

Thermoelektrische Multitalente

Nanostrukturierte Materialien versprechen effiziente thermoelektrische Konverter

Jana Sommerlatte, Kornelius Nielsch und Harald Böttner

Thermoelektrische Konverter wandeln Wärme in elektrische Energie oder transportieren Wärme mittels elektrischer Energie. Sie erlauben es somit, aus Abwärme Strom zu erzeugen oder mit Strom beispielsweise Mikrochips zu kühlen. Dabei funktionieren sie geräuschlos und wartungsfrei – und das über lange Zeiträume hinweg.

Materialien, die aus Wärme Strom erzeugen, erlebten ihre erste große Bewährungsprobe nach dem Start des Weltraumzeitalters in den 60er-Jahren des letzten Jahrhunderts. Bei der Apollo-Mission sorgten diese thermoelektrischen Materialien für die Stromversorgung, und auch heute noch sind sie erste Wahl für Weltraummissionen an den Rand unseres Sonnensystems. Dort ist nämlich die Strahlungsintensität der Sonne viel zu gering, um Strom mithilfe der Photovoltaik zu erzeugen. So bezieht die 1997 gestartete Cassini-Sonde zum Saturn und seinen Monden den Strom aus SiGe-Thermogeneratoren (Abb. 1), die die Zerfallswärme von rund 30 Kilogramm Plutonium-238 als langlebige Energiequelle nutzen, und die nächste Marsmission der USA wird PbTe-basierte Thermogeneratoren an Bord haben.

Dass auch der energieautarke Betrieb von Produkten für „Jedermann“ möglich ist, zeigte eindrucksvoll ein Radio, das um 1990 in Japan entwickelt wurde und das seinen Strom aus der Abwärme einer Kerosinlampe bezog. Bereits 1954 nutzte Chrysler die Thermoelektrizität zur Klimatisierung des Innenraums von Autos. Weitgehend unbemerkt leisten emissionslose, thermoelektrische Kühler ihre Arbeit millionenfach in z. B. Campingkühlern, welche im Vergleich zu kompressorbetriebenen Kühlschränken und Klimaanlageen allerdings noch Nischenanwendungen sind. Umgekehrt nutzt eine Armbanduhr von Citizen die geringe Temperaturdifferenz zwischen Umgebungsluft und Körperwärme als Energiequelle.

Die aber immer noch eingeschränkte Anwendung thermoelektrischer Bauelemente hat vor allem eine Ursache: Die Materialqualität und damit der Wirkungsgrad in Kühlleistung oder Stromerzeugung reichen für viele Anwendungen noch nicht aus. Nanostrukturierte Materialien versprechen aber entscheidende Verbesserungen, sodass der Einsatz der Thermoelektrik für den effizienten Umgang mit Energie interessant wird.



Die maximale Energieausbeute der Thermoelektrika ist physikalisch begrenzt durch den Carnot-Wirkungsgrad $\eta_c = 1 - T_n/T_h$ mit der niedrigen Temperatur T_n und der hohen Temperatur T_h . Die Effizienz standardisierter thermoelektrischer Bauelemente ist im Vergleich mit einem gewöhnlichen Haushaltskühlschrank rund um den Faktor drei kleiner. Allerdings veröffentlichten Rama Venkatasubramanian [1] und Theodore C. Harman [2] vor rund sechs Jahren erste Daten von nanostrukturierten Thermoelektrika, die eine um den Faktor 2,5 bis 3 höhere Effizienz erreichten. Dies beflügelte den Trend zu nanoskaligen Thermoelektrika und die Entwicklung von mikrostrukturierten Bauelementen daraus. Letztere ermöglichen auf der Basis der Gesetze zur Wärmeleitung maximale

Abb. 1 Die Cassini-Sonde bezieht ihre Energie aus der Zerfallswärme von Plutonium, die thermoelektrische Konverter (Inset) in Strom umwandeln.

KOMPAKT

- Vor annähernd 200 Jahren entdeckten Seebeck und Peltier die nach ihnen benannten Effekte, die es ermöglichen, aus einer Temperaturdifferenz einen Strom zu erzeugen bzw. umgekehrt mit Strom ein Temperaturgefälle aufzubauen.
- Nach erfolgversprechenden theoretischen Vorarbeiten gibt es derzeit international große Anstrengungen, um nanostrukturierte Thermoelektrika aus Halbleitern oder -metallen zu entwickeln.
- Dazu gehören vor allem niederdimensionale Materialien wie Quantenpunkte, Nanostäbe oder Übergitter aus abwechselnden Schichten.

Dipl.-Min. Jana Sommerlatte und Dr. Kornelius Nielsch, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, 06120 Halle, und Dr. Harald Böttner, Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik, Heidenhofstr. 8, 79110 Freiburg

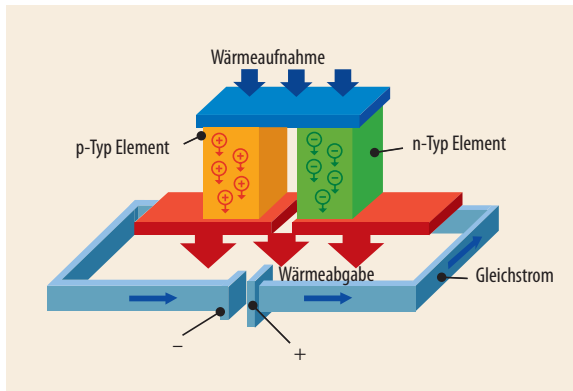


Abb. 2 Das Prinzip eines Thermopaars. Oben fließen die Elektronen vom p-Typ zum n-Typ-Element. Dabei wird Wärme absorbiert, da die Elektronen von einem niedrigen Energieniveau in ein höheres gehoben werden. Unten fließen die Elektronen vom n- zum p-Typ-Element. Wärme wird freigesetzt, da Elektronen von einem höheren Energieniveau auf ein niedrigeres herabgesetzt werden.

