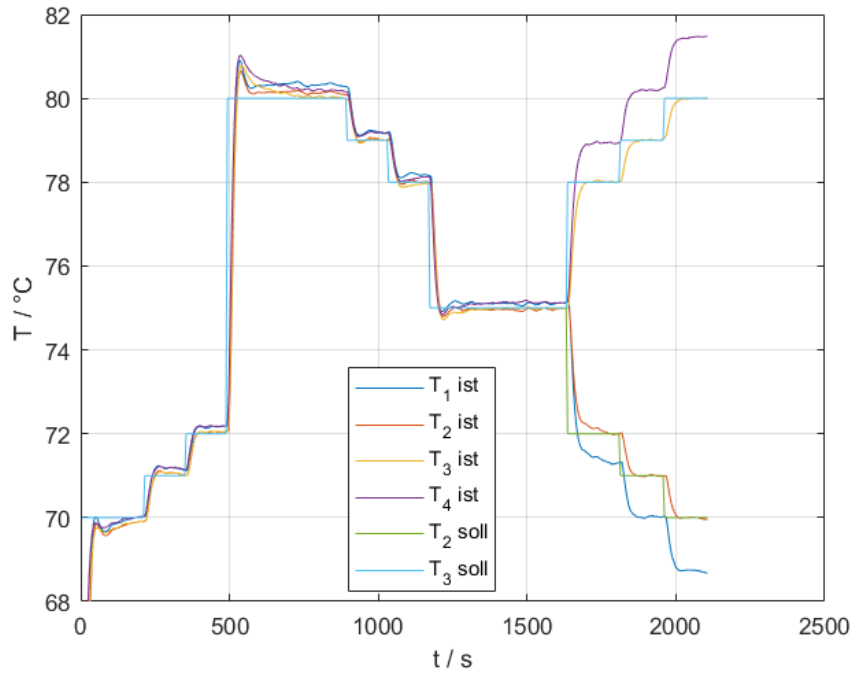


Abbildung 35: Darstellung des Temperaturverlaufs einer Messung mit Offsetkorrektur. In den ersten Messschritten werden die Offset-Wärmeströme bei  $\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K}$  für die Temperatur  $T_m = 70 \text{ °C}$ ,  $71 \text{ °C}$ ,  $72 \text{ °C}$ ,  $80 \text{ °C}$ ,  $79 \text{ °C}$  und  $78 \text{ °C}$  ermittelt. Die ermittelten Wärmeströme werden für die Offsetkorrektur für die Messung bei  $T_m = 75 \text{ °C}$  und  $\Delta T_{2,3} = 6 \text{ K}$ ,  $8 \text{ K}$  und  $10 \text{ K}$  entsprechend für die Heiß- und Kaltseite verwendet.

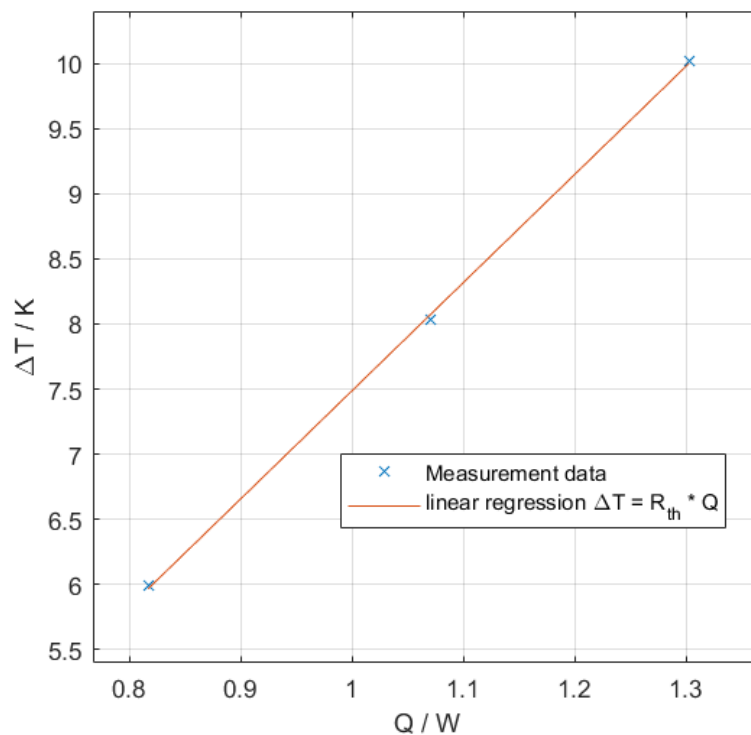


Abbildung 36: Lineare Regression der Messdaten  $\Delta T(\dot{Q})$  zur Bestimmung des Wärmewiderstands  $R_{th}$ . Konstante Wärmeströme gehen so nicht in den Wärmewiderstand  $R_{th}$  ein. Die Probengeometrie liefert schließlich die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Probenmaterials.

Auftragen des Temperaturunterschieds  $\Delta T_{2,3}(\dot{Q}_{2,3})$  über den Wärmestrom  $\dot{Q}_{2,3}$  liefert die Möglichkeit, den Wärmewiderstand  $R_{th,2,3}$  zwischen Temperaturmessstelle 2 und 3 mit Hilfe einer Regressionsmethode zu gewinnen (siehe Abbildung 36).

Ist der Wärmewiderstand der thermischen Kontakte vernachlässigbar gegenüber dem Wärmewiderstand der Probe, gilt für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  der Probe

$$\lambda = \frac{l_{\text{Probe}}}{R_{th,2,3} \cdot A_{\text{Probe}}}. \quad (79)$$

Bemühungen, den Kontaktwiderstand durch Änderung der Geometrie der Probe zu ermitteln, sind theoretisch sehr vielversprechend, scheitern in der Praxis jedoch an der Reproduzierbarkeit der thermischen Kontakte. Wird der thermische Widerstand  $R_{th,2,3}$  für Probenlängen  $l_1$  und  $l_2$  bestimmt und ist der thermische Kontaktwiderstand konstant und reproduzierbar, ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit der Probe:

$$\lambda = \frac{l_2 - l_1}{R_{th,2,3}(l_2) - R_{th,2,3}(l_1)} \cdot \frac{1}{A_{\text{Probe}}}. \quad (80)$$

Der oben beschriebene Ansatz zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfordert kein detailliertes Wissen über die Wärmeverluste entlang des Messstapels.

Zur Berechnung des Wärmewiderstands der Referenzstruktur werden temperaturabhängige Literaturwerte der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer verwendet [35] (siehe Abbildung 37).

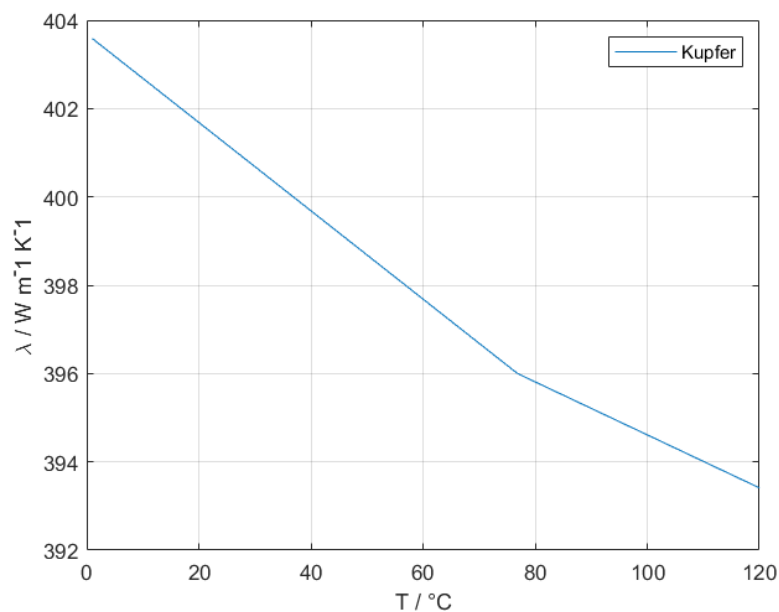


Abbildung 37: Interpolierte Literaturwerte [35] der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer aufgetragen über der Temperatur.

## 4.5 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  des Probenmaterials wird durch eine 4-Punkt-Messung bestimmt (siehe Abschnitt 2.5.3). Der Messstrom  $I$  ruft eine Spannung  $U(I)$  hervor, die entlang der Probe gemessen werden kann (siehe Abbildung 38). Spannungsoffsets können durch thermoelektrische Effekte wie den Peltier-Effekt und die joulesche Wärme entstehen. Aus diesem Grund ist eine Wechselstrommessung einer Gleichstrommessung vorzuziehen [86].

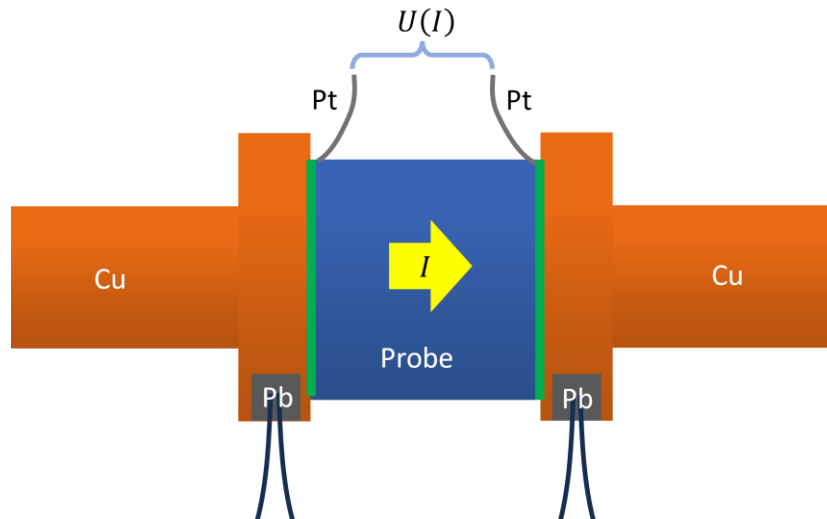


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  mit einem 4-Punkt-Ansatz. Der Messstrom  $I$  wird über die Referenzstempel in die Probe eingepreßt. Die Spannung entlang der Probe wird mit aufliegenden Platin-Drähten gemessen.

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{Cu} = 6.5 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$  des Referenzmaterials (Kupfer, [35]) ist erwartungsgemäß um mehrere Größenordnungen größer als die einer thermoelektrisch interessanten Probe. Daher ist anzunehmen, dass das elektrische Feld  $\vec{E}$  in der Probe homogen ist. Aus dem Ohm'schen Gesetz lassen sich dann die makroskopischen Zusammenhänge für eine Probe mit Querschnittsfläche  $A$  zwischen dem Messstrom  $I$  und der Spannung  $U(I)$  ableiten:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (81)$$

$$I = \int_A \vec{j} \cdot d\vec{A} = A \sigma \cdot |\vec{E}|, \quad (82)$$

$$U = \int_l \vec{E} \cdot d\vec{l} = \frac{l}{A \sigma} \cdot I = R \cdot I, \quad (83)$$

wobei  $R$  der elektrische Widerstand der Probe zwischen den Messpunkten auf der Probe der Länge  $l$  und Querschnittsfläche  $A$  ist. Für  $\Delta T_{2,3} = 0$  K werden Messwert-Paare  $U(I)$  und  $I$  aufgenommen, mit denen dann mittels linearer Regression auf den Widerstand  $R$  geschlossen wird (siehe Abbildung 39).

Es beschreibt  $\Delta l$  den Abstand der Spannungsmesskontakte zur Messung von  $U(I)$  von der Kante der Probe. Damit ist die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  mit dem ermittelten elektrischen Widerstand  $R$

$$\sigma = \frac{l - \Delta l}{R \cdot A} . \quad (84)$$

Bei dieser Messmethode hat die elektrische Kontaktierung der Probe zum Messstapel untergeordnete Bedeutung.

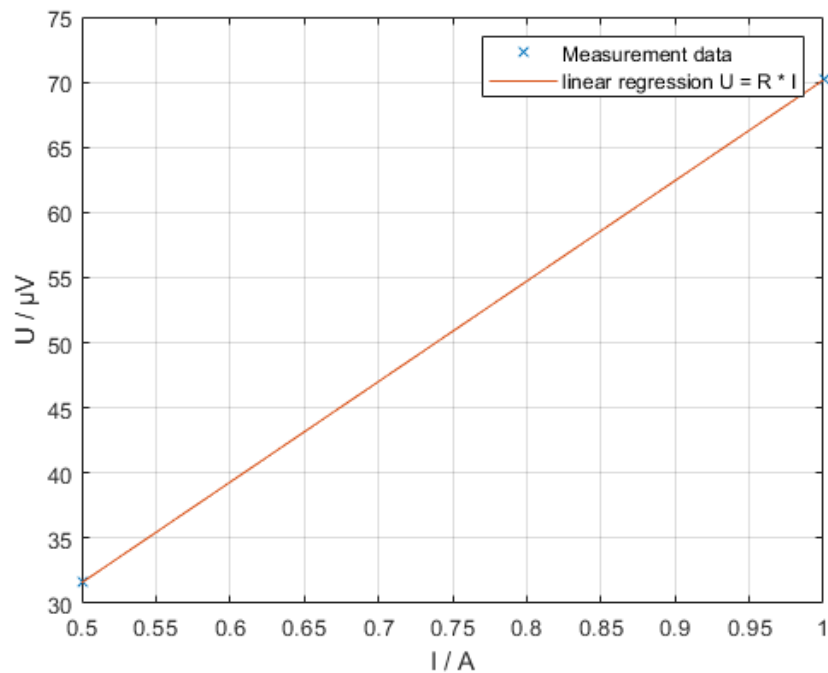


Abbildung 39: Lineare Regression zur Bestimmung des offsetfreien Widerstands  $R$  der Probe. Da der Offset bei dieser Messmethode erfahrungsgemäß klein ausfällt ( $< 1 \mu\text{A}$ ), wird bei dieser Messung die minimal notwendige Anzahl an Wertepaaren verwendet.

#### 4.6 Seebeck-Koeffizient

Experimentell lässt sich ein Seebeck-Koeffizient nur als kombinierter Seebeck-Koeffizient bestimmen. Der absolute Wert des Seebeck-Koeffizienten folgt aus der Annahme, dass der Seebeck-Koeffizient eines Supraleiters verschwindet [29].

Ohne Messstrom  $I$  und bei  $\Delta T_{2,3} > 0$  K ergibt sich die Thermospannung  $U_{th}(\Delta T_{2,3})$  an den positiven Drähten der Thermoelemente der Temperaturmessstellen 2 und 3 (siehe Abbildung 22) zu

$$U_{th}(\Delta T_{2,3}) = \int_{T_{Umgebung}}^{T_2} S_{TNP}(T) dt + \int_{T_2}^{T_3} S_{Probe}(T) dt + \int_{T_3}^{T_{Umgebung}} S_{TNP}(T) dt \quad (85)$$

$$\approx (S_{Probe}(T_m) - S_{TNP}(T_m)) \cdot \Delta T_{2,3} .$$

In dieser Gleichung werden die Beiträge der Kontaktierung und des Referenzmaterials vernachlässigt. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{Cu} = 401 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  des Referenzmaterials ist hoch und der Seebeck-Koeffizient  $S_{Cu} = 1,83 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$  ist im Vergleich zu typischem Probenmaterial niedrig. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Referenzstempels hat zur Folge, dass die mikroskopischen Unebenheiten der Probe die Temperatur  $T_2$  bzw.  $T_3$  sehen, daher ist der typische Temperatursturz (Abschnitt 2.1.5) an Kontaktflächen für die Berechnung der Thermospannung nicht relevant. Der niedrige Seebeck-Koeffizient des Referenzmaterials reduziert weiter den Beitrag des Referenzmaterials. Der Seebeck-Koeffizient  $S_{TNP}$  ist in der Literatur hinlänglich bekannt; die Materialien sind standardisiert.

Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten wird ebenfalls die Methode der linearen Regression angewandt (siehe Abbildung 40). Wertepaare  $U_{th}(\Delta T_{2,3})$  und  $\Delta T_{2,3}$  liefern eine offsetfreie Abschätzung des kombinierten Seebeck-Koeffizienten  $S_{Probe} - S_{TNP}$ .

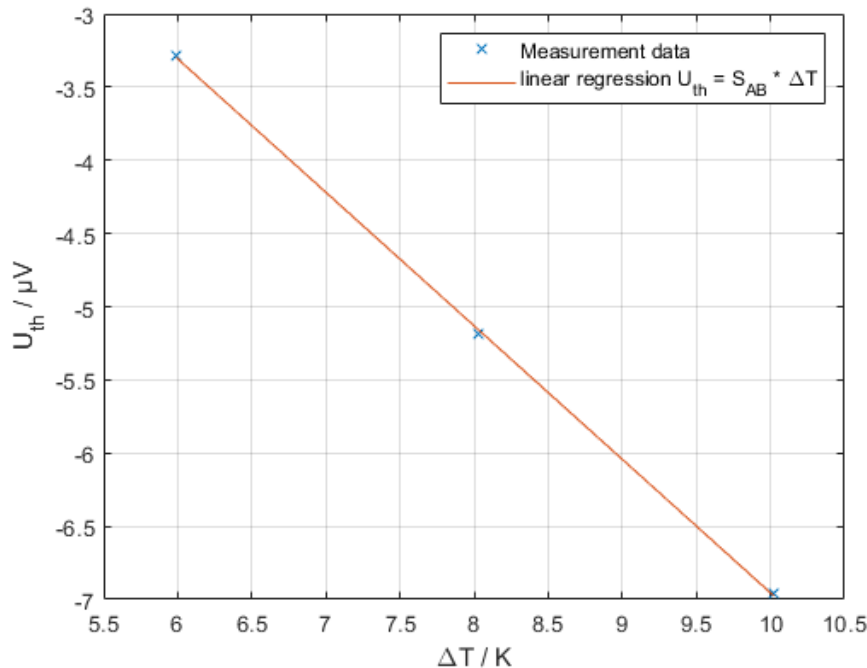


Abbildung 40: Anwendung einer linearen Regressionsmethode zur robusten Bestimmung des kombinierten Seebeck-Koeffizienten  $S_{Probe} - S_{TNP}$ .

## 4.7 Messprotokoll

Um die Probe vollständig zu charakterisieren, wird für jede Temperatur  $T_m$  ein voll automatisches Messprotokoll angewendet. In Tabelle 4 sind die Messschritte einer vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung dargestellt. Ist ein Gleichgewichtszustand erreicht, wird über drei Messwerte gemittelt. Ein Temperaturverlauf bei der Vermessung einer Eisenprobe (NIST® RM 8420) ist in Abbildung 41 abgebildet.

Tabelle 4: Das Messprotokoll für die Temperatur  $T_m = 75\text{ °C}$ .

Zweck	$T_m / \text{°C}$	$\Delta T_{2,3} / \text{°C}$	$T_2 / \text{°C}$	$T_3 / \text{°C}$	$I / \text{A}$
$\dot{Q}$ -Offset Kaltseite	75	0	70	70	0
$\dot{Q}$ -Offset Kaltseite	75	0	71	71	0
$\dot{Q}$ -Offset Kaltseite	75	0	72	72	0
$\dot{Q}$ -Offset Heißseite	75	0	80	80	0
$\dot{Q}$ -Offset Heißseite	75	0	79	79	0
$\dot{Q}$ -Offset Heißseite	75	0	78	78	0
$U(I) \rightarrow \sigma$	75	0	75	75	0,5
$U(I) \rightarrow \sigma$	75	0	75	75	1
$T_m$ Korrektur	75	0	75	75	0
$\Delta T(\dot{Q}) \rightarrow \lambda$ $U_{th}(\Delta T) \rightarrow S$	75	6	72	78	0
$\Delta T(\dot{Q}) \rightarrow \lambda$ $U_{th}(\Delta T) \rightarrow S$	75	8	71	79	0
$\Delta T(\dot{Q}) \rightarrow \lambda$ $U_{th}(\Delta T) \rightarrow S$	75	10	70	80	0

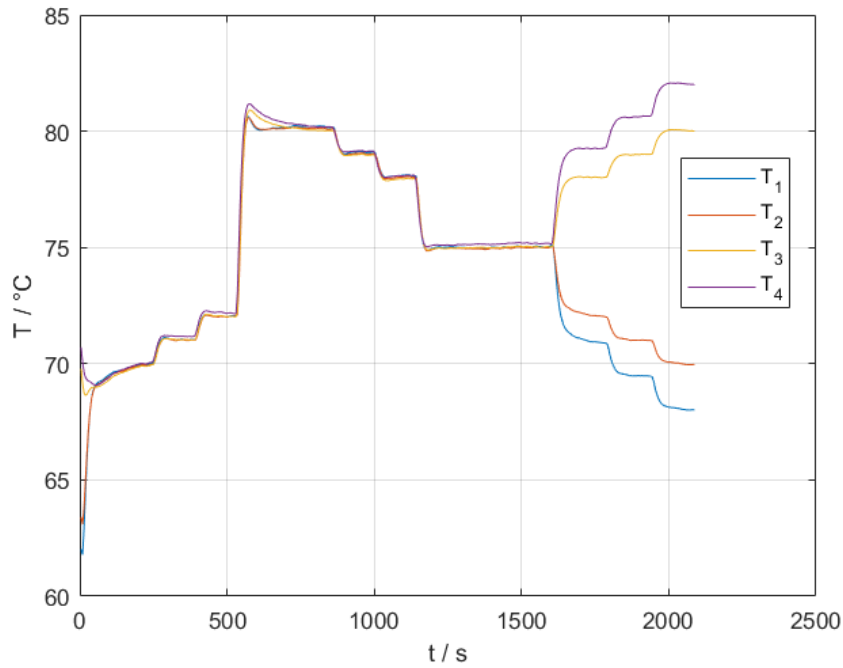


Abbildung 41: Der Temperaturverlauf bei der Vermessung einer Eisenprobe (NIST® RM 8420). Die Messzeit beträgt 35 min.

Die mittlere eingestellte Temperatur  $T_m$  entspricht nicht exakt der mittleren Proben-temperatur während der Messung, da der Wärmeübergang an die Umgebung die Temperatur senkt. Ein Ansatz zur Korrektur der mittleren Temperatur  $T_m$  lautet

$$T_{m,\text{wahr}} = T_m - \frac{1}{4} R_{th} \cdot \dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K}). \quad (86)$$

Der Wärmestrom bei  $\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K}$  verschwindet aus Symmetriegründen in der Mitte des Messstapels. Der Wärmestrom  $\dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K})$  führt zu einer Temperaturabsenkung der halben Probe. Da die mittlere Proben-temperatur von Interesse ist, ergibt sich ein Faktor von  $\frac{1}{4}$ . Diese Korrektur kann analog mit dem Wärmestrom  $\dot{Q}_{3,4}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K})$  gerechnet werden. Für die durchgeführten Messungen liegen typische Werte bei  $\dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K}) \approx 0,3 \text{ W}$  und  $R_{th} \approx 8,5 \text{ K W}^{-1}$  für gute Wärmeleiter. Das ergibt eine Korrektur im Bereich  $0,6 \text{ °C}$ . Für schlechte Wärmeleiter, was bei thermoelektrischen Materialien idealerweise der Fall ist, ist dieser Effekt stärker ausgeprägt. Durch eine kurze Probengeometrie mit großer Querschnittsfläche kann der Wärmewiderstand und gleichzeitig auch die Wärmeabgabe an die Umgebung gesenkt werden.

Da die Thermospannung nur von den Temperaturen  $T_2$  und  $T_3$  abhängt und das Temperaturprofil in der Probe nicht relevant ist (Wegunabhängigkeit des Integrals), wird diese Korrektur für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten nicht angewandt.

## 4.8 Fehlerfortpflanzung

Wird die Taylorreihenentwicklung einer fehlerbehafteten, abgeleiteten Messgröße  $z = x - y$  nach dem linearen Glied abgebrochen, so ergibt sich für den absoluten Fehler  $\Delta z$  [78], [89], [90]

$$\Delta z = \Delta x - \Delta y. \quad (87)$$

Für die abgeleitete Größe subtrahieren sich die absoluten Fehler der zugrunde liegenden Messgrößen. Bei der Bestimmung von abgeleiteten Messgrößen durch Differenzbildung wirken sich Messfehler mit verschiedenen Vorzeichen stark aus.

