

**Thermoelektrische Eigenschaften substituierter
Calcium-Manganate: Einfluss der Präparation,
Zusammensetzung und Mikrostruktur**

Dissertation

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

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von M. Eng. Romy Löhnert
geboren am 28. Juli 1987 in Jena

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. Michael Stelter
(Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, sowie Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS)
2. Prof. Dr. rer. nat. Jörg Töpfer
(Ernst-Abbe-Hochschule Jena, Fachbereich SciTec)
3. apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Armin Feldhoff
(Leibniz Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie)

Tag der Verteidigung: 24. Februar 2021

Kurzzusammenfassung

Thermoelektrische Generatoren (TEG) wandeln auf der Grundlage des Seebeck-Effekts thermische in elektrische Energie um. Die Verwendung von geeigneten halbleitenden Oxidkeramiken anstelle der in kommerziellen TEG eingesetzten Halbleitermaterialien (dotiertes Bi_2Te_3 , dotiertes PbTe) bietet Vorteile hinsichtlich der Umweltfreundlichkeit, des Einsatzes bei anspruchsvollen Umgebungsbedingungen und des Preises des Generators (ungiftig, keine Schwermetalle, hohe Einsatztemperaturen in oxidierender Atmosphäre, geringe Rohstoffkosten). Die thermoelektrische Gütezahl zT , also die Effizienz des Materials zur thermoelektrischen Energieumwandlung, ist für halbleitende Oxide allerdings geringer als für die kommerziell eingesetzten Thermoelektrika. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob ausgewählte Strategien, die eine Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl von Halbleitermaterialien bewirken können, bei der Anwendung an halbleitenden Oxidkeramiken wirksam sind. Die Untersuchungen wurden am Calcium-Manganat $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ durchgeführt. Zusätzlich wurde die Eignung des substituierten Calcium-Manganats für die Verwendung in TEG betrachtet.

Im Hinblick auf die Präparation der Oxidkeramik wurde gezeigt, dass die nasschemische Synthese keramischer Pulver zu besserer Dichte und besseren thermoelektrischen Eigenschaften der Keramik führt als ihre Herstellung über die klassische oxidkeramische Route. Grundlage hierfür sind die bessere Homogenität und hohe Sinteraktivität der nasschemisch hergestellten, submikroskaligen keramischen Pulver. Mithilfe detaillierter thermogravimetrischer Untersuchungen wurden wichtige Parameter für die Sinterung und den Einsatz identifiziert, die die Leistungsfähigkeit eines TEG aus substituiertem Calcium-Manganat entscheidend bestimmen (niedrige Abkühlgeschwindigkeit, Einsatztemperatur unter 900 °C , Luft / oxidierende Atmosphäre). Anhand systematischer Untersuchungen zum Einfluss des Substituenten und des Substitutionsgrads z in $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_{3-\delta}$ oder $\text{CaMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ wurde der Bereich des optimalen Substitutionsgrads zur Erzielung einer hohen thermoelektrischen Gütezahl auf $0,02 \leq z \leq 0,06$ eingegrenzt. Die mit diesen Substitutionsgraden hergestellten Keramiken erzielten hohe Leistungsfaktoren $S^2\sigma > 350\ \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$. Diese Kennwerte sind vergleichbar mit den besten in der Literatur publizierten Werten für substituiertes Calcium-Manganat (Mishra 2017; Kabir 2015; Wang 2008). Die thermoelektrischen Gütezahlen der substituierten Calcium-Manganate lagen bei $T = 550\text{ °C}$ im Bereich $0,11 \leq zT \leq 0,13$. Es wurde ein Katalog der möglichen Kennwerte substituiertes Verbindungen $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_{3-\delta}$ oder $\text{CaMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ mit $A = \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ oder $M = \text{W}^{6+}$ erarbeitet, der bei der Materialauswahl für einen thermoelektrischen Generator verwendet werden kann. Die Mikrostruktur von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wurde durch Variation der Sinterbedingungen oder dem Einbringen einer Zweitphase gezielt modifiziert. Dabei wurde festgestellt, dass eine Verringerung der Korngröße der Keramik die thermoelektrische Umwandlungseffizienz nur bedingt verbessert. Hingegen sind das Einbringen einer nanoskaligen, metallisch leitenden oder einer mikroskaligen, elektrisch anisotropen Zweitphase vielversprechende Strategien der Mikrostrukturierung zur Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl zT der halbleitenden Oxidkeramik.

Feinkörnige Calcium-Manganat-Keramiken zeigten bei längerfristiger thermischer Belastung bei $T \leq 600\text{ °C}$ kein Kornwachstum. Für TEG aus Oxidkeramiken mit gezielt eingestellter Mikrostruktur können somit im Einsatz stabile Leistungsparameter erwartet werden. Mit der etablierten keramischen Multilagentechnologie kann ein transversaler Multilagen-thermoelektrischer Generator (TMLTEG) aus einer halbleitenden Oxidkeramik hergestellt werden (Töpfer 2017). Diese Bauform bietet gegenüber derzeit kommerziell verfügbaren TEG Vorteile bezüglich der Produktionskosten. Die Kennwerte von

TMLTEG auf Basis substituierter Calcium-Manganat-Keramiken wurden mittels FEM-Simulation ermittelt. Demnach kann ein TMLTEG-Modul aus einer optimal hergestellten, submikroskaligen Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ bei einem Temperaturgradienten von $\Delta T = 60$ K und einer mittleren Temperatur von $T_m = 69$ °C eine elektrische Leistung von $P_{TEG} = 4$ mW erzeugen. Dies ist ausreichend für die Energieversorgung von Anwendungen im Kleinleistungsbereich. Beispielsweise können TMLTEG an Abwärmequellen, wie einem warmen Leitungsrohr oder einem Industrieofen, zur Erzeugung elektrischer Energie eingesetzt werden („Energy Harvesting“), um Sensorsysteme energieautark (ohne Batterie, ohne kabelgebundene Stromversorgung) in einem Sensornetzwerk zu betreiben.

Abstract

Thermoelectric generators (TEG) convert heat into electrical energy. Using semiconducting oxides in TEG instead of commercial thermoelectric materials (doped Bi_2Te_3 , doped PbTe) will bring benefits in environmental friendliness, price and resistance to harsh conditions (nontoxic material, free of heavy metals, low cost of raw materials, high working temperature in oxidizing atmosphere). However, the thermoelectric figure of merit, zT , of semiconducting oxides is low compared to the one of commercially used thermoelectric materials. In this study it has been examined, if different strategies to improve the thermoelectric figure of merit zT of a semiconducting material are effective when applied to a semiconducting oxide ceramic. Calcium-manganite $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ was used for all experiments. Additionally for application in TEG the suitability of the substituted calcium-manganite was investigated. Regarding to the synthesis it became obvious, that the preparation of ceramic powders by soft chemistry methods had improved thermoelectric properties of calcium-manganite ceramics. This was consequently followed by higher homogeneity and increased sinter activity of soft chemistry prepared powders compared to them of the ceramic oxide route. Detailed thermogravimetric investigations highlighted important sintering and working parameters, that defined the performance of a TEG based on substituted calcium-manganite (low cooling speed, working temperature below $900\text{ }^\circ\text{C}$, air or oxidizing atmosphere). Furthermore, systematic investigations on the impact of substituents and substitution grade z in $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_{3-\delta}$ or $\text{CaMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ were conducted. It was found, that figures of merit were highest at a substitution grade of $0,02 \leq z \leq 0,06$. Calcium-manganite ceramics of these substitution grades revealed high power factors of $S^2\sigma > 350\text{ }\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$. These values belong to the best thermoelectric properties of substituted calcium-manganite published in literature (Mishra 2017; Kabir 2015; Wang 2008). The calcium-manganite ceramics presented figures of merit of $0,11 \leq zT \leq 0,13$ at $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$. The properties of the investigated calcium-manganites $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_{3-\delta}$ or $\text{CaMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ with $A = \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ or $M = \text{W}^{6+}$ were united in a materials catalogue, which is to support the process of materials selection for a TEG. The microstructure of $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ -ceramics was modified by varying sintering parameters to decrease the grain size or by introducing a secondary phase. It was found, that decreasing the grain size of the ceramic improves its thermoelectric figure of merit only little. In contrast, the introduction of a nanoscaled, metallic or a microscaled, electrically anisotropic secondary phase are promising strategies of microstructure engineering to improve the figure of merit of the semiconducting oxide ceramic.

Fine-grained calcium-manganite ceramics showed no grain coarsening during long-term thermal treatment at $T \leq 600\text{ }^\circ\text{C}$. Therefore, a TEG based on an oxide ceramic with carefully adjusted microstructure should present constant properties during use. A transversal multilayer thermoelectric generator (TMLTEG) based on a semiconducting oxide ceramic can be fabricated using the established ceramic multilayer technology (Töpfer 2017). Compared to commercially available TEG, the device geometry of the TMLTEG and the fabrication technology could result in lower production costs. The properties of a TMLTEG based on substituted calcium-manganite were determined by FEM-simulation. According to the simulation results, a TMLTEG made of a submicroscaled ceramic $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$, that was synthesized in an optimal way, can generate a power of $P_{\text{TEG}} = 4\text{ mW}$ at a temperature gradient of $\Delta T = 60\text{ K}$ and a mean temperature of $T_m = 69\text{ }^\circ\text{C}$. Hence, applications with small power consumption can be powered. For example, TMLTEG can harvest energy from industrial waste heat sources, as a hot pipe or an industrial furnace, and supply electric energy to a self-sustaining sensor system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Literaturübersicht	3
2.1	Thermoelektrische Energiekonversion	3
2.1.1	Thermoelektrische Effekte	3
2.1.2	Aufbau und Konversionseffizienz thermoelektrischer Generatoren	5
2.1.3	Materialien für die thermoelektrische Energieerzeugung	9
2.2	Grundlagen des elektrischen Ladungstransports in Oxiden	14
2.2.1	Der Hopping-Leitungsmechanismus	14
2.2.2	Der metallische Leitungsmechanismus.....	16
2.2.3	Dotierung zur Erzeugung beweglicher Ladungsträger in Isolatoren und Halbleitern.....	18
2.2.4	Der Donator-induzierte Isolator-Metall-Übergang.....	19
2.2.5	Der Seebeck-Koeffizient von metallisch leitenden und halbleitenden Materialien	20
2.3	Grundlagen der Wärmeleitung	23
2.3.1	Der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit.....	23
2.3.2	Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit.....	24
2.4	Der Perowskit $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ für thermoelektrische Anwendungen	29
2.4.1	Kristallstruktur und Nichtstöchiometrie	29
2.4.2	Thermophysikalische Eigenschaften	32
2.4.3	Einfluss der Herstellung auf die Eigenschaften substituierter Calcium-Manganate	39
2.4.4	Eigenschaften der Ruddlesden-Popper-Phasen im System Ca – Mn – O.....	40
2.5	Beeinflussung der thermoelektrischen Gütezahl zT von Oxidkeramiken.....	42
2.5.1	Methoden zur Optimierung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ eines Materials.....	42
2.5.2	Strategien zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ eines Materials.....	44
3	Experimentelle Methoden	49
3.1	Präparation keramischer Pulver und gesinterter Keramiken	49
3.1.1	Nasschemische Synthesemethoden	49
3.1.2	Substitution der Verbindungen $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ und $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$	50
3.1.3	Kalzination und Mahlung nasschemisch hergestellter Pulver	51
3.1.4	Herstellung von Komposit-Pulvern	52
3.1.5	Die klassische oxidkeramische Route.....	52
3.1.6	Sintern	53
3.2	Charakterisierungsmethoden	54
3.2.1	Bestimmung thermoelektrischer Kennwerte	55
3.2.2	Verfahren der thermischen Analyse	56
3.2.3	Abgeleitete Materialkennwerte	62
3.2.4	Röntgendiffraktometrie	64
3.2.5	Elektronenmikroskopie und Mikrostrukturuntersuchungen	65

4	Effekte der Präparation auf die thermophysikalischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$	67
4.1	Der Einfluss der Pulversynthese.....	67
4.2	Eigenschaftsänderungen durch die Mahlung nasschemisch hergestellter Pulver.....	72
4.3	Einfluss der Abkühlung auf die Nichtstöchiometrie δ und elektrische Leitfähigkeit	74
4.4	Diskussion der Ergebnisse.....	87
5	Einfluss der Zusammensetzung in $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_{4-\delta}$	100
5.1	Einfluss der Zusammensetzung in $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$	100
5.1.1	Sinterverhalten und Mikrostruktur substituierter Calcium-Manganate.....	100
5.1.2	Kristallstruktur	104
5.1.3	Thermophysikalische Eigenschaften	106
5.1.4	Diskussion der Ergebnisse	109
5.2	Einfluss der Zusammensetzung in $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_{4-\delta}$	116
5.2.1	Sinterverhalten und thermophysikalische Eigenschaften.....	116
5.2.2	Diskussion der Ergebnisse	118
6	Einfluss der Mikrostruktur auf thermophysikalische Kennwerte von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$	120
6.1	Verkleinerung der Korngröße beim konventionellen Sintern.....	120
6.2	Verkleinerung der Korngröße mittels Zwei-Stufen-Sintern	126
6.3	Berechnung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_L	130
6.4	Diskussion der Ergebnisse.....	131
7	Thermophysikalische Eigenschaften $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ basierter Komposite	138
7.1	Komposite mit nanokristalliner, oxidischer Zweitphase.....	138
7.2	Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und halbleitenden Ruddlesden-Popper-Phasen.....	143
7.3	Komposite mit nanokristalliner, metallisch leitender Zweitphase.....	147
7.4	Diskussion der Ergebnisse.....	150
8	Technische Verwendbarkeit.....	156
8.1	Stabilität der Gefüge unter thermischer Belastung	156
8.2	Simulation der Kennwerte eines TMLTEG	156
8.3	Diskussion	162
9	Zusammenfassung	167
	Literaturverzeichnis.....	172
	Abbildungsverzeichnis.....	197
	Tabellenverzeichnis.....	205
	Verzeichnis der verwendeten Symbole	207
	Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme.....	211
	Anhang A.....	212
	Anhang B.....	224

Anhang C.....	230
Danksagung.....	235
Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge	236
Selbstständigkeitserklärung	237

1 Einleitung

Der fortschreitende digitale Wandel führt zur zunehmenden Vernetzung von Maschinen, Geräten, Sensoren und Menschen über die Informations- und Kommunikationstechnik. Hierbei ermöglichen energieautarke, batterielose Sensorsysteme die dezentrale, von einer kabelgebundenen Stromversorgung unabhängige Installation von Sensoren, insbesondere an schwer zugänglichen Stellen und bei anspruchsvollen Umgebungsbedingungen. Die Sensorsysteme „ernten“ Energie aus der Umgebung – zum Beispiel aus mechanischen Vibrationen, Licht oder thermischer Energie (Shaikh 2016; Vullers 2009). Liegt in der Umgebung des Sensorsystems ein Temperaturgradient vor, kann die Energieversorgung mit einem thermoelektrischen Generator erfolgen. Hierbei besteht der Vorteil, dass thermoelektrische Generatoren praktisch wartungsfrei sind, da bei der direkten Umwandlung von thermischer in elektrische Energie keine beweglichen Teile oder flüssigen Arbeitsmedien eingesetzt werden müssen. Aufgrund dieser Zuverlässigkeit und Langlebigkeit wurden thermoelektrische Generatoren bereits seit den 1960er Jahren in Kombination mit radioaktiven Materialien zur Bereitstellung elektrischer Energie in der Raumfahrt eingesetzt. Wegen ihrer geringen Effizienz und hohen Kosten blieben sie jedoch Nischenprodukte. Im Zuge intensiver Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten, insbesondere seit Beginn der 1990er Jahre, wurden die Eigenschaften der in thermoelektrischen Generatoren verwendeten, etablierten Materialien verbessert. Heute reicht das Anwendungsfeld thermoelektrischer Generatoren von der Energieerzeugung für Anwendungen mit einer geringen Leistungsaufnahme von einigen Mikrowatt bis einigen Milliwatt, wie den beschriebenen energieautarken Sensorsystemen, bis hin zur Bereitstellung elektrischer Energie mit Leistungen im Kilowatt-Bereich (Beretta 2019; Champier 2017; Vullers 2009).

Halbleitende Oxidkeramiken, wie zum Beispiel CaMnO_{3-6} , SrTiO_{3-6} , $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+6}$, sind potenzielle Materialien für thermoelektrische Anwendungen. Diese Oxidkeramiken weisen im Vergleich zu den in kommerziellen thermoelektrischen Generatoren verwendeten Materialien (Bi_2Te_3 , PbTe , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, Mg_2Si ; Champier 2017) eine niedrigere Effizienz für die thermoelektrische Energieumwandlung auf. Sie stellen aber eine attraktive Alternative dar, da sie im Gegensatz zu diesen Materialien überwiegend aus nicht umweltgefährdenden und nichttoxischen Verbindungen bestehen, auch bei hohen Temperaturen eingesetzt werden können und in oxidierender Atmosphäre chemisch stabil sind (Backhaus-Ricoult 2014). Thermoelektrische Generatoren aus Oxidkeramiken können zudem einen preislichen Vorteil aufweisen: Die Rohstoffe für die Herstellung der Keramiken sind preiswert (He 2011; LeBlanc 2014) und die Prozesse zur Produktion technischer Keramiken sind etabliert. Der von Teichert *et al.* und Töpfer *et al.* entwickelte transversale Multilagen-thermoelektrische Generator (TMLTEG) kann mit der keramischen Multilagentechnologie hergestellt werden (Teichert 2015; Töpfer 2017) – einer Technologie, die in der Industrie zur Produktion passiver elektrischer Bauelemente mit Stückzahlen im Millionenbereich angewendet wird. Hier besteht das Potenzial, geringere Produktionskosten gegenüber derzeit kommerziell verfügbaren thermoelektrischen Generatoren zu erzielen.

Liegt ein ausreichend großer Temperaturgradient vor, können thermoelektrische Generatoren auf Basis von Oxidkeramiken elektrische Leistungen von einigen Milliwatt erzeugen und somit Anwendungen mit geringer Leistungsaufnahme mit Energie versorgen (Töpfer 2017). Mit einem TMLTEG konnte bereits die Funktion eines energieautarken Sensorsystems zur Temperaturmessung demonstriert werden (Teichert 2016). Eine Steigerung der thermoelektrischen Umwandlungseffizienz der Keramiken kann die Verwendung von TMLTEG für Anwendungen mit höherem Leistungsbedarf ermöglichen. Gleichzeitig wird dadurch das Preis-Leistungs-Verhältnis dieser Bauteile konkurrenzfähig zu kommerziellen

thermoelektrischen Generatoren. Der steigende Bedarf an Lösungen zur Bereitstellung von elektrischer Energie für Niedrigleistungsanwendungen bietet großes Potenzial für den Einsatz von TMLTEG, die kostengünstig hergestellt werden und aus nicht umweltgefährdenden Verbindungen bestehen. Zielstellung dieser Arbeit war die Bewertung unterschiedlicher Strategien zur Erhöhung der thermoelektrischen Umwandlungseffizienz halbleitender Materialien bei der Anwendung an Oxidkeramiken. Die Untersuchungen wurden an der Verbindung $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ durchgeführt. Diese Keramik weist zum einen gute thermoelektrische Kennwerte auf. Zum anderen kann von einem mäßigen Einfluss der Gitterstruktur auf die thermophysikalischen Eigenschaften bei Änderung der Herstellungsbedingungen ausgegangen werden, da keine geschichtete Kristallstruktur vorliegt und die Dichte kristallographischer Defekte gering ist. Dies ermöglicht die Übertragung der Erkenntnisse auf andere Oxidkeramiken. Die Parameter zur Herstellung der Keramiken wurden nur geringfügig und systematisch verändert, um eine Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu gewährleisten. Im Hinblick auf die optimale Präparation wurde gezeigt, dass die nasschemische Synthese keramischer Pulver zu verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften führt. Weiterhin ist eine geringe Abkühlgeschwindigkeit nach dem Sintern eine Voraussetzung für die Herstellung rissfreier, gut elektrisch leitender Calcium-Manganat-Keramiken. Die Wahl des Substituenten und des Substitutionsgehalts beeinflussen die thermoelektrischen Kennwerte des Calcium-Manganats entscheidend. Anhand des Vergleichs von Gitterparametern und thermophysikalischen Kennwerten unterschiedlich substituerter Calcium-Manganate wurde ein optimaler Substitutionsgehalt für eine hohe thermoelektrische Umwandlungseffizienz eingegrenzt. Es wurde ein Katalog der möglichen Kennwerte substituerter Verbindungen $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ erarbeitet, der bei der Materialauswahl für einen TMLTEG verwendet werden kann. Die Verringerung der Korngröße der Keramik verbessert die thermoelektrische Umwandlungseffizienz nur bedingt. Hingegen sind das Einbringen einer nanoskaligen, metallisch leitenden oder einer mikroskaligen, elektrisch anisotropen Zweitphase vielversprechende Methoden der Mikrostrukturierung zur Erhöhung der thermoelektrischen Umwandlungseffizienz. Mittels FEM-Simulation der Kennwerte von TMLTEG wurde gezeigt, welche Parameter bei der Materialauswahl für einen TMLTEG besonders zu berücksichtigen sind. Für einen TMLTEG aus einer optimal hergestellten, submikroskaligen Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ kann bei $\Delta T = 60 \text{ K}$ eine elektrische Leistung von $P_{TEG} = 4 \text{ mW}$ erzeugt werden.

In Kapitel 2 wird zunächst in die Grundlagen der thermoelektrischen Energiekonversion, des elektrischen Ladungstransports in Oxidkeramiken und der Wärmeleitung eingeführt. Es wird ein Überblick über die Eigenschaften der Verbindung $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ und der substituierten Verbindung gegeben. Zudem werden verschiedene Strategien zur Erhöhung der thermoelektrischen Umwandlungseffizienz halbleitender Materialien zusammen mit der Anwendung an Oxidkeramiken dargelegt. In Kapitel 3 werden die verwendeten Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der substituierten Calcium-Manganate beschrieben. Anschließend werden die Untersuchungsergebnisse bei Anwendung von Strategien zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften halbleitender Materialien dargelegt und diskutiert. Hierbei werden der Einfluss der Herstellung (Kapitel 4) und der Zusammensetzung (Kapitel 5) auf die Eigenschaften des substituierten Calcium-Manganats bewertet. Im Anschluss folgt die Beschreibung der Ergebnisse bei der Anwendung von Strategien zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit der substituierten Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$. Dabei wird in Kapitel 6 der Einfluss der Korngröße auf die Wärmeleitfähigkeit anhand experimenteller Ergebnisse und theoretischer Berechnungen betrachtet. In Kapitel 7 wird auf die Effekte einer gezielt eingebrachten Zweitphase in der Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ eingegangen. Abschließend wird die Eignung der hergestellten Keramiken für die Verwendung in TMLTEG bewertet (Kapitel 8).

2 Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Thermoelektrische Energiekonversion

2.1.1 Thermoelektrische Effekte

Die Thermoelektrizität ist durch drei grundlegende Effekte gekennzeichnet, die die gegenseitige Beeinflussung von thermischer Energie und Elektrizität und deren Umwandlung ineinander beschreiben:

- dem Seebeck-Effekt,
- dem Peltier-Effekt,
- dem Thomson-Effekt.

Der Seebeck-Effekt

Liegt in einem elektrisch leitfähigen, isotropen Material zwischen den Punkten i und ii eine Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ vor, so weisen die Elektronen im Bereich der höheren Temperatur eine größere kinetische Energie auf als jene im kalten Bereich. Die Elektronen bewegen sich daher schneller vom warmen zum kalten Bereich als in umgekehrte Richtung, sodass ein Thermodiffusionsstrom auftritt. Dies führt zu einer Ladungsverschiebung in Richtung des kalten Bereichs – es baut sich ein elektrisches Feld E auf. Es findet so lange Ladungstransport statt, bis die Diffusion der Elektronen aufgrund der Temperaturdifferenz ΔT mit der vom elektrischen Feld E induzierten, entgegengesetzt gerichteten Diffusion der Elektronen kompensiert wird (Ioffe 1957, S. 16; Goldsmid 2001):

$$E = S \cdot \Delta T . \quad (2.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist hierbei der temperaturabhängige absolute Seebeck-Koeffizient S des Materials. Das Wegintegral über das elektrische Feld E ergibt eine Spannung U_{th} (Pollock 1995):

$$U_{th} = \int_i^{ii} E ds = \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT . \quad (2.2)$$

In einem Stromkreis aus zwei unterschiedlichen, elektrisch leitfähigen Materialien A und B, zwischen deren Kontaktpunkten eine Temperaturdifferenz ΔT vorliegt, kann an den offenen Leiterenden eine Thermospannung $U_{A,B}$ gemessen werden (Abb. 2.1a). Dieses Phänomen wird nach seinem Entdecker Thomas Johann Seebeck (Seebeck 1826) als Seebeck-Effekt bezeichnet. Die Thermospannung $U_{A,B}$ resultiert aus den von der Temperaturdifferenz ΔT hervorgerufenen Spannungen U_{th} in den einzelnen Materialien (Pollock 1995). Bei kleinen Temperaturdifferenzen können die absoluten Seebeck-Koeffizienten S_A und S_B der Materialien A und B als temperaturunabhängig betrachtet werden (Rowe 2006a):

$$U_{A,B} = U_{thA} - U_{thB} = (S_A - S_B) \Delta T . \quad (2.3)$$

Der Peltier-Effekt

Der Peltier-Effekt dagegen beschreibt die reversible Änderung des Wärmegehalts der Kontaktstelle zweier unterschiedlicher, elektrisch leitfähiger Materialien A und B bei Durchfluss eines Stroms I . Elektronen transportieren bei ihrer Bewegung im Festkörper sowohl Ladung als auch Energie. Beim Übergang in ein anderes Material ändert sich die Entropie der Elektronen, wodurch Wärme an der Kontaktstelle der Materialien freigesetzt oder entzogen wird (Pollock 1995). Der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Wärmestrom \dot{Q} (der freigesetzten oder entzogenen thermischen Energie Q pro Zeiteinheit) und dem Strom I (der transportierten Ladungsmenge q pro Zeiteinheit) ist der relative Peltier-Koeffizient $\Pi_{A,B}$. Dieser setzt sich aus den absoluten Peltier-Koeffizienten Π_A und Π_B der Materialien A und B zusammen:

$$\dot{Q} = \Pi_{A,B} \cdot I = (\Pi_A - \Pi_B) I . \quad (2.4)$$

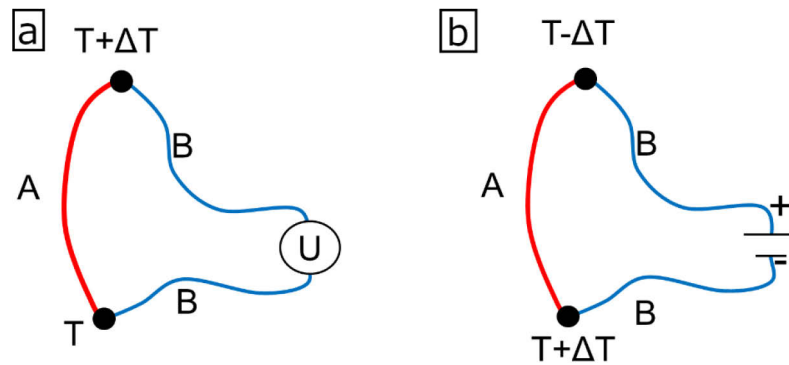


Abb. 2.1: Schematische Darstellung (a) des Seebeck-Effektes bei Vorliegen einer Temperaturdifferenz ΔT und (b) des Peltier-Effektes bei Durchfluss eines Stroms I zwischen den Kontaktpunkten der Materialien A und B in einem Stromkreis

Fließt in einem Stromkreis aus zwei unterschiedlichen, elektrisch leitfähigen Materialien A und B ein Strom I , so führt der Peltier-Effekt zur Erwärmung des einen Kontaktpunkts der beiden Materialien. Der andere Kontaktpunkt der beiden Materialien hingegen wird um den gleichen Energiebetrag abgekühlt (Abb. 2.1b) (Goldsmid 2001).