Kühlleistungsdichten von einigen 100 W/cm^2 . Dies macht ihre Integration in mikroelektronische Bauelemente attraktiv.

Das Kühlen mittels elektrischen Stroms bzw. die Stromerzeugung aus Wärme geht auf zwei Entdeckungen zurück, die fast zwei Jahrhunderte zurückliegen [3]: Thomas Seebeck beobachtete 1821, dass eine Kompassnadel in der Nähe zweier untereinander verbundener metallischer Leiter ausgelenkt wird, wenn die Kontaktstellen unterschiedlich warm sind. Er schloss daraus, dass zwischen den Kontaktstellen aufgrund des Wärmetransports ein elektrischer Strom fließen muss, welcher ein Magnetfeld erzeugt. Jean C. A. Peltier gelang es 13 Jahre später, die Umkehrung dieses Effekts zu beobachten. Durch das Anlegen eines elektrischen Stroms an zwei miteinander verbundene metallische Leiter tritt ein Wärmetransport von einer Kontaktstelle zur nächsten auf, sodass ein Temperatur-

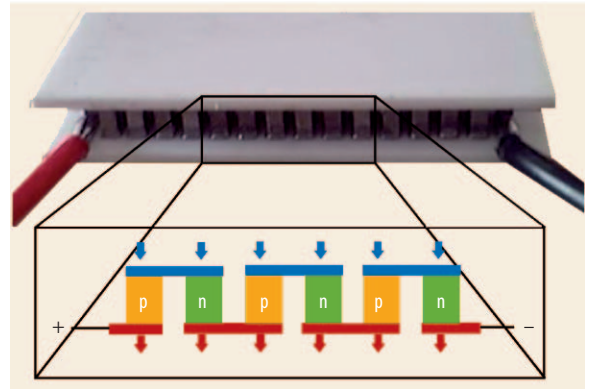


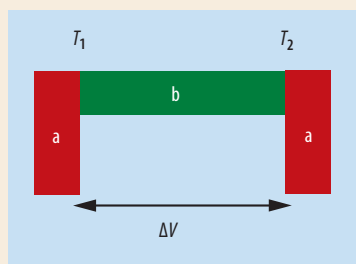
Abb. 3 Kommerzielle thermoelektrische Bauelemente in vertikaler Bauweise bestehen aus einer Serienschaltung von sehr vielen Thermopaaren.

gefälle entsteht. Das Prinzip des thermoelektrischen Effekts wurde zunächst an metallischen Thermopaaren untersucht, bei denen aber nur kleine Thermospannungen auftreten – in der Regel wenige zehn μV pro Kelvin Temperaturdifferenz. Die für Materialien charakteristische Thermospannung wird als Seebeck-Koeffizient S bezeichnet (siehe Infokasten „Thermoelektrische Effekte“). Metallische Thermopaare werden für Temperaturmessungen sowie Sensoren eingesetzt, um so z. B. die Temperaturregelung in Klimaanlage, Kühlschränken oder auch Heizungsanlagen zu steuern.

Wesentlich höhere Thermospannungen von einigen hundert μV pro Kelvin erzeugen Thermopaare aus Halbleitern. Der Seebeck-Koeffizient hängt von der Konzentration an Fremdatomen im Halbleiter (Dotierung) ab und ist positiv für p-dotierte Materialien (Lochleiter) und negativ für n-dotierte Materialien (Elektronenleiter). Existiert innerhalb eines Halbleiters ein Temperaturgradient, so entsteht aufgrund der thermodynamischen Statistik ein Konzentrationsgefälle an Ladungsträgern. Bei einem n-dotierten

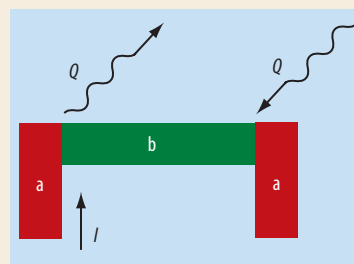
THERMOELEKTRISCHE EFFEKTE

Seebeck-Effekt: Liegen an den beiden Kontaktstellen zweier verschiedener elektrischer Leiter bzw. Halbleiter (a, b) zwei unterschiedliche Temperaturen an, so entsteht eine elektrische Spannung (Thermospannung), deren Größe vom Temperaturgradienten abhängt.



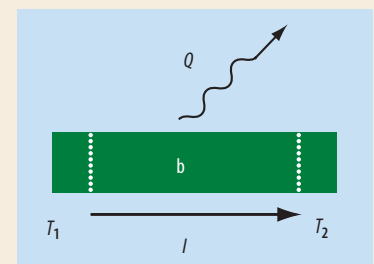
Seebeck-Koeffizient
 $S = \Delta V / \Delta T$

Der **Peltier-Effekt** ist die Umkehrung des Seebeck-Effekts: Fließt ein elektrischer Strom I durch zwei hintereinander liegende Kontaktstellen zweier unterschiedlicher Leiter (a, b), so wird an einem Kontakt Wärmeenergie Q aufgenommen, während an dem anderen Wärmeenergie abgegeben wird.