Die Bestimmung der Wärmeleitung und des Seebeck-Koeffizienten beinhaltet die Differenzbildung der Temperatur  $T_1$  bis  $T_4$ . Hinsichtlich des Temperaturmessfehlers ist es wichtig, bei der Probenvorbereitung eine Probengeometrie zu schaffen, die für große Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{1,2}$  und  $\Delta T_{3,4}$  sorgt, um den relativen Fehler nach Differenzbildung zu minimieren. Große Wärmeströme und damit verbunden große Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{1,2}$  und  $\Delta T_{3,4}$  sind für einen kleinen Wärmewiderstand der Probe zu erwarten. Ist der Wärmewiderstand der Probe klein, steigt der Einfluss des thermischen Kontaktwiderstandes in der Messung. Die Untersuchung verschiedener Probengeometrien ist sinnvoll. Alternativ kann Referenzmaterial mit kleiner Wärmeleitfähigkeit oder kleiner Querschnittsfläche verwendet werden, um große Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{1,2}$  und  $\Delta T_{3,4}$  zu erzeugen.

Genau genommen ist die Temperatur  $T_1$  bis  $T_4$  bereits selbst eine abgeleitete Größe, bestimmt aus der Spannungsdifferenz der Thermoelemente. Die erwarteten Spannungsmesswerte liegen in der Größenordnung von  $\mu\text{V}$  und  $\text{mV}$ . Die Wirkung von Störung, verursacht von starken elektrischen Feldern oder unzureichend galvanisch getrennten Stromkreisen im Messsystem, dürfen nicht vernachlässigt werden. Um den externen Störungen zu begegnen, wurde die Messkammer in einem Stahlkasten installiert und alle Messleitungen, die zu den außenliegenden Messgeräten führen, sind zusätzlich mit Aluminiumfolie abgeschirmt.

Wird eine abgeleitete Messgröße  $z = x \cdot y$  betrachtet, die durch Multiplikation entsteht, gilt für den relativen Fehler [78], [89], [90]

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{y \cdot \Delta x + x \cdot \Delta y}{x \cdot y} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}. \quad (88)$$

Bei Multiplikation addieren sich also die relativen Fehler der zugrunde liegenden Messgrößen. Der relative Fehler der Gütezahl  $Z = \sigma S^2 \lambda^{-1}$  eines thermoelektrischen Materials ist dann

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{\Delta \sigma}{\sigma} + 2 \frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta \lambda}{\lambda}. \quad (89)$$

Werden die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Seebeck-Koeffizient  $S$  jeweils mit einem relativen Fehler von 5% bestimmt, ergibt sich ein relativer Fehler von 20% für die Gütezahl.

Um die Gütezahl verschiedener thermoelektrischer Materialien sinnvoll vergleichen zu können, ist es notwendig, Messfehler und systematische Fehler bei der Bestimmung der Materialeigenschaften zu minimieren. Weiter ist die vergleichende Untersuchung der Materialien in verschiedenen Messgeräten sinnvoll.

## 5 Numerische Modellierung

Um das Verständnis der Messmethoden zu erhöhen und um einen digitalen Prototypen des Messaufbaus zu simulieren und zu analysieren, werden zwei numerische Modelle formuliert: ein stark vereinfachendes Modell mit grober Diskretisierung zur Optimierung der Regelungsparameter und ein fein diskretisiertes Modell zur Simulation von Messabläufen mit der Finite-Elemente-Methode (FEM).

### 5.1 Einfaches Modell

Vordergründiges Ziel des einfachen Modells ist es, die Dynamik der Temperaturregelung des realen Messaufbaus durch ein numerisches Modell abzubilden, da das Finden optimaler Regelparameter in einem trägen thermischen System eine zeitaufwendige Herausforderung darstellt. Der Messaufbau wird in einem einfachen Ansatz durch miteinander wechselwirkende Knoten formuliert. Jeder Knoten hat die Informationen aus Tabelle 5. Es werden 12 Knoten verwendet, um die Dynamik des Messaufbaus qualitativ abzubilden (siehe Abbildung 42). Die Reihenfolge der Knoten bestimmt gleichzeitig ihre Nachbarn.

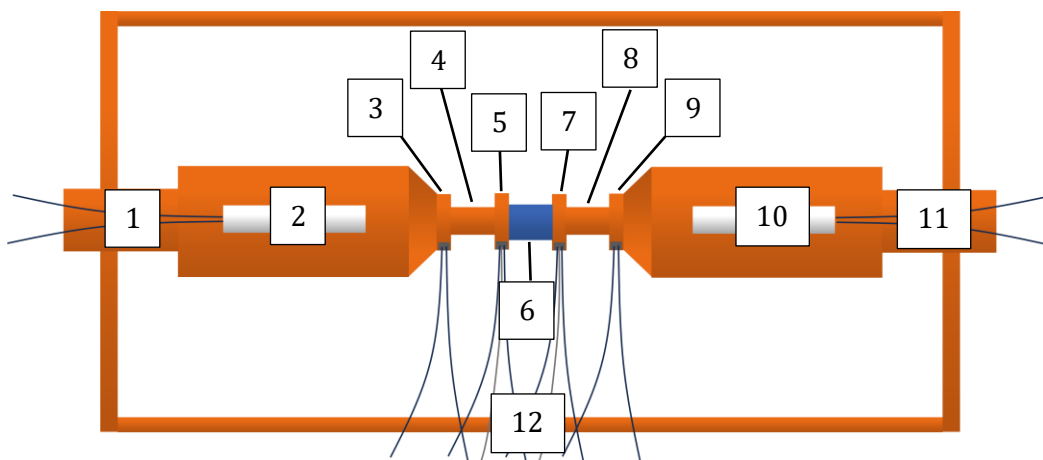


Abbildung 42: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Veranschaulichung der Modellierung des Messstands durch 12 miteinander wechselwirkende Knoten.

Ein wesentlicher Vorteil dieses Ansatzes ist, dass das Modell sehr leicht angepasst werden kann, um den realen Messaufbau besser abzubilden. Bekannte Parameter und Geometrien werden entsprechend des realen Messaufbaus und durch Literaturwerte gesetzt [35]. Unbekannte Parameter wie die Wärmeabgabe  $h_l$  werden genutzt, um das Modell an den realen Messaufbau anzupassen. Das Modell wird an die experimentellen Daten aus Abbildung 43 gefittet.

Durch das Anpassen der Parameter lässt sich eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment erreichen. In Abbildung 44 ist die Regelungsdynamik des numerischen Modells nach der Parameteranpassung dargestellt.

Tabelle 5: Beschreibung des Zeitfortschritts eines Knoten des einfachen numerischen Modells.

Größe	Berechnung je Zeitschritt
Linker Nachbarknoten $n_l$	Keine Änderung
Rechter Nachbarknoten $n_r$	Keine Änderung
Spezifische Wärmekapazität $c_p$	Keine Änderung
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$	Keine Änderung
Heizleistung $h_g$	Änderung durch Regelung
Wärmeabgabekoeffizient $h_l$	Keine Änderung
Dichte $\rho$	Keine Änderung
Wärmewiderstand $R_{th}$	$R_{th} = \frac{l}{\lambda \cdot A}$
Temperatur T	$T = T + \Delta T$
Temperatur links $T_l$	$T_l = \frac{n_l \cdot R_{th} \cdot T + n_l \cdot T \cdot R_{th}}{R_{th} + n_l \cdot R_{th}}$
Temperatur rechts $T_r$	$T_r = \frac{n_r \cdot R_{th} \cdot T + n_r \cdot T \cdot R_{th}}{R_{th} + n_r \cdot R_{th}}$
Temperatur Umgebung $T_A$	Keine Änderung
Querschnittsfläche A	Keine Änderung
Länge l	Keine Änderung
Wärmestrom links $\dot{Q}_l$	$\dot{Q}_l = -\frac{T - T_l}{R_{th}/2}$
Wärmestrom rechts $\dot{Q}_r$	$\dot{Q}_r = -\frac{T_r - T}{R_{th}/2}$
Wärmestrom total $\dot{Q}_t$	$\dot{Q}_t = h_g + h_l(T_A - T)(l \cdot \sqrt{A}) + \dot{Q}_l - \dot{Q}_r$
Temperaturänderung $\Delta T$	$\Delta T = \frac{\dot{Q}_t \cdot dt}{c_p \cdot \rho \cdot l \cdot A}$
Zeitschritt dt	Keine Änderung

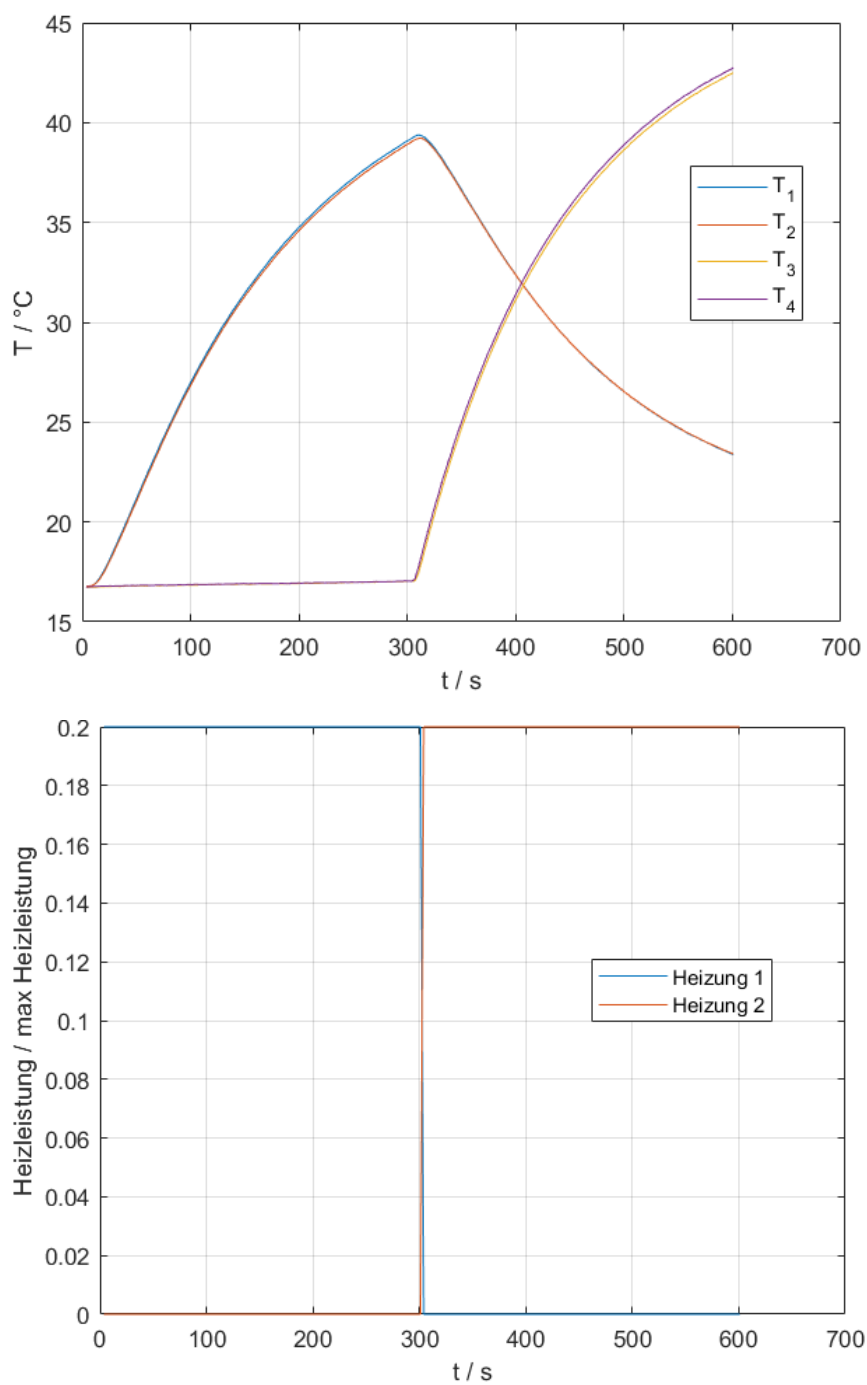


Abbildung 43: (oben) Regelungsdynamik und (unten) Regelungssignal des realen Messaufbaus bei wechselndem Regelausschlag und eingebauter Messingprobe.

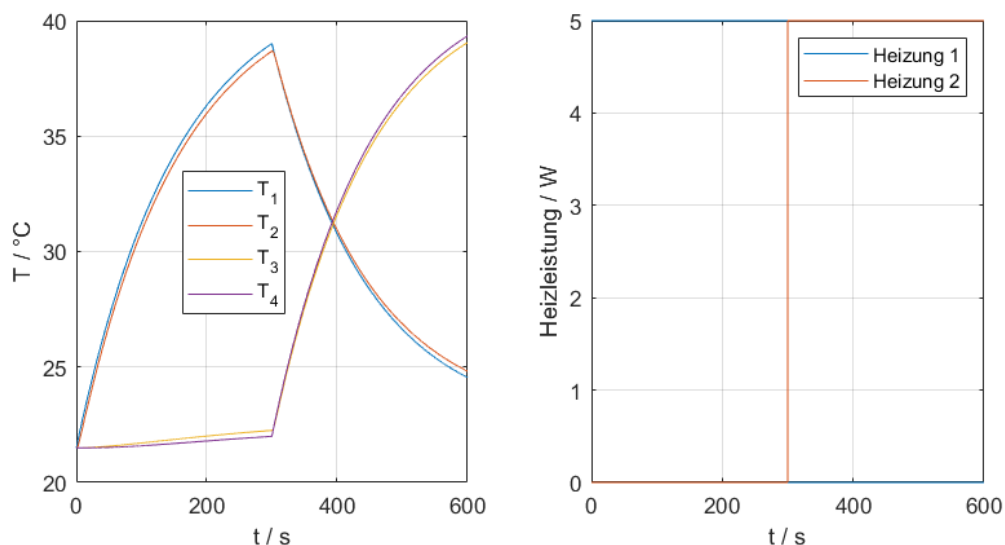


Abbildung 44: Modellodynamik nach der Anpassung der Parameter an die Regelungsdynamik des realen Messaufbaus.

Da die Regelungsdynamik gut durch das numerische Modell reproduziert wird, können Regelparameter  $f_p$  und  $f_i$  (siehe Abschnitt 4.2) für eine effiziente Temperaturregelung ermittelt werden. Eine überschwingungsfreie und trotzdem ausreichend schnelle Regelung gelingt mit den Parametern  $f_p = 1,62$  und  $f_i = 0,01$ . Diese Parameter bilden eine ausgezeichnete Grundlage für eine Feineinstellung der Regelung. In Abbildung 45 ist eine simulierte Regeldynamik beispielhaft dargestellt.

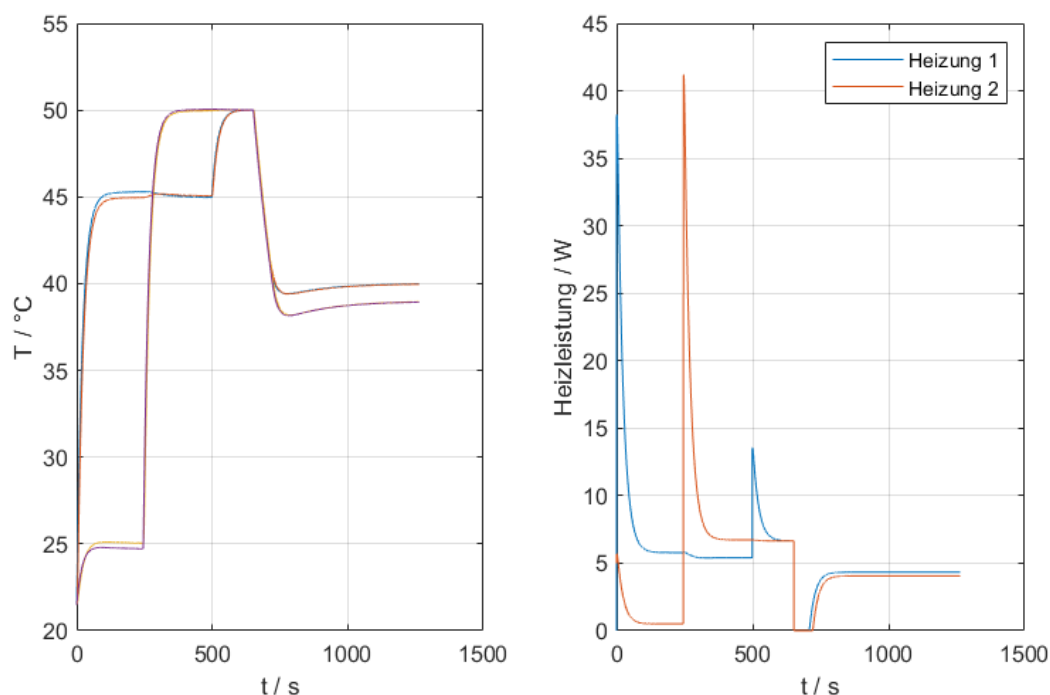


Abbildung 45: Simulierte Regeldynamik mithilfe des einfachen Modells.

Die Optimierung der Regeldynamik ist nicht der einzige Nutzen des einfachen Modells. Darüber hinaus kann der Algorithmus zur Bestimmung von Gleichgewichtszuständen verbessert und angepasst werden (siehe Abschnitt 4.3).

Die Optimierung der Regeldynamik ist wichtig, da es sich bei einer thermoelektrischen Charakterisierung um eine zeitaufwendige Messung handelt. Die Messzeit für jede Temperatur  $T_m$  beträgt nach Optimierung der Regelung und des Algorithmus zur Bestimmung von Gleichgewichtszuständen etwa 40 Minuten.

### 5.2 Komplexeres Modell

Die allgemeine Gleichung zur Beschreibung von Wärmeproblemen in ruhenden Medien ist [21]

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q} = \dot{Q}. \quad (90)$$

Es bezeichnet  $\rho$  die Dichte des Materials,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $T$  die absolute Temperatur,  $t$  die Zeit,  $\vec{q}$  die Wärmestromdichte und  $\dot{Q}$  die Wärmequellendichte bzw. Wärme-generation. Der erste Term der Gleichung beschreibt, wie viel Wärme durch eine Temperaturänderung bei gegebener spezifischer Wärmekapazität frei wird oder aufgenommen wird. Der zweite Term beschreibt die Wärme, die im Volumen-Element durch die Wärmestromdichte zugeführt bzw. abgeführt wird. Bei Wärmegeneration  $\dot{Q}$  beschreibt der linke Teil der Gleichung, wie sich diese im Raum zeitlich verteilt und ausbreitet.

Nach dem Fourier'schen Gesetz ergibt sich aus einem Temperaturgradienten  $\vec{\nabla}T$  und der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Materials eine Wärmestromdichte  $\vec{q}_F$  durch Wärmeleitung

$$\vec{q}_F = -\lambda \vec{\nabla}T. \quad (91)$$

Damit lassen sich einfache Wärmeleitungsprobleme lösen und zeitabhängige Temperaturengleichvorgänge berechnen. Es ergibt sich

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-\lambda \vec{\nabla}T) = \dot{Q}. \quad (92)$$

Für elektrische Probleme sind die freien beweglichen Ladungsträger eine Erhaltungsgröße (siehe Abschnitt 2.2.1). Es lässt sich

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial n}{\partial t} = g \quad (93)$$

formulieren. Dabei ist  $\vec{j}$  die elektrische Stromdichte,  $n$  die Ladungsträgerkonzentration der freien Ladungsträger,  $t$  die Zeit und  $g$  die Quelledichte des elektrischen Stroms, also eine Ladungsträgergeneration.

Nach dem Ohm'schen Gesetz ergibt sich bei einer elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und einem elektrischen Feld  $\vec{E}$  im Leiter eine elektrische Stromdichte

$$\vec{j}_o = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla} \Phi. \quad (94)$$

Das elektrische Feld kann weiter als Gradient des elektrischen Potentials  $\Phi$  geschrieben werden. Es ergibt sich im stationären Fall ohne Ladungsträgergeneration für homogene Leiter die Laplace-Gleichung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \Phi = 0. \quad (95)$$

Sollen Probleme beschrieben werden, die sowohl elektrische Ströme als auch Wärmeströme gleichzeitig beinhalten, müssen thermoelektrische Effekte berücksichtigt werden. Die Wärmestromdichte ergänzt sich in diesem Fall um den Term

$$\vec{q}_T = \Pi \vec{j}, \quad (96)$$

wobei  $\Pi$  der Peltier-Koeffizient des Materials ist, der durch die Thomson-Relation

$$\Pi = S T \quad (97)$$

mit dem Seebeck-Koeffizienten  $S$  verbunden ist.

Joulesche Wärme, die von der elektrischen Stromdichte abhängt, ergibt sich zu

$$\dot{Q}_j = \vec{E} \cdot \vec{j} = \sigma \cdot |\vec{j}|^2. \quad (98)$$

Der thermoelektrische Beitrag zur elektrischen Stromdichte ist durch die thermoelektrische elektromotorische Kraft  $\vec{\nabla} U_{th}$  gegeben und liefert einen Beitrag zur elektrischen Stromdichte

$$\vec{j}_t = -\sigma S \vec{\nabla} T. \quad (99)$$

Damit sind das Wärmeproblem und das elektrische Problem wechselseitig miteinander gekoppelt.

Die Beschreibung der Wechselwirkung des Messaufbaus durch Strahlung und Konvektion mit der Umgebung steht noch aus. Versuche, die Strahlung durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz zu modellieren und die Konvektion durch einen laminaren Ansatz mit Methoden der Fluiddynamik zu reproduzieren, sind zeitaufwendig und führen zu mehr offenen Fragen, als sie klären. Die Wärmestromdichte  $\vec{q}_l$ , welche die Wärmeabgabe an den Oberflächen des Messaufbaus beschreibt, wird näherungsweise durch die folgende Randbedingung formuliert:

$$\vec{q}_l = h \cdot (T_{\text{Umgebung}} - T), \quad (100)$$

wobei  $h$  der Wärmeübergangskoeffizient ist.

Erst durch das Formulieren von Randbedingungen wird aus einer Lösung der oben genannten Differentialgleichung die eindeutige Lösung des modellierten Problems. Zusätzliche Freiheitsgrade werden durch Dirichlet-Randbedingungen auf der Oberfläche des Messaufbaus eingeschränkt; Temperatur, Temperaturgradient, Potenzial und Potenzialgradient müssen Referenzwerten gleichen.

Das numerische Modell wird mit der Software COMSOL® 5.6 geometrisch modelliert und berechnet.

### 5.2.1 Geometrisches Modell

In Abbildung 46 ist das geometrische Modell abgebildet. Das Modell endet hinter der Referenzstruktur. Die Probe hat eine zylindrische Form. Die Abmessungen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Kennzeichnungen sind in Abbildung 47 beschrieben.

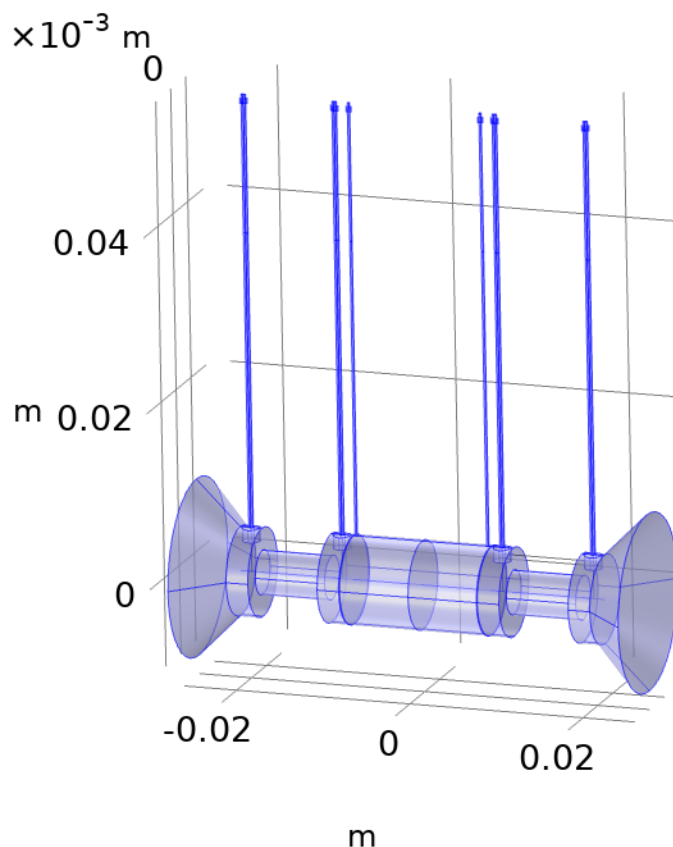


Abbildung 46: Das geometrische Modell des Messaufbaus. Das Modell endet hinter der Referenzstruktur. Die Messkammer und die Heizung werden vernachlässigt. Die Messdrähte sind entsprechend ihrer realen Dicke modelliert. Die dünne Kontaktschicht zwischen Referenz und Probe ist schwer zu erkennen.