Der Thomson-Effekt

Der dritte thermoelektrische Effekt, der Thomson-Effekt, wird in einem stromdurchflossenen Leiter beobachtet, über dem ein Temperaturgradient $\frac{dT}{dx_1}$ vorliegt. Hierbei tritt zusätzlich zur Wärmeleitung ein Wärmestrom entlang des Leiters auf ($\frac{d\dot{Q}}{dx_1}$). Dieser ist proportional zum Strom I und dem Temperaturgradienten $\frac{dT}{dx_1}$. Der Proportionalitätsfaktor ist der Thomson-Koeffizient μ_T (Goldsmid 2001):

$$\frac{d\dot{Q}}{dx_1} = \mu_T I \frac{dT}{dx_1}. \quad (2.5)$$

Die Kelvin-Relationen

Der Zusammenhang zwischen den thermoelektrischen Koeffizienten ergibt sich aus thermodynamischen Betrachtungen und wird durch die Kelvin-Relationen dargestellt. Hierbei ist T die absolute Temperatur (Goldsmid 1964, S. 2; Pollock 1995):

$$\Pi = S \cdot T, \quad (2.6)$$

$$\mu_T = T \frac{dS}{dT}. \quad (2.7)$$

Der transversale thermoelektrische Effekt

Die thermoelektrischen Koeffizienten wurden oben als skalare Größen dargestellt und gelten für isotrope Materialien. Im Fall von anisotropen Materialien werden die thermoelektrischen Koeffizienten als Tensoren angegeben. Zum Beispiel wird aus Gleichung (2.1) in der zweidimensionalen (x_1, y_1) -Betrachtung (Dreßler 2017, S. 7):

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{x_1} \\ E_{y_1} \end{pmatrix} = \hat{S} \frac{dT}{d\vec{r}} = \begin{bmatrix} S_{x_1 x_1} & S_{y_1 x_1} \\ S_{x_1 y_1} & S_{y_1 y_1} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ dT/dy_1 \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

mit dem elektrischen Feld \vec{E} , dem Tensor des Seebeck-Koeffizienten \hat{S} und dem Temperaturgradienten $\frac{dT}{d\vec{r}}$, der hier parallel zur Richtung y_1 liegt. Im isotropen Material betragen $S_{x_1 y_1}$ und $S_{y_1 x_1}$ Null, sodass der longitudinale thermoelektrische Effekt vorliegt, somit die Spannung U_{th} parallel zum Temperaturgradienten ΔT auftritt. Weist das Material eine Anisotropie der thermoelektrischen Transporteigenschaften bezüglich der kristallographischen Achsen x_2 und y_2 auf (vergleiche Abb. 2.2), so sind $S_{x_1 y_1}$ und $S_{y_1 x_1}$ verschieden von Null. Bei einem Temperaturgradienten in y_1 -Richtung tritt in

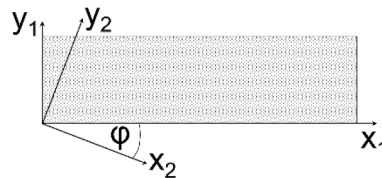


Abb. 2.2: Lage der kristallographischen Achsen x_2, y_2 beim transversalen thermoelektrischen Effekt x_2 -Richtung (senkrecht zu ΔT) eine Thermospannung U_{tr} auf (Bedingung: $x_2 \perp \Delta T$ und $y_2 \perp \Delta T$). Dies wird als transversaler thermoelektrischer Effekt bezeichnet (Dreßler 2017, S. 7; Anatyčuk 1998, S. 46-50; Goldsmid 2012; Snarskii 2006).

2.1.2 Aufbau und Konversionseffizienz thermoelektrischer Generatoren

Klassischer Aufbau eines thermoelektrischen Generators

Ein thermoelektrischer Generator (TEG) wandelt auf der Grundlage des Seebeck-Effektes thermische in elektrische Energie um. Im klassischen Aufbau eines einfachen TEG, dem π -Design, besteht das Thermoelement aus einem p- und einem n-leitenden Material (A und B) in Form von monolithischen Blöcken (Abb. 2.3a). Diese Materialblöcke sind an einem Ende, im Bereich der Wärmequelle (T_h), über einen metallischen Leiter elektrisch verbunden. Am gegenüberliegenden Ende der monolithischen Blöcke, im Bereich der Wärmesenke (T_{ka}), besteht der elektrische Kontakt zwischen den beiden Materialien über einen Lastwiderstand R_L . Die elektrische Isolation entlang der Materialblöcke wird zum Beispiel durch Luftspalte realisiert. Die Wärmequelle weist die absolute Temperatur T_h und die Wärmesenke die absolute Temperatur T_{ka} auf (Ioffe 1957, S. 36). Bei diesem Aufbau entsteht die Thermospannung $U_{A,B}$ zwischen der heißen und der kalten Seite des TEG und verläuft somit parallel zum aus dem Temperaturgradienten ΔT resultierenden Wärmefluss \dot{Q} im Bauteil (longitudinaler thermoelektrischer Effekt). In einem TEG-Modul werden mehrere Thermopaare (p-n-Schenkel) thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet, wodurch die elektrische Spannung des Bauteils erhöht werden kann (Abb. 2.3b). Kommerzielle TEG auf der Basis von Halbleitermaterialien werden in diesem Design überwiegend in Manufaktur gefertigt (zum Beispiel durch Gentherm Global Power Technologies, KELK Ltd., II-VI Marlow, Crystal Ltd.). Ebenso wurde die Herstellung von TEG basierend auf Oxidkeramiken (zum Beispiel Shin 2000; Matsubara 2001; Funahashi 2007; Urata 2007; Tomeš 2010; Su 2011; Van 2013; Feldhoff 2014; Yin 2017; Kanas 2018) oder Polymeren (Bharti 2018; Du 2018) mit diesem Aufbau demonstriert oder sind kommerziell verfügbar (zum Beispiel von TECTEG MFR., otego GmbH).

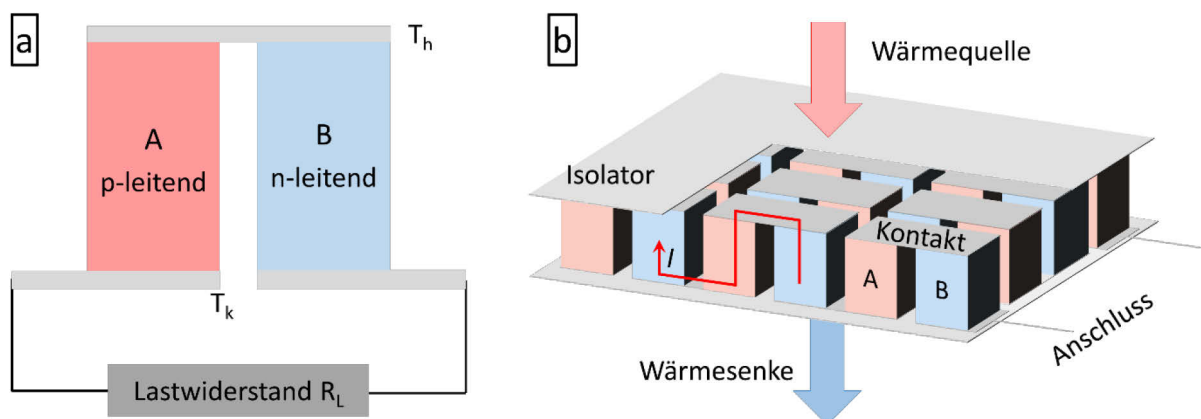


Abb. 2.3: (a) Schema eines einfachen thermoelektrischen Generators bestehend aus einem Thermopaar der Materialien A und B, mit der Temperatur T_h an der heißen Seite und T_k an der kalten Seite (nach Ioffe 1957, S. 36), (b) Schema eines Moduls mit TEG im klassischen π -Design (nach Snyder 2008, S. 106)

Thermoelektrische Generatoren als monolithische Multilagen-Bauteile

Auf der Basis des π -Designs wurde ein monolithisches Multilagenmodul entwickelt, bei dem das p- und das n-leitende Material als Dickschichten vorliegen, die durch eine zusätzliche Schicht aus einem elektrisch isolierenden Material getrennt sind (Abb. 2.4a) (Hayashi 2010; Funahashi 2011). Über eine Metallschicht besteht abwechselnd im Bereich der warmen und der kalten Seite des Bauteils ein elektrischer Kontakt zwischen n- und p-leitendem Material („dual-leg TEG“, Abb. 2.4a). Derartige Multilagen-thermoelektrische Generatoren (MLTEG) wurden mithilfe der keramischen Multilagentechnologie hergestellt (Töpfer 2017). Alternativ ist anstelle des Metalls eine direkte Verbindung zwischen p- und n-leitendem Material möglich, wenn zwischen diesen ein geringer elektrischer Kontaktwiderstand vorliegt (Hayashi 2010; Funahashi 2017; Kanas 2018). Oder die Schichten aus p-leitender Oxidkeramik oder aus n-leitender Oxidkeramik werden vollständig durch eine Metallschicht ersetzt („single-leg MLTEG“) (Funahashi 2011; Lemonnier 2008). Bei der keramischen Multilagentechnologie werden keramische Grünfolien aus den thermoelektrischen Oxiden über das Foliengießen hergestellt. Mittels Siebdruck werden die metallischen Kontakte und das isolierende Material auf die Grünfolien aufgebracht. Die bedruckten Grünfolien werden anschließend alternierend gestapelt, unter Druck laminiert, danach werden die Bauteile vereinzelt und kokesintert. Die Materialentwicklung für diese Module ist allerdings sehr anspruchsvoll, da Eigenschaften wie das Schwindungs- und Sinterverhalten, der Wärmeausdehnungskoeffizient und die chemische Kompatibilität von vier unterschiedlichen Materialien (p- und n-leitendes Material, Isolator, Metall) aufeinander abgestimmt werden müssen (Hayashi 2010; Dreßler 2015; Töpfer 2017). Wird dies nicht erfüllt, kann bei der Sinterung oder im Betrieb Delamination und Rissbildung auftreten und / oder die thermophysikalischen Kennwerte der einzelnen Materialien werden nicht erzielt. Weiterhin wurde die Herstellung von MLTEG mit dem Verfahren des Cold Sintering (Funahashi 2017) und durch Spark Plasma Kosinterung (Kanas 2018) gezeigt.

Generatoren auf Basis des transversalen thermoelektrischen Effekts

Babin *et al.* beschrieben den Aufbau eines transversalen thermoelektrischen Generators (TTEG) (Babin 1974). Die Funktion dieses Bauteils basiert auf dem transversalen thermoelektrischen Effekt: Durch die alternierende Anordnung von Schichten eines Metalls mit hoher elektrischer Leitfähigkeit σ und hoher Wärmeleitfähigkeit λ und eines Materials mit großem Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S wird im TTEG eine künstliche Anisotropie der thermoelektrischen Kennwerte erzeugt. Liegt im Bauteil ein Temperaturgradienten ΔT vor, bildet sich eine Thermospannung U_{tr} senkrecht dazu aus (Abb. 2.4b).

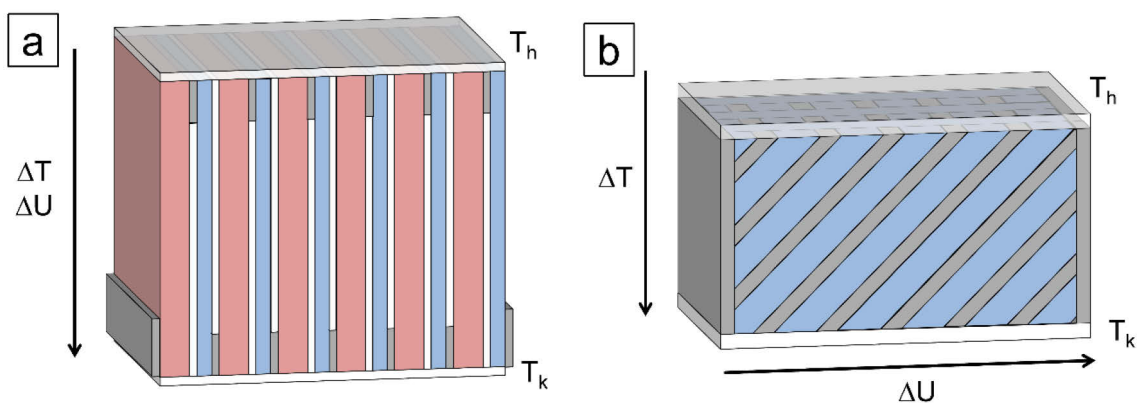


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau (a) eines MLTEG mit Geometrie in Anlehnung an das klassische π -Design und (b) eines TMLTEG; hierbei stehen die Farben der Schichten für: blau – n-leitendes Material, rot – p-leitendes Material, weiß – isolierendes Material, grau – Metall, T_h bezeichnet die Temperatur der Wärmequelle, T_k die Temperatur der Wärmesenke (nach Töpfer 2017, S. 719 und S. 721)

Hierbei sind die Schichten gegenüber der Richtung des Temperaturgradienten um den Winkel φ gekippt (Abb. 2.4b) (Babin 1974). Dieses Konzept wurde von unterschiedlichen Arbeitsgruppen zur Herstellung von thermoelektrischen Generatoren angewendet (Dreßler 2015; Kanno 2009; Zahner 1998; Snarskii 1997). Das Konzept des TTEG wurde von Teichert *et al.* im Hinblick auf die Geometrie und die thermoelektrische Energieumwandlung optimiert, indem die Metallschichten durch dünne Metallstreifen ersetzt wurden (Teichert 2015). Dieses Konzept wurde in Kombination mit der keramischen Multilagentechnologie zur Herstellung von transversalen Multilagen-thermoelektrischen Generatoren (TMLTEG) genutzt (Abb. 2.4b) (Töpfer 2017). In einem TMLTEG werden, im Gegensatz zum MLTEG, nur zwei unterschiedliche Materialien kombiniert: eine halbleitende Oxidkeramik und ein Metall. Die Herstellung des thermoelektrischen Generators mit der keramischen Multilagentechnologie ist dadurch erheblich einfacher. Ebenso ist die Gefahr von Rissbildungen und Delaminationen im Bauteil geringer, da die Eigenschaften der beiden Materialien besser aneinander angepasst werden können. Zudem liegen die elektrischen Kontakte und die thermischen Kontakte voneinander getrennt im Bauteil vor (Bochmann 2019). Die Herstellung und Funktion von TMLTEG wurde von Töpfer *et al.* an Bauteilen verschiedener Zusammensetzungen gezeigt (Bochmann 2019; Schulz 2018; Töpfer 2017; Reimann 2017a; Teichert 2016).

Konversionseffizienz

Die Konversionseffizienz η eines thermoelektrischen Generators wird mit dem Verhältnis aus nutzbarer elektrischer Arbeit W_{el} und der verbrauchten thermischen Energie Q_{in} der Wärmequelle, beziehungsweise mit dem Verhältnis aus elektrischer Leistung P_{el} und dem Wärmestrom \dot{Q}_{in} von der Wärmequelle in das Bauteil beschrieben:

$$\eta = \frac{W_{el}}{Q_{in}} = \frac{P_{el}}{\dot{Q}_{in}}. \quad (2.9)$$

Der thermoelektrische Generator sollte demnach eine möglichst hohe elektrische Leistung bei einem möglichst geringen Wärmefluss in das Bauteil erzeugen. Abram Ioffe bestimmte die maximale Effizienz η_{max} eines TEG unter Berücksichtigung der Temperaturen der Wärmequelle (T_h) und der Wärmesenke (T_{ka}), der Eigenschaften der Materialien des Thermopaars, sowie der Geometrie und des Innenwiderstands des Bauteils (Ioffe 1957, S. 36 ff.). Er führte dafür die thermoelektrische Güte Z des TEG ein:

$$\eta_{max} = \eta_{Carnot} \cdot \eta_{TEG} = \frac{T_h - T_{ka}}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_{ka}}{T_h}}. \quad (2.10)$$

Hierbei beschreibt T_m die mittlere Temperatur:

$$T_m = \frac{T_h + T_{ka}}{2}. \quad (2.11)$$

Der erste Faktor von Gleichung (2.10) stellt den Carnot-Wirkungsgrad η_{Carnot} dar, der den höchsten theoretisch möglichen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von thermischer Energie in (hier) elektrische Arbeit angibt. Dieser wird durch irreversible Verluste aufgrund von Wärmeleitung und Joule-Erwärmung reduziert. Die Verluste sind im zweiten Faktor in Gleichung (2.10), dem Wirkungsgrad des TEG (η_{TEG}), mithilfe der thermoelektrischen Güte Z berücksichtigt. Hierbei ist Z_{long} die thermoelektrische Güte eines thermoelektrischen Generators im klassischen π -Design. Durch Multiplikation der thermoelektrischen Güte Z_{long} mit der mittleren Temperatur T_m erhält man die häufiger genutzte Größe der dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahl $Z_{long}T_m$ (Ioffe 1957, S. 36 ff.; Goldsmid 1995):

$$Z_{long}T_m = \frac{(S_A - S_B)^2}{\left(\sqrt{\frac{\lambda_A}{\sigma_A}} + \sqrt{\frac{\lambda_B}{\sigma_B}}\right)^2 T_m}, \quad (2.12)$$

mit den absoluten Seebeck-Koeffizienten S_A, S_B , den Wärmeleitfähigkeiten λ_A, λ_B und den elektrischen Leitfähigkeiten σ_A, σ_B der Materialien A und B. Aus den Gleichungen (2.9) bis (2.12) lässt sich schlussfolgern: Je größer die thermoelektrische Güte Z_{long} und die mittlere Temperatur T_m sind, desto weniger reduzieren irreversible Verluste die Konversionseffizienz des TEG (Ioffe 1957, S. 40) (Abb. 2.5). Für einen transversalen thermoelektrischen Generator (TTEG), der aus einem halbleitenden Oxid und einem Metall besteht, beträgt die thermoelektrische Gütezahl $Z_{trans}T_m$ (Dreßler 2015; Bochmann 2019):

$$Z_{trans}T_m = \frac{(S_{Oxid} - S_{Metall})^2}{\left(\sqrt{\frac{\lambda_{Oxid}}{\sigma_{Oxid}T_m}} + \sqrt{\frac{\lambda_{Metall}}{\sigma_{Metall}T_m}}(1 + Z_{long}T_m)\right)^2}. \quad (2.13)$$

In Gleichung (2.13) wird deutlich, dass die thermoelektrische Gütezahl $Z_{trans}T_m$ eines TTEG immer geringer ist als die thermoelektrische Gütezahl $Z_{long}T_m$ eines TEG im klassischen π -Design aus den gleichen Materialien.

Eine Analyse von Dreßler *et al.* zeigte, dass für TEG auf Basis halbleitender Oxidkeramiken das Design des single-leg TEG (Oxid + Metall) teilweise zu einer besseren thermoelektrischen Gütezahl $Z_{long}T_m$ führt, als die Kombination zweier halbleitender Oxide zu einem dual-leg TEG (Dreßler 2015). Zusätzlich ist für die Kombination einer halbleitenden Oxidkeramik mit einem Metall der Unterschied zwischen den thermoelektrischen Gütezahlen eines single-leg TEG ($Z_{long}T_m$) und eines TTEG ($Z_{trans}T_m$) äußerst gering (Goldsmid 2011; Dreßler 2015), sodass zum einen das Design des TTEG aufgrund der besseren Realisierbarkeit mit der keramischen Multilagentechnologie (Anpassung und Kosinterung von nur zwei Materialien) zu bevorzugen ist. Zum anderen kann ein TTEG für die thermoelektrische Energiekonversion geeigneter sein, als ein klassischer TEG im π -Design, der eine zweite halbleitende Oxidkeramik enthält (Dreßler 2015).

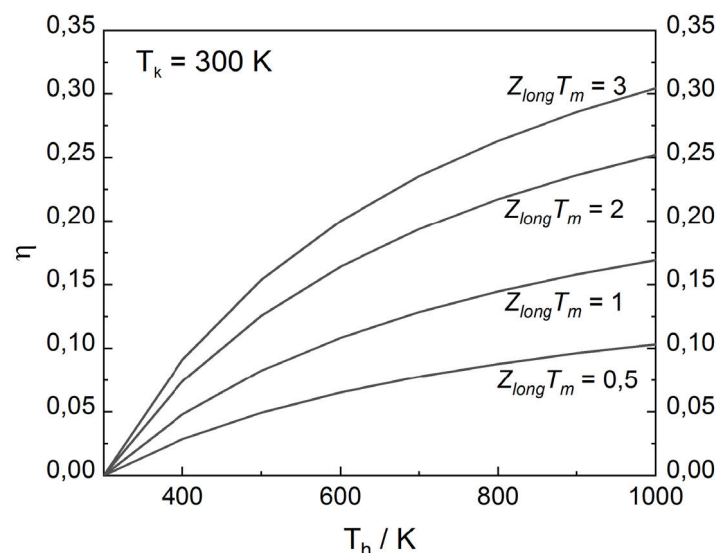


Abb. 2.5: Konversionseffizienz η eines thermoelektrischen Generators im klassischen π -Design für unterschiedliche thermoelektrische Gütezahlen $Z_{long}T_m$ mit der Temperatur der Wärmequelle T_h und der Wärmesenke mit einer Temperatur von $T_k = 300$ K (nach Goldsmid 2001, S. 5)

2.1.3 Materialien für die thermoelektrische Energieerzeugung

Wesentliche Materialeigenschaften

Die maximale Umwandlungseffizienz η_{max} eines TEG wird unter anderem von der thermoelektrischen Güte Z_{long} des TEG beeinflusst. Aus Gleichung (2.12) lassen sich die Anforderungen an die Materialien des Thermopaars für eine hohe Konversionseffizienz η ableiten: Die absoluten Seebeck-Koeffizienten S_A, S_B sollten entgegengesetzt im Vorzeichen sein und jeweils einen möglichst großen Betrag aufweisen. Die elektrischen Leitfähigkeiten σ_A, σ_B sollten möglichst hoch und die Wärmeleitfähigkeiten λ_A, λ_B sollten möglichst gering sein. Davon ausgehend kann ein einzelnes Material mit der materialspezifischen dimensionslosen thermoelektrischen Gütezahl zT bewertet werden (Ioffe 1957, S. 38):

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} \cdot T. \quad (2.14)$$

Teilweise wird auch nur der Faktor $S^2 \sigma$, der als Leistungsfaktor bezeichnet wird, zur Bewertung des Materials herangezogen. Die Materialeigenschaften, die die thermoelektrische Gütezahl zT bestimmen (S, σ, λ), sind von der Ladungsträgerkonzentration n_L abhängig: Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration n_L sinkt der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S , während die elektrische Leitfähigkeit σ und die Wärmeleitfähigkeit λ ansteigen (Abb. 2.6). Damit ergibt sich ein Maximum für die thermoelektrische Gütezahl zT , welches in Abhängigkeit vom Materialsystem bei einer Ladungsträgerkonzentration n_L im Bereich $n_L = 10^{19} \dots 10^{21}$ Ladungsträger/cm³ liegt (Abb. 2.6). Diese Ladungsträgerkonzentration ist charakteristisch für Halbleiter, sodass Materialien für die thermoelektrische Energieerzeugung typischerweise dieser Materialgruppe entstammen (Snyder 2008).

Halbleiter-Thermoelektrika

Bis zum Beginn der 1990er Jahre wurden im Wesentlichen drei Materialgruppen für thermoelektrische Anwendungen genutzt: Bismut-Chalkogene ($\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3, \text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$) für den Niedrigtemperaturbereich, Materialien auf der Basis von Blei-Chalkogenen ($\text{PbTe}, \text{PbSe}, \text{PbS}$) im Bereich bis $T \approx 580$ °C und Legierungen von Silizium und Germanium (SiGe), die bis $T \approx 1030$ °C Einsatz fanden (Rowe 2006a; Beretta 2019). Mit diesen Materialien wurden thermoelektrische Gütezahlen bis $zT \approx 1$ erzielt. Entsprechend dem Konzept des „Phononen-Glas Elektronen-Einkristalls“ (Slack 1995) – das ein Material

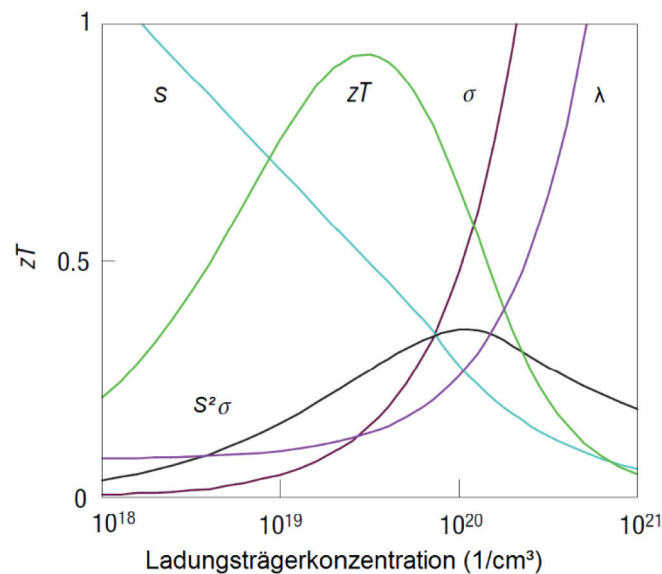


Abb. 2.6: Abhängigkeit des absoluten Seebeck-Koeffizienten S , der elektrischen Leitfähigkeit σ , der thermischen Leitfähigkeit λ , des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ und der thermoelektrischen Gütezahl zT von der Ladungsträgerkonzentration n_L (Abbildung aus Snyder 2008, S. 107)

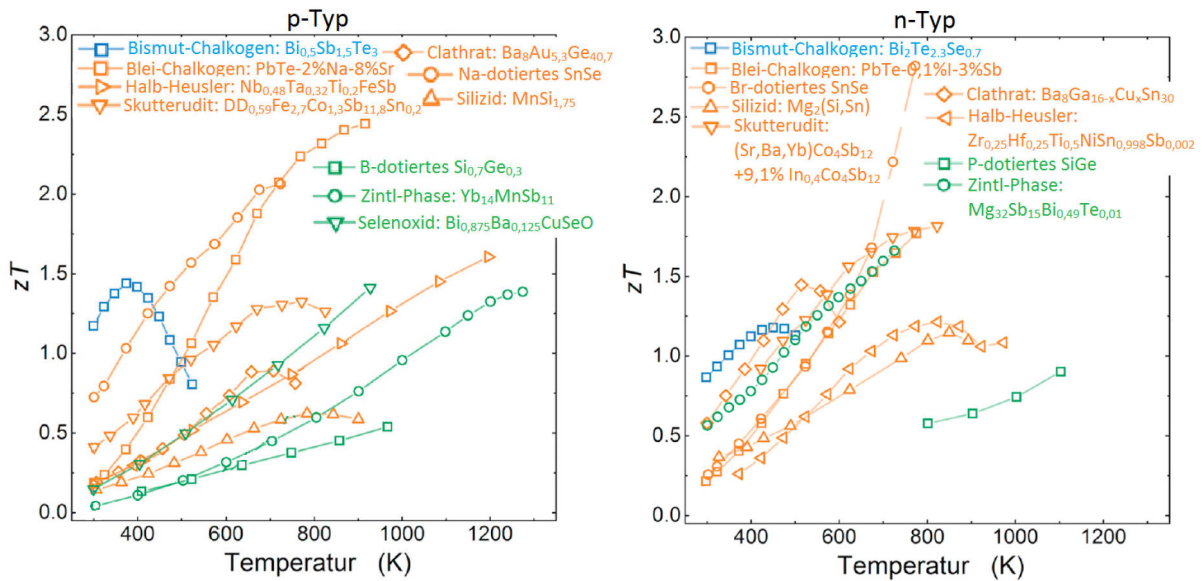


Abb. 2.7: Temperaturabhängige thermoelektrische Gütezahl zT von Halbleitern unterschieden nach p-leitenden (links) oder n-leitenden (rechts) Verbindungen und gruppiert nach dem Temperaturbereich der optimalen Kennwerte: blau – niedrige Einsatztemperatur, braun – mittlere Einsatztemperatur, grün – hohe Einsatztemperatur (Abbildung aus Beretta 2019, S. 242)

beschreibt, dass gleichzeitig eine zu Gläsern vergleichbare geringe Wärmeleitfähigkeit, sowie eine zu kristallinen Materialien vergleichbare hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist – sollten Verbindungen schwerer Elemente mit „ratternden“ Atomen oder Molekülgruppen im Gitter, sowie mit einer komplexen Kristallstruktur hohe thermoelektrische Gütezahlen zT zeigen. Unter Berücksichtigung dieses Konzepts führten intensiviertere Forschungsaktivitäten zur Entwicklung von Materialien, die thermoelektrische Gütezahlen $zT > 1$ aufwiesen (Beretta 2019; Dresselhaus 2007). Zudem konnten die thermoelektrischen Gütezahlen zT von Bismut- und Blei-Chalkogenen und von Materialien auf Basis von SiGe weiter verbessert werden. Hierbei wurden unter anderem Methoden der Nanostrukturierung des Gefüges angewendet (Beretta 2019). An Verbindungen aus der Gruppe der Skutterudite (zum Beispiel CoSb_3) und der Clathrate (zum Beispiel $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$) konnte das Konzept des „Phononen-Glas Elektronen-Einkristalls“ umgesetzt werden (Beretta 2019). Weitere Materialgruppen, die aufgrund ihrer komplexen Kristallstrukturen gute thermoelektrische Gütezahlen zT aufweisen, sind die intermetallischen Halb-Heusler-Verbindungen (zum Beispiel $(\text{Nb}_{0,88}\text{Hf}_{0,12})\text{FeSb}$), bleifreie Zinn-Selenide (SnSe), Silizide (Mg_2Si , MnSi_x , $1,71 \leq x \leq 1,75$), Zintl-Phasen (zum Beispiel $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$) und Verbindungen der Argyroditgruppe (zum Beispiel Ag_8SnSe_6) (Rowe 2006b; Masood 2018; Sootsman 2009; Zhou 2018; Beretta 2019). Zudem zeigen verschiedene Kupferverbindungen hohe thermoelektrische Gütezahlen zT . Dies sind Kupferselenide (Cu_2Se), Tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) und Selenoxide (zum Beispiel BiCuSeO) (Beretta 2019, Masood 2018, siehe auch Goldsmid 2010; Rowe 2006b; Hull 2001; Liu 2012c; Sootsman 2009; Tan 2016). Eine Übersicht derzeit erzielter thermoelektrischer Gütezahlen zT der Materialgruppen zeigt Abb. 2.7.

Oxidkeramiken für thermoelektrische Anwendungen

Halbleitende Oxidkeramiken weisen aufgrund der geringeren elektrischen Leitfähigkeit σ kleinere thermoelektrische Gütezahlen zT als die genannten Halbleitermaterialien auf. Seit dem Bericht über eine unerwartet hohe thermoelektrische Gütezahl zT im geschichteten Cobaltit NaCo_2O_4 (Terasaki 1997) wurde eine Vielzahl von Oxiden hinsichtlich ihrer Eignung für die thermoelektrische Anwendung untersucht (Ohtaki 2011; Fergus 2012; Koumoto 2013; Walia 2013; Backhaus-Ricoult 2014; Wu 2018).