Peltier-Koeffizient
 $\Pi = Q/I$ bzw. $\Pi = S \cdot T$ (Lord Kelvin)

Thomson-Effekt: Liegt an einem stromdurchflossenen Leiter ein Temperaturgradient ΔT an, so nimmt dieser Wärmeenergie Q auf bzw. gibt sie ab. Dieser Effekt überlagert sich mit der Erwärmung des elektrischen Leiters aufgrund seines Widerstandes.



Thomson-Koeffizient
 $\Gamma = \frac{Q}{I \cdot \Delta T} = \frac{\Delta S \cdot T}{\Delta T}$

Material werden im warmen Bereich mehr Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband gehoben und stehen als Ladungsträger zur Verfügung; entsprechend stehen bei einem p-dotierten Material Löcher zur Verfügung. Um dieses Konzentrationsgefälle an Ladungsträgern bzw. den Potentialunterschied auszugleichen, fließen sowohl Elektronen als auch Löcher vom warmen zum kalten Bereich, generieren dabei einen elektrischen Strom und übertragen auch thermische Energie.

Ein Thermopaar besteht nun aus einer n- und einer p-leitenden Halbleitereinheit – eine solche Einheit wird häufig als Schenkel bezeichnet –, die über eine Metallbrücke verbunden sind (Abb. 2). Dieses Thermopaar lässt sich als Kühlelement nutzen, wenn ein äußeres Potential einen Ladungsträgerstrom generiert, der zu einem kontinuierlichen Wärmetransport bzw. Temperaturgradienten führt. Am oberen Kontakt wird dann Wärme absorbiert, und Elektronen fließen vom p- zum n-leitenden Element. In den Halbleitern entsteht ein Strom von Elektronen bzw. Löchern nach unten, wo Wärme abgegeben wird. In den Zuleitungen fließen die Elektronen aufgrund des Potentials vom unteren Kontakt des n-leitenden Elements zum unteren Kontakt des p-Halbleiters, wo sie mit den Löchern rekombinieren. Als thermoelektrischer Generator betrieben, lässt sich an den Kontakten eine Spannung abgreifen, wenn an den beiden Seiten eines thermoelektrischen Bauelements zwei unterschiedliche Temperaturen anliegen.

Im üblichen vertikalen Bauelement werden die Schenkel über Metallbrücken elektrisch seriell und thermisch parallel miteinander verbunden (Abb. 3). Bei typischen Seebeck-Koeffizienten von 400 $\mu\text{V}/\text{K}$ pro n/p-Halbleiterpaar und einer nutzbaren Temperatur-

differenz von 10 K – das entspricht 4 mV pro n/p-Paar – ist eine Serienschaltung von 250 solcher thermoelektrischer Paare nötig, um für die Stromerzeugung eine nutzbare „Batteriespannung“ von z. B. 1 Volt zu erzeugen.

Ein gutes thermoelektrisches Material muss neben einem hohen Seebeck-Koeffizienten auch eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine geringe thermische Leitfähigkeit besitzen. Mit diesen drei Größen und der Temperatur lässt sich die dimensionslose Kennzahl ZT („Figure of Merit“) bestimmen [3]. Die Effizienz der thermoelektrischen Materialien selbst wird durch diese Kennzahl angegeben, die gegeben ist durch

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa,$$

mit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ und der spezifischen Wärmeleitfähigkeit κ . Hier zeigt sich das physikalische Dilemma für die Verbesserung thermoelektrischer Materialien (Abb. 4): Die elektrische und die thermische Leitfähigkeit lassen sich teilweise nicht unabhängig voneinander optimieren:

- In Metallen tragen ausschließlich die freien Elektronen zum Wärmetransport bei ($\kappa = \kappa_{\text{el}}$). Die thermische und die elektrische Leitfähigkeit sind unmittelbar proportional zueinander, wie im Wiedemann-Franz-Gesetz ausgedrückt $\kappa = TL\sigma$. Dabei ist L die Lorenz-Konstante $(\pi^2/3)(k_{\text{B}}/e)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$.
- In Isolatoren findet der Wärmetransport dagegen ausschließlich über Gitterschwingungen (Phononen) statt ($\kappa_{\text{ges}} = \kappa_{\text{ph}}$). Manche elektrische Isolatoren, z. B. Saphir oder Diamant, weisen vergleichbare thermische Leitfähigkeiten wie Übergangsmetalle, z. B. Ti, Zr, auf.
- Bei Halbleitern tragen sowohl freie Ladungsträger

THERMOELEKTRISCHE MATERIALIEN

Für tiefe Temperaturen

Für den Einsatz bei niedrigen Temperaturen eignen sich die Elemente der V. Hauptgruppe (Bi, Sb) und deren Legierungen. Bi ist im elementaren Zustand ein Halbmetall, die Legierung BiSb ist jedoch halbleitend. Das Optimum $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ weist ein ZT von ca. 0,88 bei 100 K auf.

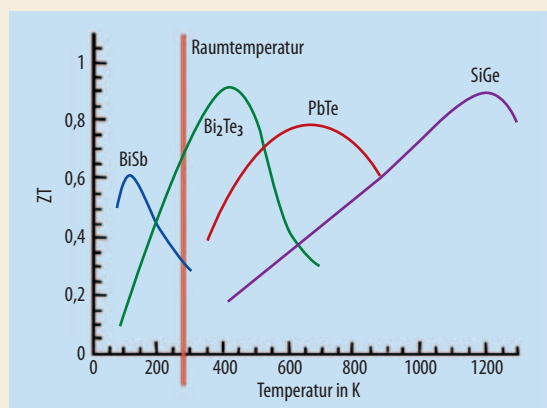
Bei Raumtemperatur

Für Anwendungen bei 300 K werden überwiegend V-IV-Verbindungen auf Basis des seit den 1950er-Jahren ausführlich von Goldsmid untersuchten Bi_2Te_3 (Bandlücke $E_{\text{g}} = 0,1 \text{ eV}$) genutzt. Bi_2Te_3 ist p-leitend mit Bi-Überschuss und n-leitend mit Te-Überschuss. Wesentlich effizienter als Bi_2Te_3 allein sind die Mischkristallreihen, die Bi_2Te_3 mit Bi_2Se_3 und Sb_2Te_3 bilden kann. Innerhalb dieses Systems $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ stellten sich die Verbindungen $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ für n-leitendes und $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ für p-leitendes thermoelektrisches Material als optimale Verbindungen heraus.