Tabelle 6: Abmessungen des geometrischen Modells.

Länge	mm
$l_1$	2,5
$l_2$	2,5
$l_3$	8
$d_1$	5
$d_2$	10
$d_3$	10
$s_1$	2
$s_2$	1,5
$d_4$	0,2
$l$	16
$d$	10

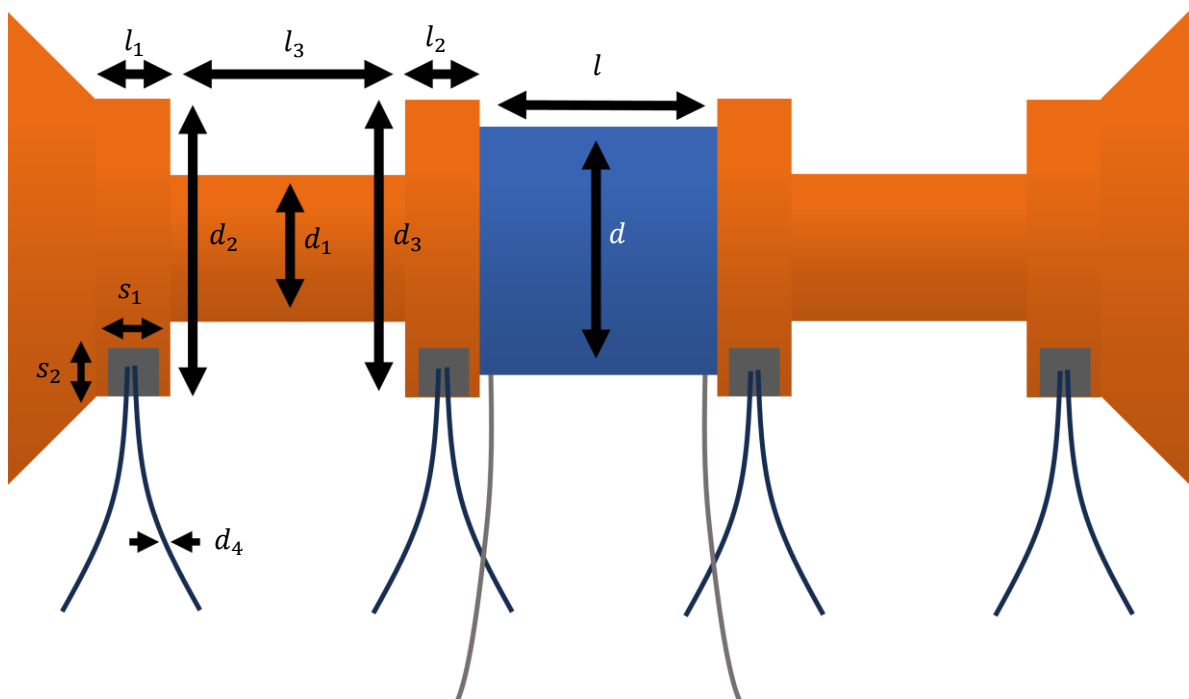
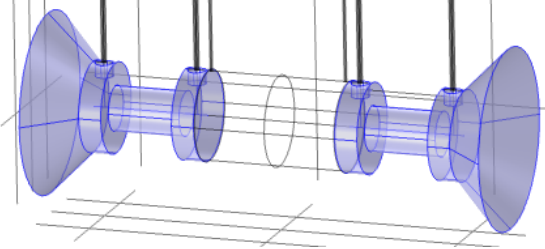
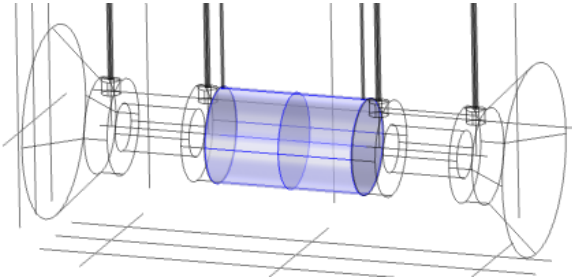
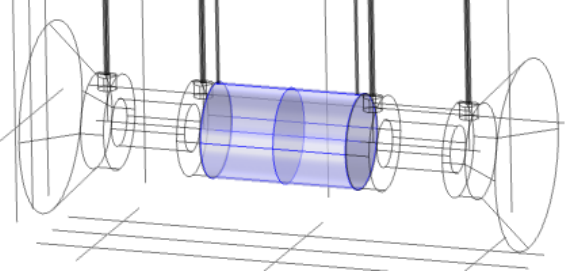
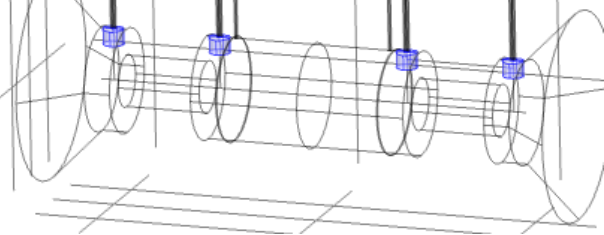


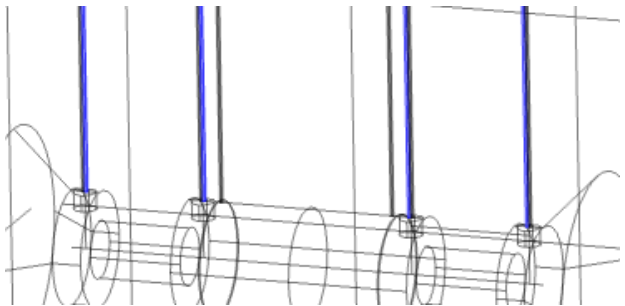
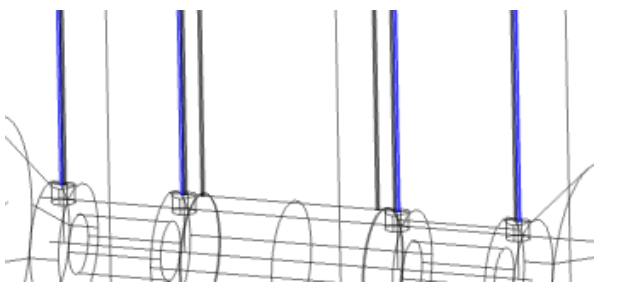
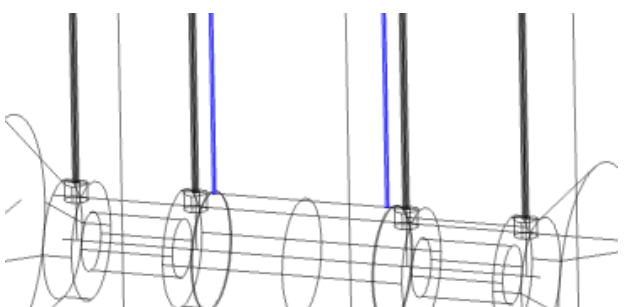
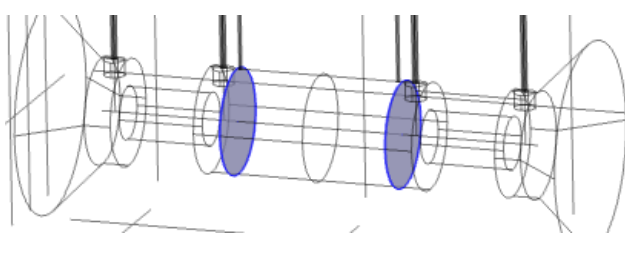
Abbildung 47: Darstellung des Messstapels mit Kennzeichnung der geometrischen Abmessungen für die numerische Modellierung.

### 5.2.2 Materialeigenschaften

Tabelle 7 enthält eine Übersicht der Materialien mit den für die Simulation relevanten Materialeigenschaften. Das jeweilige Volumen des geometrischen Modells ist hervorgehoben.

Tabelle 7: Materialeigenschaften der modellierten Volumina: Dichte  $\rho$ , Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und Seebeck-Koeffizient  $S$  bei Raumtemperatur.

	<p><b>Referenz Kupfer Cu</b> [35], [91]</p> $\rho_{\text{Cu}} = 8941 \text{ kg m}^{-3}$ $\lambda_{\text{Cu}} = 392 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ $\sigma_{\text{Cu}} = 5,7 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ $c_{p,\text{Cu}} = 0,385 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ $S_{\text{Cu}} = 1,83 \text{ }\mu\text{V K}^{-1}$
	<p><b>Probe n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b> (SRM 3451) [35], [92], [93]</p> $\rho_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 7730 \text{ kg m}^{-3}$ $\lambda_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 2,11 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ $\sigma_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 7,93 \cdot 10^4 \text{ S m}^{-1}$ $c_{p,\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 0,165 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ $S_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = -231 \text{ }\mu\text{V K}^{-1}$
	<p><b>Probe Eisen</b> (SRM 8420) [35], [91], [94]</p> $\rho_{\text{Fe}} = 7874 \text{ kg m}^{-3}$ $\lambda_{\text{Fe}} = 77,0 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ $\sigma_{\text{Fe}} = 9,89 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ $c_{p,\text{Fe}} = 0,447 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ $S_{\text{Fe}} = 15 \text{ }\mu\text{V K}^{-1}$
	<p><b>Bohrung Blei</b> [35]</p> $\rho_{\text{Pb}} = 11300 \text{ kg m}^{-3}$ $\lambda_{\text{Pb}} = 35,3 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ $\sigma_{\text{Pb}} = 4,69 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ $c_{p,\text{Pb}} = 0,130 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ $S_{\text{Pb}} = -1,05 \text{ }\mu\text{V K}^{-1}$

	<p><b>Positiver Draht</b> Nicrosil® [88], [91], [95]</p> $\rho_{\text{Nicrosil}} = 8530 \text{ kg m}^{-3}$ $\lambda_{\text{Nicrosil}} = 13 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ $\sigma_{\text{Nicrosil}} = 1 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ $c_{p,\text{Nicrosil}} = 0,015 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $S_{\text{Nicrosil}} = 16,5 \mu\text{V K}^{-1}$
	<p><b>Negativer Draht</b> Nisil® [88], [91], [96]</p> $\rho_{\text{Nisil}} = 8700 \text{ kg m}^{-3}$ $\lambda_{\text{Nisil}} = 27 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ $\sigma_{\text{Nisil}} = 2,7 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ $c_{p,\text{Nisil}} = 0,027 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $S_{\text{Nisil}} = -10,1 \mu\text{V K}^{-1}$
	<p><b>4-Punkt-Draht</b> Platin [35], [91]</p> $\rho_{\text{Pt}} = 21450 \text{ kg m}^{-3}$ $\lambda_{\text{Pt}} = 71,6 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ $\sigma_{\text{Pt}} = 1,02 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ $c_{p,\text{Pt}} = 0,131 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ $S_{\text{Pt}} = -5,3 \mu\text{V K}^{-1}$
	<p><b>Kontaktflächen</b> Indium [35], [91]</p> $\rho_{\text{In}} = 7310 \text{ kg m}^{-3}$ $\lambda_{\text{In}} = 81,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\sigma_{\text{In}} = 1,19 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ $c_{p,\text{In}} = 0,371 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ $S_{\text{In}} = 1,68 \mu\text{V K}^{-1}$

### 5.2.3 Randbedingungen

Die Randbedingungen des Wärmeproblems sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die elektrischen Randbedingungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Der thermische Kontakt zwischen Referenzstruktur und Indium-Folie sowie zwischen Indium-Folie und Probe wird als ideal angenommen.

Tabelle 8: Die Randbedingungen für das Wärmeproblem des numerischen Modells.

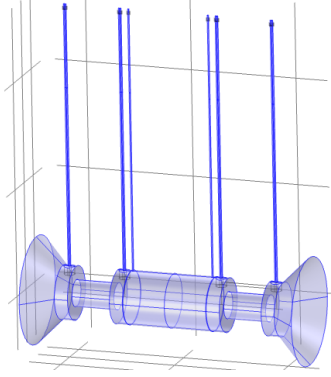
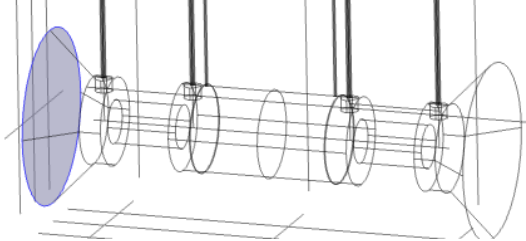
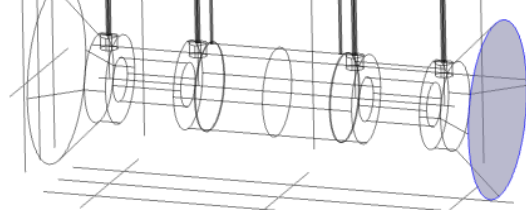

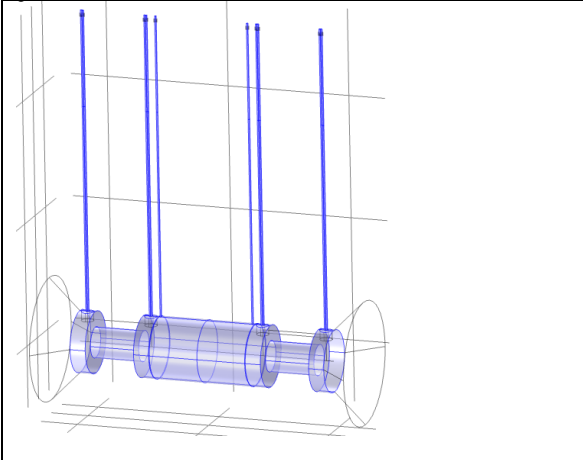
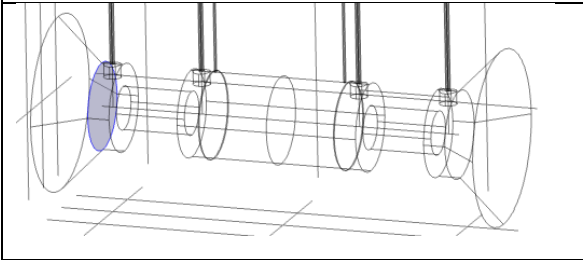
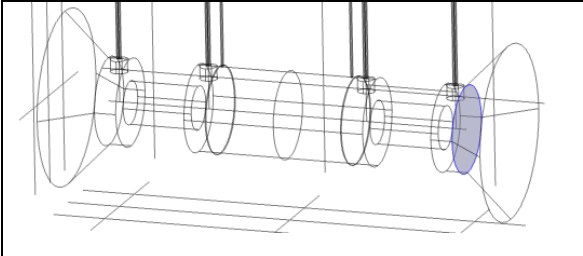
	<p><b>Wärmeabgabe</b></p> $\vec{q}_l = h \cdot (T_{\text{Umbegung}} - T)$ <p><math>h = 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}</math>, freie Konvektion [97]</p>
	<p><b>Konstante Temperatur Kaltseite</b></p> $T_B = T_m - \frac{\Delta T}{2}$ <p>(Die reale Temperaturregelung regelt die Temperatur <math>T_2</math>)</p>
	<p><b>Konstante Temperatur Heißseite</b></p> $T_T = T_m + \frac{\Delta T}{2}$ <p>(Die reale Temperaturregelung regelt die Temperatur <math>T_3</math>)</p>
	<p><b>Konstante Temperatur Drahtenden</b></p> $T_A = T_{\text{Umgebung}}$

Tabelle 9: Die Randbedingungen für das elektrische Teilproblem des numerischen Modells. Der Vektor  $\vec{n}$  beschreibt den normalen Vektor der Oberfläche.

	<p><b>Elektrische Isolation</b></p> $\vec{n} \cdot \vec{j} = 0$
	<p><b>Konstantes Potenzial Erde</b></p> $U_0 = 0 \text{ V}$
	<p><b>Elektrische Stromdichte Messstrom</b></p> $\vec{j} \cdot \vec{n} = \frac{I}{A_{\text{ref}}}$

### 5.2.4 Diskretisierung

Die Finite-Elemente-Methode sucht Lösungen für die formulierten Differentialgleichungen, indem auf einer endlichen Menge von Elementen vereinfachte Funktionen formuliert werden. Diese Funktionen sind linear, quadratisch, Polynome höherer Ordnung oder dem Problem speziell angepasst. Die Funktionen der einzelnen Elemente sind über Stetigkeitsbedingungen miteinander verbunden. Zusammen ergeben die gekoppelten Freiheitsgrade ein Gleichungssystem, das mit algebraischen Methoden gelöst werden kann. Die Diskretisierung des Volumens wird durch das Mesh beschrieben (siehe Abbildung 48) [98]. Die Qualität und damit die Berechnungsgrundlage der Elemente eines Mesh ist gut, wenn die Elemente möglichst ähnliche Ausdehnung in alle Raumrichtungen haben. Ein Maß für die Qualität ist die Winkelverzerrung; sie gibt die Abweichung eines Elements von einem ideal gleichwinkligen Element an [99], [100], [101]. Die Lösungsfunktionen werden für das Wärmeproblem und das elektrische Problem als quadratische Funktionen definiert.

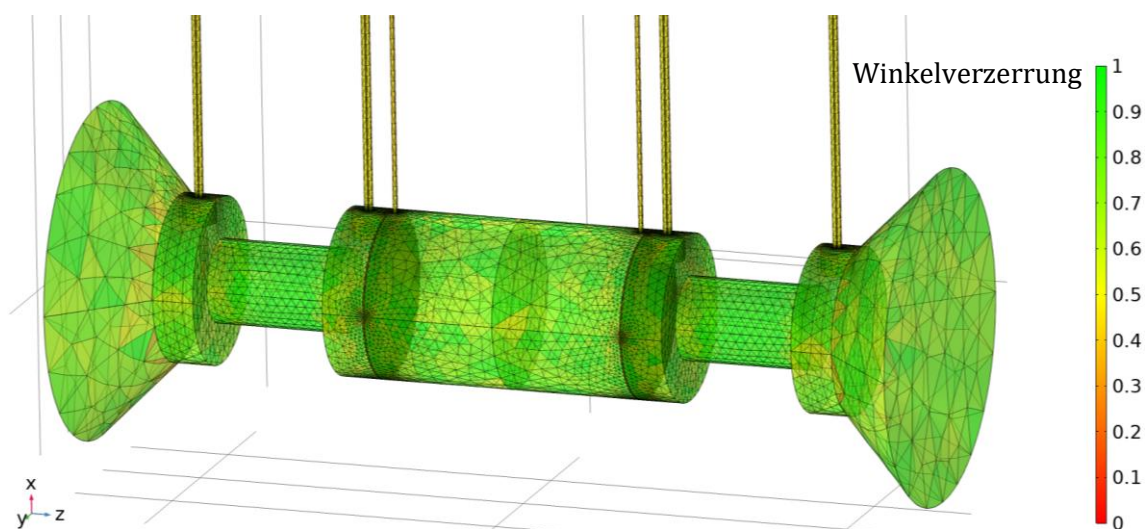


Abbildung 48: Die Diskretisierung (Mesh) des Messmodells, aufgetragen ist die Qualität des Elements beschrieben durch die Winkelverzerrung, welche die Abweichung von einem ideal gleichwinkligen Element angibt.

### 5.2.5 Konvergenz

Die Konvergenz der Rechnung wird über den Wärmewiderstand  $R_{th,ref}$  beurteilt (siehe Abbildung 49). Dieser Wert wird aus dem Wärmestrom durch die Referenzstruktur und der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{1,2}$  berechnet. Die Temperatur  $T_1$  und  $T_2$  werden aus den simulierten Spannungen der Thermoelemente berechnet. Ab einer minimalen Elementgröße von 0,25 mm des Mesh kann näherungsweise von verlässlichen Werten ausgegangen werden. Die maximale Elementgröße beträgt in diesem Fall 3,5 mm. Der COMSOL®-Solver wird mit einem vollständig gekoppelten Ansatz verwendet und im Übrigen bei seinen Standardeinstellungen belassen.

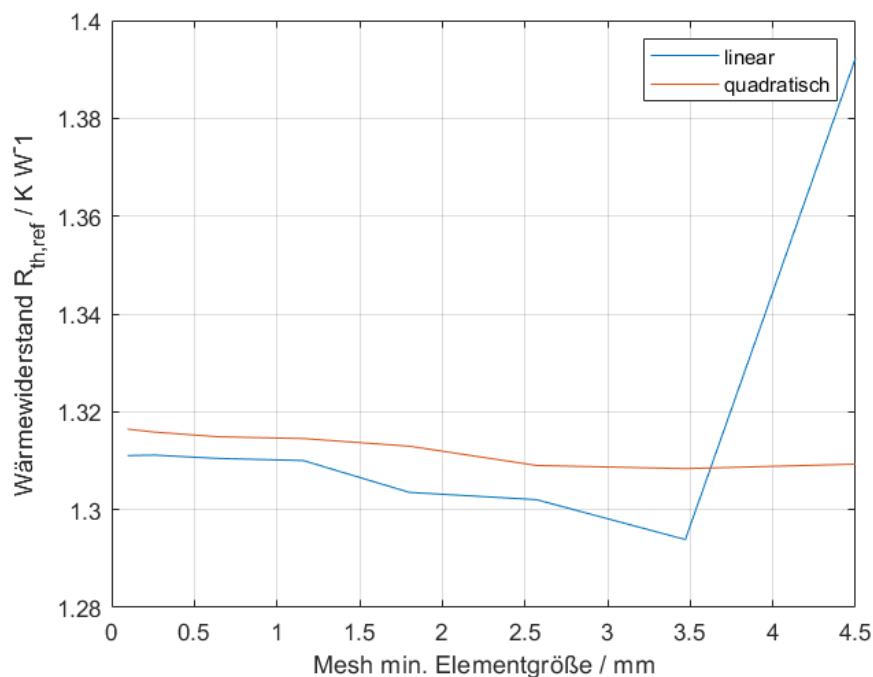


Abbildung 49: Konvergenzverhalten des numerischen Modells bei Reduktion der Elementgröße des Mesh. Betrachtet wird die lineare und quadratische Diskretisierung der Lösungsfunktionen je Element.

### 5.2.6 Messsimulation

Numerische Simulationen bieten die Möglichkeit, aus der qualitativen Beschreibung eines Problems quantitative Erkenntnisse zu gewinnen. Temperatur- und Potenzialverlauf können ohne messtechnischen Aufwand untersucht werden; stets mit der Voraussetzung, dass die Modellierung und die Berechnungen genau genug ausgeführt werden.

Die bisherigen Messmethoden basierten implizit auf der Annahme quasi-stationärer Zustände. Die numerische Simulation kann also die Dynamik der Temperaturregelung ebenfalls ignorieren und sucht nur Lösungen, die zeitlich nicht veränderlich sind. Die Differentialgleichungen vereinfachen sich, der Rechenaufwand sinkt. Simuliert werden die stationären Lösungen der

Messschritte aus dem Messprotokoll aus Abschnitt 4.7. In Abbildung 50 ist der Temperaturverlauf für jeden Messschritt entlang der Symmetrieachse dargestellt. Der Verlauf beginnt am Übergang von Heizung und Referenzstruktur und endet auf der gegenüberliegenden Seite des Messstapels am Übergang Referenzstruktur und Heizung.