Eine Übersicht der temperaturabhängigen thermoelektrischen Gütezahlen zT guter p- und n-leitender Oxidkeramiken zeigt Abb. 2.8.

p-leitende Oxidkeramiken

Zu den vielversprechendsten p-leitenden Oxidkeramiken für die thermoelektrische Anwendung gehören die Cobaltite $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ und $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Die Kristallstrukturen der Verbindungen weisen alternierende Schichten von CoO_2 (CdI₂-Struktur) und Ca_2CoO_3 (NaCl-Struktur) im Fall von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oder von CoO_2 und Natriumionen für $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ auf, wodurch die thermophysikalischen Eigenschaften anisotrop sind. Zudem unterscheiden sich die zwei Untergitter im $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ in ihrer Ausdehnung entlang der b -Achse geringfügig. Innerhalb der CoO_2 -Schichten findet der elektrische Ladungstransport über Elektronenlöcher statt. Die elektrische Leitfähigkeit von substituiertem $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ kann bis zu $\sigma \approx 20\,000\text{ S/m}$ betragen (Saini 2017). Durch die schichtartige Kristallstruktur werden Phononen verstärkt gestreut, sodass die Verbindungen eine geringe Wärmeleitfähigkeit ($\lambda < 3\text{ W/mK}$) aufweisen. Weiterhin konnten hohe absolute Seebeck-Koeffizienten ($S \approx 180\ \mu\text{V}$ bei $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$) gemessen werden. Für die Verbindungen wurden hohe thermoelektrische Gütezahlen bis $zT = 0,7$ im Bereich $500\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 700\text{ }^\circ\text{C}$ berichtet (Abb. 2.8) (Fergus 2012; Masood 2018; Saini 2017). Untersuchungen an geschichteten Cobaltiten der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ mit $R = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, die eine zu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ähnliche Kristallstruktur aufweisen, zeigten ebenfalls gute thermoelektrische Gütezahlen im Bereich bis $zT \approx 0,5$ bei $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 2.8) (Masood 2018; Madre 2016). $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ wird gegenüber $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ und $\text{Bi}_2\text{R}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ bevorzugt, da Natrium und Bismut bei höheren Temperaturen zum Abdampfen neigen (Fergus 2012; Masood 2018). Weiterhin kann das p-leitende La_2CuO_4 bei Substitution eine thermoelektrische Gütezahl bis $zT \approx 0,17$ bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ erzielen (Abb. 2.8), mit steigender Temperatur verringert sich der Betrag der thermoelektrischen Gütezahl allerdings (Liu 2009). Zudem wurden die thermophysikalischen Eigenschaften weiterer p-leitender Oxide, zum Beispiel von verschiedenen Perowskiten ABO_3 mit $B = \text{Co}$ (Fergus 2012; Wu 2018), $B = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Bi}$ (Wu 2018), $B = \text{Cr}$ (Weber 1987) und die Verbindungen NiO (Liu 2012b; Shin 1999), CuAlO_2 (Fergus 2012) untersucht, wobei mittels Substitution die thermophysikalischen Eigenschaften optimiert wurden. Die ermittelten thermoelektrischen Gütezahlen dieser Verbindungen waren jedoch gering ($zT \leq 0,05$ bei $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$).

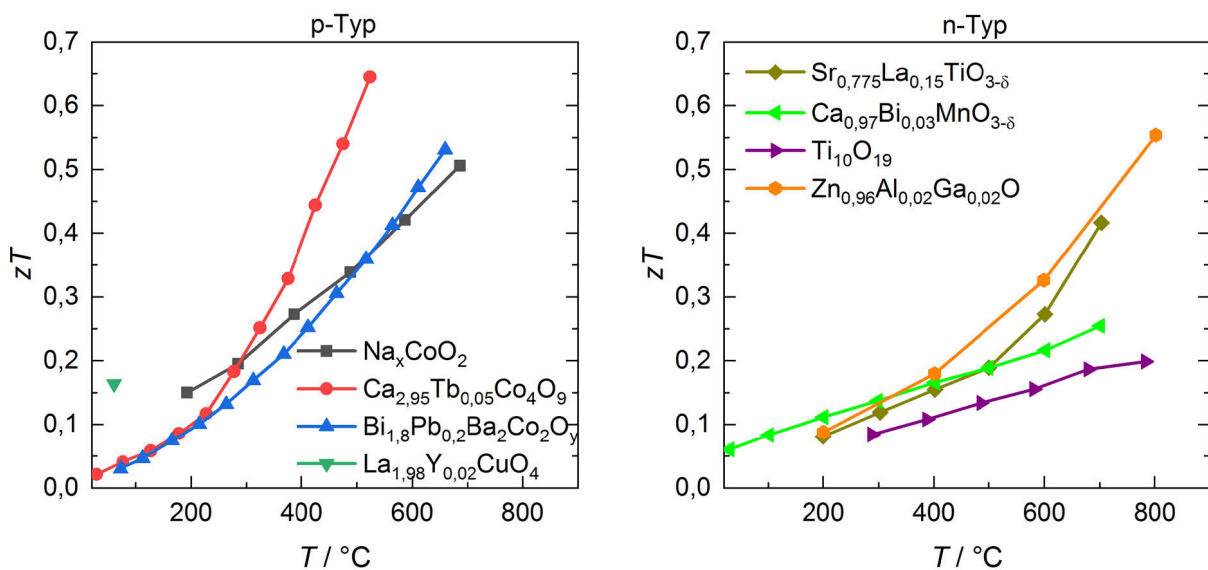


Abb. 2.8: Temperaturabhängige thermoelektrische Gütezahl zT p-leitender (links) und n-leitender (rechts) Oxide (Referenzen: Na_xCoO_2 : Fergus 2012; $\text{Ca}_{2,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Co}_4\text{O}_9$: Saini 2017; $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_y$: Madre 2016; $\text{La}_{1,98}\text{Y}_{0,02}\text{CuO}_4$: Liu 2009; $\text{Sr}_{0,775}\text{La}_{0,15}\text{TiO}_{3-\delta}$: Boston 2016; $\text{Ca}_{0,97}\text{Bi}_{0,03}\text{MnO}_{3-\delta}$: Kabir 2015; $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$: Backhaus-Ricoult 2014; $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,02}\text{O}$: Ohtaki 2009)

n-leitende Oxidkeramiken

n-leitende Oxidkeramiken, die vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften aufweisen, sind die Perowskite $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ und $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, sowie Titansuboxide und substituiertes ZnO. Für $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ wurden durch Substitution und Einbau von Sauerstoff-Vakanzen ($\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$) hohe elektrische Leitfähigkeiten zwischen $\sigma > 100\,000\text{ S/m}$ bei $T = 100\text{ °C}$ und $\sigma \approx 40\,000\text{ S/m}$ bei $T = 700\text{ °C}$ erzielt. Der absolute Seebeck-Koeffizient variiert im Bereich von $S \approx -50\text{ }\mu\text{V/K}$ bei $T = 100\text{ °C}$ bis $S \approx -150\text{ }\mu\text{V/K}$ bei $T = 700\text{ °C}$. Die Wärmeleitfähigkeit der Verbindung beträgt $\lambda \geq 5\text{ W/mK}$ bei $T = 100\text{ °C}$ und $\lambda \geq 3,5\text{ W/mK}$ bei $T = 700\text{ °C}$. Für das bulk-Material wurde eine thermoelektrische Gütezahl von $zT = 0,4$ bei $T \approx 700\text{ °C}$ berichtet (Abb. 2.8) (Boston 2016). Die thermoelektrische Gütezahl konnte durch die gezielte Strukturierung des Gefüges weiter erhöht werden (Wang 2017). Substituiertes $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ($\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$) zeigt im Vergleich dazu ähnliche absolute Seebeck-Koeffizienten. Die elektrische Leitfähigkeit ist jedoch niedriger, sie beträgt $\sigma \approx 20\,000\text{ S/m}$ bei $T = 100\text{ °C}$ bis $\sigma \approx 5000\text{ S/m}$ bei $T = 700\text{ °C}$ (Kabir 2015). Die geringere Wärmeleitfähigkeit von $\lambda > 3\text{ W/mK}$ bei $T = 100\text{ °C}$ und $\lambda > 2\text{ W/mK}$ bei $T = 700\text{ °C}$ ermöglicht gute thermoelektrische Gütezahlen. Bei $T = 700\text{ °C}$ wurde eine thermoelektrische Gütezahl von $zT = 0,25$ berichtet (Abb. 2.8) (Kabir 2015). Unterstöchiometrisches $\text{TiO}_{2-\delta}$ ($\delta \leq 10^{-4}$) zeigt bei Substitution mit Niob eine hohe elektrische Leitfähigkeit von $20\,000\text{ S/m} \leq \sigma \leq 25\,000\text{ S/m}$ und hohe Beträge des absoluten Seebeck-Koeffizienten zwischen $S = -120\text{ }\mu\text{V/K}$ und $S = -160\text{ }\mu\text{V/K}$ bei Temperaturen im Bereich $200\text{ °C} \leq T \leq 750\text{ °C}$. Die Wärmeleitfähigkeit liegt bei $\lambda \approx 3\text{ W/mK}$. Bei hohem Sauerstoff-Defizit ($\delta > 10^{-4}$) bilden sich aus dem Titandioxid diskrete substöchiometrische Phasen, die Magnéli-Phasen $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 10$). Diese Verbindungen weisen Scherstrukturen im Gitter auf, die verstärkt zur Streuung von Phononen beitragen und damit zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem stöchiometrischen TiO_2 führen. Mit steigender Nichtstöchiometrie δ (sinkendem n) nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Magnéli-Phasen zu und der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten ab. Bei hoher Nichtstöchiometrie ($n = 4, 5$) wurde metallisches Leitfähigkeitsverhalten mit $\sigma \approx 60\,000\text{ S/m}$, ein absoluter Seebeck-Koeffizient von $S \approx -100\text{ }\mu\text{V/K}$ und eine niedrige Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 2,5\text{ W/mK}$ bei $T \approx 700\text{ °C}$ berichtet. Für $\text{Ti}_{0,96}\text{Nb}_{0,04}\text{O}_{2-\delta}$ und $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ wurden hohe thermoelektrische Gütezahlen von $zT \approx 0,14$ beziehungsweise $zT \approx 0,18$ bei $T = 700\text{ °C}$ ermittelt (Abb. 2.8) (Backhaus-Ricoult 2014). Substituiertes ZnO ($\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}$) weist eine hohe, zu $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ vergleichbare elektrische Leitfähigkeit, sowie vergleichbare absolute Seebeck-Koeffizienten auf. Bei Substitution mit Aluminium ist die Wärmeleitfähigkeit der Verbindung hoch ($\lambda \approx 40\text{ W/mK}$ bei $T = 25\text{ °C}$ und $\lambda \approx 8\text{ W/mK}$ bei $T = 700\text{ °C}$). Durch Doppelsubstitution mit Aluminium und Gallium oder Bildung von nanoskaligen Ausscheidungen im Gefüge wurden geringere Wärmeleitfähigkeiten erzielt ($\lambda \geq 2\text{ W/mK}$) sodass bei $T = 700\text{ °C}$ eine thermoelektrische Gütezahl von $zT > 0,3$ bestimmt wurde (Abb. 2.8) (Ohtaki 2009; Jood 2012, S. 93-113). Die thermophysikalischen Eigenschaften weiterer *n*-leitender Oxide, zum Beispiel der Überstrukturen $(\text{ZnO})_m\text{M}_2\text{O}_3$ ($M = \text{In, Ga}$) mit einer ganzen Zahl m (Amani 2013), von substituiertem In_2O_3 (Koumoto 2013), von unterstöchiometrischen Niob- und Wolframoxiden ($\text{Nb}_2\text{O}_{5-\delta}$, $\text{WO}_{3-\delta}$) (Backhaus-Ricoult 2014), wurden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Substitution untersucht. Die ermittelten thermoelektrischen Gütezahlen dieser Verbindungen lagen bei $T = 500\text{ °C}$ bei $zT \leq 0,1$. Zunehmend wird die computerbasierte Auswertung größerer Datenmengen (data mining) eingesetzt, um weitere Verbindungen mit guten thermoelektrischen und thermophysikalischen Eigenschaften zu identifizieren. Hierbei wurde zum Beispiel festgestellt, dass die *n*-leitenden Oxide CaTaAlO_5 und LiNbO_3 hohe thermoelektrische Gütezahlen zT aufweisen könnten (Mori 2017).

Polymere für thermoelektrische Anwendungen

Zudem erfahren elektrisch leitfähige Polymere eine zunehmende Bedeutung für die thermoelektrische Energieumwandlung. Trotz ihrer mäßigen elektrischen Leitfähigkeit führen die niedrigen Werte der Wärmeleitfähigkeit zu nicht vernachlässigbaren thermoelektrischen Gütezahlen bis $zT < 0,4$ bei Raumtemperatur (zum Beispiel Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT)). Die teilweise geringen thermoelektrischen Gütezahlen der Polymere werden durch Vorteile wie geringe Materialkosten und Umweltfreundlichkeit, eine einfache Verarbeitung, das geringe Gewicht und die Flexibilität ausgeglichen, allerdings ist die Anwendung auf Temperaturen $T < 150$ °C beschränkt (Gayner 2016; Bharti 2018).

2.2 Grundlagen des elektrischen Ladungstransports in Oxiden

Im folgenden Abschnitt wird der Transport von Elektronen und Elektronenlöchern als Ladungsträger betrachtet. Zuerst erfolgt eine kurze, qualitative Beschreibung wesentlicher Aspekte der den Leitungsmechanismen zugrundeliegenden Modelle (Kapitel 2.2.1 und 2.2.2). Danach wird der Einfluss von Dotanden beziehungsweise Substituenten auf die elektrischen Kennwerte von Oxidkeramiken betrachtet (Abschnitt 2.2.3 und 2.2.4).

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ eines Materials ist direkt von der Konzentration der beweglichen Elektronen n_e und der beweglichen Elektronenlöcher n_p je Volumeneinheit, sowie deren Beweglichkeit μ und der Elementarladung e abhängig:

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_p e \mu_p . \quad (2.15)$$

Die Aktivierungsenergie E_σ für den elektrischen Ladungstransport kann allgemein mithilfe der Arrhenius-Gleichung bestimmt werden:

$$\sigma = B \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right) . \quad (2.16)$$

T beschreibt hierbei die absolute Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante, B eine Konstante. Die Beweglichkeit μ definiert die Driftgeschwindigkeit \vec{v} der Ladungsträger bei Anlegen eines elektrischen Feldes \vec{E} über einem homogenen, isotropen Festkörper:

$$\vec{v} = \mu \vec{E} . \quad (2.17)$$

Sie ist abhängig vom Leitungsmechanismus, wobei zwei Grenzfälle unterschieden werden: Können die Ladungsträger als delokalisiert beschrieben werden, dann liegt die Beweglichkeit μ typischerweise bei Werten von $\mu > 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Für diesen Fall wird ihre Bewegung auf der Grundlage des Energiebändermodells (metallische Leitung) betrachtet (Abschnitt 2.2.2). Bei geringeren Beweglichkeiten μ wird von lokalisierten Ladungsträgern ausgegangen. Ihre Bewegung wird mit dem Hopping-Modell auf der Grundlage von ionischen oder Cluster-Modellen erklärt (Abschnitt 2.2.1). Zudem existieren verschiedene Modelle, die den Übergang zwischen den Zuständen der vollständigen Lokalisierung von Ladungsträgern und der Delokalisierung, sogenannte Isolator-Metall-Übergänge, beschreiben (Abschnitt 2.2.4). Ob ein Elektron delokalisiert oder lokalisiert auftritt, hängt davon ab, ob ein größerer Energiegewinn durch die Delokalisierung und den Übergang des Elektrons in ein Energieband oder durch die Lokalisierung des Elektrons an einem Gitterbaustein erzielt wird (Cox 1995; Waser 1994; Rao 1997).

2.2.1 Der Hopping-Leitungsmechanismus

In den Modellen zur Charakterisierung lokalisierter Ladungsträger werden einzelne Ionen, Ionen-, oder Atomgruppen in einem periodischen Gitter betrachtet (vergleiche zum Beispiel Cox 1995; Rao 1997). Gegenüber den isolierten Ionen in der Gasphase (Abb. 2.9a und Abb. 2.10a) wird für die Ionen im Kristall eine energetische Stabilisierung über die weitreichenden Coulomb-Kräfte erreicht (Abb. 2.9b und Abb. 2.10b). Es wird angenommen, dass sich die Atomorbitale der betrachteten Ionen aufgrund der Coulomb-Abstoßungskräfte zwischen den Elektronen nur wenig überlagern. Die Elektronen sind damit an ihren Gitterplatz ortsgebunden (lokalisiert). In den d - und f -Orbitalen der Übergangsmetallionen kann es in Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung der Gitterbausteine zueinander, der Stärke der Wechselwirkung zwischen ihnen und der Besetzung der Energieniveaus zu einer energetischen Aufspaltung der höchsten, besetzten Energieniveaus kommen (Kristallfeldaufspaltung). So werden in den von Sauerstoffionen O^{2-} oktaedrisch koordinierten Metallionen M^{e+} mit teilweise gefüllten d -Zuständen die d -Zustände in drei energetisch niedrigere t_{2g} - und zwei energetisch höher liegende

e_g -Zustände aufgespalten (Abb. 2.9b und Abb. 2.10b). Der Energiebetrag zwischen den energetisch höchsten, besetzten Zuständen und den darauffolgenden, unbesetzten Zuständen wird als Bandlücke E_G bezeichnet (Cox 1995).

Bewegt sich ein Ladungsträger durch das Gitter, polarisiert dieser seine nähere Umgebung, sodass in Ionenkristallen eine örtlich begrenzte Verzerrung des Gitters entsteht. Ist die Reichweite der Verzerrung im Vergleich zur Gitterkonstante gering, wird der Verbund aus Ladungsträger und polarisierter Umgebung als kleines Polaron bezeichnet. Die Hopping-Leitung beschreibt den Wechsel eines kleinen Polarons von einem Gitterplatz zu einem benachbarten Platz mit einem geeigneten, unbesetzten Energiezustand. Für den Platzwechsellvorgang muss der Ladungsträger eine durch die Gitterverzerrung erzeugte Potentialbarriere überwinden, wofür er die Aktivierungsenergie E_H benötigt. Damit ist die Hopping-Leitung ein thermisch aktivierter Prozess und tritt nur bei ausreichend hohen Temperaturen auf ($T > \frac{\theta_D}{2}$ mit der Debye-Temperatur θ_D , vergleiche Gleichung (2.40)). Die Beweglichkeit μ der Ladungsträger wird für den adiabatischen Fall mit (Keer 1993; Nell 1989):

$$\mu = (1 - c_H) \frac{e d_H^2 v_0}{k_B T} \cdot \exp\left(-\frac{E_H}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

beschrieben. E_H kennzeichnet die Aktivierungsenergie für den Hopping-Prozess, k_B die Boltzmann-Konstante, v_0 die Frequenz der den Platzwechsel anregenden Gitterschwingung und d_H den Abstand zwischen den Plätzen. c_H beschreibt den Anteil der Plätze, auf denen sich ein beweglicher Ladungsträger befindet und ist definiert als:

$$c_H = \frac{n_L}{N_H}, \quad (2.19)$$

mit der Ladungsträgerdichte n_L und der Anzahl der für den Hopping-Prozess zur Verfügung stehenden Plätze je Volumeneinheit, N_H . Die Plätze, zwischen denen der Wechsel stattfindet, sind dabei zufällig verteilt (Cox 1995). Typische Werte für die Aktivierungsenergie des Hopping-Prozesses liegen im Bereich $0,1 \text{ eV} \leq E_H \leq 0,5 \text{ eV}$ (Waser 1994). Die elektrische Leitfähigkeit σ ergibt sich durch Einsetzen von (2.18) und (2.19) in Gleichung (2.15):

$$\sigma = N_H c_H (1 - c_H) \frac{e^2 d_H^2 v_0}{k_B T} \cdot \exp\left(-\frac{E_H}{k_B T}\right). \quad (2.20)$$

Hopping-Leitung wird in Verbindungen mit variabler Valenz beobachtet. Hierbei kann der Term $N_H c_H (1 - c_H)$ auch über die Konzentrationen der am Ladungstransport teilnehmenden Kationen unterschiedlicher Valenz, $[M^{\varepsilon+}]$ und $[M^{(\varepsilon+1)+}]$, beschrieben werden (Nell 1989; Bordeneuve 2009):

$$N_H c_H (1 - c_H) = \frac{[M^{\varepsilon+}][M^{(\varepsilon+1)+}]}{[M^{\varepsilon+}] + [M^{(\varepsilon+1)+}]} \quad (2.21)$$

Für Gleichung (2.21) wird angenommen, dass die Anzahl der beweglichen Ladungsträger nicht durch Interaktion mit den Gitterbausteinen (zum Beispiel durch Lokalisierung an geladenen Punktdefekten) verringert wird (Doumerc 1994).

Ein Sonderfall ist das durch Mott beschriebene variable-range Hopping (Mott 1969). Hierbei ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass ein lokalisiertes Elektron nicht zu einem benachbarten, sondern zu einem entfernteren Platz wechselt, zu dem eine geringere Energiedifferenz vorliegt. Das variable-range Hopping kann in amorphen Feststoffen oder in kristallinen Materialien mit hoher Unordnung auftreten (starker Unterschied der einzelnen Energieniveaus an unterschiedlichen Gitterplätzen, zum Beispiel Störstellenniveaus). Beim variable-range Hopping zeigt das elektrische Leitfähigkeitsverhalten eine Temperaturabhängigkeit gemäß (mit B und T_0 als Konstanten) (Rao 1997, S. 347 f.):

$$\sigma = B \exp\left(-\frac{T_0}{T^{\frac{1}{4}}}\right). \quad (2.22)$$

2.2.2 Der metallische Leitungsmechanismus

Das Energiebändermodell von Bloch und Wilson basiert auf der Annahme, dass Valenzelektronen von allen Gitterbausteinen gleichermaßen geteilt werden und dass das einzelne Elektron nur durch ein mittleres Potential von den restlichen Elektronen und Atomrümpfen beeinflusst wird (vergleiche zum Beispiel Cox 1995; Rao 1997). Dafür werden die möglichen Energiezustände von Elektronen in einem periodischen Gitter von Atomrümpfen betrachtet. Durch die Überlappung der Atomorbitale sind im gesamten Kristall die Energiebereiche der äußeren besetzten Orbitale der Atome aufgespalten. Innerhalb dieser Energiebereiche liegen viele mögliche Energiezustände vor, die sich nur geringfügig im Energiegehalt unterscheiden, also ein Kontinuum – die Energiebänder – bilden (Abb. 2.9d, e und Abb. 2.10d). Bei stärkerer Überlappung der Orbitale werden die Coulomb-Wechselwirkungen und damit die energetische Aufspaltung der Atomorbitale größer, wodurch sich die Bandbreite E_B der Bänder erhöht. Im thermischen Gleichgewicht wird die Wahrscheinlichkeit der Besetzung der Energiezustände mit einem Elektron mit der Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben. Bei $T = 0 \text{ K}$ sind alle Energiezustände unterhalb der Fermienergie E_F mit Elektronen besetzt, während alle Zustände mit höherer Energie unbesetzt sind.

Mithilfe des Energiebändermodells von Bloch und Wilson werden Materialien als metallisch leitend oder isolierend charakterisiert. Für die metallische Leitfähigkeit müssen teilbesetzte Energiebänder vorhanden sein, in denen die Elektronen delokalisiert sind. Liegt die Fermienergie E_F innerhalb eines Energiebandes, ist das energetisch höchste, besetzte Band teilbesetzt (Abb. 2.9d). Bei Isolatoren und intrinsischen Halbleitern hingegen liegt die Fermienergie E_F im Grundzustand zwischen dem energetisch höchsten, besetzten Band (Valenzband) und dem energetisch niedrigsten, unbesetzten Band (Leitungsband) in der Bandlücke E_G (Abb. 2.9e), sodass die Bänder vollständig besetzt oder unbesetzt sind. In Halbleitermaterialien ist die Bandlücke klein, sodass Elektronen des Valenzbandes bei ausreichend hohen Temperaturen die Bandlücke überwinden können. Das Valenz- und das Leitungsband sind dann teilbesetzt (Rao 1997; Cox 1995). Der Ladungstransport entsteht durch die Bewegung der delokalisierten Elektronen in den teilbesetzten Energiebändern unter Einfluss eines elektrischen Feldes. Diese Elektronen besitzen eine Energie im Bereich der Fermienergie E_F . Die mittlere Beweglichkeit μ der transportierten Ladungsträger wird durch die Streuung an Gitterstörungen (zum Beispiel Punktdefekte, Versetzungen) und die Streuung durch Gitterschwingungen bestimmt.

Einige Übergangsmetalloxide mit teilbesetztem $3d$ -Band zeigen entgegen den Aussagen des Bloch-Wilson-Energiebändermodells keine metallische Leitung. Ihr elektrisches Verhalten wird auf der Grundlage des Hubbard-Modells oder des Ladungstransfer-Modells erklärt. Das Hubbard-Modell berücksichtigt bei der Betrachtung der Energiebänder zusätzlich die Wechselwirkungen zwischen Elektronen eines Atoms (Elektronenkorrelation). Die unsymmetrische Verteilung der d -Elektronen der Kationen ($d^{e+1}d^{e-1}$) ist aufgrund der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen energetisch ungünstiger als deren symmetrische Verteilung ($d^e d^e$). Deshalb wird im teilbesetzten $3d$ -Band eine Bandlücke vorhergesagt (Abb. 2.9c). Die schmalen $3d$ -Teilbänder werden als oberes und unteres Hubbard-Band, der Betrag der Bandlücke wird als Hubbard-Energie U' bezeichnet (Abb. 2.9c). Die Hubbard-Energie ergibt sich aus der Coulomb-Abstoßung der Elektronen bei deren unsymmetrischer Verteilung ($d^{e+1}d^{e-1}$). Bei stärkerer Überlappung der Atomorbitale werden jedoch die Energiebänder breiter (Abb. 2.9c) und überlagern sich, wenn die Bandbreite E_B der Teilbänder der Hubbard-Energie entspricht

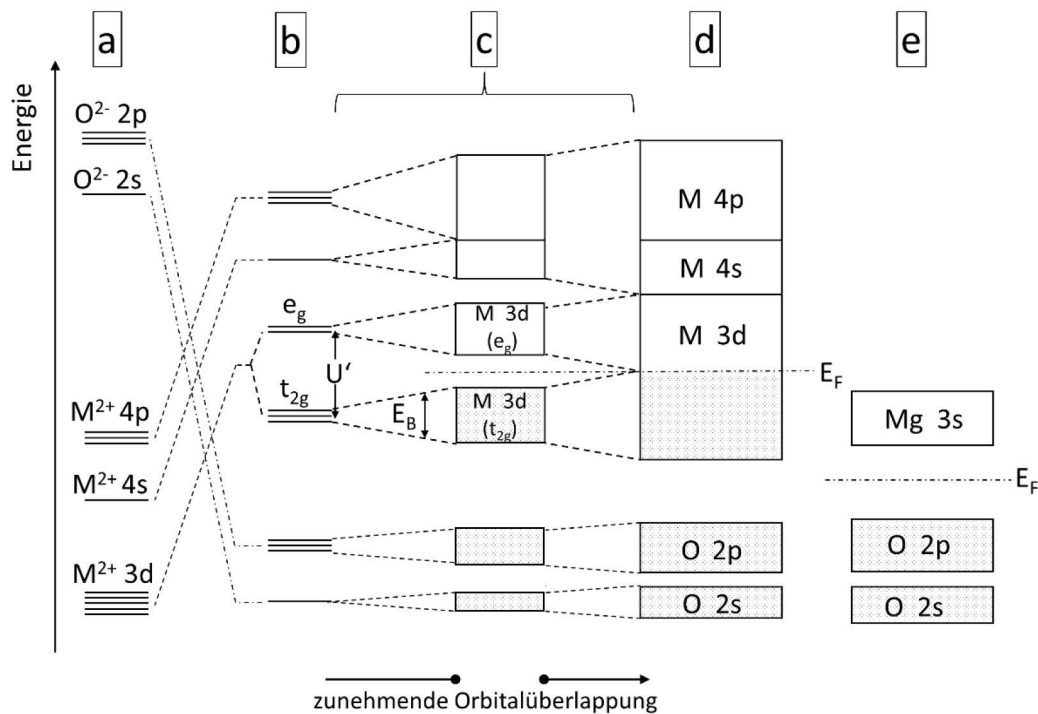


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Energieniveaus (a) freier Ionen in der Gasphase, (b) der Ionen eines Übergangsmetalloxids MO im Kristallfeld, (c) der Energiebänder des Übergangsmetalloxids MO im Hubbard-Modell bei zunehmender Überlappung der Atomorbitale, der Bloch-Wilson-Energiebänder eines (d) metallisch leitenden Übergangsmetalloxids MO und (e) des Isolators MgO (nach Waser 1994, S. 133; Cox 1995, S. 48, S. 51, S. 83)

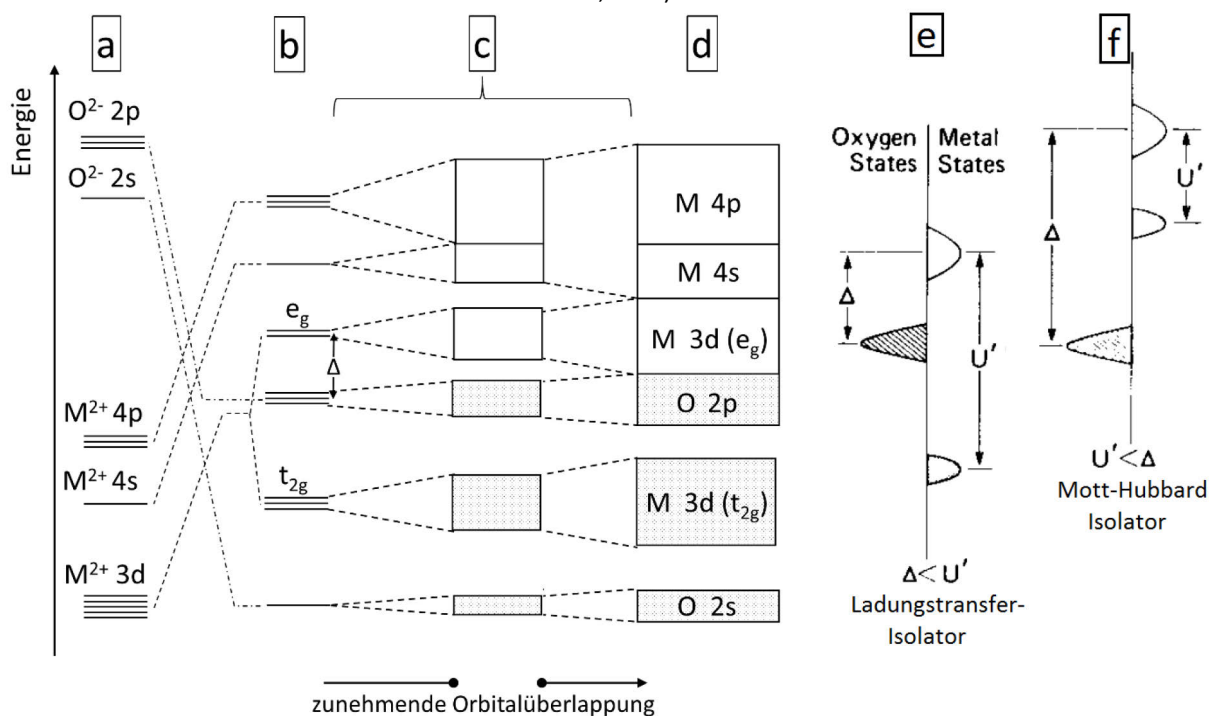


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Energieniveaus (a) freier Ionen in der Gasphase, (b) der Ionen eines Übergangsmetalloxids MO im Kristallfeld, (c) der Energiebänder des Übergangsmetalloxids MO im Ladungstransfermodell bei zunehmender Überlappung der Atomorbitale, (d) der Überlagerung des oberen Hubbard-Teilbandes ($M 3d e_g$) mit dem $O 2p$ -Energieband; Unterschied zwischen der Hubbard-Energie U' und der Ladungstransferenergie Δ bei einem (e) Ladungstransfer-Isolator und einem (f) Mott-Hubbard-Isolator (Abb. e und f aus Torrance 1991, S. 170)

($E_B \approx U'$) (Abb. 2.9d). In diesem teilbesetzten $3d$ -Energieband ist metallische Leitung möglich (Cox 1995; Rao 1997; Coey 1999).