Für hohe Temperaturen

Bei Temperaturen von 600 bis 1200 K werden PbTe bzw. SiGe-Legierungen verwendet. PbTe (Bandlücke $E_{\text{g}} = 0,3 \text{ eV}$), welches überwiegend bei Temperaturen von 550 bis 800 K eingesetzt wird, lässt sich auf einfache Weise durch Zugabe von Alkalimetallen (Akzeptoren, z. B. Na) bzw. Halogenen (Donatoren, z. B. I) dotieren. Ähnlich dem Bi_2Te_3 zeigt sich auch bei PbTe, dass Mischkristalle („solid solutions“) bessere

thermoelektrische Eigenschaften besitzen gegenüber PbTe allein. Innerhalb dieser Mischkristalle wurden in den letzten Jahren zwei Materialgruppen verstärkt weiterentwickelt: TAGS sind Verbindungen vom Typ $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$, und LAST sind Verbindungen vom Typ $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_m\text{SbTe}_{2+m}$. Thermoelektrika basierend auf SiGe-Legierungen (vorzugsweise $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ und $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$) lassen sich bis maximal 1300 K einsetzen. In der Raumfahrt dienen sowohl PbTe- als auch SiGe-basierte Thermogeneratoren zur Energieversorgung.



Effizienzwerte ZT der wichtigsten thermoelektrischen Materialien als Funktion der Temperatur.

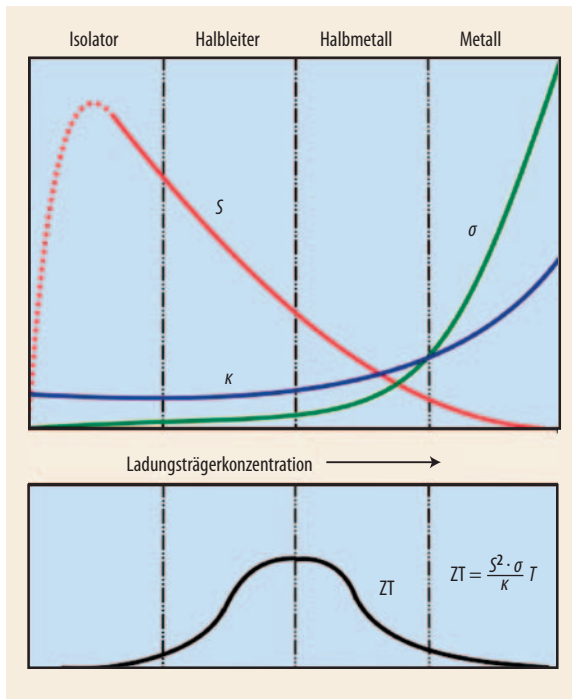


Abb. 4 Die Ladungsträgerkonzentration beeinflusst den Seebeck-Koeffizient S , die elektrische Leitfähigkeit σ , die spezifische Wärmeleitfähigkeit κ sowie die entscheidende Größe ZT unterschiedlich.

(Löcher oder Elektronen) als auch Phononen zur Wärmeleitfähigkeit bei: $\kappa_{\text{ges}} = \kappa_{\text{El}} + \kappa_{\text{Ph}}$. Der Beitrag der Phononen zur thermischen Leitfähigkeit (κ_{Ph}) ist von der elektrischen Leitfähigkeit entkoppelt, und zahlreiche Ansätze zur Optimierung der thermoelektrischen Effizienz ZT beruhen auf einer Reduktion des Wärmetransportes durch Phononen.

Für thermoelektrische Anwendungen eignen sich Halbleiter mit hohen Ladungsträgerkonzentrationen (einigen $10^{19}/\text{cm}^3$), welche die höchsten ZT -Werte aufweisen (Abb. 4). Halbmetalle weisen zwar hohe Ladungsträgerdichten und geringe thermische Leitfähigkeiten auf. Allerdings sind gleichzeitig sowohl Löcher als auch Elektronen in hoher Konzentration vorhanden, und da diese zum Seebeck-Koeffizienten mit

unterschiedlichen Vorzeichen beitragen, heben sich die thermoelektrischen Effekte gegenseitig auf.

Die für Thermoelektrika am häufigsten verwendeten Halbleiter sind Verbindungen aus der V- und VI-Hauptgruppe im Periodensystem auf der Basis von Bi_2Te_3 [3]. Diese Materialien eignen sich für Anwendungen bei Raumtemperatur. Für mittlere Temperaturen bis zirka $400\text{ }^\circ\text{C}$ werden IV-VI-Verbindungen (PbTe) genutzt, während SiGe-Legierungen üblicherweise bei hohen Temperaturen zum Einsatz kommen (siehe Infokasten „Thermoelektrische Materialien“).