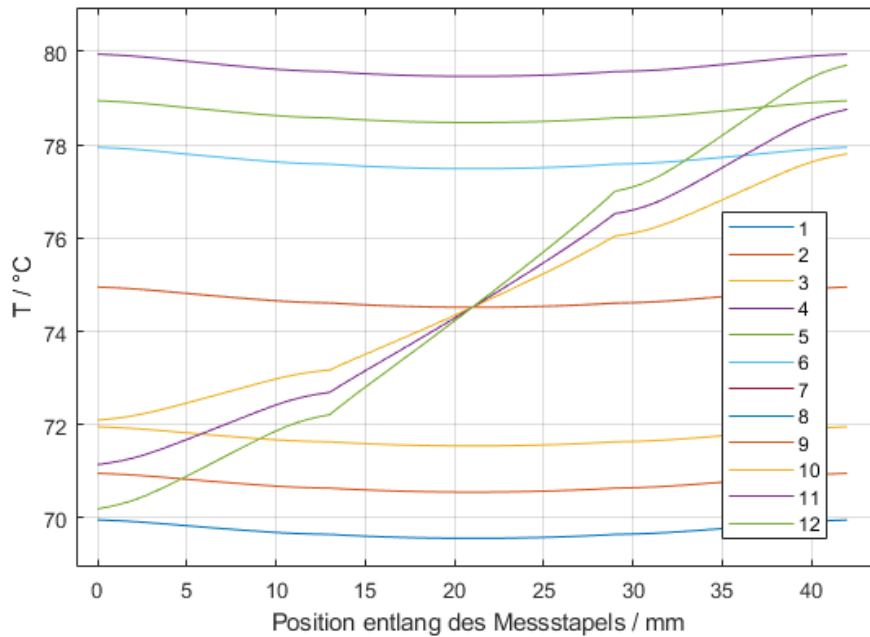


Abbildung 50: Der simulierte Temperaturverlauf entlang des Messstapels mit Eisenprobe für die Schritte 1 bis 12 des Messprotokolls.

Kurven 1 bis 3 zeigen Messungen zur Bestimmung des  $\dot{Q}$ -Offsets der Kaltseite, Kurven 4 bis 6 zeigen die Messung zur Bestimmung des  $\dot{Q}$ -Offsets der Heißseite. Kurven 7 bis 9 liegen übereinander und beschreiben den Temperaturverlauf entlang des Messstapels während der 4-Punkt-Messung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ . Kurven 10 bis 12 zeigen die Messung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und des Seebeck-Koeffizienten  $S$ . Wie erwartet zeigt der Temperaturverlauf bei  $\Delta T_{2,3} = 0$  K, bedingt durch die Wärmeabgabe, ein Minimum in der Mitte des Messstapels. Bei Annahme freier Konvektion (Warmeabgabekoeffizient  $h = 5$  W m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>) ergibt sich eine Differenz entlang der Symmetrieachse von 0.087 K von Position  $T_2$  (Abbildung 50, Position 12.5 mm) zur Temperatur in der Mitte des Messstapels (Abbildung 50, Position 20.5 mm) bei  $T_m = 75$  °C. Das entspricht einem Offset-Wärmestrom  $\dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} = 0$  K,  $T_m = 75$  °C)  $\approx 0.25$  W und  $\Delta T_{1,2} = -0,33$  °C. Der Wärmewiderstand der Referenzstruktur wurde zu  $R_{th,ref} = 1,316$  K W<sup>-1</sup> berechnet. Kurven 10 bis 12 lassen am Gradienten der Temperatur die Querschnittsänderung der Referenzstruktur erkennen. Bei gleichem

Wärmestrom verändert sich die Temperatur bei geringem Querschnitt stärker, wie es die Kontinuums-Gleichung fordert. Ändert sich der Querschnitt der Probe nicht, herrscht ein konstanter Temperaturgradient. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass die Temperatur in der Mitte des Messstapels für unterschiedliche  $\Delta T_{2,3}$  näherungsweise konstant ist.

Abbildung 51 zeigt den Temperaturverlauf senkrecht zur Symmetrieachse der Temperaturmessstelle  $T_2$  des ersten Messschritts. Beginnend von der Symmetrieachse bis zur Oberfläche der Temperaturmessstelle ist ein negativer Temperaturgradient zu erkennen. Bedingt durch den *Cold-Finger*-Effekt, die Wärmeabgabe und die niedrigere Wärmeleitfähigkeit des Bleis in der Bohrung kann ein Temperaturunterschied von 0,28 K festgestellt werden.

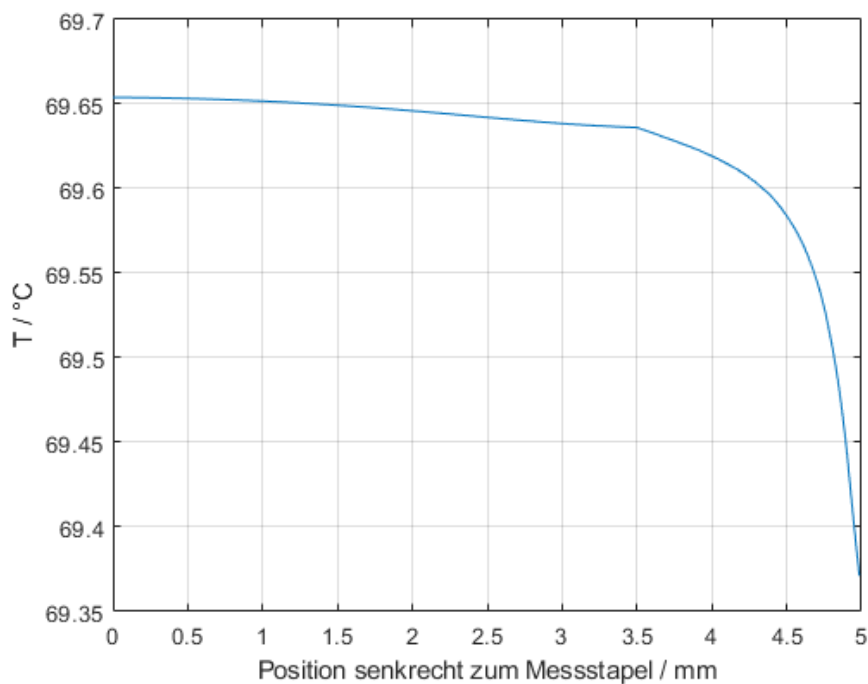


Abbildung 51: Der Verlauf der Temperatur von der Symmetrieachse des Messstapels aus bis zur Oberfläche an der Stelle der Thermoelemente an der Temperaturmessstelle  $T_2$  bei Messschritt 1 des Messprotokolls.

Bei Betrachtung dieser Abweichung für alle Temperaturmessstellen, zeigt sich, dass die Differenzen von der Temperatur an der Symmetrieachse und der Temperatur an der Oberfläche der Temperaturmessstelle nicht gleich sind. In Abbildung 52 ist die Temperatur  $T_1$  bis  $T_4$  (Kreise) aus der Spannung der Thermoelementdrähte berechnet und die Temperatur entlang der Symmetrieachse (Linie) dargestellt. Um zu verdeutlichen, dass die Differenzen nicht an allen Temperaturmessstellen identisch sind, wurde der Temperaturverlauf entlang der Symmetrieachse verschoben dargestellt (gestrichelte Linie).

Die Oberflächentemperatur für den neunten Messschritt ( $\Delta T_{2,3} = 0$  K) und für den letzten Messschritt ( $\Delta T_{2,3} = 10$  K) sind in Abbildung 53 und Abbildung 54 zu sehen.

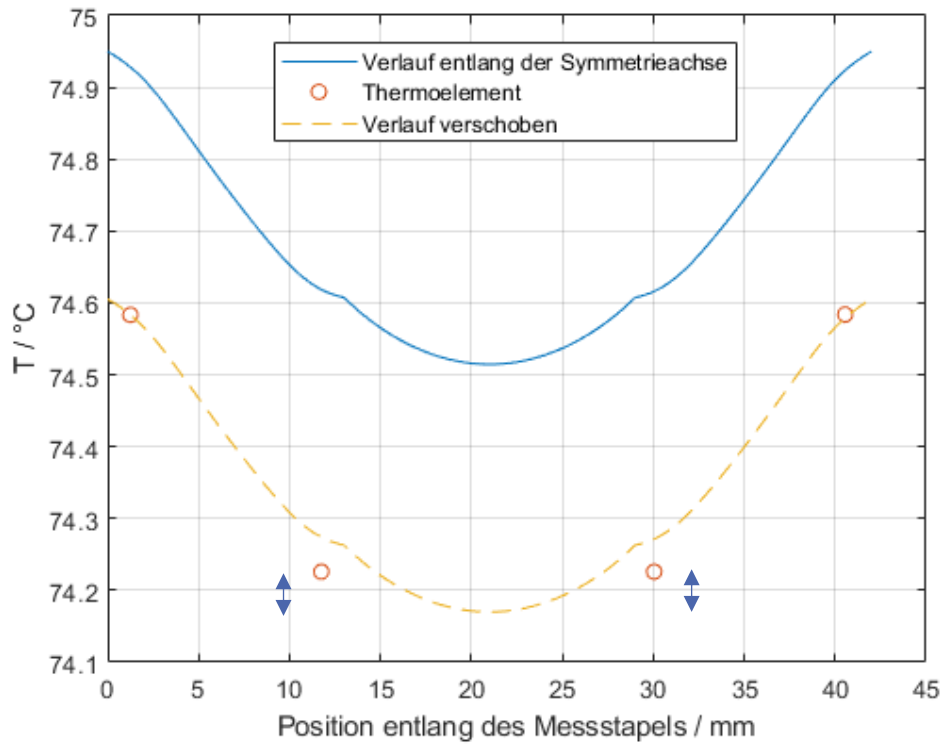


Abbildung 52: Vergleich der Temperatur entlang der Symmetrieachse des Messstapels mit der Temperatur, die über die Thermoelemente berechnet wird.

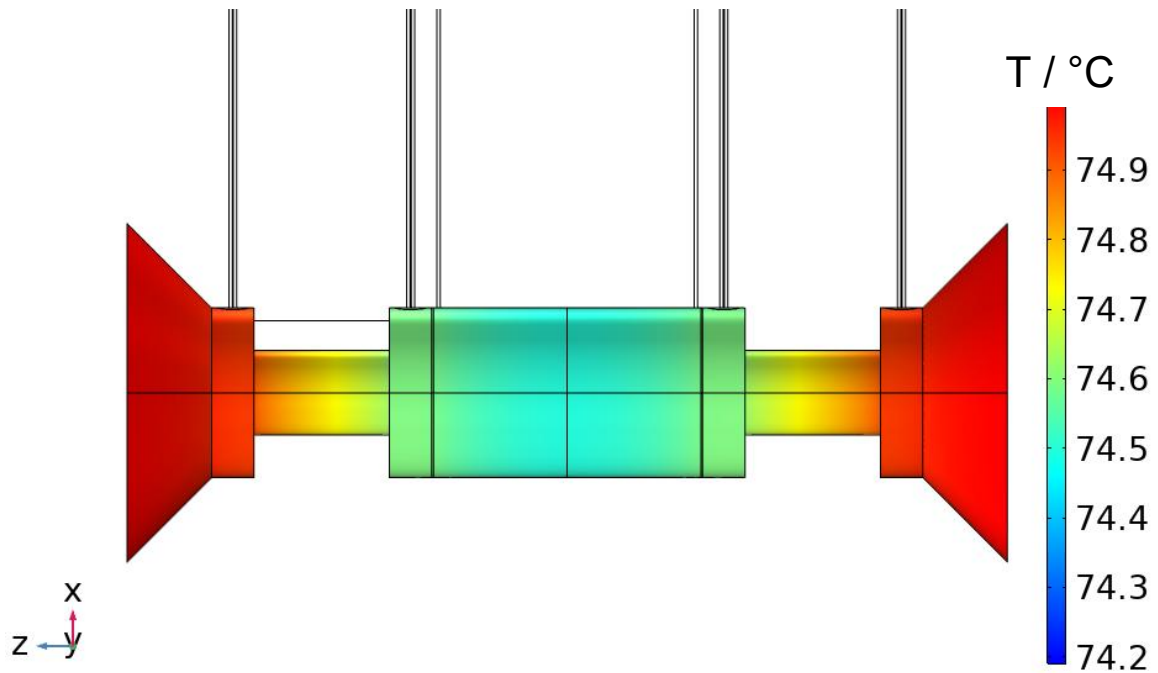


Abbildung 53: Die Oberflächentemperatur des Messstapels bei Messschritt 9:  $\Delta T_{2,3} = 0$  K,  $T_m = 75$  °C und  $I = 0$  A.

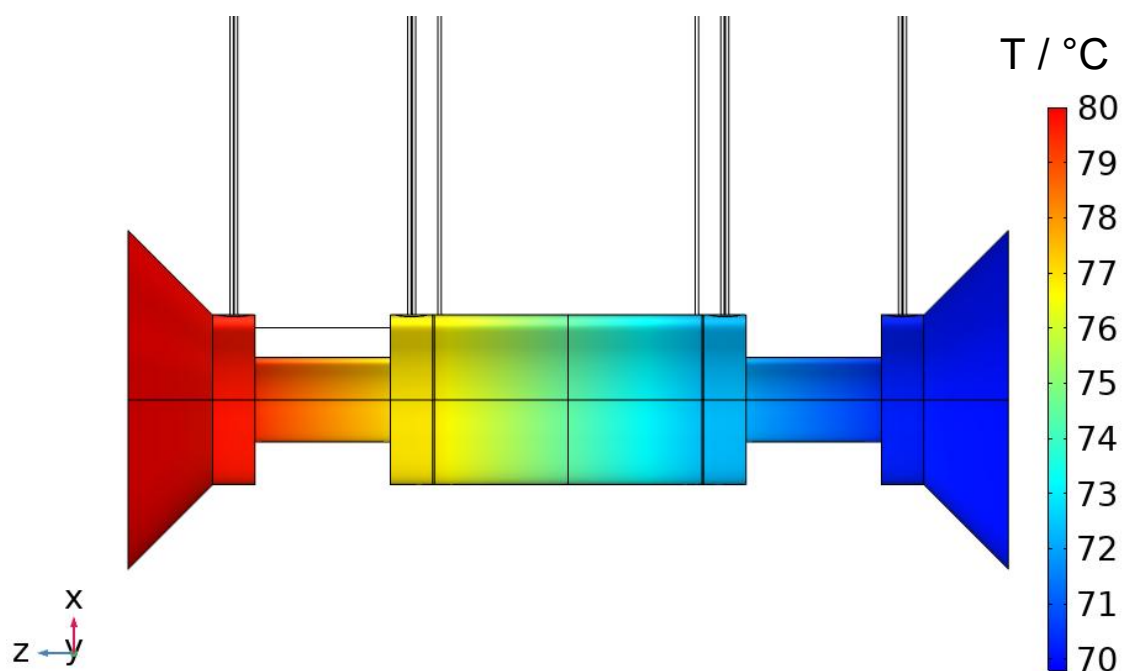


Abbildung 54: Die Oberflächentemperatur des Messstapels bei Messschritt 12:  $\Delta T_{2,3} = 10$  K,  $T_m = 75$  °C und  $I = 0$  A.

Der simulierte Verlauf des elektrischen Potentials entlang des Messstapels ist in Abbildung 55 und Abbildung 56 dargestellt. Es ist wichtig, sich daran zu erinnern, dass das dargestellte Potential nicht direkt messbar ist, da hierfür ein Material mit verschwindendem Seebeck-Koeffizient notwendig wäre. Beim Vergleich des elektrischen Potentials bei  $\Delta T_{2,3} = 0$  K,  $T_m = 75$  °C und  $I = 1$  A mit dem Potential bei  $\Delta T_{2,3} = 10$  K,  $T_m = 75$  °C und  $I = 0$  A zeigt sich, dass ein elektrischer Strom von 1 A einen Spannungsabfall in der Größenordnung der Thermospannung hervorruft.



Tabelle 10: Aus den simulierten Messdaten berechnete Materialeigenschaften der simulierten Standardproben. Verwendet wird das Messprotokoll aus Tabelle 4.

Eisen NIST® SRM 8420	n-Typ Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> NIST® SRM 3451
$S_{Fe} = 14,8 \mu\text{V K}^{-1}$	$S_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = -232,5 \mu\text{V K}^{-1}$
$\frac{\Delta S_{Fe}}{S_{Fe}} = -1,05\%$	$\frac{\Delta S_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}}{S_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}} = 0,65\%$
$\lambda_{Fe} = 78,8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\lambda_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 2,05 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\frac{\Delta \lambda_{Fe}}{\lambda_{Fe}} = 2,36\%$	$\frac{\Delta \lambda_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}}{\lambda_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}} = -2,78\%$
$\sigma_{Fe} = 10,02 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$	$\sigma_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 7,79 \cdot 10^4 \text{ S m}^{-1}$
$\frac{\Delta \sigma_{Fe}}{\sigma_{Fe}} = 1,31\%$	$\frac{\Delta \sigma_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}}{\sigma_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}} = -1,81\%$

In der Simulation werden konstante Materialparameter angenommen. Temperaturabhängige Materialeigenschaften ändern die qualitativen Erkenntnisse der numerischen Modellierung des Messaufbaus nicht. Der erwartete systematische Fehler der vorgestellten Methode ist geringer als die grundsätzliche Erwartung an die Genauigkeit der Bestimmung der Materialeigenschaften. Bei der Bestimmung standardisierter Materialkennwerte zeigen sich zwischen verschiedenen Messeinrichtungen Abweichungen von etwa 5% [102].

## 6 Experiment

Es gilt, die vielversprechende Methode zur vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung im Experiment zu überprüfen. Dazu werden die in Abschnitt 3 bereits erwähnten Standardproben verwendet. Grundsätzlich ist die Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) zertifiziert, um die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  zu überprüfen. In der Literatur finden sich Angaben über den Seebeck-Koeffizienten [35]. Die  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Probe (NIST® SRM 3451) ist ein zertifizierter Standard zur Überprüfung der Seebeck-Koeffizienten-Bestimmung. Auch hier finden sich Literaturangaben für die verbleibenden thermoelektrischen Größen [92], [93].

### 6.1 Probenvorbereitung

Die zylindrische Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) wird mit einer Länge von 5 cm geliefert. Die Eisenprobe wird in Teile gesägt, sodass eine lange und eine kurze Probe vermessen werden können. Im Messaufbau können Proben mit einer maximalen Länge von 20 mm eingebaut werden. Die gesägten Eisenoberflächen werden senkrecht zur Zylinderachse mit rotierendem P400-Schleifpapier geschliffen. Ballistol-Öl wird als Schleifzusatz hinzugegeben. Nach dem Schleifen werden Öl und Schleifrückstände mit der Lösemittelreihenfolge Aceton, Isopropanol und Wasser entfernt. Die  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Probe (NIST® SRM 3451) wird nicht bearbeitet.

Die Maße der bearbeiteten Proben sind in Tabelle 11 dargestellt. In Abbildung 57 ist eine photographische Abbildung zu sehen.

Tabelle 11: Die Abmessungen der Standardproben nach der Probenvorbereitung.

Eisen-Probe, langer Zylinder	Eisen-Probe, kurzer Zylinder	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Probe, Quader
Länge $l = 19,75$ mm	Länge $l = 12,05$ mm	Länge $l = 8,0$ mm
Durchmesser $d = 6,35$ mm	Durchmesser $d = 6,35$ mm	Breite $b = 3,5$ mm
		Höhe $h = 2,5$ mm

Auf die Kontaktflächen wird Indium-Folie der Dicke  $t_{\text{In}} = 0,127$  mm aufgebracht. Die Proben werden leicht auf ein Stück der Folie gedrückt und anschließend wird mit einer Schere der Folienüberschuss entfernt. Die Folie lässt sich auch mit der Klinge eines Cuttermessers gezielt bearbeiten. Vor dem Aufbringen der Folie werden die Kontaktflächen sorgfältig mit Isopropanol gereinigt. Die Standardproben werden in einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

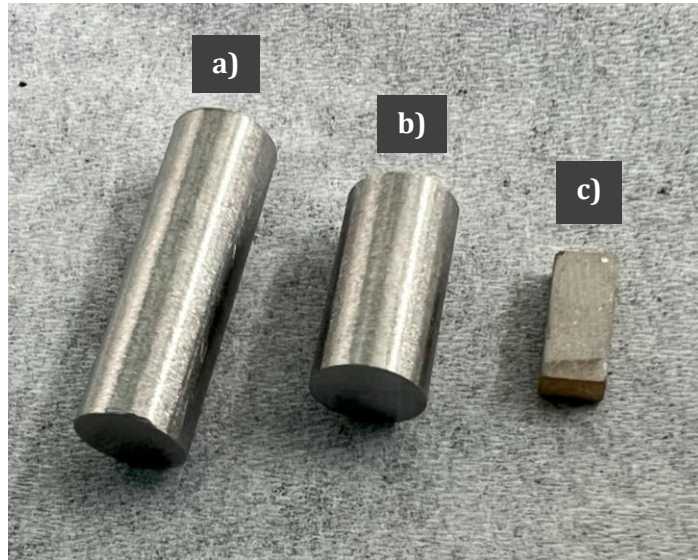


Abbildung 57: Photographische Darstellung der Standardproben, a) lange Eisen-Probe (NIST® SRM 8420), b) kurze Eisen-Probe (NIST® SRM 8420), c) n-Typ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Probe (NIST® SRM 3451).

## 6.2 Probeneinbau

Die Probe wird zwischen den Referenzstrukturen möglichst entlang der Symmetrieachse mit einem Druck  $p = 1$  bar festgehalten. Da es selten gelingt, die Indium-Folie perfekt zu bearbeiten, wird die überstehende Indium-Folie mit einer Pinzette in Richtung Referenzstempel gedrückt. Thermischer und elektrischer Kontakt sind jetzt noch nicht optimal. Ein Strom von  $I = 1$  A wird durch den Messstapel geleitet. Durch leichte Bewegung wird das Minimum der Spannung, die über die Temperaturmessstellen  $T_2$  bis  $T_3$  abfällt, gesucht. Die notwendige Bewegung, um die Hohlräume mit der duktilen Indium-Folie auszufüllen, ist meist sehr gering. Nach dem Erreichen des Minimums steigt die Spannung erfahrungsgemäß schnell wieder an. Ist eine gute elektrische Kontaktierung erreicht, kann davon ausgegangen werden, dass auch die thermische Kontaktierung optimal ist.

Nach der Optimierung der Kontaktierung werden die Messdrähte der 4-Punkt-Messung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  auf die Probe gelegt. Dabei ist der Abstand zum Referenzstempel eher größer als zu klein zu wählen, um ungewollte Kurzschlüsse mit der Indium-Folie oder dem Referenzstempel zu vermeiden.

Vor dem Schließen der Messkammer wird diese mit Stickstoff gespült, um eine reaktionsarme Messumgebung zu schaffen. Alternativ kann Argon als Messkammerngas eingesetzt werden, um parasitäre Wärmeströme zu reduzieren. Argon ist chemisch inert und besitzt mit einer Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda_{Ar} = 0,017 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit als Stickstoff mit  $\lambda_{N_2} = 0,024 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [35]. Darüber hinaus wirkt Argon mit einer dynamischen Viskosität von  $\eta_{Ar} = 22,5 \text{ } \mu\text{Pa} \cdot \text{s}$  im Vergleich zu Stickstoff mit  $\eta_{N_2} = 17,9 \text{ } \mu\text{Pa} \cdot \text{s}$  konvektionshemmend (Reynolds-Zahl  $Re \propto \eta^{-1}$ ) [16], [35].

### 6.3 Vermessung der Standardproben

Die Vermessung der Proben geschieht gemäß dem in Abschnitt 4.7 beschriebenen Messprotokoll. Es erfordert Übung, die Probe einzubauen und zu kontaktieren. Exemplarisch wird im Folgenden die jüngste Messung der langen Eisen-Probe analysiert. Anschließend wird eine statistische Auswertung mehrerer Messungen gezeigt, die auch die Messungen während des Lernprozesses beim Probeneinbau und Kontaktieren beinhalten. Ausreißer, z.B. entstanden durch Kurzschlüsse oder den verkippten Einbau der Probe, werden nicht berücksichtigt.