Im Ladungstransfer-Modell wird außerdem die Energie Δ zur Ladungsübertragung von einem p -Energieband der Liganden (zum Beispiel O^{2-}) zum oberen Hubbard-Teilband ($p^6 d^e \rightarrow p^5 d^{e+1}$), sowie der Grad der Hybridisierung zwischen den Metall- $3d$ - und den Liganden- $2p$ -Zuständen berücksichtigt. Liegt das O $2p$ -Band energetisch höher als das untere Hubbard-Teilband ($U' > \Delta$) (Abb. 2.10c, e), so überlagert sich dieses Energieband bei stärkerer Überlappung der Atomorbitale mit dem oberen Hubbard-Teilband zu einem teilbesetzten Energieband (Abb. 2.10d).

Ist die Hubbard-Energie geringer als die Transferenergie ($U' < \Delta$), jedoch größer als die Bandbreite E_B der Hubbard-Teilbänder ($U' > E_B$) (Abb. 2.10f), wird die Verbindung als Mott-Hubbard-Isolator bezeichnet. Hingegen wird ein Material als Ladungstransfer-Isolator bezeichnet, wenn die Transferenergie geringer ist als die Hubbard-Energie ($U' > \Delta$), aber größer als die Bandbreite der Hubbard-Teilbänder ($\Delta > E_B$) (Abb. 2.10e) (Cox 1995; Rao 1997; Coey 1999).

2.2.3 Dotierung zur Erzeugung beweglicher Ladungsträger in Isolatoren und Halbleitern

Durch Verunreinigungen, Nichtstöchiometrie oder die Zugabe von Additiven (Dotierung) werden Punktdefekte (Substitutionsatome, Leerstellen, Zwischengitteratome) in das Gitter eingebaut, diese werden auch als Störstellen bezeichnet. Es werden drei Arten von Störstellen unterschieden: neutrale Störstellen ohne elektrische Ladung, die die Ladungsträgerkonzentration nicht beeinflussen, sowie Donatoren und Akzeptoren, die geladene Defekte darstellen. Die Ladungsneutralität wird durch zusätzliche Ladungsträger oder durch die Bildung von Eigendefekten im Gitter aufrechterhalten. In Oxiden ist die Punktdefektkonzentration mitunter sehr hoch, sodass hier die Betrachtung als heterovalente Besetzung von Gitterplätzen in einem Mischkristall sinnvoller erscheint (Waser 1994).

Neutrale Störstellen können durch isovalente Substitution von Ionen in das Gitter eingebracht werden. Gleichzeitig erzeugt die Störstelle Elektronen-Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Die Elektronen der neutralen Störstellen bleiben an dieses Energieniveau gebunden und stehen nicht für den Ladungstransport zur Verfügung.

Donator-Störstellen werden durch Substitution mit Kationen höherer Wertigkeit erzeugt, sie weisen eine positive Nettoladung auf. Zusätzliche Elektronen können diese Ladung kompensieren, wodurch Elektronen die Majoritätsladungsträger werden ($n_e \gg n_p$) und das Material n -leitend wird. In der Bandlücke entstehen Donator-Energieniveaus, welche nahe der unteren Kante des Leitungsbandes liegen. Die Fermienergie E_F wird dabei erhöht (Abb. 2.11b). Steht ausreichend Energie zur Verfügung, kann das zusätzliche Elektron des Donatorniveaus in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Bandlücke angeregt werden, im Donatorniveau verbleibt dann ein gebundenes Elektronenloch (Abb. 2.11b). Anstelle der zusätzlichen Elektronen können ebenso Kationenvakanzen für den Ladungsausgleich gebildet werden (Abb. 2.11d), hierdurch wird die Konzentration der beweglichen Ladungsträger jedoch nicht verändert.

Durch die Substitution mit Kationen niedrigerer Wertigkeit werden Akzeptor-Störstellen in das Gitter eingefügt (Cox 1995), welche eine negative Nettoladung aufweisen. Diese Ladung kann mit einer erhöhten Anzahl an Elektronenlöchern ausgeglichen werden ($n_p \gg n_e$), sodass p -leitendes Verhalten vorliegt. Dadurch entstehen Akzeptor-Energieniveaus oberhalb der Kante des Valenzbandes in der Bandlücke, die Fermienergie E_F wird durch die Akzeptordotierung verringert (Abb. 2.11c). Ein Elektron des Valenzbandes kann unter Energieaufnahme in das Akzeptorniveau wechseln und wird dort gebunden. Im Valenzband verbleibt ein Elektronenloch (Abb. 2.11c). Die Nettoladung des Akzeptors kann

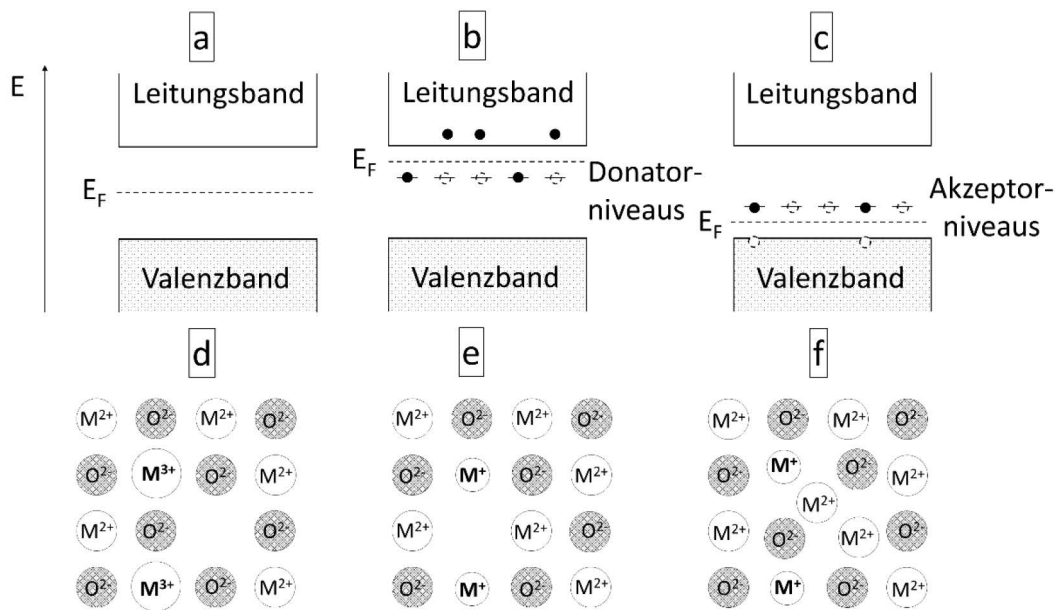


Abb. 2.11: Schematische Darstellung (a) der Bandstruktur eines undotierten Halbleiters, der elektronischen Ladungskompensation (b) eines Donator-dotierten Halbleiters und (c) eines Akzeptor-dotierten Halbleiters, sowie der Ladungsausgleich (d) einer Donatordotierung durch eine Kationenvakanz und einer Akzeptordotierung durch (e) eine Sauerstoffvakanz oder durch (f) ein Zwischengitterion (nach Rao 1997, S. 284)

ebenso mit einer Sauerstoffvakanz (Abb. 2.11e) oder einem Kation auf einem Zwischengitterplatz (Abb. 2.11f) ausgeglichen werden, wobei jedoch keine zusätzlichen beweglichen Ladungsträger erzeugt werden.

Die erzeugten beweglichen Ladungsträger bewegen sich unter Einfluss eines elektrischen Feldes im Kristall. Aufgrund der Störstellenniveaus innerhalb der Bandlücke benötigen die Elektronen eine geringere thermische Energie zum Übergang in ein höheres Energieniveau, sodass dotierte (extrinsische) Halbleiter bei moderaten Temperaturen höhere elektrische Leitfähigkeiten aufweisen als intrinsische Halbleiter. Sind die zusätzlichen Ladungsträger der Donator- oder Akzeptorniveaus bei hoher Temperatur vollständig in das Leitungs- oder das Valenzband übergegangen, wird die elektrische Leitfähigkeit durch das intrinsische Verhalten des Halbleiters bestimmt (Cox 1995; Waser 1994).

Die Ladungskompensation der Dotierung mit elektrischen Ladungsträgern oder mit Eigendefekten stellen Grenzfälle dar. Beide Arten können gleichzeitig auftreten, die Anteile sind abhängig von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck bei Einstellung des Hochtemperatur-Gleichgewichtes (Waser 1994).

2.2.4 Der Donator-induzierte Isolator-Metall-Übergang

In einem Donator-dotierten Halbleiter liegen die Störstellenniveaus bei einem geringen Dotierungsgehalt als diskrete Zustände in der Bandlücke vor (Abb. 2.11b). Mit steigendem Dotierungsgehalt überlagern sich die Atomorbitale der Donatoren stärker, innerhalb der Bandlücke entsteht ein Störstellenband. Die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Störstellenbandes führen zur Aufspaltung in ein oberes, unbesetztes und ein unteres, besetztes Hubbard-Teilband. Bei noch höherem Dotierungsgehalt werden die Hubbard-Teilbänder so breit, dass sie überlappen und ein teilbesetztes Energieband vorliegt. Metallische Leitung kann innerhalb dieses Störstellenbandes stattfinden, wenn die Elektronen delokalisiert sind (Hubbard-Übergang).

Besteht durch die zufällige Verteilung der Störstellen jedoch eine hohe Unordnung im Gitter, können einzelne oder auch alle Elektronen der Donatorniveaus lokalisiert vorliegen (Anderson-Lokalisierung). Die elektrische Leitfähigkeit wird bei teilweiser oder vollständiger Lokalisierung der Störstellenniveaus bei hohem Dotierungsgehalt mit dem Sonderfall des variable-range Hoppings beschrieben (vergleiche Abschnitt 2.2.1). Mit weiter steigendem Dotierungsgehalt nimmt die energetische Aufweitung der Hubbard-Teilbänder zu, sodass die Zustände an den Bandkanten zunehmend delokalisiert werden. Erreicht der Dotierungsgehalt einen kritischen Wert, bei dem die Energiezustände im Bereich der Fermienergie E_F delokalisiert werden, liegt ein teilbesetztes Energieband mit delokalisierten Elektronen vor. Der Leitungsmechanismus wechselt von Hopping- zu metallischer Leitung (Anderson-Übergang) (Cox 1995).

Derartig hoch dotierte Halbleiter, die metallische Leitung aufweisen, werden als entartet bezeichnet. Der Übergang vom Hopping-Leitungsmechanismus zum metallischen Leitungsmechanismus bei steigendem Dotierungsgehalt kann ebenso mit dem Modell der Perkolationsgrenze oder dem Modell der minimalen metallischen Leitfähigkeit nach Mott erklärt werden (Cox 1995, S. 199 f.).

2.2.5 Der Seebeck-Koeffizient von metallisch leitenden und halbleitenden Materialien

Der absolute Seebeck-Koeffizient S bestimmt den Betrag des elektrischen Feldes, welches sich aufgrund eines Temperaturgradienten im Material aufbaut (siehe Kapitel 2.1.1). Das Vorzeichen des absoluten Seebeck-Koeffizienten S erlaubt Rückschluss auf die Art der Majoritätsladungsträger im Material: Sind Elektronen für den Ladungstransport verantwortlich – liegt n-leitendes Verhalten vor – ist der absolute Seebeck-Koeffizient negativ. Erfolgt der Ladungstransport über Elektronenlöcher – liegt p-leitendes Verhalten vor – ist der absolute Seebeck-Koeffizient positiv. Auf der Grundlage der Boltzmann-Transport-Gleichung wird der absolute Seebeck-Koeffizient S von Metallen und entarteten Halbleitern mit (Snyder 2008):

$$S = \frac{8k_B^2 \pi^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n_L} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.23)$$

beschrieben. Hierbei sind e die Elementarladung (Vorzeichen in Abhängigkeit von der Art der Ladungsträger: negativ für Elektronen, positiv für Elektronenlöcher), h das Plancksche Wirkungsquantum, m^* die effektive Masse der Ladungsträger und n_L die Konzentration der beweglichen Ladungsträger. Gleichung (2.23) zeigt zum einen, dass sich der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S mit steigender Ladungsträgerkonzentration n_L verringert. Zum anderen wird die Temperaturabhängigkeit des absoluten Seebeck-Koeffizienten deutlich: der Betrag des Seebeck-Koeffizienten metallisch leitender Materialien nimmt mit steigender Temperatur zu.

Über die Kelvin-Beziehung in Gleichung (2.6) kann der absolute Seebeck-Koeffizient S mit dem absoluten Peltier-Koeffizienten Π (Gleichung (2.4)) beschrieben werden:

$$S = \frac{\Pi}{T} = \frac{\dot{Q}}{I \cdot T} = \frac{Q}{q \cdot T}. \quad (2.24)$$

Damit gibt der Seebeck-Koeffizient an, wieviel thermische Energie Q beim Peltier-Effekt pro Ladungsträger mit elektrischer Ladung q übertragen wird. Die Energie Q , die ein bewegliches Elektron mit sich führt, entspricht bei einem nicht-entarteten Halbleiter der Differenz zwischen der Energie der unteren Leitungsbandkante E_L , der Fermienergie E_F und dem chemischen Potential μ_C des Elektrons (Reitmaier 2011, S. 22 f.; Emin 2013, S. 126 f.):

$$Q = E_L - E_F - \mu_C. \quad (2.25)$$

Sind Elektronenlöcher die Ladungsträger, so setzt sich die übertragene Energie Q aus der Differenz zwischen der Fermienergie E_F , der Energie der oberen Kante des Valenzbandes E_V , sowie dem chemischen Potential μ_C zusammen (Reitmaier 2011, S. 22 f.; Emin 2013, S. 126 f.):

$$Q = E_F - E_V - \mu_C. \quad (2.26)$$

Für einen n-leitenden Halbleiter ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (2.25) in (2.24), $q = -e$, $m' = \mu_C/k_B T$ und Umformung:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_L - E_F}{k_B T} - m' \right). \quad (2.27)$$

Im Fall eines p-leitenden Halbleiters wird der absolute Seebeck-Koeffizient durch Einsetzen und Umformen mit (hierbei ist $q = +e$):

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T} - m' \right) \quad (2.28)$$

beschrieben. Die Gleichungen (2.27) und (2.28) deuten eine Abnahme des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten nicht-entarteter Halbleiter mit steigender Temperatur an.

Für Verbindungen, in denen der Ladungstransport über das thermisch aktivierte Hopping lokalisierter Ladungsträger mit gleicher Energie E zwischen den Plätzen i und ii stattfindet, wird der absolute Seebeck-Koeffizient S_{i-ii} mittels (Emin 2013, S. 128):

$$S_{i-ii} = \frac{E - \mu_C}{qT} = \frac{E_S}{qT} \quad (2.29)$$

beschrieben. Hierbei sind μ_C und q das chemische Potential und die Ladung ($-e$ oder $+e$) des Ladungsträgers, T bezeichnet die mittlere Temperatur zwischen den Plätzen i und ii . Die Energie E_S entspricht der Aktivierungsenergie zur Erzeugung eines beweglichen Ladungsträgers. Aus Gleichung (2.29) ergibt sich ebenso eine Abnahme des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten mit steigender Temperatur. Im Fall des Hopping-Leitungsmechanismus setzt sich die Aktivierungsenergie für den elektrischen Ladungstransport E_σ aus der Aktivierungsenergie für die Bildung beweglicher Ladungsträger E_S und der Aktivierungsenergie für das Hopping der Ladungsträger E_H zusammen (Emin 2013, S. 127 f.):

$$E_\sigma = E_S + E_H. \quad (2.30)$$

Somit wird vom Hopping-Leitungsmechanismus ausgegangen, wenn die Differenz zwischen E_σ und E_S größer als die typische Energie eines Phonons ist ($E_\sigma - E_S \geq E_{ph}$; $E_{ph} \geq 25$ meV) (Emin 2013, S. 127 f.; Cox 1995, S. 164 f.; Nell 1989).

Zudem weisen Verbindungen mit dem Hopping-Leitungsmechanismus bei hohen Temperaturen absolute Seebeck-Koeffizienten S auf, die unabhängig von der Temperatur sind. Dies kann mit einer verallgemeinerten Form der Heikes-Formel beschrieben werden (Chaikin 1976; Doumerc 1994):

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[\ln \left(\beta \frac{1 - c_H}{c_H} \right) + \frac{S_T^*}{k_B} \right]. \quad (2.31)$$

c_H ist der Anteil der Plätze, auf denen sich ein beweglicher Ladungsträger befindet (vergleiche Gleichung (2.20)). Der Faktor β ist ein Entartungsgrad, der die Spinentartung der Elektronen der Valenzorbitale der am Valenzaustauschvorgang beteiligten Kationen $M^{\varepsilon+}$ und $M^{(\varepsilon+1)+}$ berücksichtigt. Er ergibt sich aus der Multiplizität der Spinquantenzahlen $S_{\varepsilon+}$ und $S_{(\varepsilon+1)+}$ des entsprechenden Oxidationszustandes (Doumerc 1994):

$$\beta = \frac{2S_{\varepsilon+} + 1}{2S_{(\varepsilon+1)+} + 1}. \quad (2.32)$$

$\frac{S_T^*}{k_B}$ beschreibt die Vibrationsentropie der das betrachtete Polaron umgebenden Ionen des Gitters (Tuller 1977). Da dieser Term nur $0,1 \leq \frac{S_T^*}{k_B} \leq 0,2$ beträgt, wird er im Allgemeinen vernachlässigt (Austin 1969, S. 61; Cox 1995, S. 163).

2.3 Grundlagen der Wärmeleitung

Wärmeleitung kennzeichnet die Übertragung von thermischer Energie im Festkörper bei Vorliegen eines Temperaturgradienten. Die Wärmestromdichte j gibt den Wärmestrom \dot{Q} an, der die Fläche A durchquert. Sie ist abhängig vom auftretenden Temperaturgradienten ΔT und der materialspezifischen Wärmeleitfähigkeit λ (Vogel 1997, S. 232 f.):

$$j = \frac{\dot{Q}}{A} = -\lambda \Delta T. \quad (2.33)$$

Die thermische Energie kann zum Beispiel von Elektronen, Phononen, elektromagnetischen Wellen übertragen werden. Der Gesamtbetrag der spezifischen Wärmeleitfähigkeit λ setzt sich aus der molaren Wärmekapazität $C_{m,k}$, der mittleren freien Weglänge l_k und der mittleren Geschwindigkeit v_k der wärmeübertragenden Anregungen k (Elektronen, Phononen und weitere) zusammen, beziehungsweise aus der Summe der Teilleitfähigkeiten λ_k der einzelnen Anregungen (Yang 2004, S. 1 f.):

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_k C_{m,k} l_k v_k = \sum_k \lambda_k = \lambda_e + \lambda_L + \dots. \quad (2.34)$$

Hierbei ist λ_L der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit, der die mittels Phononen transportierte Wärme kennzeichnet, und λ_e der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit, welcher die Wärmeübertragung über frei bewegliche Elektronen beschreibt. Diese beiden Anteile tragen hauptsächlich zum Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ bei. Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L ist unabhängig von der Konzentration der freien Ladungsträger n_L (Abb. 2.12). In elektrisch isolierenden und halbleitenden Materialien bestimmt dieser Anteil die Gesamtwärmeleitfähigkeit λ . Mit steigender Ladungsträgerdichte n_L nimmt auch der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e zu. In Materialien mit einer hohen Konzentration freier Ladungsträger n_L (Metalle, entartete Halbleiter) überwiegt schließlich der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e und bestimmt den Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ (Abb. 2.12) (Yang 2004, S. 2 ff.).

2.3.1 Der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit

Delokalisierte Elektronen in den teilweise besetzten Energiebändern, sowie am Hopping-Prozess teilnehmende Elektronen tragen zum Ladungstransport und auch zum Transport thermischer Energie bei. Der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e ist von der Wärmekapazität dieser Elektronen $C_{m,e}$, deren mittlerer freier Weglänge l_e und Geschwindigkeit v_e abhängig:

$$\lambda_e = \frac{1}{3} C_{m,e} l_e v_e. \quad (2.35)$$

Die Wärmekapazität $C_{m,e}$ der Elektronen bestimmt sich aus der Fermi-Verteilung. Sie ist proportional zur Temperatur:

$$C_{m,e} \propto T. \quad (2.36)$$

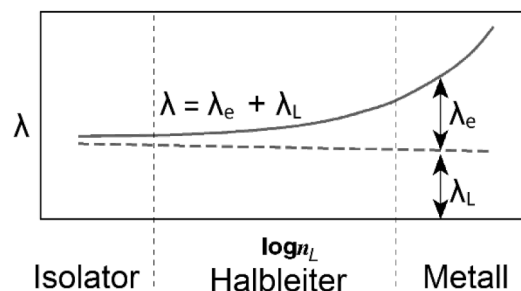


Abb. 2.12: Abhängigkeit des elektrischen Anteils λ_e und des Gitteranteils λ_L der Wärmeleitfähigkeit λ von der freien Ladungsträgerdichte n_L (Abbildung aus Ohtaki 2011, S. 771)

Sie ist bereits bei Temperaturen von wenigen Kelvin deutlich geringer als die Wärmekapazität des Gitters $C_{m,v}$. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen l_e ist abhängig von den auftretenden Streuprozessen (Uher 2004, S. 26 ff.).

In Metallen und entarteten Halbleitern ist das Verhältnis des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e zur elektrischen Leitfähigkeit σ und der Temperatur T bei hohen Temperaturen ($T \gg \theta_D$) annähernd konstant und wird durch die Lorenz-Zahl L_0 angegeben (Wiedemann-Franz-Gesetz) (Nolas 2004):

$$\frac{\lambda_e}{\sigma T} = L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2. \quad (2.37)$$

In halbleitenden Materialien hingegen, in denen die Konzentration beweglicher Ladungsträger geringer ist als in Metallen, führt die Streuung der Ladungsträger zu einer geringen Abweichung vom Wiedemann-Franz-Gesetz.

λ_e ist in halbleitenden Materialien zumeist geringer als der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_l (Abb. 2.12). Findet der elektrische Ladungstransport sowohl über Elektronen als auch über Elektronenlöcher statt, wie es zum Beispiel in intrinsischen Halbleitern auftritt, kann der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e zusätzlich durch die bipolare Diffusion erhöht sein. Dabei bilden sich im wärmeren Bereich des Materials Elektronen-Loch-Paare, die in den kalten Bereich diffundieren und dort unter Energieabgabe rekombinieren (Yang 2004, S. 8; Goldsmid 2010, S. 29 ff.).

2.3.2 Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit

Gitterschwingungen

Im kristallinen Festkörper sind die benachbarten Gitterbausteine über Bindungen aneinandergelockt. Somit wird die Auslenkung eines einzelnen Atoms oder Ions von seiner Ruheposition im Gitter über Rückstellkräfte an die übrigen Gitterbausteine weitergegeben. Die gesamte Bewegung kann als ebene Welle (Gitterschwingung) beschrieben werden, die durch den Wellenvektor \vec{k} gekennzeichnet ist. Der Betrag des Wellenvektors, $|\vec{k}|$, ist durch die Wellenlänge λ_w gegeben:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda_w}. \quad (2.38)$$

Die kleinste mögliche Wellenlänge, $\lambda_{w,min}$, entspricht dem doppelten Abstand zwischen zwei Gitterbausteinen ($2d$), denn die Schwingungszustände der Gitterbausteine bei einer geringeren Wellenlänge können ebenso durch eine Welle mit größerer Wellenlänge λ_w beschrieben werden (Abb. 2.13a). Eine Gitterschwingung mit der minimalen Wellenlänge ($\lambda_{w,min} = 2d$) wird durch den maximalen Betrag des Wellenvektors \vec{k} von $|\vec{k}| = \frac{\pi}{d}$ beschrieben.

Eine weitere Randbedingung für die Gitterschwingungen im kristallinen Festkörper ist, dass sie am Rand des Kristalls einen bestimmten Schwingungszustand erzeugen müssen, also nur stehende Wellen auftreten können. Aufgrund dieser zwei Bedingungen (maximaler Wellenvektor und stehende Wellen) sind nur bestimmte Wellenformen möglich, die Normalmoden. Unter Berücksichtigung, dass die Schwingung der Gitterbausteine in eine longitudinale (in Ausbreitungsrichtung) und zwei transversale Richtungen (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung) erfolgen kann, beträgt die Anzahl der Normalmoden im dreidimensionalen Gitter mit N Teilchen insgesamt $3N$. Die Kreisfrequenz ω einer Normalmode ist vom Betrag ihres Wellenvektors \vec{k} abhängig, was durch die Dispersionsrelation beschrieben wird ($\omega = f(|\vec{k}|)$, Abb. 2.13b). Besteht das Gitter aus unterschiedlichen Gitterbausteinen, so kann weiterhin unterschieden werden, ob bei einer Gitterschwingung alle Gitterbausteine in die gleiche Richtung

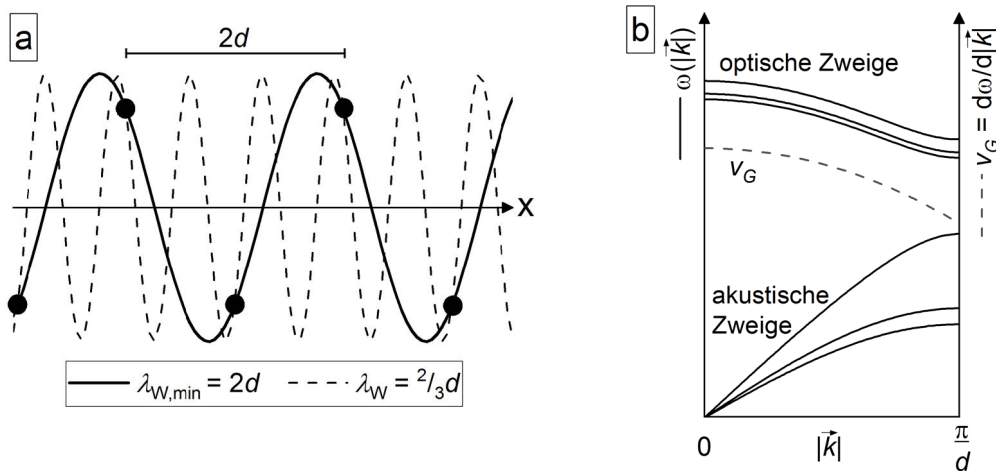


Abb. 2.13: (a) Schematische Darstellung einer Gitterschwingung mit minimaler Wellenlänge $\lambda_{W,\min} = 2d$ und einer Welle mit geringerer Wellenlänge λ_W (nach Vogel 1997, S. 779), (b) schematische Darstellung der Dispersionsrelation $\omega(|\vec{k}|)$ eines zweiatomigen Gitters in eine Richtung \vec{k} des (reziproken) Gitters und der Gruppengeschwindigkeit v_G eines akustischen Zweiges (nach Yang 2004, S. 10 und Vogel 1997, S. 781)

ausgelenkt werden, oder ob die unterschiedlichen Gitterbausteine gegensinnig schwingen. Bei der gegensinnigen Auslenkung weisen die Wellen eine hohe Kreisfrequenz ω auf, sie werden durch die optischen Zweige in der Dispersionsrelation beschrieben (Abb. 2.13b). Wellen mit gleichsinniger Auslenkung der Gitterbausteine besitzen eine geringere Kreisfrequenz ω , sie bilden die akustischen Zweige in der Dispersionsrelation (Abb. 2.13b). Besteht die Elementarzelle des Gitters aus p unterschiedlichen Atomen oder Ionen treten drei akustische und $3p-p$ optische Zweige in der Dispersionsrelation auf (Yang 2004, S. 9 f.; Vogel 1997, S. 778 ff.).