Mehr Effizienz durch Nanotechnologie

Im Wettlauf um möglichst hohe ZT -Werte gelten derzeit nanotechnologisch hergestellte Materialien als besonders vielversprechend. Unter nanotechnologischen Materialien werden hier sowohl Halbleiter-Heterostrukturen (Quantum-Well bzw. Multischichtstrukturen) [3] als Beispiel für niederdimensionale 2D-Nanostrukturen als auch Nanostäbe (1D) (Abb. 5) und Nanopartikel (0D) sowie periodische Quantum-Dot-Multischichtstrukturen und ungeordnete Nanokomposite verstanden.

Wesentliche theoretische Vorarbeiten zu den thermoelektrischen Eigenschaften von niederdimensionalen Halbmetallen (z. B. Bismut) und Halbleitern (z. B. Bi_2Te_3) wurden von Mildred Dresselhaus und Mitarbeitern am Massachusetts Institute of Technology (MIT) schon Anfang der 1990er-Jahre geleistet [3]. Sie berechneten z. B. die ZT -Werte für Bi-Nanostäbe und Dünnschichten bei einer Temperatur von 77 K und sagten voraus, dass ZT bei Stabdurchmessern um die 10 nm und kleiner drastisch ansteigt: von kleiner als $0,2$ auf größer als 3 (Abb. 6). Die Ladungsträger können sich nur entlang der Nanostabachse bewegen und sind in den zwei anderen Dimensionen „gefangen“. Im

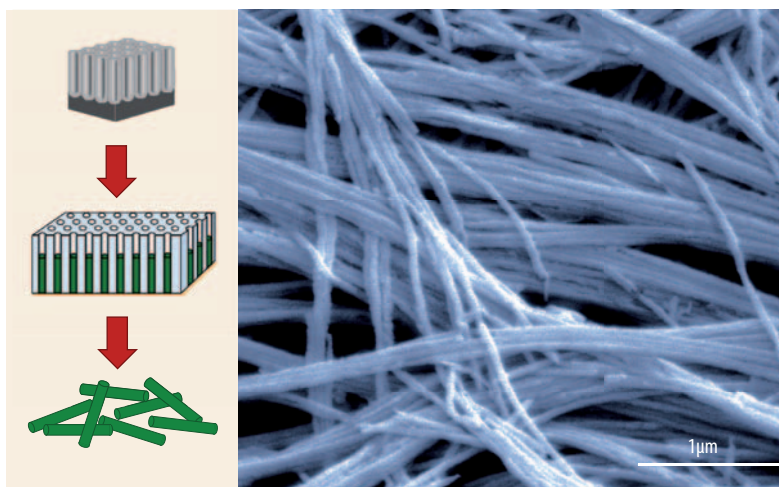


Abb. 5 Thermoelektrische Nanostäbe lassen sich z. B. mittels elektrochemischer Abscheidung in nanoskalige Al_2O_3 -Porenstrukturen züchten und anschließend mittels selektivem nass-chemischen Ätzen aus der Oxidmatrix

befreien (links). Die im Elektronenmikroskop sichtbaren Bi_2S_3 -Nanostäbe (rechts) haben einen Durchmesser von 50 nm und wurden mittels eines organischen Elektrolyten in Al_2O_3 -Porenstrukturen am MPI in Halle elektrochemisch erzeugt.

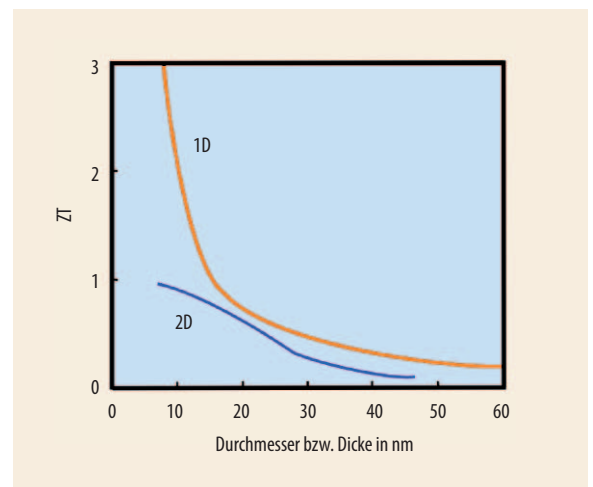


Abb. 6 Die berechneten ZT -Werte von Nanostäben (orange) und Dünnschichten (blau) aus Bismut steigen für kleine Stabdurchmesser bzw. Schichtdicken stark an [8]. Die Werte gelten für eine Temperatur von 77 K entlang der c -Achse.

Vergleich zum makroskopischen Festkörper werden sich die Energieniveaus der Ladungsträger zu höheren Energien verschieben, wobei die Energieverschiebung ΔE umgekehrt proportional zur effektiven Masse der Ladungsträger m_e^* und zum Stabdurchmesser d zum Quadrat sind: $\Delta E \approx 1/(m_e^* d^2)$. Die Elektronen im Bismut besitzen eine sehr kleine effektive Masse $m_e^* = 0,001 m_e$, was zu merklichen Energieverschiebungen bei schon relativ großen Strukturgrößen (≤ 60 nm) führt. Ferner weisen Nanostäbe keine kontinuierliche Zustandsdichteverteilung, sondern diskrete Energiezustände auf, was zu höheren Ladungsträgerdichten nahe der Fermi-Energie, verbesserter elektrischer Leitfähigkeit und ZT-Steigerungen in den Nanostäben führt. In dünnen Filmen treten diese Effekte in abgeschwächter Form auf, da sich die Ladungsträger in zwei Dimensionen frei bewegen können, was nur zu moderaten ZT-Steigerungen bei der Verringerung der Schichtdicke d führt.