Eine Vermessung nach Messprotokoll bei einer mittleren Probentemperatur  $T_m = 75\text{ °C}$  ergibt den in Abbildung 58 dargestellten Spannungsverlauf der Thermoelemente. Aus dem Spannungsverlauf wird nach Abschnitt 4.1 die Temperatur der Messstelle bestimmt, dargestellt in Abbildung 59. Aus den während der Messung beobachteten Temperaturdifferenzen lässt sich der Effekt eines Wärmestroms erkennen, der unterschiedliche Wärmewiderstände durchläuft (siehe Abbildung 60). Höhere Temperaturdifferenzen korrelieren dabei mit Bereichen erhöhten Wärmewiderstands. Bei  $\Delta T_{2,3} = 0\text{ K}$  lässt sich die Wärmeabgabe des Messstapels durch  $\Delta T_{1,2} < 0$  und  $\Delta T_{3,4} > 0$  erkennen. Ein Aufheizen durch den Peltier-Effekt während des Fließens des Messstroms  $I$  durch den Messstapel lässt sich nicht direkt ablesen. Das Regelsignal der PI-Regelung nach Abschnitt 4.2 ist in Abbildung 61 zu sehen.

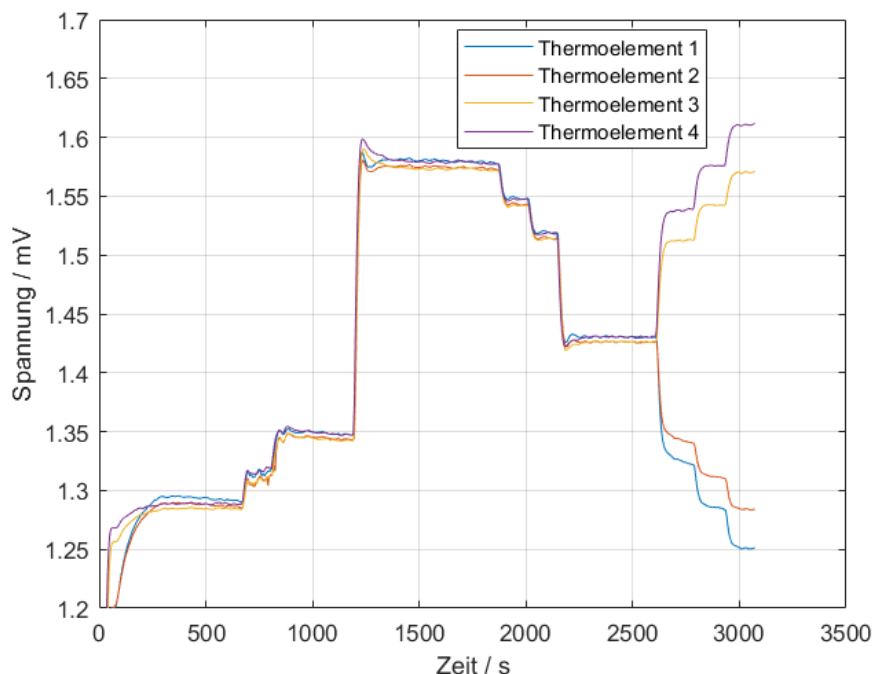


Abbildung 58: Spannungsverlauf der Thermoelemente bei der Vermessung der langen Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) bei  $T_m = 75\text{ °C}$ .

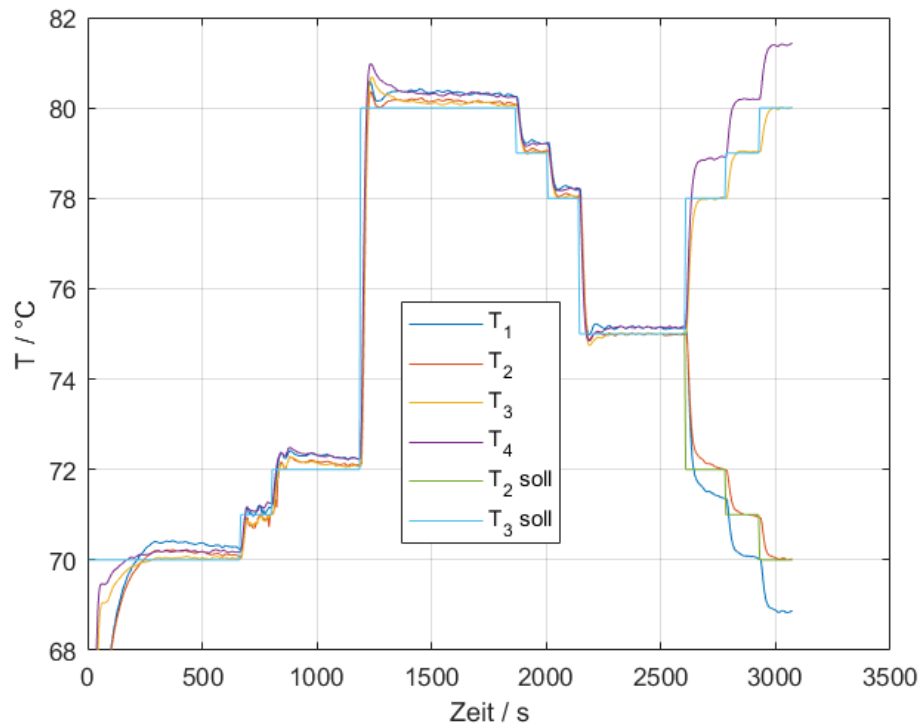


Abbildung 59: Temperaturverlauf der Temperaturmessstellen  $T_1$  bis  $T_4$  berechnet aus den Spannungen der Thermoelemente und der Umgebungstemperatur. Vermessung der langen Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) bei  $T_m = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Sollwert der Regelung zeigt die Regeldynamik.

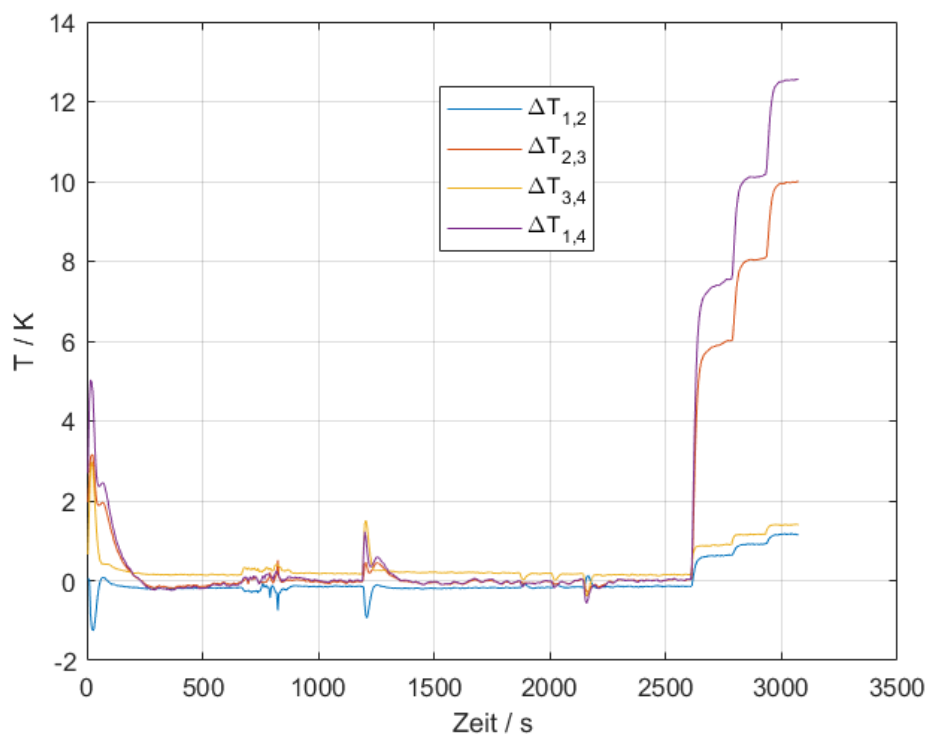


Abbildung 60: Temperaturdifferenzen zwischen den Temperaturmessstellen. Es werden die unterschiedlichen Wärmewiderstände der Abschnitte sichtbar, sowie der Wärmeverlust entlang des Messstapels bei  $\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K}$ . Vermessung der langen Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) bei  $T_m = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ .

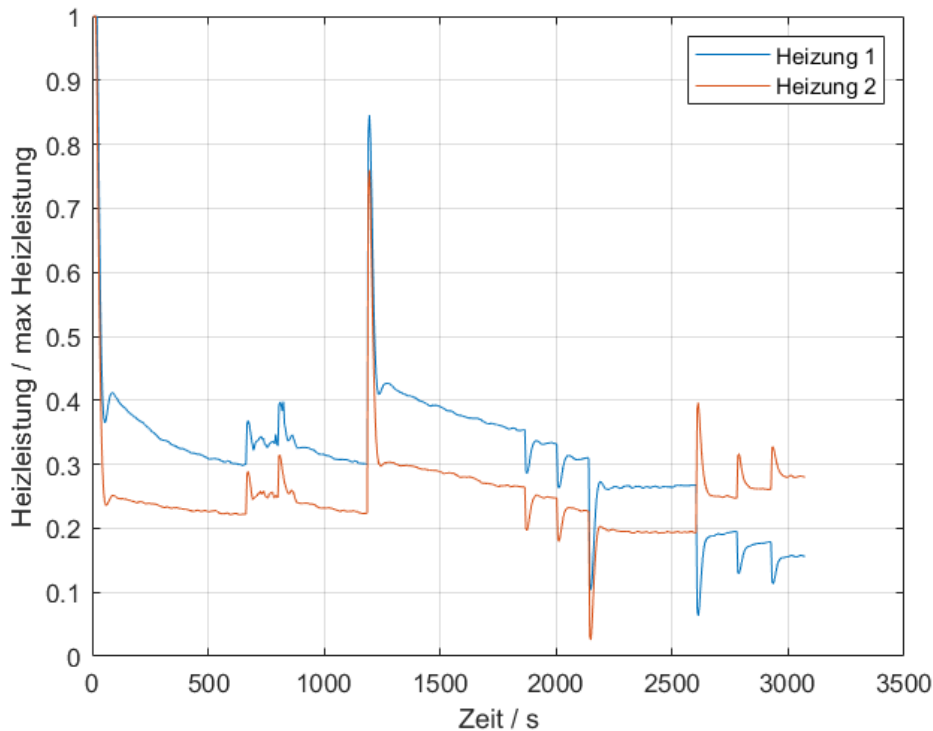


Abbildung 61: Darstellung des Regelsignals der PI-Regelung. Vermessung der langen Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) bei  $T_m = 75^\circ\text{C}$ .

Für diese Messung ergeben sich die Offset-Wärmeströme zu

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{1,2} = 0, T_m = 75^\circ\text{C}) &= 0,138 \text{ W}, \\ \dot{Q}_{3,4}(\Delta T_{1,2} = 0, T_m = 75^\circ\text{C}) &= -0,133 \text{ W}.\end{aligned}$$

Die Wärmeabgabe des realen Messstapels ist je nach Umgebung des Messstapels unterschiedlich. Eine Übereinstimmung mit den numerisch simulierten Werten ist also nicht zu erwarten. Die Größenordnung der realen Offset-Wärmeströme stimmt mit jener der simulierten Messung überein. Letztere ergab einen Offset-Wärmestrom von  $\dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} = 0, T_m = 75^\circ\text{C}) = 0,27 \text{ W}$ .

Die in den Abschnitten 4.4, 4.5 und 4.6 bestimmten Materialeigenschaften der jüngsten Einzelmessung sind in Tabelle 12 aufgeführt. Die zertifizierten Materialeigenschaften für die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit wurden dem Zertifikat [94] entnommen. Der absolute Wert des Seebeck-Koeffizienten wurde aus anerkannter Literatur [35] übernommen. In Abbildung 62, Abbildung 63 und Abbildung 64 sind die temperaturabhängigen Werte der Materialeigenschaften aus der Literatur dargestellt, der Wert für  $T = 75^\circ\text{C}$  ist durch einen Kreis hervorgehoben.

Tabelle 12: Aus den Messdaten einer Einzelmessung berechnete Materialeigenschaften der langen Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) bei  $T_m = 75 \text{ °C}$ . Der Vergleich der Messung mit Literaturwerten ergibt den relativen Fehler der Materialeigenschaften.

Lange Eisen-Probe NIST® SRM 8420@ 75 °C	
$S_{Fe}$	$= 18,36 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$
$\frac{\Delta S_{Fe}}{S_{Fe}}$	$= 1,81\%$
$\lambda_{Fe}$	$= 74,00 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\frac{\Delta \lambda_{Fe}}{\lambda_{Fe}}$	$= 2,62\%$
$\sigma_{Fe}$	$= 7,892 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$
$\frac{\Delta \sigma_{Fe}}{\sigma_{Fe}}$	$= 0,70\%$

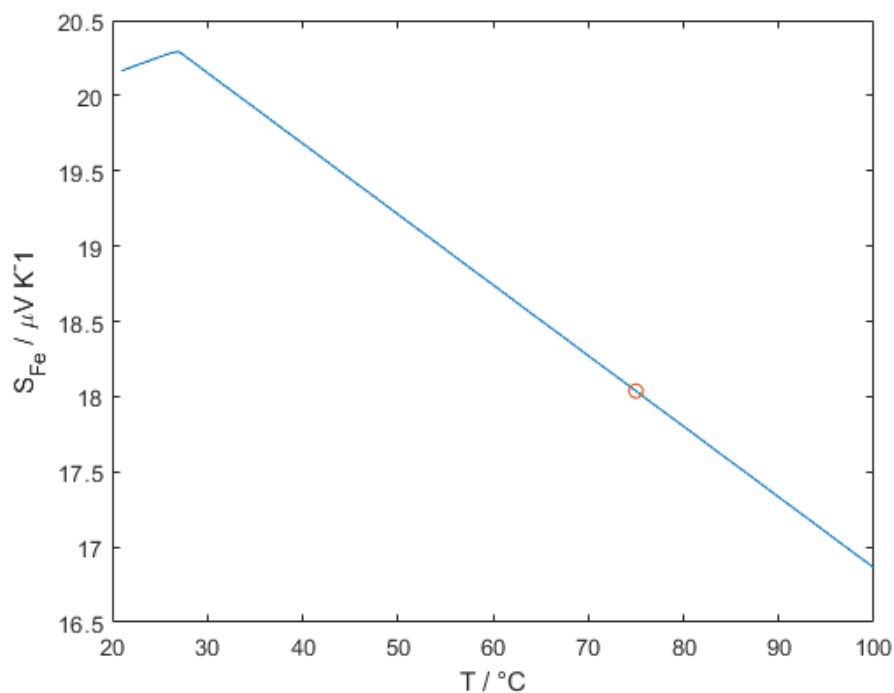


Abbildung 62: Literaturangaben zum absoluten Seebeck-Koeffizienten von Eisen [35], (Kreis)  $S_{Fe}(75 \text{ °C}) = 18,04 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ .

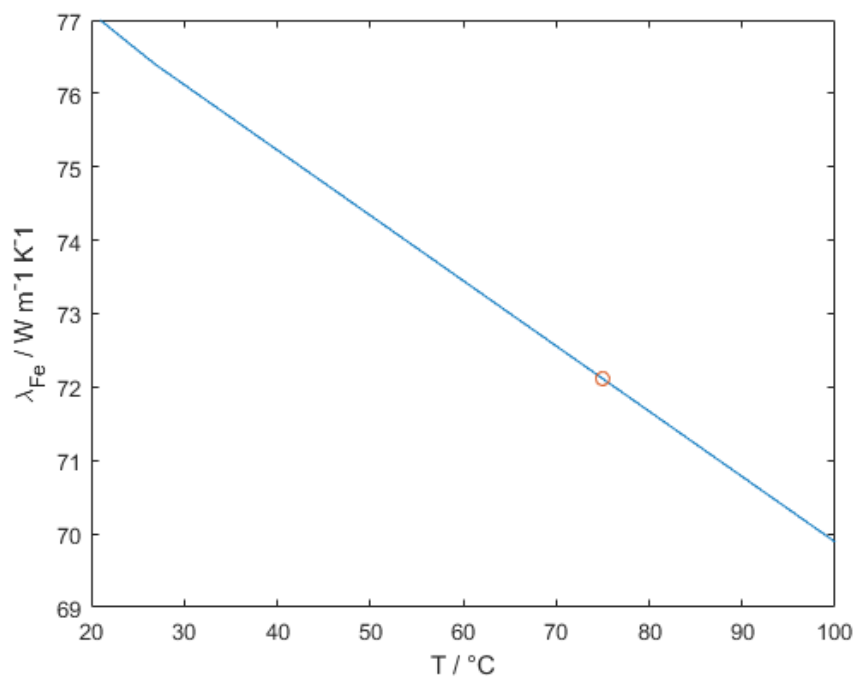


Abbildung 63: Zertifizierte Wärmeleitfähigkeit der Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) [94], (Kreis)  $\lambda_{\text{Fe}}(75\text{ }^{\circ}\text{C}) = 72,11\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

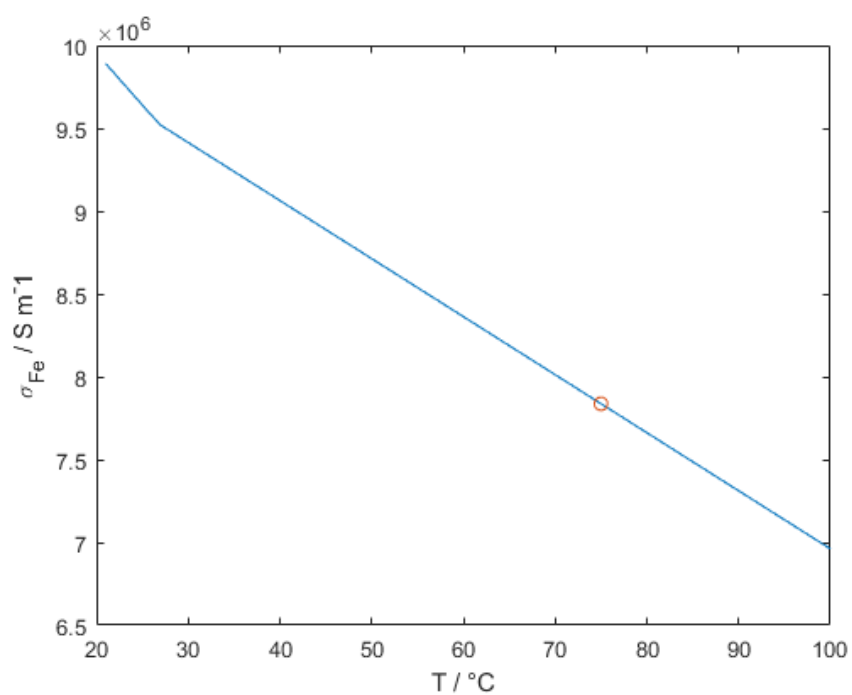


Abbildung 64: Zertifizierte elektrische Leitfähigkeit der Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) [94], (Kreis)  $\sigma_{\text{Fe}}(75\text{ }^{\circ}\text{C}) = 7,837 \cdot 10^6\text{ S m}^{-1}$ .

Die relativen Fehler der bestimmten Materialeigenschaften liegen bei dieser Einzelmessung für den Seebeck-Koeffizienten unter 2%, für die Wärmeleitfähigkeit  $< 3\%$  und für die elektrische Leitfähigkeit  $< 1\%$ . Diese Messung ist die jüngste Vermessung des Probenmaterials, die beim Einbau der Probe gesammelten Erfahrungen sind maßgeblich. Alle durchgeführten Messungen sind in Abbildung 65 zusammengefasst dargestellt. Der Mittelwert aller durchgeführten Messungen ist in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Auswertung aller Messdaten der Vermessung der Eisen-Probe (NIST® SRM 3451) bei  $T_m = 75\text{ °C}$ . Mittelwert und Standardabweichung über 18 Einzelmessungen.

Eisen-Probe NIST® SRM 8420 @ 75 °C
$\bar{S}_{\text{Fe}} = (18,0 \pm 0,39) \mu\text{V K}^{-1}$
$\bar{\lambda}_{\text{Fe}} = (70,76 \pm 5,26) \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\bar{\sigma}_{\text{Fe}} = (7,79 \pm 0,89) \cdot 10^6 \text{S m}^{-1}$

Der Mittelwert der Messung des Seebeck-Koeffizienten  $\bar{S}_{\text{Fe}}$  weicht um 0,19% mit einer Standardabweichung von 2,2% vom Literaturwert ab. Der Mittelwert der Wärmeleitfähigkeit  $\bar{\lambda}_{\text{Fe}}$  weicht um 1,9% mit einer Standardabweichung von 7,4% vom Literaturwert ab. Der Mittelwert der elektrischen Leitfähigkeit  $\bar{\sigma}_{\text{Fe}}$  weicht um 0,54% mit einer Standardabweichung von 11,4% vom Literaturwert ab.

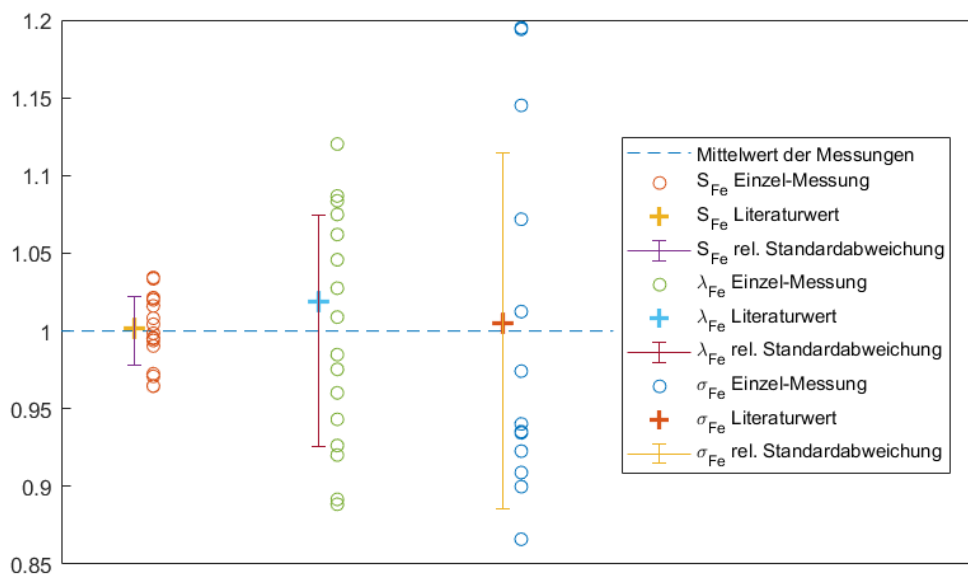


Abbildung 65: Darstellung der Messergebnisse von 18 Einzelmessungen der Eisen-Probe (NIST SRM 8420). Ausreißer, die durch Kurzschlüsse der Verdrahtung oder verkippten Einbau der Probe zustande kommen, werden nicht berücksichtigt. Messwerte, Literaturwert und Standardabweichung der Messwerte sind auf den Mittelwert der Messungen normiert.

Im Folgenden wird die Vermessung der n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe dargestellt. In Abbildung 66 sind die Messwerte normiert auf den Mittelwert der Messungen dargestellt. In Tabelle 14 sind die Mittelwerte der thermoelektrischen Charakterisierung aufgeführt.

Tabelle 14: Auswertung der Messdaten der Vermessung der n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe (NIST® SRM 3451) bei  $T_m = 75 \text{ °C}$ . Mittelwert und Standardabweichung basieren auf 6 Einzelmessungen.

Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Probe NIST® SRM 3451 @ 75 °C
$\bar{S}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = (-219,3 \pm 1.84) \mu\text{V K}^{-1}$
$\bar{\lambda}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = (2,57 \pm 0,72) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\bar{\sigma}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = (6,22 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ S m}^{-1}$

Der Mittelwert der Messung des Seebeck-Koeffizienten  $\bar{S}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  weicht um 2,28% mit einer Standardabweichung von 0,83% vom Literaturwert ab. Der Mittelwert der Wärmeleitfähigkeit  $\bar{\lambda}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  weicht um 17,9% mit einer Standardabweichung von 28,9% vom Literaturwert ab. Der Mittelwert der elektrischen Leitfähigkeit  $\bar{\sigma}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  weicht um 27,54% mit einer Standardabweichung von 5,5% vom Literaturwert ab.