Phononen

Die von den Gitterschwingungen transportierte Energie kann nur einem ganzzahligen Vielfachen von $\hbar\omega$ entsprechen, mit dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar . Somit weist auch jede Normalmode eine definierte Energie auf und kann durch eine bestimmte Anzahl elementarer Anregungen (Quanten der Energie $\hbar\omega$), den Phononen, dargestellt werden. Die mittlere Anzahl der Phononen mit Wellenvektor \vec{k} wird im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Bose-Einstein-Statistik beschrieben. Daraus ergibt sich, dass die mittlere Anzahl der Phononen mit steigender Temperatur zunimmt (Vogel 1997, S. 779 und S. 781 ff.; Yang 2004, S. 9 f.).

Übertragung der thermischen Energie

Die unterschiedlichen Wellenformen (Normalmoden) können sich überlagern und Wellenpakete bilden. Liegt im Festkörper ein Temperaturgradient vor, wird die Übertragung der thermischen Energie über die Ausbreitung dieser Wellenpakete beschrieben. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Wellenpakets, die Gruppengeschwindigkeit v_G , ergibt sich aus der Dispersionsrelation (Abb. 2.13b) (Yang 2004, S. 9 f.):

$$v_G = \frac{d\omega}{d|\vec{k}|}. \quad (2.39)$$

Bei einer hohen Gruppengeschwindigkeit v_G des Wellenpakets wird die thermische Energie schneller durch das Gitter transportiert. Gitterschwingungen des optischen Zweiges weisen zwar eine hohe Kreisfrequenz ω und damit eine hohe Energie auf, sie besitzen jedoch nur eine geringe Gruppengeschwindigkeit v_G ($\frac{d\omega}{d|\vec{k}|}$ ist gering) und sind daher beim Transport der thermischen Energie

nicht effektiv. Durch Interaktion mit den akustischen Gitterschwingungen können sie jedoch die Wärmeleitung beeinflussen. Die akustischen Gitterschwingungen übertragen somit den Großteil der thermischen Energie. Da die akustischen Gitterschwingungen mit sehr geringen Kreisfrequenzen ($|\vec{k}| \ll \frac{\pi}{a}$) die höchste Gruppengeschwindigkeit v_G aufweisen (Abb. 2.13b), was der Schallgeschwindigkeit v_s des Materials entspricht, sind diese sehr effektiv beim Transport der thermischen Energie (Yang 2004, S. 10).

Beschreibung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit mit der Debye-Näherung

Der Wärmestrom, der durch die Ausbreitung der Wellenpakete, beziehungsweise Phononen, auftritt, also der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L , lässt sich mithilfe der Debye-Näherung beschreiben. In der Debye-Theorie wird die Gruppengeschwindigkeit v_G mit der mittleren Geschwindigkeit v_{ph} der Phononen ersetzt. Diese entspricht annähernd der Schallgeschwindigkeit des Materials und ist nahezu unabhängig von der Temperatur. Zudem werden nur die drei akustischen Zweige der Dispersionsrelation betrachtet, für die eine lineare Abhängigkeit angenommen wird ($\omega = v_{ph} \cdot |\vec{k}|$). Es wird eine maximale Kreisfrequenz, die Debye-Grenzfrequenz ω_D , abgeleitet, die sich aus dem maximalen Betrag des Wellenvektors \vec{k} ergibt. Die Temperatur, bei der alle möglichen Normalmoden angeregt sind, wird als Debye-Temperatur θ_D bezeichnet, sie ist eine materialspezifische Größe (Yang 2004, S. 11):

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \quad (2.40)$$

In der Debye-Theorie wird die Wärmekapazität eines kristallinen Festkörpers beschrieben. Die Debye-Kurve entspricht annähernd dem materialspezifischen Verhalten der molaren Wärmekapazität $C_{m,v}$. Für hohe Temperaturen ($T \gg \theta_D$) stimmt die von Debye ermittelte Wärmekapazität $C_{m,v}$ mit dem Dulong-Petit-Gesetz überein:

$$C_{m,v} = 3N_A k_B, \quad (2.41)$$

mit der Avogadro-Konstante N_A . Bei niedrigen Temperaturen ($T \ll \theta_D$) findet sich eine Abhängigkeit der molaren Wärmekapazität $C_{m,v}$ gemäß (Goldsmid 2010, S. 36 f.; Vogel 1997 S. 779 f.):

$$C_{m,v} \propto T^3. \quad (2.42)$$

Im Rahmen der Debye-Näherung beträgt der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L (Yang 2004, S.11):

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} v_{ph} l_{ph}(x) C_{m,v}(x) dx \quad (2.43)$$

mit
$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (2.44)$$

und der mittleren freien Weglänge der Phononen l_{ph} :

$$l_{ph}(x) = v_{ph} \tau_{ph}(x). \quad (2.45)$$

Die Relaxationszeit τ_{ph} ist die mittlere Zeit zwischen zwei Phononen-Streuprozessen. Sie ergibt sich aus den Relaxationszeiten τ_i der einzelnen Streuprozesse ($\tau_{ph}^{-1} = \sum \tau_i^{-1}$, Matthiessensche Regel). Dies umfasst die Wechselwirkung von Phononen untereinander, sowie von Phononen mit Elektronen, Punktdefekten (Vakanzen, interstitielle Atome, Fremdatome), Liniendefekten (zum Beispiel Versetzungen) und Grenzflächen (zum Beispiel Korngrenzen, Phasengrenzen).

Phononen-Streuprozesse

Die Wechselwirkung der Phononen untereinander kann zum einen zu einer gleichmäßigeren Energieverteilung zwischen den Normalmoden führen. Dafür sind sogenannte Normal-Prozesse (N-Prozesse) verantwortlich, bei denen der Impuls und die Energie der Phononen erhalten bleiben. Durch die Umklapp-Prozesse (U-Prozesse) hingegen entsteht ein thermischer Widerstand, da ein Impuls an das Gitter abgegeben wird. Die Relaxationszeit der U-Prozesse τ_U ist von der Temperatur T und der Frequenz ω der Phononen abhängig. Sie wurde mithilfe der Grüneisen-Konstante γ und der mittleren Atommasse der Verbindung M_{Verb} beschrieben (Yang 2004, S.11 ff.; Murashov 2004, S. 96):

$$\frac{1}{\tau_U} \approx \frac{\hbar \gamma^2}{M_{Verb} v_{ph}^2 \theta_D} \omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right). \quad (2.46)$$

Punktdefekte erzeugen im Gitter lokale Veränderungen der Dichte und/oder der elastischen Eigenschaften, sodass sie die Ausbreitung harmonischer Schwingungen stören und als Streuzentrum für Phononen wirken. Die Relaxationszeit für Streuprozesse der Phononen an Punktdefekten τ_{PD} ist abhängig von der Frequenz ω der Normalmoden (Murashov 2004, S. 96):

$$\frac{1}{\tau_{PD}} = A' \omega^4, \quad (2.47)$$

wobei A' eine Konstante beschreibt, durch die das Volumen V_0 der Punktdefekte und das Masseverhältnis zwischen den Punktdefekten und den regulären Gitteratomen, bezeichnet als ΔM , und der Masse der regulären Gitteratome M (defektfrei) berücksichtigt wird:

$$A' = \frac{V_0}{4\pi v_{ph}^3} \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2. \quad (2.48)$$

Aus Gleichung (2.47) wird ersichtlich, dass besonders Gitterschwingungen mit einer hohen Kreisfrequenz ω durch Punktdefekte gestreut werden. Dies beschreibt Gitterschwingungen mit einem großen Betrag des Wellenvektors \vec{k} (Murashov 2004, S. 96; Goldsmid 2010, S. 64 ff.). Folglich weisen Phononen mit geringer Kreisfrequenz ω und kleinem Betrag des Wellenvektors \vec{k} größere mittlere freie Weglängen l_{ph} auf. Entspricht diese mittlere freie Weglänge der Korngröße d_{Korn} , so werden die Phononen an den Korngrenzen gestreut. Die Relaxationszeit der Streuung an Korngrenzen, τ_{KG} , wird beschrieben mit (Yang 2004, S. 14; Goldsmid 2010, S. 70 f.):

$$\frac{1}{\tau_{KG}} = \frac{v_{ph}}{d_{Korn}}. \quad (2.49)$$

Die unterschiedlichen Streuprozesse dominieren in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Bei hohen Temperaturen ($T \gg \theta_D$) finden aufgrund der hohen Anzahl an Phononen vor allem U-Prozesse statt. Wenn diese die Streuprozesse dominieren, so zeigt der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L eine Abhängigkeit gemäß (Yang 2004, S.11 ff.; Murashov 2004, S. 96):

$$\lambda_L \propto T^{-1}. \quad (2.50)$$

Mit sinkender Temperatur verlängert sich die mittlere freie Weglänge der Phononen l_{ph} , bis sie durch die Streuung an Punktdefekten oder an Grenzflächen limitiert wird.

Abschätzung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit mit dem Callaway-Modell

Der durch die verschiedenen Streuprozesse beeinflusste Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L kann mithilfe des Callaway-Modells abgeschätzt werden. Unter Vernachlässigung des Einflusses von N-Prozessen kann der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L dann mit:

$$\lambda_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v_{ph}} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \tau_{ph}(x) \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \quad (2.51)$$

beschrieben werden. Dabei ist x entsprechend Gleichung (2.44) definiert (Yang 2004, S. 11 ff.; Murashov 2004, S. 95 f.).

Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit: Zusammenfassung der Einflussgrößen

Die den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L bei mittleren und hohen Temperaturen beeinflussenden Größen sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

- Für $T \gg \theta_D$ ist die Wärmekapazität ein konstanter Faktor.
- Optische Phononen übertragen nur einen geringen Anteil der Wärme.
- Der überwiegende Anteil der Wärme wird von akustischen Phononen übertragen.
- Akustische Phononen mit geringer Kreisfrequenz werden vor allem an Korngrenzen / Grenzflächen gestreut. Im realen Kristall ist ihre mittlere freie Weglänge l_{ph} hoch. Sie bewegen sich mit Schallgeschwindigkeit im Material fort.
- Akustische Phononen mit hoher Kreisfrequenz werden stark an Gitterdefekten gestreut. Im realen Kristall weisen sie eine geringe mittlere freie Weglänge l_{ph} auf.
- Bei hohen Temperaturen dominieren Umklapp-Prozesse, sodass mit steigender Temperatur die mittlere freie Weglänge der Phononen l_{ph} und der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L sinken.

Abb. 2.14 zeigt schematisch den temperaturabhängigen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit λ und der mittleren freien Weglänge der Phononen l_{ph} eines einfachen, elektrisch isolierenden, kristallinen Feststoffs (Murashov 2004, S. 96 f.).

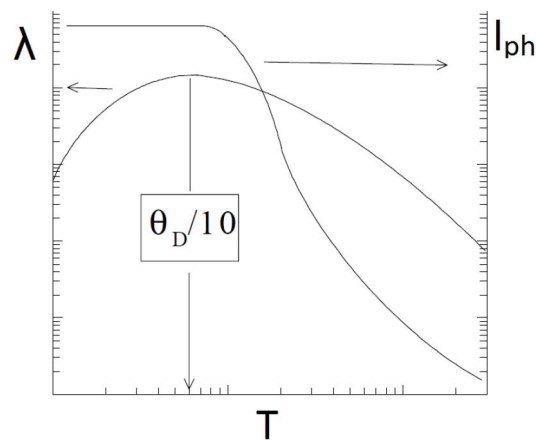


Abb. 2.14: Schematische Darstellung des temperaturabhängigen Verlaufs der Wärmeleitfähigkeit λ und der mittleren freien Weglänge der Phononen l_{ph} eines einfachen, elektrisch isolierenden, kristallinen Festkörpers (Abbildung aus Murashov 2004, S. 97)

2.4 Der Perowskit $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ für thermoelektrische Anwendungen

Untersuchungen an substituierten Calcium-Manganaten wurden vielfach im Hinblick auf den bei tiefen Temperaturen auftretenden kolossalen magnetoresistiven Effekt durchgeführt (Raveau 1999). Weiterhin wurde der Einsatz von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ als Kathodenmaterial in Festoxidbrennstoffzellen, sowie als Sauerstoffspeichermaterial in Betracht gezogen (Coe 1999; Bulfin 2017). Im Hinblick auf den Einsatz als thermoelektrisches Material wurden erste Untersuchungen an substituierten Calcium-Manganaten zu Beginn der 1990er Jahre vorgenommen (Kobayashi 1991; Ohtaki 1995). Nach dem Bericht über die unerwartet guten thermoelektrischen Eigenschaften von NaCo_2O_4 (Terasaki 1997) trat auch der Perowskit $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ in den Fokus intensiverer Forschungen. Substituierte Calcium-Manganate wurden vor allem in Kombination mit $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ für den Aufbau von thermoelektrischen Generatoren im klassischen π -Design in Betracht gezogen. Eine Übersicht der Kennwerte einiger thermoelektrischer Generatoren auf der Basis dieser Materialkombination findet sich zum Beispiel in Kanas 2018 und Dreßler 2015. Die n-leitende Verbindung $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ wurde für die Untersuchungen in dieser Arbeit ausgewählt, da sie sowohl einen hohen Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten als auch eine gute, durch Substitution beeinflussbare elektrische Leitfähigkeit aufweist. Zudem beruht die elektrische Leitfähigkeit nicht wesentlich auf der Sauerstoffnichtstöchiometrie (wie zum Beispiel im System $\text{SrTiO}_{3-\delta}$), was eine Bewertung der Wärmeleitfähigkeit mit vernachlässigbarem Einfluss von Sauerstoffdefekten im Gitter ermöglicht. Weiterhin kann ein starker Einfluss der Gitterstruktur auf die Wärmeleitfähigkeit, wie es für geschichtete Kristallstrukturen auftritt (zum Beispiel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$), ausgeschlossen werden. Im Folgenden wird ein Überblick über die Kristallstruktur, Sauerstoffnichtstöchiometrie und die thermophysikalischen Eigenschaften von undotiertem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ und $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, sowie der verwandten Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{m+1}\text{Mn}_m\text{O}_{3m+1}$ gegeben.

2.4.1 Kristallstruktur und Nichtstöchiometrie

Kristallstruktur und Nichtstöchiometrie des $\text{CaMnO}_{3-\delta}$

$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ tritt in der Perowskitstruktur ABO_3 auf. Im Perowskit werden die *A*-Plätze von den Sauerstoffionen in Form eines Kuboktaeders koordiniert (Koordinationszahl 12), die *B*-Plätze werden oktaedrisch von den Sauerstoffionen koordiniert (Koordinationszahl 6). Damit ist ein Sauerstoffion von zwei *B*-Platz-Kationen und vier *A*-Platz-Kationen umgeben. Die Perowskitstruktur wird für Goldschmidtsche Toleranzfaktoren t_G im Bereich $0,8 \leq t_G \leq 1,1$ eingenommen (Mitchell 2002). Durch den Toleranzfaktor t_G wird der Einfluss der unterschiedlichen Kationenradien r_A und r_B und des Anionenradius r_X auf die Kristallstruktur bewertet (Goldschmidt 1926):

$$t_G = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}. \quad (2.52)$$

Beträgt $t_G \approx 1$, ist der Perowskit kubisch. Weicht der Toleranzfaktor von eins ab (mit $0,8 \leq t_G \leq 1,1$), liegt eine verzerrte Perowskitstruktur vor. Für stöchiometrisches CaMnO_3 wird ein Goldschmidtscher Toleranzfaktor von $t_G = 1,004$ berechnet. Bei Raumtemperatur liegt jedoch eine geringe orthorhombische Verzerrung der Perowskitstruktur vor (Abb. 2.15), diese wird durch die Raumgruppe $Pnma$ beschrieben. Hierbei sind die MnO_6 -Oktaeder gegeneinander verkippt (Abb. 2.15), sodass die Mn-O-Bindungen länger und die Mn-O-Mn-Bindungswinkel geringer sind als in der kubischen Perowskitstruktur ($\theta_{\text{Mn-O-Mn}, \text{kub}} = 180^\circ$). Zudem sind die Mn-O-Mn-Bindungswinkel, die in Richtung der *b*-Achse der orthorhombischen Elementarzelle liegen ($\theta_{\text{Mn-O}_1\text{-Mn}}$), kleiner als die zur *b*-Achse senkrecht stehenden Mn-O-Mn-Bindungswinkel ($\theta_{\text{Mn-O}_2\text{-Mn}}$) (vergleiche Abb. 2.15) (Mitchell 2002, S. 1 und S. 20 ff.). Für undotiertes $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ($\delta \approx 0$) wurde eine mittlere Mn-O-Bindungslänge von $d_B = 1,90 \text{ \AA}$ und

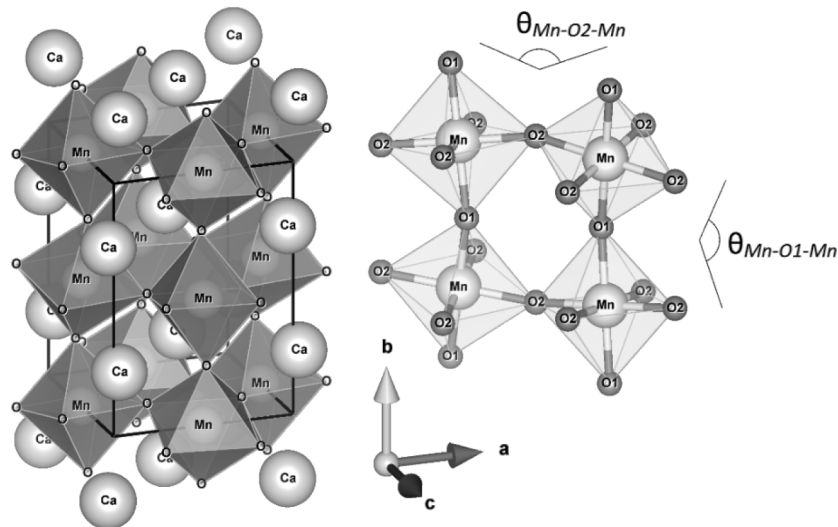
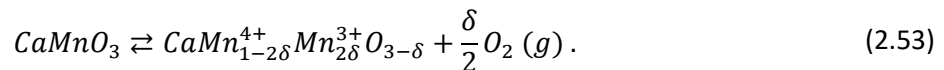


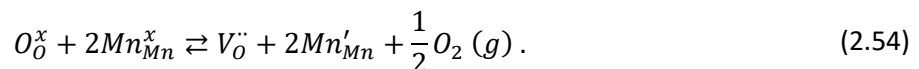
Abb. 2.15: Darstellung der verzerrten Perowskitstruktur von CaMnO_3 mit orthorhombischer Elementarzelle (links) und der gegeneinander verknüpten MnO_6 -Oktäeder (rechts)

Mn-O-Mn-Bindungswinkel von $\theta_{\text{Mn-O1-Mn}} = 156,0^\circ \pm 0,8^\circ$ und $\theta_{\text{Mn-O2-Mn}} = 158,6^\circ \pm 0,2^\circ$ berichtet (Thiel 2015).

Im Temperaturbereich von $T \approx 896^\circ\text{C}$ (Taguchi 1989a) beziehungsweise $T = 904^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ (Rørmark 2002) zeigt $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ an Luft einen Übergang zur tetragonal verzerrten Perowskitstruktur (Raumgruppe $I4/mcm$) und geht anschließend bei $T \approx 913^\circ\text{C}$ (Taguchi 1989a) beziehungsweise $T = 923^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ (Rørmark 2002) in die kubische Perowskitstruktur über (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$). Bereits ab $T \approx 600^\circ\text{C}$ kann eine Masseverringerng aufgrund von Sauerstoffabgabe beobachtet werden, welche nach der Umwandlung in die tetragonal verzerrte Perowskitstruktur deutlich zunimmt. Dieser Vorgang ist reversibel, beim Abkühlen wird eine Massezunahme beobachtet (Leonidova 2011; Rørmark 2002):



Durch die Sauerstoffabgabe entstehen Sauerstoffvakanz $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, die dabei freigesetzten Elektronen werden an den Mangan-Ionen lokalisiert. Je Sauerstoffvakanz entstehen zwei fünffach-kordinierte Mn^{3+} -Ionen (Mn'_{Mn}), sodass Ladungsneutralität besteht (Rørmark 2002; Zeng 1999) (es wird die Kröger-Vink-Notation genutzt (Cox 1995, S. 170 f.)):



In Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck stellt sich aufgrund der Sauerstoffvakanz eine definierte Nichtstöchiometrie δ in $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ein. Die Phasenumwandlungen in die tetragonal verzerrte und die kubische Perowskitstruktur sind an die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie gekoppelt, sodass diese bei niedrigerem Sauerstoffpartialdruck ($p_{\text{O}_2} < 0,21 \text{ atm}$) bei geringeren Temperaturen stattfinden (Rørmark 2002; Leonidova 2011). Die Umwandlung von der orthorhombisch verzerrten zur tetragonal verzerrten Perowskitstruktur findet im Bereich $0,02 \leq \delta \leq 0,04$ statt. Für den Übergang in die kubische Perowskitstruktur wurde ein deutlich breiterer Bereich für δ festgestellt (Leonidova 2011). Bei $T \approx 300^\circ\text{C}$ wurde in reduzierender Atmosphäre eine Stöchiometrieabweichung bis $\delta = 0,5$ beobachtet (Poepelmeier 1982). Bei erhöhten Temperaturen ist das Stabilitätsgebiet von $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ in reduzierender Atmosphäre kleiner, sodass der Perowskit bereits bei Nichtstöchiometrien $\delta < 0,5$ in Ca_2MnO_4 und CaMn_2O_4 zerfällt (Bakken 2005; Leonidova 2011). Durch schnelle Abkühlung

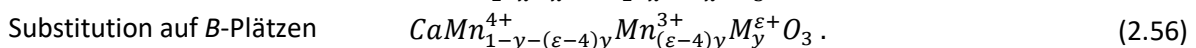
kann eine gegenüber dem Gleichgewichtszustand erhöhte Sauerstoff-Nichtstöchiometrie im Gitter eingefroren werden (Rørmark 2002; Leonidova 2011).

Der Übergang von der orthorhombischen über die tetragonale zur kubischen Perowskitstruktur ist mit einem Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_L \approx 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in der orthorhombisch verzerrten (bei $T \approx 600 \text{ °C}$) zu $\alpha_L \approx 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in der kubischen Perowskitstruktur verbunden, wobei im Temperaturbereich der Phasenumwandlungen größere Ausdehnungskoeffizienten auftreten (bis $\alpha_L \approx 38 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (Leonidova 2011). In gesinterten Keramiken treten innerhalb der Körner Zwillingskorngrenzen auf, die sich aufgrund der Umwandlung von der kubischen in die orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur bei der Abkühlung im Gitter ausbilden (Srivastava 2015).

Stöchiometrisches CaMnO_3 ist laut dem Phasendiagramm von Horowitz und Longo bis $T = 1475 \text{ °C}$ stabil (Horowitz 1978). Oberhalb dieser Temperatur zerfällt es zu $\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_3$ und CaMn_2O_4 . Bei geringer Abweichung des Stoffmengenverhältnisses der Kationen von der stöchiometrischen Zusammensetzung ($\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Mn})} = 1$), liegt bei einem höheren Calciumgehalt ein Phasengemisch aus CaMnO_3 und $\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_3$ im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Bei einer geringeren Stoffmenge an Calcium tritt bei $T < 810 \text{ °C}$ ein Phasengemisch aus CaMnO_3 und $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ und oberhalb dieser Temperatur ein Phasengemisch aus CaMnO_3 und CaMn_2O_4 im thermodynamischen Gleichgewicht auf (Horowitz 1978).

Kristallstruktur und Nichtstöchiometrie substituierter Calcium-Manganate

Die Substitution von Kationen der stöchiometrischen Verbindung CaMnO_3 mit heterovalenten Fremdionen führt zu einer Verbindung mit gemischter Valenz: Die elektrische Ladung der Dotanden A^{3+} auf A- oder $M^{\varepsilon+}$ ($\varepsilon = 5; 6$) auf B-Plätzen des Perowskits werden durch die Bildung von Mn^{3+} -Ionen in der Mn^{4+} -Matrix ausgeglichen (Coey 1999, S. 169) (mit $\delta = 0$):



Zur Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wurden die Elemente der Lanthanreihe sowie Y^{3+} , Bi^{3+} auf A-Plätzen oder V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} auf B-Plätzen des Perowskits eingebracht (siehe Abb. 2.16 und Abb. 2.17 für Referenzen). Die gebildeten Mn^{3+} -Ionen weisen einen größeren Ionenradius gegenüber den Mn^{4+} -Ionen auf* und erzeugen zusätzlich eine Jahn-Teller-Verzerrung. Dies und der abweichende Ionenradius der Substituenten im Vergleich zu den substituierten Ca^{2+} - oder Mn^{4+} -Ionen führen zu einer Änderung der Verkippung der MnO_6 -Oktaeder gegeneinander. Gleichzeitig werden die Mn-O-Bindungen und die Bindungswinkel $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$ gegenüber der undotierten Verbindung verändert. Bei der Substitution von Ca^{2+} -Ionen mit einem Element der Lanthanreihe kann ein geringerer mittlerer Bindungswinkel $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$ und ein geringerer Toleranzfaktor t_G beobachtet werden, je geringer der Kationenradius des Elementes der Lanthanreihe ist (Wang 2008; Wang 2010e). Es wurde weiterhin festgestellt, dass bei gleichem Substitutionsgehalt bei der Substitution von Mn^{4+} -Ionen längere Mn-O-Mn-Bindungslängen ausgebildet werden, als bei der Substitution von Ca^{2+} -Ionen (Mishra 2017; Thiel 2015). Bei der Substitution von Ca^{2+} mit einem Element der Lanthanreihe fand sich bei gleichem Substitutionsgehalt eine abnehmende Mn-O-Mn-Bindungslänge mit geringerem Ionenradius des Lanthanoids bis zum Element Dy, bei weiter steigender Ordnungszahl verlängerte sich die Mn-O-Mn-Bindungslänge (Wang 2008). Zudem wird das Volumen der Elementarzelle durch die Bildung der größeren Mn^{3+} -Ionen gegenüber dem undotierten $\text{CaMnO}_{3-\delta}$

* Ionenradien: $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,645 \text{ Å}$, $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0,530 \text{ Å}$ für die sechsfache Koordination (Shannon 1976)

vergrößert und nimmt mit steigendem Substitutionsgehalt weiter zu (Wang 2008; Thiel 2015). Die Substitution von Mn^{4+} -Ionen erzeugt gegenüber der Substitution von Ca^{2+} -Ionen eine stärkere Volumenzunahme bei gleichem Substitutionsgehalt (Thiel 2015; Mishra 2017). Bei der Substitution von Ca^{2+} mit einem Element der Lanthanreihe wurde bei gleichem Substitutionsgehalt eine geringere Volumenzunahme bei geringerem Ionenradius des Lanthanoids festgestellt (Wang 2008).

Die Substitution beeinflusst weiterhin die Temperatur, bei der die Sauerstoffabgabe einsetzt. Diese wird mit höherem Substitutionsgehalt zu höheren Temperaturen verschoben (Thiel 2015). Ebenso werden die Temperaturen des Übergangs in die tetragonale und die kubische Perowskitstruktur durch die Substitution zu höheren Temperaturen verschoben. Sie besitzen keine definierte (invariante) Umwandlungstemperatur wie das undotierte $CaMnO_{3-\delta}$, stattdessen finden die Übergänge in einem Temperaturbereich statt (Rørmark 2002; Thiel 2015). Bei hohen Temperaturen weisen die substituierten Verbindungen im Vergleich zum undotierten $CaMnO_{3-\delta}$ eine geringere Nichtstöchiometrie δ auf, das Sauerstoffdefizit ist jedoch bei gleichem Substitutionsgehalt ähnlich (Thiel 2015; Rørmark 2002). Nach langsamer Abkühlung wiesen substituierte Verbindungen eine Nichtstöchiometrie von $\delta \approx 0$ auf (Thiel 2015; Wang 2009c).