Um diese theoretischen Vorhersagen zu verifizieren, haben in den vergangenen Jahren Arbeitsgruppen am MIT und in Berkeley versucht, thermoelektrische Nanostäbe aus Bismut und Bismut-Verbindungen (z. B. BiSb und Bi_2Te_3) in bienenwabeförmigen Al_2O_3 -Membranstrukturen zu erzeugen [3–5], die sich mittels moderner Eloxalverfahren herstellen lassen. Teilweise wurden metallische Verbindungen im geschmolzenen Zustand in die Poren der Template gepresst [3], welche nach der Erstarrung als einkristalline Nanostäbe vorlagen. Elektrochemische Verfahren erlauben es, halbleitende Verbindungen, z.B. Bi_2Te_3 , in den Al_2O_3 -Porenstrukturen abzuscheiden [6]. Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit der Al_2O_3 -Templatstrukturen [7] wurden thermoelektrische Nanostäbe ausschließlich als Modellsystem untersucht. Unter anderem gelang es zu zeigen, dass Bismut-Nanostäbe mit Durchmessern kleiner 50 nm halbleitend sind, bei größeren Durchmessern jedoch Halbmetalle [8]. Bi_2Te_3 -Nanostäbe zeigen eine um 90 % geringere thermische Leitfähigkeit gegenüber einem unstrukturierten Festkörper [7]. Nur wenn es gelingt, diese

Nanostäbe in Matrixmaterialien mit sehr geringer thermischer Leitfähigkeit einzubetten, lassen sich daraus effiziente thermoelektrische Bauelemente ($ZT > 1$) entwickeln. Im vergangenen Jahr haben Angelica Stacy und Mitarbeiter in Berkeley für ein $\text{Sb}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}$ -Nanostab-Ensemble (siehe Infokasten „Thermoelektrische Materialien“) einen ZT-Wert von 0,12 bei 300 K ermittelt [9]. Dieses Ergebnis ist zumindest ein Achtungserfolg, da die SbBi-Verbindungen nicht optimal für Anwendungen bei Raumtemperatur sind.

Epitaktische Materialsysteme

Unter den nanoskaligen Strukturen standen in den vergangenen zehn Jahren die Übergitter ganz oben auf der Hitliste, da eine Umsetzung in übliche vertikale Devices offensichtlich ist [1, 2, 10]. In Übergittern, d. h. Stapeln aus nur wenigen Nanometer dicken Einzelschichten, ist die Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu traditionellen Volumenmaterialien deutlich abgesenkt – bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit.

Im Prinzip lässt sich die Wärme bzw. die Ladung senkrecht oder parallel zu den Filmebenen transportieren, wodurch die Effizienz unterschiedlich wächst. Beim Ladungstransport senkrecht der Filmebenen (cross-plane) bleibt der Ladungstransport von Löchern oder Elektronen nahezu ungestört, aber die Phononen werden an den zahlreichen Grenzflächen gestreut, was zu einer deutlichen Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit (Phononen-Barrieren) und einer merklichen ZT-Steigerung führt (Abb. 7, 8). Damit gelang es Venkatasubramanian und seinen Mitarbeitern im Jahr 2001, mit p-leitenden, epitaktisch gewachsenen $\text{Bi}_2\text{Te}_3(1\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Te}_3(5\text{nm})$ -Multischichten Effizienzen von $ZT = 2,4$ bei Raumtemperatur zu erreichen [1]. Beim Ladungs- und Wärmetransport parallel der Multischichten tritt nur eine moderate Effizienzsteigerung auf, welche auch auf eine leichte Reduktion der thermischen Leitfähigkeit und der Erzeugung von zweidimensionalen Elektronengasen (Quanteneffekte) zwischen

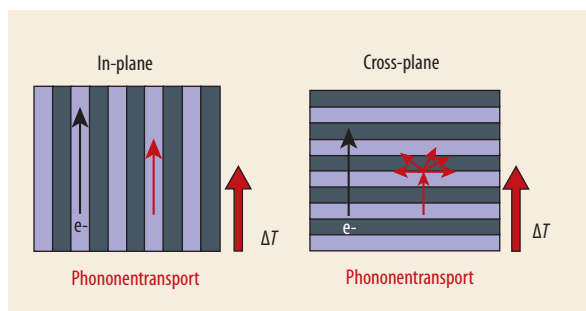


Abb. 7 In Halbleiter-Multischichten lassen sich Quanteneffekte beim „In-Plane“-Transport (links) teilweise ausnutzen, da die Elektronen sich nur innerhalb eines Schichttyps bewegen, was zur erhöhten elektrischen Leitfähigkeit und ZT-Werten führen kann. Beim elektrischen Transport über die Grenzflächen hinweg bzw. „Cross-plane“ (rechts) soll idealerweise die thermische Leitfähigkeit durch erhöhte Phononen-Streuung an den Grenzflächen gedrosselt und damit die thermoelektrische Effizienz (ZT) erhöht werden.