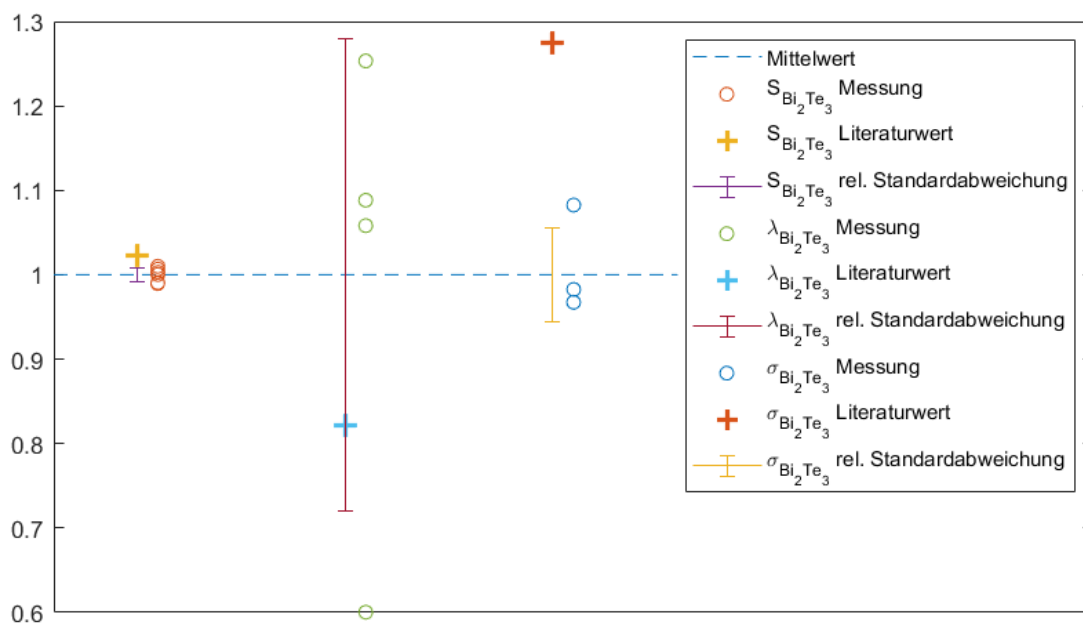


Abbildung 66: Darstellung der Messergebnisse von 6 Einzelmessungen der n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe (@NIST SRM 3451). Ausreißer, die durch Kurzschlüsse der Verdrahtung oder verkippten Einbau der Probe zustande kommen, werden nicht berücksichtigt. Messwerte, Literaturwert und Standardabweichung der Messwerte sind auf den Mittelwert der Einzelmessungen normiert.

Eine genauere Analyse des Temperaturverlaufs während der Messung (siehe Abbildung 67) zeigt, dass die wellenförmigen Schwankungen der Temperatur der Messstellen  $T_1$  bis  $T_4$  sich auf die Temperaturdifferenzen (siehe Abbildung 68) unterschiedlich stark auswirken. Die Differenztemperatur  $\Delta T_{1,2}$  und  $\Delta T_{3,4}$  bilden den wellenförmigen Verlauf kaum ab. Die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{2,3}$  unterliegt stärkeren Schwankungen. Der Wärmewiderstand der Referenz ist  $R_{th,ref} \approx 1,1 \text{ K W}^{-1}$ , der Wärmewiderstand der Eisen-Probe  $R_{th,Fe} \approx 8,2 \text{ K W}^{-1}$ . Die linke und rechte Seite des Messstapels sind also durch die Probe thermisch entkoppelt. Die Spannung an jeder Temperaturmessstelle wird 400 ms integriert. Da das Spannungsmessgerät ein Digitalmultimeter in Kombination mit einem Multiplexer verwendet, entsteht zwischen den einzelnen Messungen eine Zeitdifferenz. Die Zeitdifferenz und der hohe Wärmewiderstand zwischen den Temperaturmessstellen lassen Temperaturschwankungen im Messstapel wie zufällige Fehler erscheinen.

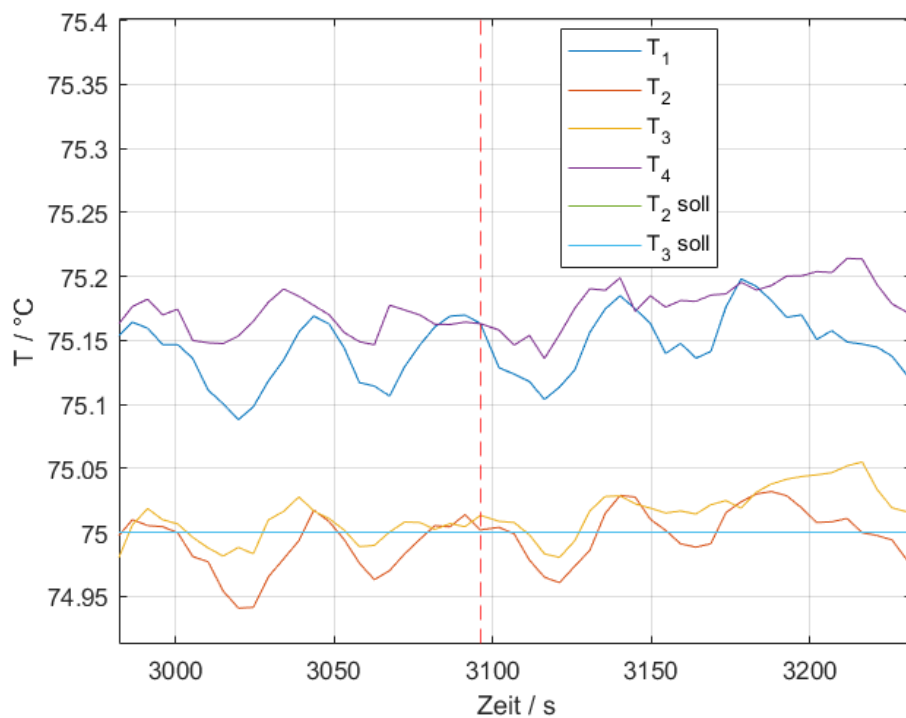


Abbildung 67: Der Temperaturverlauf der Messstellen 1 bis 4 bei  $T_m = 75 \text{ °C}$  bei der Vermessung der langen Eisen-Probe. Die Regelung verursacht einen wellenförmigen Verlauf. Die Zeitdifferenz zwischen den Messwerterhebungen ist 400 ms (Digitalmultimeter + Multiplexer).

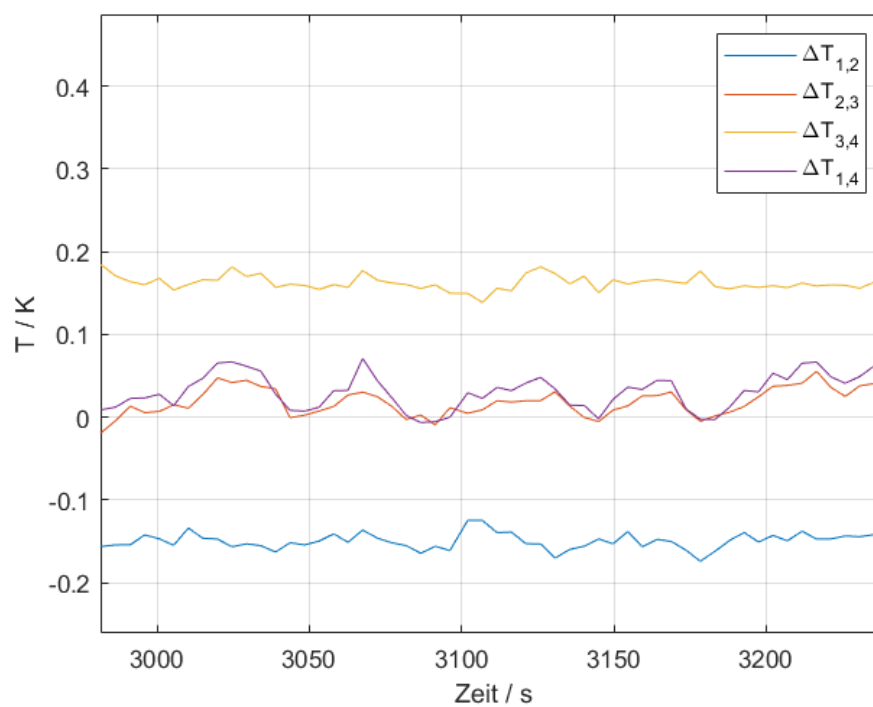


Abbildung 68: Die Temperaturunterschiede bei  $T_m = 75\text{ °C}$  bei der Messung der langen Eisen-Probe. Der wellenförmige Charakter ist schwächer zwischen den Temperaturmessstellen, die durch einen geringen Wärmewiderstand miteinander verbunden sind (Referenzstruktur vs. Probe).

## 7 Diskussion

Um das entwickelte Messverfahren effizient zu erproben und zu optimieren, wurde auf einen umfassenden Temperaturdurchlauf verzichtet und stattdessen alle Messungen bei einer Mess-temperatur von  $T_m = 75\text{ °C}$  durchgeführt. Diese Temperatur wurde gewählt, da bereits deutliche Wärmeverluste entlang des Messstapels auftreten, wodurch die analytische Korrekturmethode validiert werden kann. Zudem ist  $75\text{ °C}$  ein materialsicherer Bereich, in dem nur eine geringe Alterung der Komponenten auftritt. Bei dieser Temperatur bleiben sowohl das verwendete Indium-Kontaktmaterial fest als auch die Bleiverpressungen mechanisch stabil. Darüber hinaus liefert die eingesetzte Referenzprobe @NIST SRM 3451 Vergleichswerte nur bis etwa  $110\text{ °C}$ , sodass  $75\text{ °C}$  eine geeignete Messtemperatur darstellt.

Diese gezielte Wahl der Messtemperatur ermöglichte es, unter konstanten Randbedingungen eine hohe Anzahl von Wiederholungen durchzuführen und damit eine belastbare statistische Auswertung der Messdaten zu erzielen. Die Beschränkung auf einen einzelnen Temperaturwert erlaubte zudem eine deutlich höhere Messgeschwindigkeit, was für die systematische Optimierung des Aufbaus und der Messparameter von zentraler Bedeutung war. Ein vollständiger Temperaturverlauf hätte diesen Prozess erheblich verlangsamt, ohne für die grundlegende Validierung des Verfahrens einen unmittelbaren Mehrwert zu liefern.

Die vorgestellte Messmethode vereint die Bestimmung aller drei thermoelektrischen Materialeigenschaften in einem Messdurchlauf. Die Wärmeleitfähigkeit, der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit dienen zur Bewertung der Effizienz eines thermoelektrischen Materials. Im Folgenden wird diskutiert, ob die Messmethode zur Bestimmung dieser Materialeigenschaften geeignet ist. Des Weiteren werden bekannte Fehlerquellen im Messstapel diskutiert.

### 7.1 Wärmeleitfähigkeit

Thermoelektrisch interessante Materialien haben eine niedrige Wärmeleitfähigkeit. Es können Werte von  $\lambda \approx 0,5\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  bis  $10\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  erwartet werden (siehe Abschnitt 2.4.3). Die vermessene Eisen-Probe liegt deutlich darüber, die n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe liegt in diesem Bereich.

Die numerische Untersuchung der Messmethode (siehe Abschnitt 5.2.6) weist auf einen geringen systematischen Fehler der Methode hin, sowohl für die Eisen-Probe mit einer Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{Fe}} = 77\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  als auch für die n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe mit  $\lambda_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 2,11\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Die Fehler betragen weniger als 3%. Wärmeverluste entlang des Messstapels durch Konvektion und Wärmestrahlung können bei der Messtemperatur von  $T_m = 75\text{ °C}$  korrigiert werden.

Tendenzen zu größerem Fehler zeigen sich bei niedriger Wärmeleitfähigkeit der Probe. Ursächlich für den größeren Fehler ist der große Wärmewiderstand der Probe, welcher den Wärmestrom durch den Messstapel begrenzt. Ein kleiner Wärmestrom führt zu einer geringen Temperaturdifferenz an der Referenzstruktur, wodurch der Fehler der abgeleiteten Messgröße Wärmestrom steigt. Für die Bestimmung des Wärmestroms ist es vorteilhaft, wenn der Wärmewiderstand der Referenzstruktur ähnlich dem Proben-Wärmewiderstand ist. Durch Variieren der Geometrie der Probe und der Referenzstruktur können der Wärmewiderstand von Probe und Referenzstruktur einander angenähert werden.

Ein Vorteil der großen Wärmeleitfähigkeit des Referenzmaterials ist, dass die Regelungsdynamik hoch ist und der Wärmestrom homogen in das Probenmaterial eingekoppelt wird. Weiter ist der Einfluss des *Cold-Finger*-Effekts minimal und die gemessene Temperatur liegt möglichst nah an der echten Temperatur, die an der Grenzfläche zwischen Referenzstempel und Probe herrscht.

Die Vermessung der realen Proben bestätigt diese Erkenntnisse (siehe Abschnitt 6.3). Der Mittelwert  $\bar{\lambda}_{\text{Fe}}$  aller Messungen weicht bei der Eisen-Probe um  $1,9\% \pm 7,4\%$  vom zertifizierten Literaturwert ab. Der Mittelwert  $\bar{\lambda}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  der Vermessung der n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe ergibt eine Abweichung von  $17,9\% \pm 28,9\%$ . Die Eisenprobe weist eine sehr geeignete Geometrie für den Messaufbau auf: zylindrisch, lang und mit großem Durchmesser. Die Länge der Probe erhöht den Wärmewiderstand und verringert gleichzeitig den relativen Anteil des Wärmewiderstands des thermischen Kontakts durch die Indium-Folie. Die Geometrie der n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe ist nicht vorteilhaft im Messstapel. Die geringe Größe der Probe führt leicht zu fehlerhaftem Probeneinbau und zu einem großen Wärmewiderstand. Auch wenn die Wärmeleitfähigkeit der n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Probe mit  $\lambda_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 2,11 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  sehr gering ist, kann trotz der sehr nachteilhaften Probengeometrie eine gute Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der Probe stattfinden. In der Standardabweichung enthalten ist der Lernprozess beim Einbau der Proben. Die Reproduzierbarkeit und damit die Standardabweichung kann noch stark verbessert werden.

Als Kontaktmaterial hat sich die Indium-Folie als herausragend gezeigt. Beim Einbau ließ sich der elektrische Kontaktwiderstand auf wenige mΩ reduzieren, was auch auf einen guten thermischen Kontakt hinweist. Wärmeleitpasten mit Leitfähigkeitszusätzen, Aluminiumfolie oder gar kein Kontaktmaterial konnten im vorgestellten Messaufbau keine reproduzierbaren Messergebnisse generieren.

Obwohl die in Abschnitt 5.2.6 dargestellte Differenz zwischen der Temperatur entlang der Symmetrieachse und der Temperatur, die durch die Thermoelemente entlang des Messstapels gemessen wird, variiert, sind die Messwerte nah an den Literaturwerten. Ursache dafür ist, dass durch die Offset-Wärmeströme jegliche Art von konstantem Messfehler kompensiert wird. Zusätzlich weisen die Materialeigenschaften im Temperaturmessbereich eine geringe

Steigung auf, sodass die Differenz zwischen  $T_m$  und der tatsächlichen mittleren Proben-temperatur keinen starken Einfluss hat.

In Tabelle 15 ist ein Vergleich der vorgestellten Methode mit kommerziell erhältlichen Anlagen und mit anderen Ansätzen aus der Literatur aufgeführt. Es sei darauf hingewiesen, dass es nicht offensichtlich ist, welche Art von Fehlerangabe die Autoren meinen. Die Abweichung des Mittelwerts liegt im Vergleich in einem sehr guten Bereich. Die Standardabweichung der Einzelmessungen, also die Reproduzierbarkeit, liegt bei der hier vorgestellten Methode ebenfalls in einem guten Bereich, wobei die Reproduzierbarkeit durch eine weitere Optimierung des Probeneinbaus und der Probenvorbereitung noch deutlich verbessert werden kann.

Tabelle 15: Vergleich verschiedener Messgeräte und Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit der hier vorgestellten Methode. Die Abweichung des Mittelwerts der Messungen  $\bar{\lambda}_{Fe}$  ist im Vergleich mit anderen Methoden und Messgeräten sehr gut. Die Standardabweichung, ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messung, liegt ebenfalls in einem guten Bereich.

Messgerät / Methode	Genauigkeit	Temperatur	Messbereich
Diese Arbeit	$1,9\% \pm 7,4\%$	75 °C	$\approx 80 \text{ K W}^{-1} \text{ m}^{-1}$
van der Pauw [82], [103]	$8,9\% \pm 13\%$	Raumtemperatur	$\approx 15 \text{ K W}^{-1} \text{ m}^{-1}$
QD PPMS TTO [104]	$\pm 5\%$	1,8 bis 400 K	0,15 bis $250 \text{ K W}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Linseis, THB [75]	$< 1\%$	-150 bis 700 °C	0,005 bis $1800 \text{ K W}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Netzsch, TCT 716 $\lambda$ [105]	$3\% \pm 2\%$	-10 bis 300 °C	0,1 bis $45 \text{ K W}^{-1} \text{ m}^{-1}$

Die im Vergleich aufgeführten Methoden und Messgeräte sind nicht ohne Weiteres miteinander austauschbar. Proben müssen unterschiedlich und teils sehr aufwendig vorbereitet werden. Mehrere Kontakte für Heizungen und Messung, flache oder andere Geometrien werden vorausgesetzt [103]. Vakuumbedingungen werden während einer Messung geschaffen [104]. Schutzheizungen sind installiert, um ungewollte Wärmeströme im Messbereich zu reduzieren [105]. Zusätzliche Öfen werden benötigt, da der Messsensor die mittlere Proben-temperatur nicht anpassen kann [75].

Der vielversprechende Van der Pauw Ansatz [82], [103], der die Ähnlichkeit von elektrischen Strömen und Wärmeströmen ausnutzt, hat mit Wärmeverlusten durch Strahlung zu kämpfen, welche nicht ohne Weiteres herausgerechnet werden können.

Kommerzielle Geräte haben Preise im Bereich von 50.000 bis 100.000 €, was die Anschaffung dieser Messgeräte erschwert.

Das vorgestellte Messsystem ist nicht darauf ausgelegt, die Wärmeverluste im Messstapel zu minimieren oder andere extreme Messbedingungen zu schaffen. Wärmeverluste werden als messbarer Offset in den Messdaten berücksichtigt. Die Probengeometrie ist idealerweise dem Messstapel angepasst. Eine annähernd inerte Messumgebung kann durch Spülung mit Stickstoff in der Messkammer erreicht werden. Anders als bei Ansätzen, die versuchen, Wärmeverluste zu minimieren, ist bei der vorgestellten Methode nicht zu erwarten, dass Wärmeverluste den Messfehler bei steigender Messtemperatur signifikant erhöhen. Durch Ergänzung eines  $\propto T^4$  Verlustterms in der numerischen Simulation lässt sich das Messkonzept im Hochtemperaturbereich untersuchen (siehe Abschnitt 2.1.3).

Die in dieser Arbeit niedrig gewählte Messtemperatur von 75 °C kann erweitert werden. Ab der Schmelztemperatur  $t_{m,In} = 156,6$  °C [35] der Indium-Folie und bei der Schmelztemperatur  $t_{m,Pb} = 327,5$  °C [35] sind die vorgeschlagenen Materialien für den Kontakt und die Pressung der Thermoelement-Drähte gegebenenfalls anzupassen. Weiter kann der Messstapel auf unterschiedliche Messbereiche optimiert werden, indem die Geometrie der Referenzstruktur so angepasst wird, dass der Wärmewiderstand der Referenzstruktur dem Wärmewiderstand der zu vermessenden Probe ähnelt.

### 7.2 Seebeck-Koeffizient

Der Seebeck-Koeffizient thermoelektrisch interessanter Materialien ist erwartungsgemäß in der Größenordnung von  $S \approx 200 \mu\text{V K}^{-1}$  (siehe Abschnitt 2.4.3). Das bedeutet, dass die Thermospannungen im Bereich von  $\mu\text{V}$  genau bestimmt werden müssen.

Die numerische Simulation der Messung weist auf systematische Fehler der Messmethode von weniger als 1 % im Rahmen des verwendeten numerischen Modells hin. Mit steigender Temperatur ist ein wachsender Fehler zu erwarten, da die parasitären Wärmeströme zunehmen.

Die Vermessung der n-Typ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Probe (NIST® SRM 3451) ergibt eine Abweichung des Mittelwerts  $\bar{S}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  von 2,28% und eine Standardabweichung von 0,83%. Die Vermessung der Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) ergibt eine Abweichung des Mittelwerts  $\bar{S}_{\text{Fe}}$  von 0,19% und eine Standardabweichung von 2,2%.

Die gemessene Thermospannung beinhaltet die Thermospannung der Kontakte. Entlang des Weges: Probenkontaktfläche → Kontaktmaterial → Stempel → Verpressung → Messdraht, baut sich entsprechend der parasitären Wärmeströme eine Temperaturdifferenz und damit eine Thermospannung auf. Die gemessene Thermospannung der Probe beinhaltet diesen parasitären Beitrag auf beiden Seiten der Probe. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Referenzmaterials bedingt eine kleine Temperaturdifferenz entlang des oben beschriebenen Weges. Zudem wei-

sen die verwendeten Materialien sehr geringe Seebeck-Koeffizienten auf. Die parasitäre Thermospannung ist erwartungsgemäß sehr klein. Der symmetrische Aufbau des Messstapels bedingt weiter, dass sich die parasitären Thermospannungen der linken und der rechten Seite gegeneinander aufheben, da sie im Wesentlichen durch die Temperaturdifferenz senkrecht zum Messstapel verursacht werden.

In Tabelle 16 ist ein Vergleich anderer Methoden und Messgeräte mit der hier vorgestellten Methode aufgeführt. Die vorgestellte Methode liefert bei den durchgeführten Messungen sehr gute Ergebnisse. Sowohl die Abweichung des Mittelwerts vom Literaturwert als auch die Standardabweichung der einzelnen Messungen stehen in direkter Konkurrenz mit kommerziell erhältlichen Geräten. Außerdem sind Abweichungen von 5% vom angegebenen Literaturwert je nach Messmethode und Messeinrichtung in jedem Fall zu erwarten [102].

Tabelle 16: Vergleich verschiedener Messgeräte und Methoden zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten mit der hier vorgestellten Methode. Die Abweichung des Mittelwerts der Messungen  $\bar{S}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  ist im Vergleich mit anderen Methoden und Messgeräten sehr gut. Die Standardabweichung, ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messung, liegt ebenfalls in einem sehr guten Bereich.

Messgerät / Methode	Genauigkeit	Temperatur	Messbereich
Diese Arbeit	$2,28\% \pm 0,83\%$	75 °C	$\approx 18 \mu\text{V K}^{-1}$
van der Pauw [82], [103]	$\pm 10\%$	Raumtemperatur	$\approx 250 \mu\text{V K}^{-1}$
QD PPMS TTO [104]	$\pm 5\%$	1,8 bis 400 K	$1 \mu\text{V K}^{-1}$ bis $1 \text{V K}^{-1}$
ULVAC Zem-5 [106]	$\pm 7\%$	-150 bis 200 °C	

Die Komplexität eines Messsystems zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten ist grundsätzlich geringer als die, die zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit notwendig ist. Das Wissen über den Wärmestrom, der die Probe passiert, ist nicht notwendig. Daher bieten viele Systeme zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten nur die zusätzliche Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen [106]. Dazu ist lediglich das Einprägen eines Messstroms notwendig. Der Messbereich der vorgestellten Methode ist durch die Messgenauigkeit der Thermospannung begrenzt. Das Vermessen von thermoelektrischen Materialien sollte demnach kein Problem darstellen. Der Temperaturbereich ist wie in Abschnitt 7.1 erläutert erweiterbar, wenn Materialien des Messstapels angepasst werden.