2.4.2 Thermophysikalische Eigenschaften

Thermoelektrische Eigenschaften des $CaMnO_{3-\delta}$

Stöchiometrisches $CaMnO_3$ ist bei niedrigen Temperaturen ein antiferromagnetischer Isolator. Oberhalb der Néel-Temperatur von $T_N \approx 120$ K ist das Oxid paramagnetisch und halbleitend (Coey 1999; Bhaskar 2012a; Raveau 2000). Bei Raumtemperatur wurde für stöchiometrisches $CaMnO_3$ ($\delta = 0$) eine elektrische Leitfähigkeit σ im Bereich von $\sigma \approx 50$ S/m berichtet. Ist der Perowskit nichtstöchiometrisch ($\delta > 0$), wird die elektrische Leitfähigkeit σ beeinflusst. Bei einer Nichtstöchiometrie von $\delta \approx 0,05$ wurde eine höhere elektrische Leitfähigkeit σ , sowie halbleitendes Verhalten bei niedrigen Temperaturen ($T < 80$ K) und metallisches Verhalten bis Raumtemperatur beobachtet (Raveau 2000). Mit zunehmender Nichtstöchiometrie sank die elektrische Leitfähigkeit und es wurde halbleitendes Verhalten bis Raumtemperatur beobachtet (Briático 1996). Mit steigender Temperatur zeigt sich an Luft eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit σ . Oberhalb der Temperatur, bei der die Sauerstoffabgabe beginnt ($T > 600$ °C), erhöht sich der temperaturabhängige Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit deutlich. Bei $T = 1000$ °C wurde eine elektrische Leitfähigkeit von $\sigma \approx 6000$ S/m für undotiertes $CaMnO_{3-\delta}$ berichtet (Thiel 2013).

Der absolute Seebeck-Koeffizient S von $CaMnO_{3-\delta}$ ist negativ, die beweglichen Ladungsträger sind Elektronen (n-Leitung). Bei Raumtemperatur weist undotiertes $CaMnO_{3-\delta}$ einen hohen Betrag des Seebeck-Koeffizienten S von $|S| > 400$ μ V/K auf (Ohtaki 1995). Mit steigender Temperatur kann eine Verringerung des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten beobachtet werden. Bis $T \approx 700$ °C ist diese temperaturabhängige Betragsverringerng mäßig, während sich bei höheren Temperaturen der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten mit steigender Temperatur stark verringert. Bei $T = 1000$ °C weist $CaMnO_{3-\delta}$ einen absoluten Seebeck-Koeffizienten von $S \approx -150$ μ V/K auf (Thiel 2013; Thiel 2015).

Die oktaedrisch koordinierten Mangan-Ionen weisen durch den Einfluss des Kristallfeldes in $CaMnO_3$ eine Aufspaltung der d -Orbitale in drei energetisch niedrigere t_{2g} -Orbitale und zwei energetisch höher liegende e_g -Orbitale auf. Im Mn^{4+} -Ion mit der Elektronenkonfiguration $3d^3$ werden nur die t_{2g} -Energiezustände besetzt: $t_{2g}^3 e_g^0$ (Coey 1999, S. 201). Mithilfe optischer Messungen wurde die Bandstruktur

von CaMnO_3 bestimmt. Es wurde festgestellt, dass das O $2p$ -Band energetisch höher liegt als die besetzten Mn t_{2g} -Energiezustände (Jung 1997). Zudem wurde eine Hubbard-Energie U' von $U' = 5,2$ eV und eine Transfer-Energie Δ von $\Delta = 3,0$ eV für CaMnO_3 abgeschätzt. Demnach kann die Verbindung als Ladungstransfer-Isolator angesehen werden (Coey 1999, S. 205). Aus Energieband-Berechnungen ergab sich eine nur geringe Bandlücke E_G von $E_G = 0,42$ eV zwischen dem besetzten t_{2g} -Band und dem unbesetzten e_g -Band (Coey 1999, S. 206), beziehungsweise von $E_G = 0,7$ eV (Zhang 2011). Das halbleitende Verhalten der stöchiometrischen Verbindung wurde auf die thermisch aktivierte Bildung von Elektronen-Loch-Paaren zurückgeführt, was der Bildung von Mn^{3+} (Mn'_{Mn}) und Mn^{5+} ($\text{Mn}^{\cdot}_{\text{Mn}}$)-Ionen entspricht (Goldyreva 2013):



Die elektrische Ladung von Sauerstoffvakanz in undotiertem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ wird mit der Bildung von Mn^{3+} -Ionen ausgeglichen (vergleiche Gleichung (2.54)). Mn^{3+} -Ionen besitzen die Elektronenkonfiguration $3d^4$, das zusätzliche Elektron besetzt einen energetisch höher liegenden e_g -Zustand: $t_{2g}^3 e_g^1$ (high spin-Konfiguration). Durch den Jahn-Teller-Effekt erfolgt eine energetische Aufspaltung der zwei e_g -Energiezustände, der energetisch niedrigere e_g -Zustand wird vom Elektron besetzt. Die Aufhebung der Entartung der e_g -Zustände geht mit einer Stauchung oder Streckung der MnO_6 -Oktaeder einher (Jahn-Teller-Verzerrung) (Coey 1999, S. 201 ff.). Durch die Nichtstöchiometrie wird die Anzahl an beweglichen Ladungsträgern erhöht. Dies führt zum deutlicheren Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit σ und der stärkeren Verringerung des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S bei $T > 600$ °C.

Der Leitungsmechanismus von undotiertem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ beruht auf dem Hopping kleiner Polaronen (Goldyreva 2013; Schrade 2014). Dabei können sich die lokalisierten Elektronen in den e_g -Zuständen durch den Platzwechsel zu einem benachbarten, höherwertigen Mangan-Ion fortbewegen, dies entspricht einem Valenzaustausch zwischen zwei Mangan-Ionen. Es wurden Elektronenbeweglichkeiten μ_e von $\mu_e = 0,03$ cm^2/Vs ... $0,05$ cm^2/Vs im Bereich 700 °C $\leq T \leq 1000$ °C ermittelt (Goldyreva 2013). Das Verhalten des absoluten Seebeck-Koeffizienten bei hohen Temperaturen konnte mithilfe einer erweiterten Heikes-Formel beschrieben werden (Schrade 2014). Oberhalb einer bestimmten Anzahl an beweglichen Ladungsträgern verringert sich die elektrische Leitfähigkeit, dies wurde bei tiefen Temperaturen (Briático 1996) und auch bei hohen Temperaturen trotz weiter sinkendem Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S beobachtet (Schrade 2014). Als Ursache für dieses Verhalten wurde die Verringerung der Anzahl der für den Hopping-Prozess zur Verfügung stehenden Plätze und eine starke Wechselwirkung zwischen den kleinen Polaronen angeführt (Schrade 2014).

Thermoelektrische Eigenschaften substituierter Calcium-Manganate

Bei der Donatordotierung des Calcium-Manganats ($\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$) werden in der Verbindung Mn^{3+} -Ionen erzeugt (vergleiche Gleichungen (2.55), (2.56)) und somit zusätzliche Elektronen in das Material eingebracht. In Abhängigkeit von der Ladung des Substituenten kann bei gleichem Substitutionsgehalt x oder y eine unterschiedliche Anzahl an Ladungsträgern in $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ erzeugt werden. Durch die Verwendung des Substitutionsgrades z kann die Anzahl der in die Verbindung eingebrachten Ladungsträger beschrieben und damit der Einfluss von Dotanden unterschiedlicher Wertigkeit verglichen werden. Für dreiwertig geladene Kationen, die A-Plätze im Perowskit besetzen, beträgt $z = x$. Fünfwertige Kationen auf B-Plätzen werden über den Substitutionsgrad $z = y$ und sechswertige Kationen auf B-Plätzen mittels $z = 2y$ beschrieben (vergleiche Gleichungen (2.55), (2.56)).

Die Anzahl der beweglichen Ladungsträger erhöht sich mit zunehmendem Substitutionsgrad, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit σ weiter verbessert und der Betrag des Seebeck-Koeffizienten S geringer wird. Für hohe Substitutionsgrade (oberhalb $z \approx 0,1$) wurde eine Abnahme der elektrischen

Leitfähigkeit beobachtet. Als Ursachen wurden die regelmäßige Anordnung der Ladungen im Gitter („charge ordering“) oder die zunehmende Verzerrung des Gitters angeführt. Beide Aspekte führen zu einer Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit und steigern die Tendenz zur Lokalisierung der Ladungsträger (Wang 2009c; Wang 2009d; Nag 2015).

Für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wurde für $z \leq 0,5$ ein Isolator-Metall-Übergang beobachtet (Taguchi 1989b). Im Bereich der Übergangstemperatur T_{IM} weist die $\sigma(T)$ -Kurve dabei einen Vorzeichenwechsel des Anstiegs $\frac{d\sigma}{dT}$ von positiv zu negativ bei zunehmender Temperatur auf. Dieser Übergang trat ohne eine Änderung in der Kristallstruktur auf (Taguchi 1989b). Taguchi wiesen für verschiedene Substituenten und Substitutionsgrade z bei $T < T_{IM}$ eine Abhängigkeit $\ln\sigma \propto T^{-1/4}$ nach und zogen das variable-range Hopping als zugrundeliegenden Leitungsmechanismus in Betracht (Taguchi 1989b; Kobayashi 1991). Über die Temperatur des Isolator-Metall-Übergangs können unterschiedliche Angaben in der Literatur gefunden werden. Taguchi *et al.* berichteten von einem Anstieg der Übergangstemperatur T_{IM} mit steigendem Substitutionsgrad z des gleichen Substituenten. Für unterschiedliche Substituenten wurde bei gleichem Substitutionsgrad z eine höhere Übergangstemperatur T_{IM} gefunden, je stärkerer das Gitter durch den Substituenten verzerrt wurde. Für $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{2,98}$ wurde eine Übergangstemperatur $T_{IM} = -13$ °C bestimmt (Taguchi 1989b). In vielen Veröffentlichungen werden die elektrischen Kennwerte für Temperaturen oberhalb Raumtemperatur angegeben, sodass ein bei niedrigeren Temperaturen auftretender Isolator-Metall-Übergang nicht nachgewiesen wird. Hingegen berichteten Wang *et al.* von Übergangstemperaturen T_{IM} im Bereich 52 °C $\leq T \leq 493$ °C für mit Elementen der Lanthanreihe substituiertes $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($z = 0,01$) (Wang 2008; Wang 2009d).

Oberhalb der Übergangstemperatur T_{IM} wurde metallisches Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit σ und des absoluten Seebeck-Koeffizienten S der substituierten Calcium-Manganate ($z \leq 0,1$) festgestellt, das heißt σ sinkt und $|S|$ steigt mit zunehmender Temperatur. Dieses thermoelektrische Verhalten wurde vielfach mit dem Modell des Hoppings kleiner Polaronen beschrieben (zum Beispiel Ohtaki 1995; Bocher 2009; Reimann 2017b). Dabei wurde von einer geringen Aktivierungsenergie E_H für den Hopping-Prozess ausgegangen, wodurch die beobachtete Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit σ mit steigender Temperatur erklärt werden kann (vergleiche Gleichung (2.20)) (Ohtaki 1995). Aufgrund des metallischen Verhaltens wurde $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ jedoch auch als entarteter Halbleiter betrachtet. Hierfür wurden unterschiedliche Erklärungen in Betracht gezogen: Taguchi *et al.* nahmen einen Wechsel des Mn^{3+} -Ions von der low spin- zur high spin-Konfiguration an, wobei Elektronen delokalisiert werden und metallische Leitung ermöglichen (Taguchi 1989b). Wang *et al.* gingen von einem thermisch aktivierten Übergang von Elektronen der Mangan-Ionen aus den t_{2g} -Zuständen in die e_g -Zustände aus. Dadurch erfolgt eine Verbreiterung des e_g -Bandes unter Delokalisierung der Ladungsträger, sodass metallische Leitung auftritt (Wang 2008; Wang 2009d). Weiterhin wurde von einer Hybridisierung der teilbesetzten Mn 3d e_g -Orbitale mit den O 2p-Orbitalen ausgegangen, sodass ein breites, teilbesetztes Energieband entsteht, in dem metallische Leitung auftritt (zum Beispiel Liu 2011; Kosuga 2009; Thiel 2013). Berechnungen zur Bandstruktur von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ unterstützen diese Annahme (Zhang 2011; Zhang 2015). Die Bandbreite E_B ist dabei abhängig von den Mn-O-Bindungslängen und den Mn-O-Mn-Bindungswinkeln. Eine Verringerung der Mn-O-Mn-Bindungswinkel und die Verlängerung der Mn-O-Bindungslängen führen zur Einengung der Bandbreite E_B und damit zu einer geringeren Beweglichkeit μ der Ladungsträger. Bei einem zu geringen Bindungswinkel erfolgt die Lokalisierung der Ladungsträger (Coe 1999, S. 243; Wang 2009c; Kosuga 2009). Somit wird die elektrische Leitfähigkeit σ des $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ sowohl vom Substitutionsgrad z als auch von der Gitterverzerrung durch den Substituenten bestimmt.

Für die Substitution von Mangan-Ionen ist nicht geklärt, ob die Substituenten zusätzlichen Einfluss auf das e_g -Leitungsband von Mangan ausüben. Mögliche Effekte wären zum Beispiel die Lokalisierung von Ladungsträgern oder eine Beteiligung bei der Ausbildung des Leitungsbandes (Xu 2004). Bei der Substitution von Ca^{2+} -Ionen mit Elementen der Lanthanreihe konnte der Einfluss der Gitterverzerrung sehr gut abgebildet werden (Flahaut 2006; Wang 2008): Je kleiner der Ionenradius des eingebrachten Elementes war, desto geringer war der Bindungswinkel $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$ bei gleichem Substitutionsgrad z . Mit steigender Ordnungszahl des Elementes der Lanthanreihe verringerten sich die Mn-O-Bindungslängen, die Substitution mit Dy^{3+} wies die geringste Bindungslänge auf. Die Substitution mit den darauffolgenden Elementen der Lanthanreihe führte zum Anstieg der Mn-O-Bindungslängen. Gleichzeitig war die elektrische Leitfähigkeit σ besser, je geringer die Mn-O-Bindungslänge war. Dementsprechend konnte für $\text{Ca}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$ die höchste elektrische Leitfähigkeit σ ($\sigma \approx 21\,000\text{ S/m}$ bei Raumtemperatur) unter den mit Elementen der Lanthanreihe substituierten Verbindungen ($z = 0,1$) ermittelt werden (Wang 2008). Hingegen zeigte die Verzerrung des Gitters keinen wesentlichen Einfluss auf den Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S . Bei gleichem Substitutionsgrad z wurden ähnliche absolute Seebeck-Koeffizienten für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ substituiert mit unterschiedlichen Elementen der Lanthanreihe ermittelt (Wang 2008; Wang 2009c).

Im Temperaturbereich der Phasenumwandlungen von der orthorhombisch verzerrten in die kubische Perowskitstruktur und bei weiter steigender Temperatur wurde eine weitere Verringerung des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S , jedoch eine steigende elektrische Leitfähigkeit σ beobachtet. Dies entspricht dem Verhalten des undotierten $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ und ist auf die zunehmende Ladungsträgerdichte als Folge der Nichtstöchiometrie zurückzuführen (Bocher 2009; Thiel 2015).

Wärmeleitfähigkeit des $\text{CaMnO}_{3-\delta}$

Im Hinblick auf die Wärmeleitfähigkeit wurde für undotiertes $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ein geringer Wert von $\lambda = 3,6\text{ W/mK}$ bei Raumtemperatur berichtet. Mit steigender Temperatur verringert sich die Wärmeleitfähigkeit auf $\lambda \approx 2,0\text{ W/mK}$ bei $T = 700\text{ °C}$ (Ohtaki 1995). Diese geringe Wärmeleitfähigkeit wurde zum Teil auf im Gefüge auftretende Zwillingsgkorn Grenzen zurückgeführt, welche sich bei der Umwandlung von der kubischen in die orthorhombische Perowskitstruktur bilden. Bei einer hohen Zwillingsgkorn Grendichte und einem geringen Abstand zwischen diesen Subkorn Grenden kann die Wärmeleitfähigkeit durch die starke Streuung der Phononen verringert werden (Srivastava 2015). Für die spezifische Wärmekapazität von undotiertem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ in der orthorhombischen Perowskitstruktur wurde ein Wert von $c_p \approx 0,82\text{ J/gK}$ veröffentlicht. In der kubischen Modifikation steigt die Wärmekapazität auf $c_p \approx 1,25\text{ J/gK}$ an (Thiel 2013). Laut Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie beträgt die Debye-Temperatur von CaMnO_3 $\theta_D = 627\text{ K}$. Experimentell wurde ein Wert von $\theta_D \approx 650\text{ K}$ bestimmt (Wang 2010e). Es wurde außerdem eine mittlere Schallgeschwindigkeit von $v_s = 4549\text{ m/s}$ (Graff 2014) beziehungsweise von $v_s \approx 4778\text{ m/s}$ (Wang 2010e) für die Verbindung ermittelt.

Wärmeleitfähigkeit substituerter Calcium-Manganate

$\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ weist bei vergleichbarer Dichte zumeist geringere Werte der Wärmeleitfähigkeit λ auf als das undotierte $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. Mit steigendem Substitutionsgrad z wird zudem eine weitere Verringerung beobachtet (Wang 2009c). Zum einen kann die stärkere Gitterverzerrung zu einer vermehrten Streuung der Phononen führen und damit die Wärmeleitfähigkeit λ verringern. Einen deutlich größeren Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit üben allerdings die eingebrachten Fremdionen aus, die gegenüber den substituierten Ionen eine höhere Masse aufweisen. Aufgrund ihrer geringeren Schwingfrequenz stören sie die Ausbreitung der harmonischen Gitterschwingungen und wirken somit

als Streuzentren für Phononen (Wang 2008). Bei der Substitution mit Elementen der Lanthanreihe ($z = 0,1$) wurde bei Raumtemperatur eine geringere Wärmeleitfähigkeit λ beobachtet, je schwerer das substituierte Element war (Wang 2008). Für diese Verbindungen wurde eine minimale Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{min} = 1,5 \text{ W/mK}$ bei Raumtemperatur berechnet (Wang 2010e). Außerdem wurde eine verringerte spezifische Wärmekapazität der substituierten Verbindungen festgestellt. Zum Beispiel wurde für $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$ ein Wert von $c_p = 0,699 \text{ J/gK}$ und für $\text{CaMn}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ eine spezifische Wärmekapazität von $c_p \approx 0,77 \text{ J/gK}$ für die orthorhombische Perowskitstruktur ermittelt (Quetel-Weben 2013; Thiel 2013). Unter der Annahme, dass die Lorenz-Zahl für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ der von Metallen entspricht (Gleichung (2.37)), wurde der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e berechnet. Dieser lag im Bereich von 5 % bis maximal 15 % der gesamten Wärmeleitfähigkeit λ (Wang 2009c; Wang 2010e). Die Wärmeleitfähigkeit λ von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wird somit im Wesentlichen durch den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit bestimmt.

Leistungsfaktor $S^2\sigma$ und thermoelektrische Gütezahl zT bei Substitution mit einem Element

Aufgrund der unterschiedlichen Präparationsarten, der Qualität der Präparation und den unterschiedlichen Substitutionsgraden ist ein Vergleich von Literaturwerten substituiertes Calcium-Manganate aus verschiedenen Publikationen schwierig: Selbst bei nominal gleichem Substitutionsgrad z für einen Substituenten finden sich breite Streuungen in den berichteten thermophysikalischen Kennwerten, oder es fehlen für den Vergleich notwendige Daten, wie zum Beispiel die Dichte der Keramiken. Abb. 2.16a gibt eine Übersicht über veröffentlichte, sehr gute thermoelektrische Gütezahlen zT für die einzelnen Substituenten in $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, in Abb. 2.16b finden sich die dazugehörigen Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und Wärmeleitfähigkeiten λ der Keramiken bei $T = 550 \text{ °C}$. Abb. 2.16 soll einen Überblick über erzielte Kennwerte von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ geben. Dabei können keine Vergleiche zwischen der Eignung von Elementen zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ gezogen werden, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass alle den Veröffentlichungen zugrundeliegenden Proben optimal in Verdichtung, Phasenreinheit, Substitutionsgrad, Korngröße und weiteren Einflussfaktoren sind. Aus Abb. 2.16b wird ersichtlich, dass der Leistungsfaktor $S^2\sigma$ von $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ mithilfe der Substitution erhöht wurde. In den betrachteten Veröffentlichungen lag dieser für den überwiegenden Teil der Substituenten im Bereich $150 \mu\text{W/mK}^2 < S^2\sigma < 300 \mu\text{W/mK}^2$ bei $T = 550 \text{ °C}$ (Abb. 2.16b). Mishra *et al.*, Kabir *et al.* und Wang *et al.* berichteten über die höchsten Leistungsfaktoren von $S^2\sigma > 350 \mu\text{W/mK}^2$ bei $T = 550 \text{ °C}$ für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ substituiert mit La^{3+} , Mo^{6+} , Bi^{3+} , Dy^{3+} oder Ho^{3+} (Mishra 2017; Kabir 2015; Wang 2009c; Wang 2008). Die bereits geringe Wärmeleitfähigkeit von undotiertem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ wurde durch einen Großteil der Substitutionen auf Werte $1,5 \text{ W/mK} \leq \lambda \leq 2 \text{ W/mK}$ bei $T = 550 \text{ °C}$ gesenkt (Abb. 2.16b). Bocher *et al.* berichteten über eine Wärmeleitfähigkeit von Nb^{5+} -substituiertem $\text{CaMn}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$ von $\lambda < 1 \text{ W/mK}$ im Bereich $50 \text{ °C} \leq T \leq 800 \text{ °C}$ (Bocher 2008), also unterhalb der von Wang *et al.* theoretisch berechneten minimalen Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{min} = 1,5 \text{ W/mK}$ bei Raumtemperatur (Wang 2010e). Derartig niedrige Wärmeleitfähigkeiten wurden für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ noch nicht reproduziert. Die besten thermoelektrischen Gütezahlen zT für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wurden von Kabir *et al.*, Bocher *et al.* und Lan *et al.* für Keramiken veröffentlicht, die mit Bi^{3+} , Nb^{5+} oder Gd^{3+} substituiert wurden (Abb. 2.16a). Zum Beispiel erzielten sie bei $T = 550 \text{ °C}$ thermoelektrische Gütezahlen von $zT > 0,17$ (Kabir 2015; Bocher 2008; Lan 2010). Für den überwiegenden Teil der in den betrachteten Veröffentlichungen substituierten Verbindungen wurden thermoelektrische Gütezahlen im Bereich $0,1 \leq zT \leq 0,15$ bei $T = 550 \text{ °C}$ ermittelt (Abb. 2.16a).

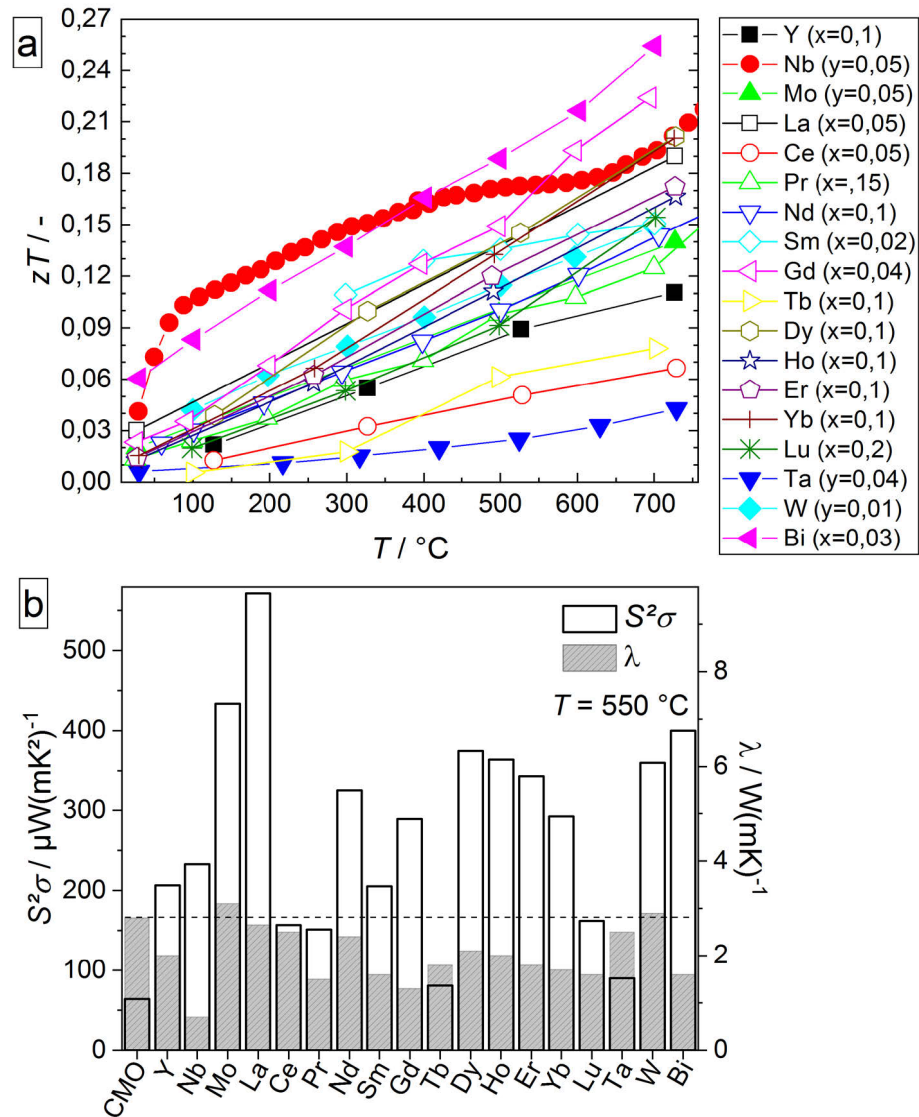


Abb. 2.16: (a) Zusammenstellung veröffentlichter, sehr guter thermoelektrischer Gütezahlen zT für die einzelnen Substituenten von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und (b) die zugehörigen Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und Wärmeleitfähigkeiten λ bei $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Referenzen: CMO ($\text{CaMnO}_{3-\delta}$): Ohtaki 1995; Y, Ce: Wang 2009d; Nb: Boucher 2008; Mo, La: Mishra 2017; Pr: Cong 2004; Nd ($S^2\sigma$): Choi 2011 ; Nd (λ , zT), Tb, Lu: Funahashi 2008; Sm: Su 2011; Gd: Lan 2010; Dy: Wang 2009c; Ho, Er, Yb: Wang 2008; Ta: Xu 2004; W: Kabir 2014b; Bi: Kabir 2015)

Leistungsfaktor $S^2\sigma$ und thermoelektrische Gütezahl zT bei Substitution mit zwei Elementen

Weiterhin wurde der Effekt der Doppelsubstitution in $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ untersucht. In Abb. 2.17 sind die thermoelektrischen Gütezahlen zT einiger veröffentlichter Elementkombinationen zusammengefasst. Wang *et al.* zeigten am Beispiel von $\text{Ca}_{0,9}\text{Dy}_{0,1-x}\text{Yb}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$), dass mit geringerer Verzerrung des Gitters in der substituierten Verbindung, also mit größerem Betrag des Goldschmidt'schen Toleranzfaktors t_G , die elektrische Leitfähigkeit σ anstieg, sodass für $x = 0$ die höchste elektrische Leitfähigkeit vorlag (Wang 2010d). Hingegen wurde für die Verbindung mit $x = 0,05$ ein erhöhter Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S ermittelt. Dieser wurde anhand einer veränderten Bandstruktur als Folge der Doppelsubstitution erklärt. Für diese Zusammensetzung wurde zudem die geringste Wärmeleitfähigkeit bestimmt ($\lambda \approx 1,5\text{ W}/\text{mK}$ bei $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$), die auf eine stärkere Gitterstörung infolge der Doppelsubstitution zurückgeführt wurde. Daher wurden für $x = 0,05$ die höchsten thermoelektrischen Gütezahlen ermittelt ($zT \approx 0,26$ bei $T = 730\text{ }^{\circ}\text{C}$), die bei $T = 730\text{ }^{\circ}\text{C}$ um $\Delta zT \approx 0,05$ größer waren als die einfach substituierten Verbindungen mit $x = 0$ (Wang 2010d). Die Gruppe von Zhu und Wang

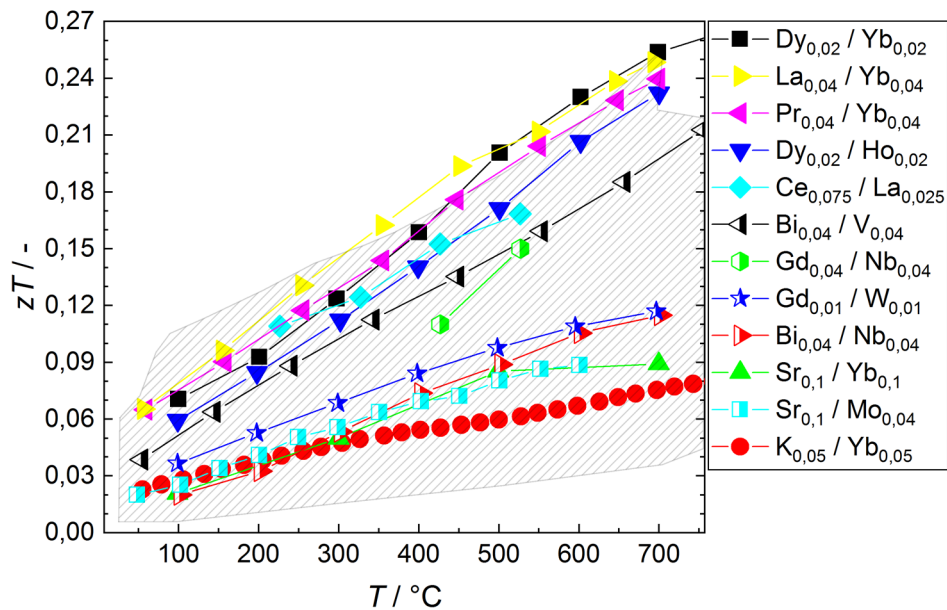


Abb. 2.17 Zusammenstellung veröffentlichter, sehr guter thermoelektrischer Gütezahlen zT für doppelsubstituiertes $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, der schraffierte Bereich stellt die erzielten thermoelektrischen Gütezahlen zT aus Abb. 2.16a dar (Referenzen: Dy/Yb: Zhu 2015c; La/Yb: Li 2018b; Pr/Yb: Li 2018a; Dy/Ho: Zhu 2014a; Ce/La: Kim 2020; Bi/V: Huang 2008; Gd/Nb: Nag 2015; Gd/W: Reimann 2017b; Bi/Nb: Park 2009; Sr/Yb: Kosuga 2009; Sr/Mo: Srivastava 2015; K/Yb: Sotelo 2018a)

untersuchte die Auswirkungen der Doppelsubstitution von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ mit den Elementen der Lanthanreihe und Dy sowie mit Bi und Dy (Wang 2012; Zhu 2014a; Zhu 2014b; Zhu 2015a; Zhu 2015b; Zhu 2015c; Wang 2016). Die besten thermoelektrischen Gütezahlen zT wurden für die Zusammensetzungen mit einem Substitutionsgrad von $z = 0,04$ ermittelt ($\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,02}\text{RE}_{0,02}\text{MnO}_{3-\delta}$, RE - ein Element der Lanthanreihe oder Bi). Diese Verbindungen zeigten ähnliches Verhalten, wie es Wang *et al.* berichteten (Wang 2010d), das heißt gegenüber der Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ waren σ und λ geringer und $|S|$ größer. Die Verbindung $\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,02}\text{Yb}_{0,02}\text{MnO}_{3-\delta}$ wies dabei die höchsten Werte der thermoelektrischen Gütezahl $zT \approx 0,22$ bei $T = 550^\circ\text{C}$ auf. Im Vergleich zur einfach substituierten Probe $\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ entsprach dies einem Anstieg der thermoelektrischen Gütezahl um $\Delta zT \approx 0,13$ bei $T = 700^\circ\text{C}$ (Zhu 2015a; Zhu 2015c). Die weiteren Verbindungen erzielten etwas geringere, aber untereinander vergleichbare thermoelektrische Gütezahlen zT . Die thermoelektrischen Gütezahlen der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,02}\text{Ho}_{0,02}\text{MnO}_{3-\delta}$ ist beispielhaft für diese Verbindungen in Abb. 2.17 abgebildet (Zhu 2015c; Wang 2016).