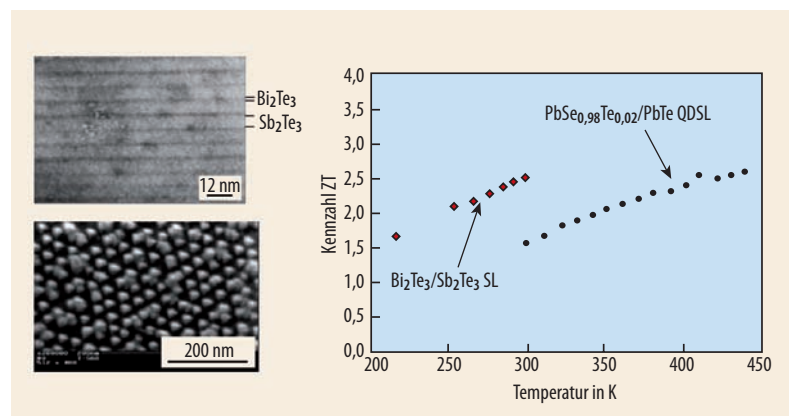
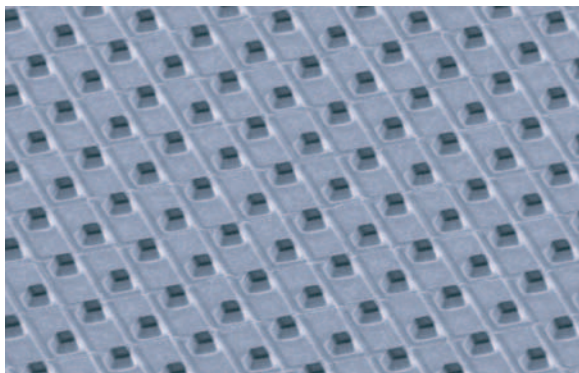


Abb. 8 Sowohl eine epitaktische $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Multischichtstruktur (hochauflösende TEM-Aufnahme links oben, [1]) als auch eine $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}/\text{PbTe}$ -Quantumdot-Übergitter-Struktur (Rasterelektronen-

mikroskopische Aufnahme links unten, [2]) zeigen deutlich gesteigerte ZT-Werte, die von der Temperatur abhängen (rechts).

Abb. 9 Mit den vom Start-Up-Unternehmen Micropelt entwickelten thermoelektrischen Bauelementen lassen sich hohe Ausgangsspannungen erzeugen.



micropelt

den Barrierschichten zurückgeführt werden kann. Die parasitäre Wärmeleitung in den Barrierschichten kompensiert größtenteils die positiven physikalischen Effekte. Kurz darauf erzielte Theodore C. Harman $ZT \sim 1,6$ für Übergitterstrukturen aus $Pb(Se,Te)$ -Quantenpunkten in einer $PbTe$ -Matrix und $ZT \sim 2$ für n-leitende $PbSnSeTe$ -Übergitterstrukturen [2], welche mittels MBE hergestellt wurden. Arun Majumdar und Kollegen haben jüngst gezeigt, dass geringe Konzentrationen von $ErAs$ -Nanopartikeln in einer epitaktisch gewachsenen $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ -Halbleitermatrix als Streuzentren für Phononen dienen können [10]. Insgesamt wurden die höchsten je gemessenen ZT -Werte in Übergitterstrukturen gemessen.

Materialentwicklung nahe an der Anwendung

Neben den erfolgreichen Ansätzen für epitaktische Übergitter stehen kostengünstige Herstellungsmethoden im Zentrum des Interesses, um mittelfristig nanostrukturierte Thermoelektrika an den Markt heranführen zu können. Ein Ansatz besteht z. B. darin, die kostenintensiven Epitaxie-Verfahren zu umgehen, um über chemisch und strukturell selbstorganisierende Systeme im nanoskaligen Bereich zu den gewünschten Übergittern mit erhöhten ZT zu kommen. Dazu scheidet man im Nanometerbereich Elementschichten in passender Dicke zur Stöchiometrie der V_2VI_3 -Verbindungen abwechselnd als periodische Schichtfolge aus Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 ab und führt sie durch Temperaturerhöhung in die zugehörigen alternierenden Schichten Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 über. Der Nachweis, auf diesem unkonventionellen Weg strukturell ausgerichtete, selbstorganisierende, periodische thermoelektrisch hochwertige Schichtfolgen zu erreichen, ist Freiburger Forschern bereits gelungen. Mit modifizierten Systemen, bei denen jede thermoelektrische Periode der Art Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 durch eine inerte, thermoelektrisch leider störende, Trennschicht abgeschlossen ist, konnten David C. Johnson und Mitarbeiter in Eugene (Oregon, USA) sogar gewünschte Übergitterstrukturen nachweisen [11].

Ein weiterer Weg zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit sind thermoelektrische Nanokomposite. Bei diesen Materialien befinden sich Nanopartikel oder nanokristalline Ausscheidungen mehr oder weniger geordnet in einer thermoelektrischen Matrix [12, 13]. Zurzeit versuchen vor allem Forscher in den USA und

China, thermoelektrische Nanopartikel, welche sich im Kilogramm-Bereich erzeugen lassen, unter hohem Druck und Temperaturen zu Nanokompositen zu verpressen, die sich in konventionellen Thermoelementen einsetzen lassen. Trotz derzeitiger technologischer Schwierigkeiten aufgrund von Rekristallisations-Effekten während der Kompaktierung lässt sich mit einer Effizienzsteigerung um 20 bis 30 % bei konventionellen thermoelektrischen Bauelementen rechnen [12].