### 7.3 Elektrische Leitfähigkeit

Gute thermoelektrische Materialien sind meist Halbleiter. Der erwartete Bereich der elektrischen Leitfähigkeit liegt damit deutlich unter den typischen Werten von Metallen. Es kann mit elektrischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  von  $10^3 \text{ S m}^{-1}$  bis  $10^4 \text{ S m}^{-1}$  gerechnet werden.

Bei der numerischen Simulation der Messmethode zeigt sich der systematische Fehler als kleiner als 2% bei der Vermessung der Standardproben. Die reale Vermessung der Eisen-Probe (NIST® SRM 8420) ergibt eine Abweichung des Mittelwerts aller Messungen  $\bar{\sigma}_{\text{Fe}}$  von 0,54% vom Literaturwert mit einer Standardabweichung von 11,4%. Die Standardabweichung, also die Reproduzierbarkeit der Messung steht in starkem Zusammenhang mit der Erfahrung beim Probeneinbau. Das exakte Platzieren der feinen Messdrähte auf der Probe ist eine experimentelle Herausforderung. Auch beim Erwärmen müssen die Drähte an ihrer Messstelle verbleiben. Hier besteht Potenzial zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit. Kurzschlüsse mit dem Kontaktmaterial müssen vermieden werden, geometrische Angaben müssen bekannt sein.

In Tabelle 17 ist die vorgestellte Methode im Vergleich aufgeführt. Die Genauigkeit des ermittelten Mittelwerts der elektrischen Leitfähigkeit steht in direkter Konkurrenz mit kommerziellen Geräten. Die Reproduzierbarkeit der Messung weist Optimierungspotenzial auf.

Tabelle 17: Vergleich verschiedener Messgeräte und Methoden zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit der hier vorgestellten Methode. Die Abweichung des Mittelwerts der Messungen  $\bar{\sigma}_{\text{Fe}}$  ist im Vergleich mit anderen Methoden und Messgeräten sehr gut. Die Standardabweichung, ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messung, bedarf einer Verbesserung.

Messgerät / Methode	Genauigkeit	Temperatur	Messbereich
Diese Arbeit	$0,54\% \pm 11,4\%$	75 °C	$\approx 7,8 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$
van der Pauw [82], [103]	$\pm 4\%$	Raumtemperatur	$\approx 6,0 \cdot 10^4 \text{ S m}^{-1}$
QD PPMS TTO [104]	0,01%	1,8 bis 400 K	$1 \mu\Omega$ bis $5 \text{ M}\Omega$
ULVAC Zem-5 [106]	$\pm 7\%$	-150 bis 200 °C	

Die 4-Punkt-Methode hat sich als zuverlässige Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erwiesen. Eine sorgfältige Kontaktierung der Messdrähte ist essenziell. Bei der Vermessung der Standardproben hat sich das bloße Auflegen der Messdrähte auf der Probe als nicht zuverlässig erwiesen. Federkontakte oder andere Methoden, um eine zuverlässige Kontaktierung der Messdrähte der 4-Punkt-Messung auf der Probe zu gewährleisten, sollten herangezogen werden.

Der Messbereich der Methode ist durch die Auflösung des Spannungsmessgeräts und des Stroms, der von der Stromquelle zur Verfügung gestellt wird, begrenzt. Der Bereich thermoelektrischer Materialien ist jedoch durch Standard-Labor-Geräte bei der verwendeten Probengeometrie ausreichend abgedeckt. Brückenschaltungen bieten eine Möglichkeit zur genaueren Bestimmung des elektrischen Widerstands. Der Temperaturbereich kann wie in 7.1 beschrieben erweitert werden.

### 7.4 Systematische Fehler

Im Folgenden werden weitere bekannte systematische Fehlerquellen der vorgestellten Messmethode diskutiert. In [86] ist außerdem eine ausführliche Zusammenfassung genereller Hindernisse und Lösungsansätze bei der Bestimmung thermoelektrischer Materialeigenschaften zu finden. Auf die Schwierigkeiten einer Messung des Seebeck-Koeffizienten wird weiter in [107] eingegangen. Einige der vorgeschlagenen Maßnahmen wurden im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt.

#### 7.4.1 Reproduzierbarkeit des Drucks auf den Messstapel

Die eingeschränkte Reproduzierbarkeit der auf den Messstapel übertragenen Druckkraft ist auf mechanische Reibung sowohl im pneumatischen Zylinder als auch am Durchgang der Messkammerwand zurückzuführen. Zusätzlich führt eine nicht exakt ausgerichtete Positionierung des pneumatischen Zylinders relativ zur Symmetrieachse des Messstapels zu einer Off-Axis-Belastung. Diese mechanischen Unregelmäßigkeiten führen zu einem variierenden thermischen Kontaktwiderstand  $R_{th,K}$ , welcher die Genauigkeit und Vergleichbarkeit der Messergebnisse beeinträchtigt. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  wird nicht beeinflusst, da die Vier-Draht-Messmethode nicht durch den Kontaktwiderstand entlang des Messstapels beeinflusst wird. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit wird der Einsatz einer mechanischen Führung empfohlen, um eine Off-Axis-Situation zuverlässig zu vermeiden. Darüber hinaus ist es sinnvoll, die beweglichen Teile regelmäßig zu warten.

#### 7.4.2 Druckabhängigkeit der Materialeigenschaften

Die Ausübung eines mechanischen Drucks entlang des Messstapels führt zu einer mechanischen Beanspruchung der eingespannten Probenmaterialien. Diese Beanspruchung verursacht eine Verzerrung des Kristallgitters. Die Gitterverzerrung bewirkt eine Modifikation der elektronischen Bandstruktur, was wiederum zu einer Veränderung des Seebeck-Koeffizienten führt.

In analoger Weise beeinflusst der Druck auch die Wärmeleitfähigkeit sowie die elektrische Leitfähigkeit (piezoresistiver Effekt). Diese Effekte können zu systematischen Messabweichungen führen und die Interpretation der thermoelektrischen Eigenschaften verfälschen. Zur Minimierung druckinduzierter Einflüsse sollte der auf die Probe ausgeübte Druck möglichst gering sein. Darüber hinaus empfiehlt sich die Durchführung von Messreihen bei unterschiedlichen Druckniveaus, um durch Anwendung von Regressionsverfahren den Einfluss des Drucks quantitativ zu erfassen und zu korrigieren.

### 7.4.3 Parasitäre Wärmeströme

In der Messanordnung treten parasitäre Wärmeströme auf, die die Genauigkeit der Temperatur- und Wärmestrommessung beeinträchtigen. Eine wesentliche Ursache für die fehlerhafte Temperaturmessung ist der sogenannte *Cold-Finger*- bzw. *Hot-Finger*-Effekt [86]. Bei einem 0,3 mm dicken Platindraht, der über eine Länge von 3 cm einem Temperaturgefälle von 100 °C ausgesetzt ist, ergibt sich ein parasitärer Wärmestrom von etwa

$$\dot{Q}_{\text{Coldfinger}} = \frac{T_m - T_{\text{Umgebung}}}{R_{th,Pt}} \approx 0,02 \text{ W pro Draht. Weitere parasitäre Wärmeströme stellen die}$$

Strahlungswärme und die Konvektion innerhalb der Messkammer dar, deren Beitrag im Rahmen der durchgeführten Messungen eine Größenordnung von etwa 0,6 W erreicht. Zudem liegt die Verbindungsstelle der Thermoelementdrähte nicht exakt an der Materialoberfläche, was zu fehlerhaften Temperaturmesswerten führt. Die parasitären Wärmeströme führen zu einer systematischen Unterschätzung der gemessenen Temperaturen  $T_1$  bis  $T_4$ . Bei asymmetrischer Verfälschung der Temperaturmessung resultieren daraus fehlerhafte Bestimmungen sowohl der Wärmeströme als auch der Temperaturdifferenzen im Probenmaterial. Der Einfluss dieser parasitären Wärmeströme steigt mit zunehmender Messtemperatur an.

In dieser Arbeit wird nicht versucht, die Verlustwärme zu eliminieren. Die Verlustwärme wird als Offset behandelt und durch die  $\dot{Q}$ -Offset-Messung der Kalt- und Heißseite  $\dot{Q}_{1,2}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K})$  und  $\dot{Q}_{3,4}(\Delta T_{2,3} = 0 \text{ K})$  zur Korrektur von  $\dot{Q}_{2,3}(\Delta T_{2,3} > 0 \text{ K})$  verwendet (siehe Abschnitt 4.4).

Weitere Maßnahmen umfassen:

- die Kalibrierung und den Abgleich der Thermoelemente durch ein Eisbad (0 °C-Referenz),
- die Verwendung möglichst dünner Einzeldrähte für die Thermoelemente zur Minimierung der Wärmeleitungsverluste (*Cold-Finger*-Effekt),
- sowie den Einsatz eines Referenzmaterials mit hoher Wärmeleitfähigkeit, um den Einfluss von Temperaturgradienten senkrecht zur Symmetrieachse des Messstapels auf die Messgenauigkeit zu verringern.

#### 7.4.4 Bestimmung der Offset-Wärmeströme

Die Wärmeabgabe des Messstapels an die Umgebung ist temperaturabhängig und beeinflusst die Bestimmung des Wärmestroms durch die Probe. Im untersuchten Temperaturbereich um  $T_m = 100\text{ °C}$  liegt die Änderung der abgegebenen Wärme etwa bei  $0,01\text{ W K}^{-1}$ . Die Temperaturabhängigkeit dieser Verluste ist nicht linear mit der Temperatur. Wird diese temperaturabhängige Offset-Wärme bei der Auswertung der Messdaten nicht berücksichtigt, resultiert daraus eine systematische Fehlschätzung des tatsächlichen Wärmestroms  $\dot{Q}_{2,3}$  bei Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{2,3} > 0\text{ K}$ . Zur Berücksichtigung temperaturabhängiger Offset-Wärmeströme ist deren Bestimmung bei der Temperatur der Heiß- bzw. Kaltseite erforderlich (siehe Abschnitt 4.4).

#### 7.4.5 Kontaktierung der Probe

Die thermische Kontaktierung der Probe ist essenziell für reproduzierbare Messungen. Es können mehrere Faktoren zu Kontaktierungsfehlern führen: unebene oder nicht exakt planparallele Kontaktflächen, ein verkippter Sitz der Probe innerhalb des Messstapels (siehe Abschnitt 7.4.1), Unregelmäßigkeiten oder unsaubere Präparation der verwendeten Indium-Folie sowie asymmetrische Kontaktbedingungen auf der linken und rechten Seite der Probe. Diese Faktoren beeinträchtigen die Qualität des thermischen Kontakts  $R_{th,K}$ .

Bei plastischer Verformung der Kontaktflächen während der Messung ist eine Hysterese bei Vor- und Rückmessung zu erwarten [86]. Im Fall asymmetrischer Kontaktierung ist der links- und rechtsseitige thermische Kontaktwiderstand unterschiedlich. Es folgen asymmetrische Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{1,3}$  und  $\Delta T_{3,4}$  bei  $\Delta T_{2,3} = 0\text{ K}$ .

Zur Minimierung dieser Effekte wird eine Feinjustierung der Probe zwischen den Referenzstempeln vorgenommen. Dabei werden die Stempel leicht bewegt, bis die elektrische Spannung, bei einem konstant fließenden elektrischen Strom durch den Messstapel, zwischen den Temperaturmessstellen 2 und 3 minimal ist. Dieses Vorgehen dient der Optimierung der elektrischen und thermischen Kopplung.

#### 7.4.6 Annahme konstanter Materialeigenschaften $\lambda$ und $S$ für $T_m \pm \Delta T_{2,3}/2$

Zur vereinfachten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und des Seebeck-Koeffizienten  $S$  werden die Materialeigenschaften für  $T_m \pm \Delta T_{2,3}/2$  als konstant angenommen. Die Mittelwertbildung über das Temperaturintervall liefert je nach Verlauf von  $\lambda(T)$  und  $S(T)$  eine Abweichung vom wahren Wert bei  $T_m$ . Durch Überprüfen der Linearität der Messwertpaare  $\Delta T_{2,3}(\dot{Q}_{2,3})$  und

$\dot{Q}_{2,3}$ , sowie  $U_{th}(\Delta T_{2,3})$  und  $\Delta T_{2,3}$ , kann die Gültigkeit der Annahme konstanter Materialeigenschaften im Temperaturintervall untersucht werden.

#### 7.4.7 Annahme von Literaturwerten

Die Annahme zutreffender Literaturwerte für die Materialeigenschaften der Referenzmaterialien, der Thermoelemente und der 4-Punkt-Verdrahtung kann zu systematischen Messfehlern führen. Eine experimentelle Validierung der Materialparameter sowie die Einführung eines Kalibrierungsfaktors durch Standardmessungen sind daher regelmäßig erforderlich.

#### 7.4.8 Temperaturregelung

Die Temperaturregelung mit endlicher Schrittweite und begrenzter Heizleistungsaufösung sowie die zeitlich versetzte Temperaturmessung für den Input der Regelung führen zu nicht konstanten Temperaturverläufen während der Messung (siehe Abbildung 69); durch Erhöhung der Regelfrequenz, der Auflösung der Leistungsregelung sowie der Wärmekapazität des Messstapels im Heizbereich kann ein glättender Effekt auf den Temperaturverlauf erzielt werden. Darüber hinaus können die Koeffizienten der Regelung weiter optimiert werden.

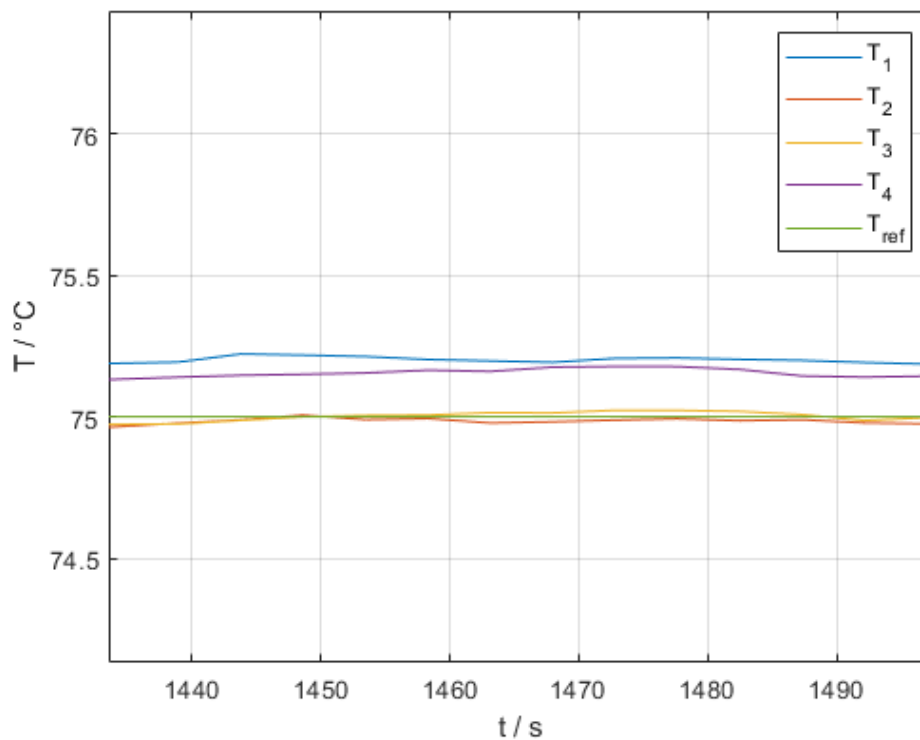


Abbildung 69: Darstellung der Qualität der Temperaturregelung und der Temperaturmessung bei der Referenztemperatur  $T_{ref} = 75 \text{ °C}$  des realen Messstapels bei eingebauter Eisen-Probe.

#### **7.4.9 Parasitäre Strompfade**

Eine unzureichende elektrische Isolierung der Seiten des Messstapels voneinander sowie ein Ableitstrom der Heizpatronen ( $< 0,5$  mA laut Herstellerangaben) können zu parasitären Strompfaden parallel zum Messstapel führen. Dies lässt sich durch eine Überprüfung des Messstroms ohne eingebaute Probe identifizieren.

#### **7.4.10 Alterungseffekte**

Alterungseffekte verändern die Materialeigenschaften der Messdrähte, insbesondere an Materialgrenzen. Bei Typ-KP-Thermoelementen wurde über 30 Tage eine Abweichung des Seebeck-Koeffizienten von  $\Delta S \approx 0.6 \mu\text{V K}^{-1}$  beobachtet. Die größte Änderung tritt während der ersten Aufheizphase auf [88]. Eine regelmäßige Kalibrierung und Überprüfung mit Standardproben ist erforderlich.

#### **7.4.11 Homogenität der Materialeigenschaften**

Unreinheiten und inhomogene Dotierung im Probenmaterial führen zu lokalen Unterschieden in den Materialeigenschaften. Auch einkristalline Proben können dadurch variierende Seebeck-Koeffizienten aufweisen [86], [108], [109]. Die Überprüfung der Homogenität erfordert ortsauflösende Messverfahren, die mit dem vorgestellten Messaufbau nicht realisierbar sind.

#### **7.4.12 Aufheizen der Messkammer**

Wärmeverluste durch Konvektion und Strahlung entlang des Messstapels werden maßgeblich durch die Temperaturdifferenz zwischen Messstapel und Messkammerwänden bestimmt. Von der Heizung erfolgt eine Wärmeleitung zu den Messkammerwänden. Steigt die Temperatur der Messkammerwände, nimmt die Wärmeabgabe des Messstapels in der Messkammer ab. Parasitäre Wärmeströme verändern sich zeitabhängig. Kurze Messzeiten sowie eine Messkammer mit geringer Wärmekapazität oder Wärmeleitfähigkeit sind vorteilhaft.

#### **7.4.13 Peltier-Effekt bei der 4-Punkt-Messung**

Durch den Messstrom entsteht an den Kontaktflächen der Probe zum Referenzmaterial ein Peltier-Effekt. Mit der Thomson-Relation  $\Pi = S T$  folgt, dass bei eingebauter Standardprobe mit  $S \approx -200 \mu\text{VK}^{-1}$  und bei einem Messstrom von  $I = 1$  A etwa  $\dot{Q}_{\text{peltier}} = 0,07$  W Wärme bei

$T = 370 \text{ K}$  an den Materialgrenzen erzeugt oder aufgenommen wird. Dies erzeugt eine Temperaturdifferenz an den Probenenden und führt zu einer zusätzlichen Thermospannung. Kurze Messzeiten oder eine AC-Messung können diesen Einfluss verringern.

### **7.4.14 Nicht simultane Messung der Spannungen**

Durch den Einsatz eines Digitalmultimeters mit Multiplexer erfolgt die Messung der Spannungen zeitlich versetzt. Zwischen den Messungen der jeweiligen Kanäle mit dem Multimeter liegt eine Verzögerung von 400 ms. In Abbildung 69 ist die Dynamik der Temperaturregelung dargestellt. Da die Temperaturwerte nach einer Differenzbildung weiterverwendet werden, hat ein Fehler in der Bestimmung der Temperatur der Messstellen einen großen Einfluss auf die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten. Die simultane Messung der Kanäle könnte die Genauigkeit der Methode signifikant erhöhen und würde die Kosten des Messaufbaus erheblich steigern. Da die Kosten des Messaufbaus möglichst gering sein sollen, wurde der bestehende serielle Ansatz optimiert. Kürzere Integrationszeiten je Messkanal und eine optimierte Kanalreihenfolge können den Einfluss der nicht simultanen Messung verringern. Temperaturmessstellen, deren Temperatur bei einer Temperaturdifferenzbildung verwendet werden, sollten möglichst zeitgleich gemessen werden.

### 8 Zusammenfassung und Ausblick

Das in dieser Arbeit entwickelte neuartige Messverfahren verfolgt einen grundlegend anderen Ansatz zur Berücksichtigung von Wärmeverlusten im Vergleich zu etablierten klassischen stationären Methoden wie der *Guarded Hot Plate* (vgl. ISO 8302:1991) oder der *Heat Flow Meter* Methode (vgl. ASTM E1530-19). In diesen etablierten Verfahren wird mit erheblichem apparativen Aufwand versucht, parasitäre Wärmeverluste durch Vakuumkammern, Guard-Heater-Konstruktionen und Isolierungen zu unterdrücken [104], [110], [111], [112]. Solche Maßnahmen erhöhen jedoch die Komplexität, die Kosten und den Platzbedarf der Messsysteme erheblich und beschränken deren Einsatz häufig auf spezialisierte Labore.

Im Gegensatz dazu verzichtet das hier erstmalig angewandte Verfahren bewusst auf diese aufwendigen Maßnahmen und berücksichtigt unvermeidliche Wärmeverluste rechnerisch durch eine analytische Auswertung der Messergebnisse. Dadurch wird das Messsystem deutlich einfacher und kostengünstiger.

Diese innovative Methodik im Rahmen einer vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung reduziert den apparativen Aufwand erheblich und macht das Verfahren damit breiten Anwendergruppen in Wissenschaft und Industrie zugänglich, die bislang durch hohe Investitions- und Betriebskosten ausgeschlossen waren. Damit bietet die Methode eine praxisnahe und gleichzeitig wissenschaftlich belastbare Alternative zu den bisher dominierenden Verfahren.

Die vorgestellte Methode zur vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung haben sich für die Temperatur  $T_m = 75 \text{ °C}$  als sehr vielversprechend herausgestellt. Es werden keine Vakuumbedingungen, zusätzliche Schutzheizungen oder Strahlungsschilde verwendet. Proben müssen nicht aufwendig vorbereitet werden. Sind Spannungsmessgerät und Stromquelle bereits vorhanden, ist der Aufbau mit deutlich weniger als 10.000 € Kosten realisierbar. Die Messgenauigkeit, also die Abweichung des Mittelwerts einzelner Messungen, ist mit kommerziell erhältlichen Messgeräten vergleichbar. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist verbesserungsfähig. Das Messprinzip spricht nicht gegen Hochtemperaturmessungen, die Materialien und die Messkammer des Messtandes müssen dafür angepasst werden. Die Validierung der Methode für breite Temperaturdurchläufe steht aus.

Um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen, kann die Probenvorbereitung optimiert werden. Es fehlt eine Methode, um die Indium-Folie exakt zuzuschneiden und die Probe absolut plan mit dem Kontaktmaterial im Messstapel zu platzieren.

Ein Austausch mit anderen Forschungseinrichtungen, um verschiedene Bulk-Materialien zu vermessen und die Übereinstimmung der Messwerte zu überprüfen, bietet eine gute Möglichkeit zur Weiterentwicklung des Messsystems. Eine Änderung der Dimensionen und Materialien

des Messstapels, um die Messgenauigkeit für Proben mit kleiner Wärmeleitfähigkeit zu verbessern, ist vielversprechend. Hier könnten moderne 3D-Drucker mit der Fähigkeit Metall zu drucken von Interesse sein.