Srivastava und Kosuga untersuchten den Einfluss der Doppelsubstitution mit isovalenten Sr^{2+} -Ionen und Mo^{6+} - oder Yb^{3+} -Ionen bei gleichbleibendem Substitutionsgrad z . Die thermoelektrischen Gütezahlen zT konnten durch die Doppelsubstitution um $\Delta zT \approx 0,02$ im Vergleich zur einfach substituierten Verbindung (ohne Sr^{2+}) mit gleichem Substitutionsgrad z erhöht werden (Srivastava 2015; Kosuga 2009). In weiteren Veröffentlichungen wurde überwiegend der optimale Gehalt der Substituenten bestimmt (zum Beispiel Nag 2015; Muguerra 2011; Reimann 2017b).

Beim Vergleich der veröffentlichten thermoelektrischen Gütezahlen der doppelt substituierten Verbindungen mit den einfach substituierten Verbindungen (schraffierter Bereich in Abb. 2.17) wird ersichtlich, dass durch die Doppelsubstitution keine wesentlich größeren thermoelektrischen Gütezahlen erzielt wurden.

2.4.3 Einfluss der Herstellung auf die Eigenschaften substituierter Calcium-Manganate

Die Eigenschaften von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ werden des Weiteren von der Herstellung des keramischen Pulvers und den Sinterbedingungen beeinflusst. Eine von den Präparationsbedingungen sehr stark abhängige Eigenschaft ist die Dichte ρ der Keramiken. Die Verdichtung wurde zum Beispiel durch die angewendete Synthesemethode (klassische oxidkeramische Route / nasschemische Synthese; Lan 2010; Sanmathi 2010; Quetel-Weben 2013; Bocher 2008), durch die Mahlung und Mahldauer in der klassischen oxidkeramischen Route (Sotelo 2017; Kabir 2014a), durch die Methode des Sinterns (konventionelle Sinterung / Spark Plasma Sinterung; Noudem 2011; Noudem 2013) und die Sintertemperatur und -dauer (Rosić 2015; Sotelo 2017) beeinflusst. Es wurde festgestellt, dass sich bei gleichbleibendem Substituenten und Substitutionsgrad mit steigender Dichte ρ die elektrische Leitfähigkeit σ von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ verbesserte, jedoch auch die Wärmeleitfähigkeit λ der Keramiken anstieg (Kabir 2014a). Dadurch wurde bei einer Verdichtung von $\rho = 86\%$ der theoretischen Dichte eine größere thermoelektrische Gütezahl zT ($zT = 0,09$ bei $T = 550\text{ °C}$) als bei höherer ($98\% \rho_{theo}$) oder geringerer Dichte ($80\% \rho_{theo}$) erzielt. Zudem wiesen die dichtesten Keramiken im Vergleich die niedrigsten thermoelektrischen Gütezahlen zT auf ($zT = 0,07$ bei $T = 550\text{ °C}$, $98\% \rho_{theo}$) (Kabir 2014a). Gleichzeitig zeigte dicht gesintertes $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ jedoch bessere mechanische Eigenschaften, wie eine höhere Bruchfestigkeit, einen höheren Elastizitätsmodul und eine höhere Risszähigkeit (Sotelo 2017; Noudem 2011), was für die Verwendung im Bauteil von Vorteil ist.

Durch die Anwendung nasschemischer Synthesemethoden konnten zudem die Phasenreinheit, Sinteraktivität und Homogenität von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ verbessert werden. Die präparierten Präkursor-Pulver wiesen im Vergleich zu den Rohstoffmischungen der klassischen oxidkeramischen Route niedrigere Phasenbildungstemperaturen ($T \geq 800\text{ °C}$) und geringere Fremdphasengehalte auf. Aufgrund der mäßigeren Kalzinationstemperatur trat nur begrenztes Partikelwachstum auf, sodass sich die keramischen Pulver durch geringe mittlere Partikelgrößen auszeichneten. Es wurden mittlere Kristallitgrößen $d_{XRD} \leq 70\text{ nm}$ berichtet (Lan 2010; Sanmathi 2010; Zhan 2014; Populoh 2011). Dies ermöglicht die Herstellung feinkörniger Keramiken durch die Sinterung bei niedrigeren Temperaturen ($1100\text{ °C} \leq T_s \leq 1200\text{ °C}$) als in der klassischen oxidkeramischen Route.

Nasschemische Methoden wie die Carbonat-Kofällung (Lan 2010; Sanmathi 2010; Quetel-Weben 2013; Zhan 2014; Li 2018b), sowie der Citrat-Gel-Prozess beziehungsweise die Komplexbildung der Kationen, einschließlich einer anschließenden Selbstersetzung der Präkursor (Thiel 2015; Bocher 2008; Matos 2011; Meng 2012; Park 2011; Bakken 2005; Mouyane 2014), wurden zur Herstellung von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ -Pulvern verwendet. Zudem konnten feinteilige Partikel mittels Sprühyrolyse (Populoh 2011) oder dem Sprühtrocknungs-Prozess (Muguerra 2011) hergestellt werden. Die publizierten thermophysikalischen Eigenschaften von Keramiken, die über nasschemische Synthesemethoden präpariert wurden, sind allerdings uneinheitlich. Lan *et al.* (Lan 2010) ermittelte sowohl für die elektrische als auch für die thermische Leitfähigkeit geringere Werte bei Verwendung der Kofällung im Vergleich zu einer Keramik aus der klassischen oxidkeramischen Route. Dem hingegen zeigten Bocher *et al.* (Bocher 2008), dass sie durch die Verwendung einer nasschemischen Syntheseroute die elektrische Leitfähigkeit erhöhen und die Wärmeleitfähigkeit senken konnten. Insgesamt konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die thermoelektrische Gütezahl zT von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ durch die Verwendung nasschemischer Synthesemethoden erhöht werden konnte (Lan 2010; Quetel-Weben 2013; Bocher 2008).

2.4.4 Eigenschaften der Ruddlesden-Popper-Phasen im System Ca – Mn – O

Kristallstruktur der Ruddlesden-Popper-Phasen

Die nach ihren Entdeckern benannten Ruddlesden-Popper-Phasen (RP-Phasen) sind Verbindungen der allgemeinen Formel $A_{m_{OI}+1}B_{m_{OI}}O_{3m_{OI}+1}$ (Ruddlesden 1957; Beznosikov 2000). Sie weisen eine geschichtete Kristallstruktur auf, welche durch die alternierende Anordnung von Schichten mit Perowskit-Struktur (ABO_3) und mit Kochsalz-Struktur (AO) entsteht. Der Index m_{OI} beschreibt dabei die Anzahl der Oktaeder-Lagen in den Perowskit-artigen Schichten (Beznosikov 2000). In Abb. 2.18 sind die Strukturen der nachgewiesenen RP-Phasen $Ca_{m_{OI}+1}Mn_{m_{OI}}O_{3m_{OI}+1}$ mit $m_{OI} = 1, 2, 3, \infty$ dargestellt (Beznosikov 2000). Die Kristallstruktur mit $m_{OI} = 1$ kann dem tetragonalen Kristallsystem zugeordnet werden, für größere m_{OI} bilden sich orthorhombische Strukturen (Baranovskiy 2016). Für $m_{OI} = 1$ liegt der geringste Abstand zwischen den CaO-Schichten vor (Abb. 2.18), diese Struktur wird auch als K_2NiF_4 -Typ bezeichnet. Mit $m_{OI} = \infty$ wird der Perowskit $CaMnO_3$ beschrieben (Abb. 2.18) (Ruddlesden 1957; Beznosikov 2000).

Thermophysikalische Eigenschaften

Die geschichtete Kristallstruktur der RP-Phasen ermöglicht eine erhöhte Streuung von Phononen und damit eine intrinsisch geringe Wärmeleitfähigkeit, wie es in der Gruppe der Cobaltite beobachtet wurde (vergleiche Kapitel 2.1.3). Da die Schichten mit Kochsalz-Struktur jedoch oftmals elektrisch isolierend und in ihrer Nichtstöchiometrie begrenzt sind, kann nur entlang der Perowskit-artigen Schichten eine hohe elektrische Leitfähigkeit auftreten (Boston 2016).

Die thermoelektrischen Eigenschaften von RP-Phasen wurden überwiegend für die Verbindungen $Sr_{m_{OI}+1-x}A_xTi_{m_{OI}-y}M_yO_{3m_{OI}+1}$ untersucht (Fergus 2012; Koumoto 2010; Koumoto 2013; Backhaus-Ricoult 2014; Wang 2009a; Lu 2016; Lee 2006). Für die RP-Phasen $Ca_{m_{OI}+1-x}A_xMn_{m_{OI}-y}M_yO_{3m_{OI}+1}$ wurden zum Beispiel die Substituenten $A = Bi^{3+}$, La^{2+} oder $M = Nb^{5+}$ in die Verbindungen eingebracht (Kawashima 2009; Graff 2014, 2016; Toyoda 2011).

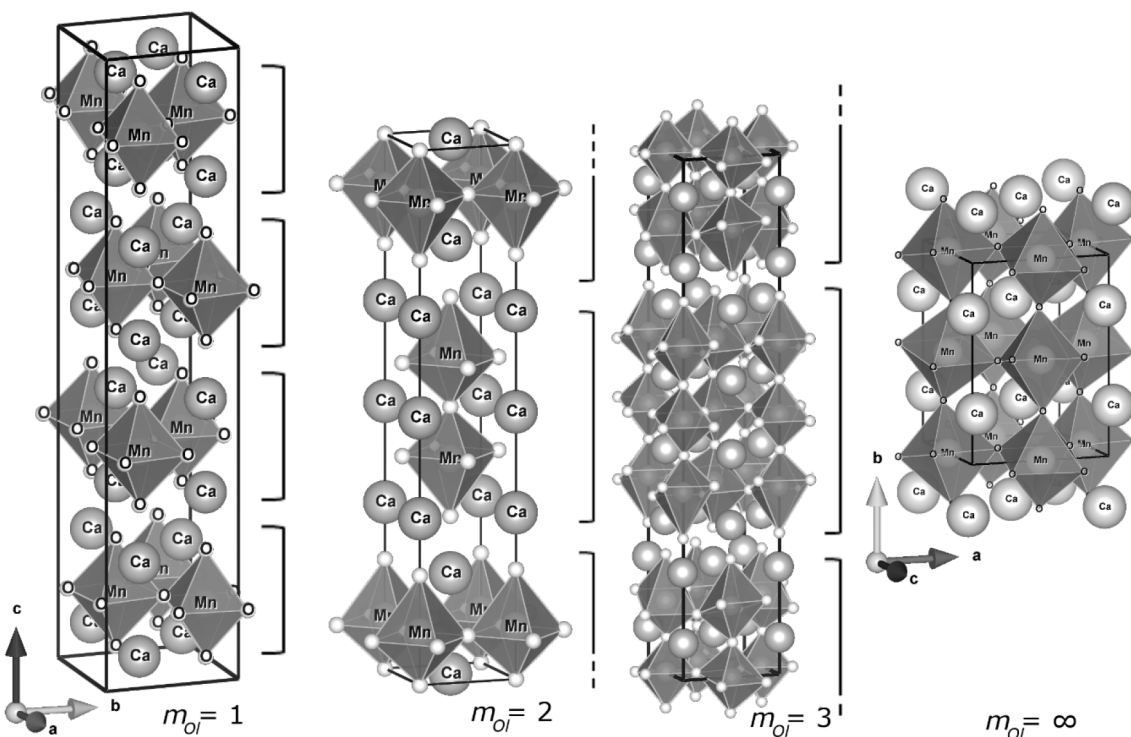


Abb. 2.18: Strukturen der Ruddlesden-Popper-Phasen $Ca_{m_{OI}+1}Mn_{m_{OI}}O_{3m_{OI}+1}$ mit $m_{OI} = 1, 2, 3, \infty$; die Perowskit-artigen Schichten sind mit einer Klammer rechts neben der jeweiligen Struktur gekennzeichnet

Bei gleichbleibendem m_{OI} , aber ansteigendem Substitutionsgehalt x in $\text{Ca}_{2-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_4$ ($m_{OI} = 1$; $0 \leq x \leq 0,4$) zeigten sich eine steigende elektrische Leitfähigkeit σ und ein abnehmender Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S (Kawashima 2009). Die Wärmeleitfähigkeit der Keramiken lag im Bereich von $0,5 \text{ W/mK} \leq \lambda \leq 1,5 \text{ W/mK}$. Für $x = 0,1$ wurde die geringste Wärmeleitfähigkeit festgestellt. Die thermoelektrischen Gütezahlen zT erhöhten sich mit steigendem Substitutionsgrad, erreichten jedoch nur Werte von $zT \leq 0,023$ bei $T = 877 \text{ °C}$ (Kawashima 2009).

Mithilfe der oxidkeramischen Route wurden undotierte ($x = 0$) und mit Niob substituierte ($x = 0,04$) RP-Phasen $\text{Ca}_{m_{OI}+1}\text{Mn}_{m_{OI}-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3m_{OI}+1}$ mit unterschiedlichem m_{OI} ($m_{OI} = 1, 2, 3, \infty$) hergestellt. Im undotierten Zustand war der absolute Seebeck-Koeffizient dieser RP-Phasen unabhängig von m_{OI} . Die Niob-substituierten Proben zeigten einen geringeren Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten bei kleinerem m_{OI} . Erklärt wurde dies mit einer Erhöhung der effektiven Konzentration der Niob-Ionen, welche die Konzentration des Substituenten im halbleitendem Medium beschreibt und die Ladungsträgerdichte direkt beeinflusst (Graff 2016). Da Niob-Ionen im Gitter bevorzugt auf Mangan-Plätzen substituieren, müssten sich diese vorwiegend in den Schichten mit Perowskit-Struktur befinden. Bei gleichbleibendem nominalen Substitutionsgehalt in $\text{Ca}_{m_{OI}+1}\text{Mn}_{m_{OI}-0,04}\text{Nb}_{0,04}\text{O}_{3m_{OI}+1}$ erhöhe sich damit die Konzentration der Niob-Ionen in den elektrisch halbleitenden Schichten mit Perowskit-Struktur mit sinkendem m_{OI} (Graff 2016). Dies kann auch mit einem steigendem molaren Nb/Mn-Verhältnis mit sinkendem m_{OI} beschrieben werden. Sowohl in den substituierten als auch in den undotierten RP-Phasen wurde eine geringere elektrische Leitfähigkeit mit abnehmendem m_{OI} beobachtet (Graff 2016). Als Ursache hierfür wurde die Verkürzung der mittleren freien Weglänge der Elektronen durch Streuung an den CaO-Schichten angeführt. Bei größerem Anteil der CaO-Schichten im Gitter, also einem abnehmendem m_{OI} , findet vermehrt Streuung der Elektronen statt und die elektrische Leitfähigkeit sinkt. Ebenso verringerte sich die Wärmeleitfähigkeit der RP-Phasen mit abnehmendem m_{OI} , für $m_{OI} = 1$ wurden Werte zwischen $\lambda = 1 \text{ W/mK}$ und $\lambda = 1,5 \text{ W/mK}$ im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $T = 723 \text{ °C}$ berichtet (Graff 2016). Diese experimentellen Ergebnisse stimmten mit einem über das Callaway-Modell berechneten Trend der Wärmeleitfähigkeit bei sinkendem m_{OI} überein (Graff 2014), was auf die Streuung der Phononen an den CaO-Schichten als Ursache der verringerten Wärmeleitfähigkeit hindeutet (Graff 2014). Für die substituierten und die undotierten RP-Phasen wurden mit kleinerem m_{OI} abnehmende Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und thermoelektrische Gütezahlen zT ermittelt. Der Perowskit $\text{CaMn}_{0,96}\text{Nb}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$ ($m_{OI} = \infty$) wies unter den untersuchten RP-Phasen die besten thermophysikalischen Eigenschaften auf. Die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Schichten in der Gitterstruktur wirkten sich stärker auf die thermoelektrische Gütezahl zT aus als die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit aufgrund der geschichteten Gitterstruktur (Graff 2016).

2.5 Beeinflussung der thermoelektrischen Gütezahl zT von Oxidkeramiken

Für die Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl zT wird die Maximierung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$, sowie die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ des thermoelektrischen Materials angestrebt (vergleiche Gleichung (2.14)). Eine mögliche Variante hierfür ist die Verringerung der Dimensionen (D) des Materials: Dünnschichten und Übergitter ($2D$), Nanodrähte ($1D$) oder Quantenpunkte ($0D$) weisen Grenzflächen auf, die zusätzlich zur Phononenstreuung beitragen. Die geringe Größe der Strukturen hat zudem Einfluss auf die Bandstruktur („quantum-confinement“), wodurch der Betrag des Seebeck-Koeffizienten S verändert werden kann (Dames 2006; Dresselhaus 2007; Li 2010). Die Herstellung und Wirkung dieser Systeme wurde vor allem für Halbleiter-Thermoelektrika beschrieben (zum Beispiel Dresselhaus 2007; Pichanusakorn 2010). Einen Überblick über die Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl zT halbleitender Oxidkeramiken durch die Verringerung der Dimensionen geben zum Beispiel Yin *et al.* (Yin 2017) und Wu *et al.* (Wu 2018).

Im Hinblick auf die Herstellung thermoelektrischer Generatoren unter Anwendung der keramischen Multilagentechnologie steht jedoch die Verwendung von Bulk[†]-Materialien ($3D$) im Mittelpunkt. Im Folgenden werden unterschiedliche Ansätze zur Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl zT von Bulk-Materialien vorgestellt.

2.5.1 Methoden zur Optimierung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ eines Materials

Optimaler Substitutionsgehalt

Bei der Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl zT von Bulk-Materialien liegt der Fokus zuerst auf der Verbesserung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$. In Oxidkeramiken kann die Ladungsträgerdichte n_L zum Beispiel mittels Substitution mit aliovalenten Ionen (vergleiche Kapitel 2.2.3) oder durch die Ausbildung einer Nichtstöchiometrie δ als Reaktion auf den Sauerstoffpartialdruck (bei erhöhten Temperaturen) erhöht werden (Salmang 2007; Wu 2018). Bei steigender Ladungsträgerdichte n_L entwickeln sich die elektrische Leitfähigkeit σ und der absolute Seebeck-Koeffizient S gegenläufig, σ steigt und der Betrag von S sinkt (vergleiche Abb. 2.6). Damit der Leistungsfaktor $S^2\sigma$ maximal wird, muss der optimale Substitutionsgehalt bestimmt werden. Für Oxidkeramiken mit guten thermoelektrischen Eigenschaften liegen eine Vielzahl von Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Substitutionselemente vor. Einen Überblick geben zum Beispiel (Fergus 2012; Ohtaki 2011; Yin 2017; Wu 2018).

Optimale Herstellung

Die optimale Herstellung der Oxidkeramiken ist eine weitere Bedingung, einen hohen Leistungsfaktor $S^2\sigma$ zu erhalten. Dies beinhaltet eine hohe Verdichtung der hergestellten Keramiken, die homogene Verteilung der Substituenten und einen möglichst geringen Fremdphasengehalt. Für Verbindungen mit geschichteter Kristallstruktur ist zudem eine Texturierung vorteilhaft: Verbindungen mit geschichteter Kristallstruktur weisen eine Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit λ auf, da sich die Ladungsträger und Phononen parallel zu den alternierenden Schichten mit unterschiedlicher Kristallstruktur ungehindert ausbreiten können, sie aber beim Übergang zwischen den Schichten gestreut werden. Im untexturierten, polykristallinen Material tritt aufgrund der unterschiedlichen Orientierung zwischen den Körnern vermehrt Streuung von Elektronen und Phononen an den Schichten

[†] Bulk: ausgedehnter Festkörper

auf. Durch eine Textur, bei der die Schichten in allen Körnern (annähernd) parallel zueinander ausgerichtet sind, kann das polykristalline Material hingegen eine bessere elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit parallel zu den Schichten aufweisen. Eine Textur kann bereits durch die mechanische Ausrichtung von Partikeln mit bestimmter Morphologie, zum Beispiel plättchenförmigen Partikeln, während des uniaxialen Pressens erzeugt werden (Medlin 2009). Noudem *et al.* zeigten, dass $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ mit einer lamellaren, also stark texturierten, Mikrostruktur durch das Spark-Plasma-Sintern unter Verwendung eines speziellen Presswerkzeuges hergestellt werden kann (Noudem 2016). Durch die Texturierung von Cobaltiten ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $[(\text{Bi,Pb})_2\text{Ba}_2\text{O}_{4\pm w}]\text{CoO}_2$) wurden eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit σ und dadurch verbesserte Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und thermoelektrische Gütezahlen zT erzielt (Medlin 2009; Noudem 2016).

Strukturierung des Gefüges

In weiteren Konzepten zur Erhöhung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ wird das Gefüge gezielt strukturiert (zum Beispiel Zhou 2018; Tan 2016). Bei der Modulationsdotierung („modulation doping“) wird ein Komposit hergestellt, bei dem die Matrixphase gering oder undotiert ist und die Zweitphase einen hohen Dotierungsgehalt aufweist. Bei bestimmten Unterschieden zwischen den Fermi-Energien E_F der beiden Phasen gehen Ladungsträger aus der hochdotierten Zweitphase in die Matrix über. Ein sich über die Grenzfläche aufbauendes elektrisches Potential führt zur Lokalisierung der Ladungsträger im näheren Umfeld der Phasengrenze und damit zu einem Anstieg der Ladungsträgerdichte n_L . Dies geht mit einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit σ einher. Die Wirkung der Modulationsdotierung ist dabei wesentlich von der Wahl der Materialien, der Morphologie der Zweitphase und der Grenzflächendichte der Phasengrenze abhängig (Liu 2012c; Ma 2013). Bei der Methode der Elektronenfilterung sollen sich bevorzugt Elektronen ausbreiten können, die eine höhere Energie aufweisen als die Fermi-Energie E_F von im Bulk-Material eingelagerten, zumeist metallischen Nanopartikeln. Elektronen mit einer geringeren Energie werden hingegen an der Grenzfläche zwischen Bulk-Material und Einlagerung gestreut. Die mittlere Energie der am Ladungstransport beteiligten Elektronen ist dadurch höher, sodass der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S ansteigt (Dresselhaus 2007; Ma 2013; Zhou 2018).

Verschiedene Komposite aus einer halbleitenden Oxidkeramik und einer metallisch leitenden Zweitphase oder aus einer p- oder n-leitenden Oxidkeramik und einer n- oder p-leitenden Zweitphase wiesen eine deutlich verbesserte elektrische Leitfähigkeit σ als die oxidkeramische Hauptphase auf (Mori 2017; Song 2018b). Zudem wurde der Betrag des Seebeck-Koeffizienten S durch die Zweitphase nicht beeinflusst, teilweise sogar erhöht, sodass der Leistungsfaktor $S^2\sigma$ signifikant anstieg. Die Zweitphase bildete hierbei kein vollständiges Perkolationsnetzwerk. Diese Methode wurde als besonders geeignet eingestuft, den Leistungsfaktor $S^2\sigma$ von Oxiden mit mäßigen und guten thermoelektrischen Eigenschaften zu erhöhen (Mori 2017).

Mithilfe der Strukturierung des Gefüges konnten teilweise sehr deutliche Erhöhungen des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ und der thermoelektrischen Gütezahl zT halbleitender Oxidkeramiken erzielt werden, Tab. 1 gibt einen Überblick über Untersuchungen an verschiedenen Materialsystemen. Zur Mikrostrukturierung wurden überwiegend Metallpartikel (Ag, Cu, Fe) verwendet, weiterhin wurden Partikel oder Nanodrähte aus SiC, CuO, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (mwCNT) oder auch Graphen genutzt (für Referenzen siehe Tab. 1). Besonders erwähnenswert ist die Optimierung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$: Song *et al.* konnten durch die Substitution mit Bismut ($x = 0,03$) und die Zugabe von CuO ($w_{\text{CuO}} \leq 4\%$) eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit σ ($\sigma \approx 20.000$ S/m bei $T = 550$ °C) bei unverändertem Seebeck-Koeffizienten S ($S \approx -220$ $\mu\text{V/K}$ bei $T = 550$ °C) erzielen, sodass sich ein hoher Leistungsfaktor von $S^2\sigma \approx 1,1$ mW/mK² und eine thermoelektrische Gütezahl von

Tab. 1: Zusammensetzung und Massenanteil w der Zweitphase keramischer Komposite, für die eine signifikante Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften im Vergleich zur Keramik ohne Zweitphase berichtet wurde; die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit σ , des absoluten Seebeck-Koeffizienten S und der Wärmeleitfähigkeit λ im Vergleich zur Oxidkeramik ohne Zweitphase sind gekennzeichnet durch: \uparrow (steigt), $-$ (unverändert), \downarrow (sinkt); sofern in der Veröffentlichung angegeben, wird die maximal erzielte thermoelektrische Gütezahl zT aufgelistet

Matrix	Zweitphase	$w / \%$	Effekt	$zT (T) / -$	Referenz
$\text{Ca}_{2,8}\text{Ag}_{0,05}\text{Lu}_{0,15}\text{Co}_4\text{O}_{9+6}$	Ag		$\sigma \uparrow S \uparrow \lambda \downarrow$	0,61 (845 °C)	van Nong 2011
$\text{Ca}_{2,7}\text{Ag}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+6}$	Ag	10	$\sigma \uparrow S \downarrow \lambda \uparrow$	0,5 (730 °C)	Wang 2009b
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$	SiC	0,05	$\sigma \uparrow S \uparrow \lambda \downarrow$	0,24 (650 °C)	Hu 2018
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1,8}\text{O}_x$	Ag	1	$\sigma \uparrow S -$		Sotelo 2012
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$	Ag	4	$\sigma \uparrow S -$		Flahaut 2016
$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$	Ag	10	$\sigma \uparrow S \uparrow \lambda -$	0,32 (700 °C)	Ito 2010
$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$	SiC	0,2 vol%	$\sigma \uparrow S \uparrow \lambda \downarrow$	0,122	Zhang 2019
$\text{Ti}_{0,94}\text{Nb}_{0,06}\text{O}_{2-6}$	Ag	5	$\sigma \uparrow S \downarrow \lambda \uparrow$	0,08 (700 °C)	Liu 2012a
$\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}$	mWCNT	0,1	$\sigma \uparrow S \downarrow \lambda \downarrow$	0,08 (600 °C)	Dreßler 2016
$\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_{3-6}$	Ag	20	$\sigma \uparrow S \uparrow \lambda \uparrow$	0,30 (610 °C)	Qin 2018
$\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,067}\text{TiO}_{3-6}$	Graphen	0,6	$\sigma \uparrow S \downarrow \lambda \downarrow$	0,42 (25 °C) 0,36 (750 °C)	Lin 2015
$\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,06}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-6}$	Cu Fe	2,5 2,5	$\sigma \uparrow S \downarrow \lambda \uparrow$	0,36 (630 °C) 0,38 (730 °C)	Srivastava 2018
$\text{SrTi}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_{3-6}$	$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	3	$\sigma \uparrow S \uparrow \lambda \downarrow$	0,34 (630 °C)	Wang 2010b
$\text{SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-6}$	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	10	$\sigma \uparrow S \uparrow \lambda \downarrow$	0,14 (650 °C)	Jerič 2016a
$\text{Ca}_{0,97}\text{Bi}_{0,03}\text{MnO}_{3-6}$	CuO	4	$\sigma \uparrow S \uparrow \lambda \downarrow$	0,67 (500 °C)	Song 2018b

$zT \geq 0,5$ im Temperaturbereich $100 \text{ °C} < T < 700 \text{ °C}$ ergaben (Song 2018a; Song 2018b). Die Mikrostruktur war hierbei durch eine mittlere Korngröße von $d_{\text{korn}} = 20 \text{ }\mu\text{m}$ und einer teilweise zwischen den Körnern vorliegenden CuO-Korngrenzenphase mit einer Breite von $2 \text{ }\mu\text{m}$ gekennzeichnet. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit σ wurde mit der großen mittleren Korngröße und der Korngrenzenphase mit p-leitenden Eigenschaften erklärt (Song 2018b).