Perspektiven in der weltweiten Forschung

Das Entwicklungspotenzial thermoelektrischer Werkstoffe bzw. Nanostrukturen im kommenden Jahrzehnt ist bei Weitem nicht ausgeschöpft. Die Entwicklung von sehr leistungsstarken Thermoelementen in MEMS-Bauweise (Micro-Electro-Mechanical System) [3] erschließt zahlreiche neue Anwendungsfelder, z. B. die Kühlung von Festkörperlasern, energieautarke Sensorsysteme und möglicherweise Energiequellen für Hörgeräte und drahtlose Datenübertragung. Mit einer am Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik entwickelten Technologie gründete die Infineon Technologies AG das Start-Up-Unternehmen Micropelt (www.micropelt.com), das es sich zum Ziel gesetzt hat, die Kühlleistungsdichten thermoelektrischer Bauelemente von üblicherweise 5 bis 10 W/cm^2 auf die vom Markt geforderten 300 bis 500 W/cm^2 für die Kühlung von IC-Komponenten zu steigern. Dazu werden mit Techniken der Mikroelektronik Dünnschichtbauelemente auf standardisierter Waferbasis entwickelt. Diese miniaturisierten Bauelemente haben Reaktionszeiten im Millisekundenbereich. Auf vergleichsweise kleinen Flächen von ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$ lassen sich in herkömmlicher vertikaler Bauweise bis zu 1500 Thermopaare aufbauen (Abb. 9), um hohe Ausgangsspannungen zu erzeugen. Die Hürde, mit thermoelektrischen Nanostrukturen den Massenmarkt zu erobern, ist aber nur über eine kostengünstige Verbesserung der Materialqualität zu nehmen. Sollte es gelingen, thermoelektrische Nanostrukturen kostengünstig in kg-Mengen und mit hohen Effizienzen zu erzeugen, würde der Einsatz für die konventionelle Kühlung signifikant näher rücken mit dem bekannten Marktpotenzial.

Im internationalen Wettbewerb mit USA, China, Japan und Korea ist Deutschland bei der Entwicklung der Thermoelektrik und insbesondere bei thermoelektrischen Nanostrukturen der „Juniorpartner“. In den USA beläuft sich die Forschungsförderung für Thermoelektrika schätzungsweise auf über 20 Millionen Euro pro Jahr, was sicherlich auch durch die Pionierarbeiten von Dresselhaus und Venkatasubramanian vorangetrieben wurde. China und Japan stehen dem – wahrscheinlich aus gutem Grund – in keiner Weise nach.

In Deutschland bemerkt man in den letzten Jahren eine steigende Hinwendung zu diesem Thema mit Zukunft, auch wenn zugegebenermaßen die grundlegenden Effekte schon sehr alt sind. Für den Ausbau unserer Position in der Thermoelektrik ist Deutschland

gut aufgestellt: Es hat einige Forschungsstützpunkte und eine hervorragende Infrastruktur in der Halbleiter- und Festkörperphysik sowie Materialforschung. Für den Durchstart in die nanoskaligen thermoelektrischen Märkte bleibt allerdings noch viel Raum für alle beteiligten wissenschaftlichen Disziplinen sowohl in der Grundlagenforschung als auch für anwendungsorientierte Fragestellungen.

Literatur

[1] R. Venkatasubramanian et al., Nature **413**, 597 (2001)
 [2] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh und B. E. LaForge, Science **297**, 2229 (2002)
 [3] D. M. Rowe (Hrsg.), Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC Handbook, Taylor & Francis, Boca Raton (2006)
 [4] M. Martín-Gonzalez et al., Chem. Mater. **15**, 1676 (2003)
 [5] M. Martín-González et al., Adv. Mater. **15**, 1003 (2003)
 [6] M. A. Ryan und J.-P. Fleurial, The Electrochem. Soc. Interface **11**, 30 (2002)
 [7] D.-A. Borca-Tasciuc et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 6001 (2004)
 [8] L. Yu-Ming et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 2403 (2002)
 [9] J. Keyani, A.M. Stacy und J. Sharp, Appl. Phys. Lett. **89**, 233106 (2006)
 [10] W. Kim et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 045901 (2006)
 [11] F. R. Harris et al., Angewandte Chemie, Internat. Edition **42**, 5296 (2003)
 [12] H. Böttner, G. Chen und R. Venkatasubramanian, MRS Bulletin **31**, 211 (2006)
 [13] T. Harris et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **793**, 169 (2004)

DIE AUTOREN

Jana Sommerlatte studierte in Halle und Leipzig Mineralogie und befasste sich im Rahmen ihrer Diplomarbeit mit der Synthese und Charakterisierung von Nanostäben. Seit 2005 arbeitet sie am MPI für Mikrostrukturphysik Halle/Saale an ihrer Doktorarbeit über thermoelektrische Nanostäbe.



Kornelius Nielsch studierte Physik in Duisburg und schrieb seine Diplomarbeit an der U Lund in Schweden. Er promovierte 2002 mit einer am MPI für Mikrostrukturphysik durchgeführten Arbeit und ging anschließend zu einem Forschungsaufenthalt ans MIT in Cambridge, USA. Seit Oktober 2003 leitet er eine BMBF-Nachwuchsgruppe zu thermoelektrischen und magnetischen Nanostrukturen am MPI für Mikrostrukturphysik. Im Mai 2007 tritt er eine W2-Professur mit Schwerpunkt Nanomagnetismus an der Uni Hamburg an.



Harald Böttner studierte in Münster Chemie (Diplom 1974) und promovierte dort 1977. Anschließend wechselte er an das Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg (1978) bzw. für Physikalische Messtechnik in Freiburg (1980), wo er heute Abteilungsleiter für „Thermoelektrische Systeme“ ist. Gemeinsam mit Karl-Heinz Schlereth und anderen hat er die Technologie zur Entwicklung miniaturisierter thermoelektrischer Bauelemente erfunden (s. Micropelt). Böttner ist Vorstandsmitglied der International Thermoelectric Society, der European Thermoelectric Society und Mitbegründer der Deutschen Thermoelektrischen Gesellschaft.