Ein uniaxialer 4-Punkt-Ansatz, um die Thermoelemente zu platzieren, kann die Messergebnisse weiter verbessern. Dabei ist es wichtig, dass die Thermoelemente die Probe direkt treffen. Zudem ist die Frage, um wie viel die eingestellte Proben temperatur  $T_m$  von der echten mittleren Proben temperatur abweicht, unvollständig beantwortet. Eine Untersuchung der Druckabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten ist mit dem vorgeschlagenen Messaufbau leicht zu realisieren.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] X. Liang, X. Wang, G. Shu, H. Wei, H. Tian, and X. Wang, "A review and selection of engine waste heat recovery technologies using analytic hierarchy process and grey relational analysis: A review and selection of engine waste heat recovery technologies," *Int. J. Energy Res.*, vol. 39, no. 4, pp. 453–471, Mar. 2015, doi: 10.1002/er.3242.
- [2] H. -J. Born, "Radionuklide als Energiequelle," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 42, no. 3, pp. 123–128, Feb. 1970, doi: 10.1002/cite.330420304.
- [3] M. A. Prelas, C. L. Weaver, M. L. Watermann, E. D. Lukosi, R. J. Schott, and D. A. Wisniewski, "A review of nuclear batteries," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 75, pp. 117–148, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.pnucene.2014.04.007.
- [4] M. Schönhoff, "Thermoelektrische Generatoren: Herstellungsprozess, Materialcharakterisierung und Industrieapplikation: Thermoelectric Generators: manufacturing process, material characterization and industry application," 2018.
- [5] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, Feb. 2008, doi: 10.1038/nmat2090.
- [6] D. Kraemer *et al.*, "High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 7, pp. 532–538, Jul. 2011, doi: 10.1038/nmat3013.
- [7] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, vol. 121. in Springer Series in Materials Science, vol. 121. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. doi: 10.1007/978-3-662-49256-7.
- [8] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-19303-8.
- [9] D. Jansch, W. Zhou, M. Beitelschmidt, R. Schimke, J. Kitte, and M. Pohle, "Thermoelectrics goes E-Mobility Wärmemanagement der Lithium-Ionen-Batterie," *Wärmemanagement Kraftfahrz. VII*, 2010.
- [10] J. De Boer *et al.*, "High-Temperature Measurement of Seebeck Coefficient and Electrical Conductivity," *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 1711–1718, Jul. 2013, doi: 10.1007/s11664-012-2404-z.
- [11] Linseis Messgeräte GmbH, "LZT-Meter Kombiniertes LSR/LFA." Accessed: Oct. 10, 2024. [Online]. Available: <https://www.linseis.com/messgeraete/waermeleitfaehigkeit/lzt-meter/>
- [12] T. Mühl, *Einführung in die elektrische Messtechnik: Grundlagen, Messverfahren, Anwendungen*, 4., Aktualisierte u. erw. Aufl. in Lehrbuch. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014.
- [13] J. Martin, T. Tritt, and C. Uher, "High temperature Seebeck coefficient metrology," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 12, p. 121101, Dec. 2010, doi: 10.1063/1.3503505.
- [14] Z. Zhou and C. Uher, "Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, no. 2, p. 023901, Feb. 2005, doi: 10.1063/1.1835631.
- [15] F. Assion, "Titandisilizid-Kontakte für hochtemperaturtaugliche thermoelektrische Generatoren," 2015.
- [16] D. Meschede, C. Gerthsen, and H. Vogel, Eds., *Gerthsen Physik*, 25. Auflage. in Springer-Lehrbuch. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2015. doi: 10.1007/978-3-662-45977-5.
- [17] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*, 5., neu Bearb. u. aktualis. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer, 2008.
- [18] T. M. Tritt, Ed., *Thermal Conductivity*. in Physics of Solids and Liquids. Springer US, 2004. doi: 10.1007/b136496.
- [19] J. H. Lienhard and J. H. Lienhard, *A heat transfer textbook*, Fifth Edition. Mineola, New York: Dover Publications, Inc, 2019.
- [20] C. Balaji, *Essentials of Radiation Heat Transfer*. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-62617-4.
- [21] H. D. Baehr and K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. doi: 10.1007/978-3-662-58441-5.

- [22] F. Bernhard, Ed., *Technische Temperaturmessung: physikalische und meßtechnische Grundlagen, Sensoren und Meßverfahren, Meßfehler und Kalibrierung ; Handbuch für Forschung und Entwicklung, Anwendungspraxis und Studium ; mit 297 Tabellen und 202 Berechnungsbeispielen*. Berlin: Springer, 2004.
- [23] F. Bernhard, Ed., *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. doi: 10.1007/978-3-642-24506-0.
- [24] H. Herwig, *Wärmeübertragung A-Z*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. doi: 10.1007/978-3-642-56940-1.
- [25] W. Demtröder, *Experimentalphysik. 2: Elektrizität und Optik, 7.*, Korrigierte und erweiterte Auflage. in Springer-Lehrbuch. Berlin, Germany [Heidelberg]: Springer Spektrum, 2017.
- [26] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. in Graduate Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [27] E. Vinaricky, Ed., *Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002. doi: 10.1007/978-3-642-56237-2.
- [28] P. Wellmann, *Materialien der Elektronik und Energietechnik: Halbleiter, Graphen, Funktionale Materialien, 2.*, Erweiterte Auflage. in Lehrbuch. Wiesbaden [Heidelberg]: Springer Vieweg, 2019.
- [29] D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. Boca Raton: CRC, 2006.
- [30] L. Bergmann and C. Schaefer, *Elektrizitätslehre*. Berlin: De Gruyter, 2011.
- [31] K. Seeger, *Halbleiterphysik: Eine Einführung: Band I/II*, vol. 1. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [32] Cepheiden, "Zustandsdichten (farbig) in einem undotierten Halbleiter mit direktem Bandübergang. Zusätzlich ist die Fermi-Verteilung bei Raumtemperatur nach links aufgetragen, als Energieniveaus das Fermi-Niveau  $E_F$  und die Leitungsbandenergie  $E_C$ ," Wikipedia. [Online]. Available: [https://de.wikipedia.org/wiki/Zustandsdichte#/media/Datei:Density\\_of\\_states\\_in\\_intrinsic\\_Semiconductor\\_DE.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Zustandsdichte#/media/Datei:Density_of_states_in_intrinsic_Semiconductor_DE.svg)
- [33] J. D. Patterson and B. C. Bailey, *Solid-state physics: introduction to the theory*. Berlin ; New York: Springer, 2007.
- [34] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, vol. 45. in Springer Series in MATERIALS SCIENCE, vol. 45. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. doi: 10.1007/978-3-662-04569-5.
- [35] *CRC handbook of chemistry and physics*, 90th ed. Boca Ratón (Florida): CRC Press, 2010.
- [36] A. T. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov, T. Nakama, and K. Yagasaki, "Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 3, pp. 264–272, Mar. 2001, doi: 10.1088/0957-0233/12/3/304.
- [37] *Physik für Ingenieure*. in Springer Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-71856-7.
- [38] A. Shakouri, "Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 399–431, Aug. 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100445.
- [39] K. Kurosaki and S. Yamanaka, "Low-thermal-conductivity group 13 chalcogenides as high-efficiency thermoelectric materials," *Phys. Status Solidi A*, vol. 210, no. 1, pp. 82–88, Jan. 2013, doi: 10.1002/pssa.201228680.
- [40] K. Kurosaki, A. Kosuga, K. Goto, H. Muta, and S. Yamanaka, "Thermoelectric Properties of Ag-Tl-Te Ternary System," *MRS Proc.*, vol. 886, pp. 0886-F09-07, 2005, doi: 10.1557/PROC-0886-F09-07.
- [41] T. Caillat *et al.*, "Status of skutterudite-based segmented thermoelectric technology components development at JPL," presented at the Space Technology and Applications International Forum 23rd Symposium on Space Nuclear Power and Propulsion, 2006.
- [42] S. I. Kim *et al.*, "Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics," *Science*, vol. 348, no. 6230, pp. 109–114, Apr. 2015, doi: 10.1126/science.aaa4166.

- [43] The Materials Project, "Materials Data on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by Materials Project." LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2020. doi: 10.17188/1206742.
- [44] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature*, vol. 413, no. 6856, pp. 597–602, Oct. 2001, doi: 10.1038/35098012.
- [45] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, "New and Old Concepts in Thermoelectric Materials," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 46, pp. 8616–8639, Nov. 2009, doi: 10.1002/anie.200900598.
- [46] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, and J. R. Thompson, "Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 23, pp. 15081–15089, Dec. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.15081.
- [47] C. Uher, "Chapter 5 Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics," in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 69, Elsevier, 2001, pp. 139–253. doi: 10.1016/S0080-8784(01)80151-4.
- [48] M. Puyet *et al.*, "Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled CayCo<sub>4</sub>-xNixSb<sub>12</sub> skutterudites," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 8, p. 083712, Apr. 2005, doi: 10.1063/1.1868083.
- [49] G. Rogl *et al.*, "In-doped multifilled n-type skutterudites with ZT= 1.8," *Acta Mater.*, vol. 95, pp. 201–211, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2015.05.024.
- [50] Persson, Kristin, "Materials Data on CoSb<sub>3</sub> (SG:204) by Materials Project." LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2014. doi: 10.17188/1189431.
- [51] A. Saramat *et al.*, "Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 2, p. 023708, Jan. 2006, doi: 10.1063/1.2163979.
- [52] S. Yamanaka, M. Komatsu, M. Tanaka, H. Sawa, and K. Inumaru, "High-Pressure Synthesis and Structural Characterization of the Type II Clathrate Compound Na<sub>30.5</sub>Si<sub>136</sub> Encapsulating Two Sodium Atoms in the Same Silicon Polyhedral Cages," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 21, pp. 7717–7725, May 2014, doi: 10.1021/ja502733e.
- [53] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, "Transport properties of pure and doped *M* NiSn (*M* = Zr, Hf)," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 13, pp. 8615–8621, Apr. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.8615.
- [54] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, and T. M. Tritt, "Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf)CoSb half-Heusler phases," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 4, pp. 1952–1955, Aug. 2000, doi: 10.1063/1.1305829.
- [55] S. Sakurada and N. Shutoh, "Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 8, p. 082105, Feb. 2005, doi: 10.1063/1.1868063.
- [56] The Materials Project, "Materials Data on TiNiSn by Materials Project." LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2020. doi: 10.17188/1313086.
- [57] M. I. Fedorov and G. N. Isachenko, "Silicides: Materials for thermoelectric energy conversion," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 7S2, p. 07JA05, Jul. 2015, doi: 10.7567/JJAP.54.07JA05.
- [58] A. U. Khan, N. Vlachos, and Th. Kyratsi, "High thermoelectric figure of merit of Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.05</sub> materials doped with Bi and Sb," *Scr. Mater.*, vol. 69, no. 8, pp. 606–609, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.07.008.
- [59] Y. Sadia, M. Elegrably, O. Ben-Nun, Y. Marciano, and Y. Gelbstein, "Submicron features in higher manganese silicide," *J. Nanomater. - Hindawi*, 2013.
- [60] J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, T. Caillat, and R. Ewell, "New materials and devices for thermoelectric applications," in *IECEC-97 Proceedings of the Thirty-Second Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (Cat. No.97CH6203)*, Honolulu, HI, USA: IEEE, 1997, pp. 1080–1085 vol.2. doi: 10.1109/IECEC.1997.661920.

- [61] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, pp. 12727–12731, May 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.12727.
- [62] A. L. Prieto, M. S. Sander, A. M. Stacy, R. Gronsky, and T. Sands, "Electrodeposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanowire Composites," *MRS Online Proc. Libr. OPL - Camb. Univ. Press*, 2000.
- [63] N. Mingo, "Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III–V semiconductor nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 14, pp. 2652–2654, Apr. 2004, doi: 10.1063/1.1695629.
- [64] W. Liu, X. Yan, G. Chen, and Z. Ren, "Recent advances in thermoelectric nanocomposites," *Nano Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 42–56, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.nanoen.2011.10.001.
- [65] F. Bernhard, Ed., *Technische Temperaturmessung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. doi: 10.1007/978-3-642-18895-4.
- [66] J. S. Wilson, *Sensor technology handbook*. Amsterdam Boston: Elsevier, 2005.
- [67] D. Zhao, X. Qian, X. Gu, S. A. Jajja, and R. Yang, "Measurement Techniques for Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Conductance of Bulk and Thin Film Materials," *J. Electron. Packag.*, vol. 138, no. 4, p. 040802, Dec. 2016, doi: 10.1115/1.4034605.
- [68] A. Jacquot, F. Vollmer, B. Bayer, M. Jaegle, D. G. Ebling, and H. Böttner, "Thermal Conductivity Measurements on Challenging Samples by the 3 Omega Method," *J. Electron. Mater.*, vol. 39, no. 9, pp. 1621–1626, Sep. 2010, doi: 10.1007/s11664-010-1265-6.
- [69] H. Wang and M. Sen, "Analysis of the 3-omega method for thermal conductivity measurement," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, no. 7–8, pp. 2102–2109, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.10.020.
- [70] D. G. Cahill and R. O. Pohl, "Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 8, pp. 4067–4073, Mar. 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.35.4067.
- [71] H. Gobrecht, H. Nelkowski, W. Seifert, and R. Krüger, "Eine Impulsmethode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit kleiner Festkörperproben," *Springer*, vol. 2, pp. 96–102, 1970.
- [72] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9, pp. 1679–1684, Sep. 1961, doi: 10.1063/1.1728417.
- [73] M. J. Assael, K. D. Antoniadis, and W. A. Wakeham, "Historical Evolution of the Transient Hot-Wire Technique," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, no. 6, pp. 1051–1072, Jun. 2010, doi: 10.1007/s10765-010-0814-9.
- [74] M. J. Assael *et al.*, "A Novel Portable Absolute Transient Hot-Wire Instrument for the Measurement of the Thermal Conductivity of Solids," *Int. J. Thermophys.*, vol. 36, no. 10–11, pp. 3083–3105, Nov. 2015, doi: 10.1007/s10765-015-1964-6.
- [75] Linseis Messgeräte GmbH, "Linseis, Transient Hot Bridge." Accessed: Oct. 04, 2024. [Online]. Available: <https://www.linseis.com/messgeraete/waermeleitfaehigkeit/thb-basic-advance-ultimate/>
- [76] Linseis Messgeräte GmbH, "Time-domain thermoreflectance (TDTR)." Accessed: Oct. 10, 2024. [Online]. Available: <https://www.linseis.com/methoden/tdtr-time-domain-thermoreflectance/>
- [77] A. J. Schmidt, "PUMP-PROBE THERMOREFLECTANCE," *Annu. Rev. Heat Transf.*, vol. 16, no. 1, pp. 159–181, 2013, doi: 10.1615/AnnualRevHeatTransfer.v16.60.
- [78] R. Lerch, *Elektrische Messtechnik: Analoge, digitale und computergestützte Verfahren*. in Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-05455-6.
- [79] O. Philips'Gloeilampenfabrieken, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Res Rep*, vol. 13, no. 1, pp. 1–9, 1958.
- [80] S. Iwanaga, E. S. Toberer, A. LaLonde, and G. J. Snyder, "A high temperature apparatus for measurement of the Seebeck coefficient," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 82, no. 6, p. 063905, Jun. 2011, doi: 10.1063/1.3601358.

- [81] I.-J. Roh *et al.*, "Harman Measurements for Thermoelectric Materials and Modules under Non-Adiabatic Conditions," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 39131, Dec. 2016, doi: 10.1038/srep39131.
- [82] J. De Boor and V. Schmidt, "Complete Characterization of Thermoelectric Materials by a Combined van der Pauw Approach and the Effect of Radiation Losses," *MRS Proc.*, vol. 1314, pp. mrsf10-1314-ll07-01, 2011, doi: 10.1557/opl.2011.514.
- [83] V. K. Zaitsev *et al.*, "Highly effective Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> thermoelectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 4, p. 045207, Jul. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.045207.
- [84] H. Kolb, T. Dasgupta, K. Zabrocki, E. Mueller, and J. De Boor, "Simultaneous measurement of all thermoelectric properties of bulk materials in the temperature range 300–600 K," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 86, no. 7, p. 073901, Jul. 2015, doi: 10.1063/1.4926404.
- [85] F. Engelmann and H. E. Schmidt, "Heat Transport by Radiation in Solids," *Nucl. Sci. Eng.*, vol. 24, no. 4, pp. 317–321, Apr. 1966, doi: 10.13182/NSE66-A16399.
- [86] K. A. Borup *et al.*, "Measuring thermoelectric transport properties of materials," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 423–435, 2015, doi: 10.1039/C4EE01320D.
- [87] K.-P. Müller, *Praktische Oberflächentechnik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1996. doi: 10.1007/978-3-322-86118-4.
- [88] D. Ripple, "NIST 60. NIST ITS-90 Thermocouple Database," Dec. 1999.
- [89] E. Zeidler, Ed., *Springer-Taschenbuch der Mathematik: Begründet von I.N. Bronstein und K.A. Semendjaew Weitergeführt von G. Grosche, V. Ziegler und D. Ziegler Herausgegeben von E. Zeidler*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013. doi: 10.1007/978-3-8348-2359-5.
- [90] L. Papula, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3: Vektoranalysis, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Fehler- und Ausgleichsrechnung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. doi: 10.1007/978-3-658-11924-9.
- [91] *Materials Handbook*. London: Springer London, 2008. doi: 10.1007/978-1-84628-669-8.
- [92] T. Arisaka, M. Otsuka, and Y. Hasegawa, "Measurement of thermal conductivity and specific heat by impedance spectroscopy of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric element," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 90, no. 4, p. 046104, Apr. 2019, doi: 10.1063/1.5079832.
- [93] N. D. Lowhorn *et al.*, "Development of a Seebeck coefficient Standard Reference Material™," *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 15, pp. 1983–1992, Aug. 2011, doi: 10.1557/jmr.2011.118.
- [94] Hust, Jerome G and Lankford, Alan B, "Update of thermal conductivity and electrical resistivity of electrolytic iron, tungsten, and stainless steel," *Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.*, no. 260, p. 71, 1984.
- [95] "NICROSIL THERMOELEMENTDRAHT - Datenblatt." Kanthal, Sep. 18, 2024. Accessed: Sep. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.kanthal.de/produkte-und-dienstleistungen/materialdatenbl%C3%A4tter/draht/thermoelement-draht/nicrosil/?show=pdf>
- [96] "NISIL THERMOELEMENTDRAHT - Datenblatt." Kanthal, Sep. 18, 2024. Accessed: Sep. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.kanthal.de/produkte-und-dienstleistungen/materialdatenbl%C3%A4tter/draht/thermoelement-draht/nisil/?show=pdf>
- [97] P. Von Böckh and T. Wetzel, *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. doi: 10.1007/978-3-642-15959-6.
- [98] M. Jung and U. Langer, *Methode der finiten Elemente für Ingenieure: Eine Einführung in die numerischen Grundlagen und Computersimulation*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013. doi: 10.1007/978-3-658-01101-7.
- [99] I. Babuska, W. D. Henshaw, J. E. Oliger, J. E. Flaherty, J. E. Hopcroft, and T. Tezduyar, Eds., *Modeling, Mesh Generation, and Adaptive Numerical Methods for Partial Differential Equations*, vol. 75. in *The IMA Volumes in Mathematics and its Applications*, vol. 75. New York, NY: Springer New York, 1995. doi: 10.1007/978-1-4612-4248-2.

- [100] H. Hoppe, T. DeRose, T. Duchamp, J. McDonald, and W. Stuetzle, "Mesh optimization," in *Proceedings of the 20th annual conference on Computer graphics and interactive techniques*, Anaheim CA: ACM, Sep. 1993, pp. 19–26. doi: 10.1145/166117.166119.
- [101] D. S. H. Lo, *Finite Element Mesh Generation*, 0 ed. CRC Press, 2014. doi: 10.1201/b17713.
- [102] Z. Q. J. Lu *et al.*, "Statistical Analysis of a Round-Robin Measurement Survey of Two Candidate Materials for a Seebeck Coefficient Standard Reference Material," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 114, no. 1, p. 37, Jan. 2009, doi: 10.6028/jres.114.004.
- [103] J. De Boor and V. Schmidt, "Complete Characterization of Thermoelectric Materials by a Combined van der Pauw Approach," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 38, pp. 4303–4307, Oct. 2010, doi: 10.1002/adma.201001654.
- [104] "Quantum Design, Thermal Transport (TTO)." Accessed: Oct. 04, 2024. [Online]. Available: [https://qdusa.com/siteDocs/productBrochures/1084-500\\_PPMS\\_TTO.pdf](https://qdusa.com/siteDocs/productBrochures/1084-500_PPMS_TTO.pdf)
- [105] "Netzsch, TCT 716 Lambda." Accessed: Oct. 04, 2024. [Online]. Available: <https://analyzing-testing.netzsch.com/de/produkte-und-loesungen/waermeleitfaehigkeit/tct-716-lambda>
- [106] "ZEM-5 series, ULVAC." Accessed: Sep. 27, 2024. [Online]. Available: <https://show-case.ulvac.co.jp/en/products/heat-treatment-and-thermal-properties/thermoelectric-evaluation-device/thermoelectric-properties/zem-5series.html>
- [107] J. Martin, "Protocols for the high temperature measurement of the Seebeck coefficient in thermoelectric materials," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 8, p. 085601, Aug. 2013, doi: 10.1088/0957-0233/24/8/085601.
- [108] M. Søndergaard *et al.*, "Investigation of the correlation between stoichiometry and thermoelectric properties in a PtSb<sub>2</sub> single crystal," *Dalton Trans*, vol. 41, no. 4, pp. 1278–1283, 2012, doi: 10.1039/c1dt11523e.
- [109] M. Christensen, S. Johnsen, M. Søndergaard, J. Overgaard, H. Birkedal, and B. B. Iversen, "Fast Preparation and Characterization of Quarternary Thermoelectric Clathrates," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 122–127, Jan. 2009, doi: 10.1021/cm802289n.
- [110] D. Salmon, "Thermal conductivity of insulations using guarded hot plates, including recent developments and sources of reference materials," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 12, pp. R89–R98, Dec. 2001, doi: 10.1088/0957-0233/12/12/201.
- [111] V. Scoarnec, J. Hameury, and B. Hay, "A New Guarded Hot Plate Designed for Thermal-Conductivity Measurements at High Temperature," *Int. J. Thermophys.*, vol. 36, no. 2–3, pp. 540–556, Mar. 2015, doi: 10.1007/s10765-014-1794-y.
- [112] D. Kim, S. Lee, and I. Yang, "Verification of thermal conductivity measurements using guarded hot plate and heat flow meter methods," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 78, no. 12, pp. 1196–1202, Jun. 2021, doi: 10.1007/s40042-021-00177-0.

## 10 Publikationsliste

### 2018

Drude, D.; Lindner J.K.N.; Simulation of Transport Processes during the Convective Self-Assembly of Colloidal Nanomasks, Materials Research Society Spring Meeting 2018, Phoenix (AZ), USA, 02.-06.04.2018

Drude, D.; Schönhoff, M.; Hilleringmann, U.; Modular thermoelectric generator for universal waste heat recovery, IDTechEx Europe, Berlin, Germany, 2018 April 11-12

Simulation of Transport Processes During the Convective Self-Assembly of Colloidal Nanomasks, Drude D, Lindner JKN, E-MRS Spring Meeting 2018, Phoenix, Arizona, April 2-6

### 2015

Correlation between defect densities in colloidal nanosphere masks and experimental parameters, Drude D, Brassat K, Brodehl C, Lindner JKN, E-MRS Fall Meeting 2015, Warsaw, Poland, 14.-18.9.2015

### 2014

Surface Patterning with Nanosphere Lithography, Brassat K, Brodehl C, Pauly J, Drude D, Achtelek J, Riedl T, Lindner JKN, Workshop Ionenstrahlen und Nanostrukturen, Paderborn, Deutschland, 20. - 22. Juli 2014

Numerical analysis of defects in colloidal nanosphere masks, Drude D, Brassat K, Brodehl C, Riedl T, Lindner JKN, European Materials Research Society Fall Meeting 2014, Warsaw, Poland, September 15-19, 2014

### **11 Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Ulrich Hilleringmann, für die fachliche Betreuung, seine wertvollen Anregungen und das stets offene Ohr. Seine Unterstützung und sein Vertrauen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso danke ich meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen für die angenehme Zusammenarbeit, den fachlichen Austausch und die motivierende Atmosphäre, die meine Zeit im Fachbereich Sensorik unvergesslich macht.

Meiner Frau danke ich von Herzen für ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre Liebe, die mir in vielen Phasen dieser Arbeit Rückhalt und Motivation gegeben haben.

Mein tiefster Dank gilt meinem Vater. Ohne seine umfassende Unterstützung wäre mein Studium in dieser Form nicht möglich gewesen. Er hat immer an mich geglaubt und mich in jeder Hinsicht gestärkt. Diese Arbeit ist auch sein Verdienst.

### **12 Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel "Entwicklung und Validierung eines Messsystems zur vollständigen Charakterisierung thermoelektrischer Materialien: Wärmeleitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit" selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mir ist bewusst, dass ein Verstoß gegen diese Erklärung rechtliche Folgen nach sich ziehen kann.

Paderborn, 11.06.2025