Weiterhin konnten Sotelo *et al.* durch die Zugabe von mikrokristallinen Silberpartikeln zu $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_{3-6}$ eine bessere Verdichtung und homogenere Verteilung des Substituenten Yb^{3+} erzielen. Der Komposit wies aufgrund der höheren relativen Dichte ($\rho \approx 83 \%$) und durch die Silberpartikel im Gefüge eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit σ ($\sigma \approx 14.000 \text{ S/m}$ bei $T = 550 \text{ °C}$) und einen größeren Leistungsfaktor $S^2\sigma$ ($S^2\sigma \approx 0,27 \text{ mW/mK}^2$ bei $T = 550 \text{ °C}$) bei einem Silber-Massenanteil von $w_{\text{Ag}} = 1 \%$ auf. Höhere Gehalte an Silber induzierten die Bildung der Fremdphase $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, sodass die elektrische Leitfähigkeit σ abnahm. Der Einfluss der Silberpartikel auf die Wärmeleitfähigkeit λ und die thermoelektrische Gütezahl zT wurde nicht bewertet (Sotelo 2018b).

2.5.2 Strategien zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ eines Materials

Eine vermehrte Streuung von Phononen reduziert die Wärmeleitfähigkeit λ und ermöglicht damit eine Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl zT eines thermoelektrischen Materials. Da die Phononen ein breites Frequenzspektrum und damit sehr unterschiedliche mittlere freie Weglängen l_{ph} aufweisen (vergleiche Kapitel 2.3.2), wird angestrebt, mehrere Streumechanismen zu kombinieren. Dafür wird

die Substitution und die Strukturierung des Gefüges auf der Nano-, Submikro- und Mikroskala angewendet, was als „hierarchische Architektur über alle Skalen“ (Tan 2016, S. 12131) bezeichnet wird (Zhou 2018; Tan 2016).

Substitution

Die Substitution des thermoelektrischen Materials zur Optimierung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ beeinflusst ebenso dessen Wärmeleitfähigkeit λ : Die substituierten Ionen wirken als Punktdefekte, an denen kurzwellige Phononen gestreut werden, die durch eine hohe Kreisfrequenz ω und geringe mittlere freie Weglänge l_{ph} gekennzeichnet sind. Ursache hierfür ist die, im Vergleich zum restlichen Kristallgitter, abweichende Masse und Bindungssteifigkeit der substituierten Ionen. Ebenso wirkt die Substitution mit isovalenten Ionen und wird gezielt zur Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit λ eingesetzt (Zhou 2018; Ma 2013; Wu 2018). So wurde für $\text{CaMn}_{0,96}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$ durch die Substitution von Ca^{2+} mit Sr^{2+} eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit von $\lambda \approx 3 \text{ W/mK}$ auf $\lambda \approx 2 \text{ W/mK}$ erzielt, die Wärmeleitfähigkeit war dabei annähernd unabhängig von der Temperatur (Srivastava 2015).

Wirkung der Strukturierung des Gefüges auf die Wärmeleitfähigkeit

Weiterhin kann die Wärmeleitfähigkeit λ eines Materials durch die gezielte Veränderung der Mikrostruktur beeinflusst werden. Dabei wird die Streuung von Phononen an Grenzflächen ausgenutzt: Wird durch eine Erhöhung der Grenzflächendichte im Gefüge der Abstand zwischen zwei Grenzflächen geringer als die mittlere freie Weglänge eines Phonons l_{ph} , so wird dieses gestreut. Grenzflächen sind hierbei (Großwinkel-)Korngrenzen und Phasengrenzen im Festkörper (Medlin 2009). An den Grenzflächen werden vor allem Phononen der akustischen Zweige der Dispersionsrelation gestreut, da sie eine niedrige Kreisfrequenz ω und eine große mittlere freie Weglänge l_{ph} aufweisen. Diese Phononen übertragen einen wesentlichen Anteil der thermischen Energie im Gitter (Zhou 2018). Allerdings wirken die Grenzflächen sowohl für Phononen als auch für Elektronen als Streuzentren. Die Grenzflächen sind deshalb für die thermoelektrische Energiekonversion nur dann von Vorteil, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen l_e geringer ist als die der Phononen l_{ph} mit geringer Kreisfrequenz ω , oder die Phononen effektiver als die Ladungsträger gestreut werden (Ma 2013; Liu 2012c)

In der Literatur wurden unterschiedliche Konzepte zur Erhöhung der Grenzflächendichte in thermoelektrischen Bulk-Materialien beschrieben (zum Beispiel Zhou 2018; Tan 2016; Ma 2013; Li 2010; Medlin 2009). Der Nachweis der Funktion erfolgte überwiegend an Halbleitermaterialien. Im Folgenden werden die Konzepte zur Erhöhung der Grenzflächendichte sowie Beispiele zu deren Umsetzung in Oxidkeramiken, insbesondere für substituiertes $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, vorgestellt.

Submikro- und nanokristalline Gefüge

Bei der Verringerung der Korngröße d_{korn} wird die Korngrenzendichte im Gefüge erhöht. Eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit λ konnte bei der Verringerung der mittleren Korngröße ausgehend von mehreren Mikrometern auf Korngrößen bis $d_{korn} < 0,1 \mu\text{m}$ in unterschiedlichen Materialsystemen festgestellt werden (Medlin 2009). Die Herausforderung ist hierbei zum einen die Herstellung nanoskaliger Pulver und zum anderen deren Konsolidierung mit nur geringem Kornwachstum. Für die Herstellung nanoskaliger Pulver wurden nasschemische Synthesemethoden, sowie die mechanische Zerkleinerung durch intensives Mahlen angewendet. Sintermethoden, die sich unter anderem durch geringes Kornwachstum auszeichnen, sind zum Beispiel das Spark-Plasma-Sintern beziehungsweise feldunterstütztes Sintern (SPS/FAST), das Zwei-Stufen-Sintern oder das Drucksintern/Heißpressen (Maglia 2013; Binner 2008).

Für die Verbindungen $\text{SrTiO}_{3-\delta}$, ZnO , In_2O_3 und $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ wurde gezeigt, dass sich bei Verringerung der mittleren Korngröße d_{Korn} die Wärmeleitfähigkeit λ reduziert, unterhalb von $d_{\text{Korn}} \approx 0,2 \mu\text{m}$ wurde dabei eine stärkere Abnahme der Wärmeleitfähigkeit λ beobachtet als bei größeren Korngrößen (Wang 2010c; Buscaglia 2014; Kinemuchi 2010; Lan 2012; Yin 2017). Zudem beeinflusste die verringerte Korngröße die thermoelektrischen Kennwerte: In $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ und Ga-substituiertem ZnO wurde eine verringerte elektrische Leitfähigkeit σ beobachtet, welche die thermoelektrische Gütezahl zT verminderte (Buscaglia 2014; Kinemuchi 2010), sofern kein Anstieg des absoluten Seebeck-Koeffizienten S dem entgegenwirkte (Wang 2011). Hingegen fand sich bei Zn- und Ce-kodotiertem In_2O_3 , sowie für $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit σ trotz geringerer mittlerer Korngröße (Lan 2012; Yin 2017). Zudem zeigte sich, dass eine geringe Korngröße die Wärmeleitfähigkeit λ vor allem bei Raumtemperatur verringerte, mit zunehmender Temperatur nahmen die Unterschiede zwischen den Wärmeleitfähigkeiten von Keramiken mit verschiedenen Korngrößen ab (Limarga 2011; Wang 2010c; Lan 2012).

Für das substituierte Calcium-Manganat $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit mittleren Korngrößen im Bereich $0,2 \mu\text{m} \leq d_{\text{Korn}} \leq 0,9 \mu\text{m}$ wurde eine messbare Absenkung der Wärmeleitfähigkeit λ ($\Delta\lambda \approx -1 \text{ W/mK}$ bis $\Delta\lambda \approx -2 \text{ W/mK}$) gegenüber dem mikrokristallinen Gefüge ($d_{\text{Korn}} > 2 \mu\text{m}$, $\lambda \approx 3 \text{ W/mK}$ bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) beobachtet. Die elektrische Leitfähigkeit σ der submikrokristallinen und der mikrokristallinen Strukturen war dabei vergleichbar (Bocher 2008; Lan 2010; Sanmathi 2010). In den Veröffentlichungen wurden bei ähnlichen Korngrößen unterschiedlich starke Verringerungen der Wärmeleitfähigkeit berichtet, was auch auf eine unterschiedliche Verdichtung zurückgeführt werden kann. Die thermoelektrische Gütezahl lag bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $zT \approx 0,17$ (Lan 2010). Über eine nasschemische Synthese und konventionelle Sinterung hergestellte Keramiken der Zusammensetzung $\text{CaMn}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0,02; 0,05; 0,08$) wiesen Wärmeleitfähigkeiten von $\lambda < 1 \text{ W/mK}$ bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Es wurde in Betracht gezogen, dass diese sehr geringen Wärmeleitfähigkeiten aus der Streuung von Phononen an Zwillingskorngrenzen resultierten, welche die Körner ($0,5 \mu\text{m} \leq d_{\text{Korn}} \leq 0,8 \mu\text{m}$) in nanoskalige Domänen ($d_{\text{Domäne}} \approx 0,2 \mu\text{m}$) unterteilten. Die thermoelektrische Gütezahl betrug bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ $zT \approx 0,18$, für $T = 787 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine sehr hohe Gütezahl von $zT = 0,32$ berichtet (Bocher 2008).

Noudem *et al.* konnten substituiertes $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($A = \text{Sm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) mit sehr geringen Korngrößen ($0,08 \mu\text{m} \leq d_{\text{Korn}} \leq 0,3 \mu\text{m}$) mittels Spark-Plasma-Sinterung herstellen. Bei besserer Verdichtung dieser Keramiken ($\rho \approx 96 \%$) gegenüber den konventionell gesinterten Proben ($\rho \approx 93 \%$) wurde eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit σ ($\sigma \approx 10.000 \text{ S/m}$) festgestellt (Noudem 2011), bei ähnlicher Verdichtung hingegen führte eine höhere Nichtstöchiometrie δ zu schlechterer elektrischer Leitfähigkeit (Noudem 2013; Quetel-Weben 2013). Durch die Verringerung der Korngröße von $d_{\text{Korn}} > 2 \mu\text{m}$ (konventionelle Sinterung) auf $d_{\text{Korn}} \approx 0,25 \mu\text{m}$ wurde die Wärmeleitfähigkeit von $\lambda \approx 2,9 \text{ W/mK}$ auf $\lambda \approx 2,5 \text{ W/mK}$ bei $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert, für $T > 430 \text{ }^\circ\text{C}$ war die Wärmeleitfähigkeit λ dieser Proben hingegen gleich (Quetel-Weben 2013).

Die gezielte Mischung von nano- und (sub)mikroskaligen Körnern im Gefüge soll einen Perkolationsweg für die elektrischen Ladungsträger über die mikroskaligen Körner erzeugen. Die Ladungsträger treffen bei ihrer Fortbewegung entlang der mikroskaligen Körner nur auf wenige Korngrenzen, an denen sie gestreut werden können. Hingegen werden die Phononen bei ihrer Ausbreitung im Material durch die erhöhte Korngrenzendichte im Bereich der nanoskaligen Körner stärker gestreut (Li 2010; Ma 2013; Jiang 2016). In Keramiken aus $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$, die mit verschiedenen Anteilen eines nano- und eines mikrokristallinen Pulvers hergestellt wurden, wies das Gefüge eine Mischung aus submikroskaligen ($d_{\text{Korn}} < 1 \mu\text{m}$) und mikroskaligen ($d_{\text{Korn}} \approx 5 \mu\text{m}$) Körnern auf. Mit steigendem Anteil an

mikroskaligen Körnern wurde ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit σ festgestellt, gleichzeitig erhöhte sich auch die Wärmeleitfähigkeit λ . Bei einem Masseverhältnis der beiden Pulver von 1:1 wurde gegenüber der Keramik aus dem nanokristallinen Pulver ein deutlicher Anstieg der thermoelektrischen Gütezahl auf $zT \approx 0,07$ bei $T = 550 \text{ °C}$ festgestellt (Fukui 2014).

Nanokomposite

Mikro- oder submikrokristalline Gefüge mit einer gezielt eingebrachten nanoskaligen Zweitphase, die entlang der Korngrenzen und gegebenenfalls auch in den Körnern verteilt vorliegt, werden als Nanokomposite bezeichnet. Die nanoskaligen Einlagerungen erhöhen die Grenzflächendichte im Gefüge, sodass vermehrt Phononen gestreut werden und der Komposit eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweist als die Hauptkomponente ohne Zweitphase (Dresselhaus 2007). Die Eigenschaften der Nanokomposite können wesentlich durch das Material, die Form, die Größe, die Verteilung und den Volumenanteil der nanoskaligen Zweitphase beeinflusst werden (Ma 2013; Pichanusakorn 2010). Idealerweise besitzen die Zweitphase und das Matrixmaterial kohärente Gitterstrukturen, sodass die Beweglichkeit der Ladungsträger nur geringfügig verändert wird (Liu 2012c; Medlin 2009). Nanostrukturierte Halbleitermaterialien wurden vor allem durch die Erzeugung von Ausscheidungen im Gefüge hergestellt, wofür zum Beispiel Löslichkeitsgrenzen des Materials ausgenutzt werden (Zhou 2018). Für die Herstellung nanostrukturierter Oxidkeramiken wurde überwiegend die Zugabe nanokristalliner Partikel als Zweitphase vor der Sinterung des Ausgangspulvers angewendet (Li 2010; Ma 2013). Neuere Untersuchungen zeigten zudem, dass eine Porosität mit definierter, bimodaler Porengrößenverteilung mit Modalwerten im Bereich $0,1 \mu\text{m} < d_{\text{pore}} < 1 \mu\text{m}$ und $d_{\text{pore}} > 2 \mu\text{m}$ („Nano-Mikroporosität“) die Wärmeleitfähigkeit λ eines Materials verringern kann, ohne dessen Leistungsfaktor $S^2\sigma$ deutlich zu beeinflussen (Mori 2017).

Eine oxidische oder carbidische nanoskalige Zweitphase (zum Beispiel Wang 2010a; Wang 2010b; Wang 2013; Jood 2011; Hu 2018; Zhang 2019), Kohlenstoffnanoröhren (zum Beispiel Dreßler 2016) und Graphen (zum Beispiel Lin 2015) führten in Oxidkeramiken zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ (vergleiche Tab. 1). Gleichzeitig konnten weitere Auswirkungen auf die Mikrostruktur, wie eine Zunahme der Verdichtung (zum Beispiel Wang 2013), geringeres oder erhöhtes Kornwachstum (zum Beispiel Lin 2015; Song 2018b), beobachtet werden. Bei der Zugabe metallischer Nanopartikel hingegen wurde überwiegend ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit λ festgestellt (vergleiche Tab. 1). Hohe Gehalte der Zweitphase wirkten sich zumeist negativ auf die thermoelektrischen Eigenschaften aus: In $\text{Zn}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}$ konnten fein verteilte nanokristalline ZnAl_2O_4 -Partikel im Gefüge erzeugt werden. Die Wärmeleitfähigkeit λ dieser Komposite ($\lambda \approx 3 \text{ W/mK}$ bei $T = 25 \text{ °C}$) war im Vergleich zur Keramik ohne Zweitphase ($\lambda \approx 40 \text{ W/mK}$ bei $T = 25 \text{ °C}$) beträchtlich verringert. Mit steigendem Zweitphasengehalt sank die elektrische Leitfähigkeit jedoch drastisch (Jood 2011). Dies wurde auch für Komposite aus $\text{SrTi}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ mit SiO_2 -Nanopartikeln beobachtet (Wang 2010a)

Lokale Änderungen der Gitterstruktur

In den Verbindungen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Na_xCoO_2 und $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ weist jeweils eine Unterschicht der geschichteten Kristallstruktur die CdI_2 -Struktur auf (hier: CoO_2). Dies ermöglicht eine Mischung der drei Verbindungen auf der atomaren Ebene, sodass in einem Kristallit alle Schichten der drei Verbindungen gestapelt vorliegen können (Bittner 2019). Derartige Mischkristalle wiesen bessere thermoelektrische Eigenschaften als $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ auf (Chen 2014; Feng 2018; Bittner 2019).

Eine ähnliche Veränderung der Gitterstruktur wurde durch die Zugabe von CaO zu $\text{SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ erzeugt, da planare Defekte und begrenzte Gitterbereiche mit Ruddlesden-Popper-Struktur in die

Kristallite eingebaut wurden. Dies führte zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ . Gleichzeitig nahm die elektrische Leitfähigkeit σ ab, was jedoch durch einen Anstieg des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S ausgeglichen wurde, sodass eine erhöhte thermoelektrische Gütezahl zT ($zT \approx 0,06$ bei $T = 550 \text{ °C}$) für den Komposit erzielt wurde (Jerič 2016b).

Anforderungen für die technische Anwendung nanostrukturierter Bulk-Materialien

Die oben aufgeführten Methoden und Beispiele zeigen, dass durch die Strukturierung des Gefüges von Oxidkeramiken bessere thermoelektrische Umwandlungseffizienzen und / oder höhere elektrische Leistungen zu erwarten sind. Nach Bux *et al.* sind nanostrukturierte Bulk-Materialien jedoch nur für die technische Anwendung geeignet, wenn sie folgende Anforderungen erfüllen (Bux 2010):

- Die Synthesetechnik ist skalierbar und relativ kostengünstig. Sie ermöglicht eine Kontrolle der Partikelgröße, -größenverteilung und -morphologie.
- Im Hinblick auf die mechanische Bearbeitung des Materials, dessen Integration in das Bauteil und auf die Betriebsbedingungen sollte das nanostrukturierte Bulk-Material eine Verdichtung von $\rho \geq 95 \%$ der theoretischen Dichte aufweisen.
- Das nanostrukturierte Bulk-Material soll eine signifikante Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl zT gegenüber dem mikrostrukturierten Bulk-Material oder gegenüber Materialien, die Stand der Technik sind, aufweisen.
- Das nanostrukturierte Material soll bei den geplanten Einsatztemperaturen thermisch stabil sein.

Zur Erfüllung dieser Anforderungen müssen die Herstellungsmethoden und -bedingungen weiterentwickelt und optimiert werden. Die Einsatzdauer thermoelektrischer Generatoren umfasst idealerweise mehrere Jahre, während dieser Zeit ist das Bauteil einer konstanten oder zyklischen thermischen Belastung ausgesetzt. Da thermoelektrische Oxidkeramiken für den Einsatz bei hohen Temperaturen ($T > 400 \text{ °C}$) prädestiniert sind, dürfen Kornwachstum und Diffusionsprozesse keine Auswirkungen auf die erzeugten Strukturen haben. Maglia *et al.* erwähnten, dass nanokristalline Oxidkeramiken bei langfristigem Einsatz bei erhöhten Temperaturen eine gewisse Stabilität gegen Kornwachstum aufzeigen sollten, Untersuchungen hinsichtlich dieser Prozesse an Keramiken mit geringer Korngröße sind jedoch selten (Maglia 2013).

3 Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Methoden zur Herstellung und Charakterisierung keramischer Pulver und gesinterter Keramiken der Verbindungen $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ dargestellt. Im Abschnitt 3.1 wird die Präparation keramischer Pulver mit geringer Partikelgröße ($d_{\text{BET}} < 300 \text{ nm}$) über nasschemische Synthesemethoden und unter Verwendung der klassischen oxidkeramischen Route beschrieben. Es wird auf die notwendige Anpassung der Synthesemethoden bei der Substitution und bei Weiterverarbeitung der keramischen Pulver zu Kompositen eingegangen. Weiterführende Informationen zu den verwendeten Rohstoffen sind in Tab. A 1 in Anhang A aufgeführt. Anschließend werden die Parameter für das Sintern mittels konventioneller Methode und der Methode des Zwei-Stufen-Sinterns zusammengefasst. Auf die angewendeten Charakterisierungsverfahren und verwendeten Messparameter zur Bewertung der Eigenschaften der keramischen Pulver, deren Sinterverhalten sowie der thermophysikalischen Eigenschaften und des Gefüges gesinterter Keramiken wird in Abschnitt 3.2 eingegangen.

3.1 Präparation keramischer Pulver und gesinterter Keramiken

3.1.1 Nasschemische Synthesemethoden

Mittels nasschemischer Synthesemethoden wurden feinpartikuläre Präkursoren hergestellt und in der anschließenden Kalzination zur gewünschten Phase umgesetzt. Das Vorgehen bei den verwendeten Methoden der Carbonat-Kofällung, der Citrat-Methode und des Sprühtrocknens wird im Folgenden für die Herstellung von 10 g eines Pulvers der Zusammensetzung CaMnO_3 beschrieben. Die Rohstoffe wurden jeweils im stöchiometrischen Verhältnis des CaMnO_3 eingewogen. In den Tabellen Tab. A 2, Tab. A 3 und Tab. A 4 in Anhang A sind die Ansatzberechnungen für die nasschemische Synthese von Pulvern der Zusammensetzung CaMnO_3 und Ca_2MnO_4 zusammengefasst.

Carbonat-Kofällung

In einem Rundkolben wurden 6,9984 g CaCO_3 (Alfa Aesar) in 186 ml Essigsäurelösung der Konzentration $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,12 \text{ mol/l}$ unter Wärmezufuhr zersetzt. Die Essigsäure lag dabei in einem Überschuss von 40 % zur Stoffmenge des CaCO_3 vor. Die klare, abgekühlte Lösung wurde entgast, in ein Becherglas überführt und durch Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung (25%ig) auf einen pH-Wert von $\text{pH} = 7$ eingestellt. Darin wurden 17,0294 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ gelöst. In einem zweiten Becherglas wurden 12,16 g des Fällmittels NH_4HCO_3 in 154 ml Ammoniaklösung der Konzentration $c_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ mol/l}$ gelöst. Das gelöste Fällmittel wurde unter intensivem mechanischen Rühren in die Lösung mit den Kationen gegossen. Der NH_4HCO_3 -Masseüberschuss von 10 % sollte die vollständige Fällung der Metallionen sicherstellen. Die entstandene weiße Suspension wurde für zwei Stunden gerührt, anschließend bei einer relativen Zentrifugalbeschleunigung von $800 g$ zentrifugiert (Tischzentrifuge VEB MLW T 62.1) und der Niederschlag bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde im Ofen (L3/C6, Nabertherm) kalziniert.

Citrat-Methode

Bei der Citrat-Methode bilden die in wässriger Lösung vorliegenden Kationen Chelatkomplexe mit Molekülen der Citronensäure. Durch die anschließende Polyveresterung von Citronensäure mit Ethylenglycol werden die Kationen in einem Netzwerk immobilisiert. Dadurch kann eine gute Homogenisierung der Metallionen auf der molekularen Ebene erzielt werden (Segal 1997).

88,16 g $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ wurden in 500 ml deionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 6,9984 g $CaCO_3$ (Alfa Aesar) und 5,4214 g Mn_3O_4 zugegeben und durch Erwärmen der Lösung auf $T \approx 90 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig aufgelöst. Das molare Verhältnis der Kationen zur Citronensäure betrug $n_{\text{Kation}}: n_{C_6H_8O_7} = 1:2$. Die Kationenlösung wurde anschließend im Rotationsverdampfer (Laborota 4002, Heidolph) bei einer Temperatur von $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 60 \text{ mbar}$ zu einer leicht lilafarbenen, viskosen Flüssigkeit eingengt. Diese Flüssigkeit wurde in eine Kristallisierschale mit 53 ml vorgewärmten Ethylenglycol ($T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) überführt. Das Masseverhältnis von Ethylenglycol zu Citronensäuremonohydrat entsprach $m_{C_2H_6O_2}: m_{C_6H_8O_7 \cdot H_2O} = 2:3$. Die Lösung wurde unter ständigem Rühren für drei Stunden auf der Heizplatte eingengt – in dieser Zeit wurde die Lösung zunehmend trüber und viskoser – und anschließend im Trockenschrank bei einer Temperatur von $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ für mindestens zwölf Stunden getrocknet. Dabei bildete sich eine weiß-gelbliche, feste Masse, welche bei $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 h im Ofen (L3/C6, Nabertherm) zersetzt wurde. Das erhaltene, dunkelbraune Pulver wurde anschließend in einem 250 ml-Mahlbecher aus Polyoxymethylen (POM) mit Y-stabilisierten ZrO_2 -Mahlkugeln ($\varnothing 1 \text{ mm}$, $w_{Y_2O_3} = 5 \%$) und 2-Propanol als Mahlmedium in der Planetenkugelmühle homogenisiert (Pulverisette 5, Fritsch; 2 h 200 min^{-1}). Das Masseverhältnis zwischen Pulver (P), Mahlkugeln (MK) und Mahlmedium (Med) betrug $m_P: m_{MK}: m_{Med} = 1:15:2$. Nach der Trocknung des Pulvers wurde dieses durch ein Polyamid-Sieb mit einer Maschenweite von $125 \text{ } \mu\text{m}$ gesiebt und im Ofen (N 11/HR, Nabertherm) kalziniert.

Sprühtrocknen

Für das Sprühtrocknen wurden 6,9984 g $CaCO_3$ (Alfa Aesar) in 241 ml Essigsäurelösung der Konzentration $c_{CH_3COOH} = 0,15 \text{ mol/l}$ unter Wärmezufuhr zersetzt. In der abgekühlten Lösung wurden anschließend 17,0294 g $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$ gelöst. Die Konzentration der Kationen in der Lösung betrug $c_{Ca^{2+}} = c_{Mn^{2+}} = 0,3 \text{ mol/l}$. Die Acetate wurden mithilfe des Sprühtrockners B-290 (Büchi Labortechnik) getrocknet. Es wurden eine Düse mit 0,7 mm und eine Düsenkappe mit 1,4 mm Durchmesser verwendet. Hierbei wurde eine Aspiratorleistung von 100 % und ein effektiver Volumenstrom von 1017 l/h eingestellt. Die Einlass-Temperatur betrug $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, der Durchsatz der Lösung wurde auf 4 ml/min eingestellt. Das erhaltene Pulver wurde anschließend bei $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen (L3/C6, Nabertherm) zersetzt und danach in der Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch; 2 h 200 min^{-1}) in einem 250 ml-Mahlbecher aus POM mit Y-stabilisierten ZrO_2 -Mahlkugeln ($\varnothing 1 \text{ mm}$, $w_{Y_2O_3} = 5 \%$) und 2-Propanol als Mahlmedium homogenisiert. Das Masseverhältnis zwischen Pulver, Mahlkugeln und Mahlmedium betrug $m_P: m_{MK}: m_{Med} = 1:15:2$. Schließlich wurde das getrocknete Pulver durch ein Polyamid-Sieb mit einer Maschenweite von $125 \text{ } \mu\text{m}$ gesiebt und im Ofen (N 11/HR, Nabertherm) kalziniert.

3.1.2 Substitution der Verbindungen $CaMnO_{3-\delta}$ und $Ca_2MnO_{4-\delta}$

Zur Beeinflussung der thermoelektrischen und der thermophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen $CaMnO_{3-\delta}$ und $Ca_2MnO_{4-\delta}$ wurden bei den nasschemischen Synthesen unterschiedliche Substituenten in die Verbindungen eingebracht. Die angestrebten Zusammensetzungen sind in Tab. 2 zusammengefasst. Die Rohstoffe wurden unter Berücksichtigung des Substitutionsgehalts stöchiometrisch eingewogen. In den Tabellen Tab. A 2, Tab. A 3 und Tab. A 4 in Anhang A sind exemplarisch die Ansatzberechnungen für die nasschemische Synthese eines substituierten Pulvers ($Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$) aufgeführt.

Der Substituent Gadolinium wurde in allen beschriebenen nasschemischen Verfahren eingebracht. Bei der Carbonat-Kofällung und dem Sprühtrocknen wurde der verwendete Rohstoff Gd_2O_3 mit dem $CaCO_3$

Tab. 2: Übersicht über die verwendeten Substituenten und Substitutionsgehalte in den Verbindungen $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_{4-\delta}$

Substituent	Zusammensetzung der Verbindung	Substitutionsgehalt
Gd^{3+}	$\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	$x = 0,02; 0,04; 0,06$
	$\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$	$x = 0,04; 0,1$
$\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{0,5x}\text{Gd}_{0,5x}\text{MnO}_{3-\delta}$	$x = 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$
Bi^{3+}	$\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	$x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$
W^{6+}	$\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$	$y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$

unter Wärmezufuhr in der Essigsäurelösung aufgelöst, bei der Citrat-Methode wurde Gd_2O_3 mit den weiteren Rohstoffen unter Wärmezufuhr in der Citronensäurelösung gelöst.

Die Substitution des $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ mit Ytterbium/Gadolinium oder mit Wolfram wurde nur in der Citrat-Methode durchgeführt. Die Rohstoffe Yb_2O_3 und Gd_2O_3 wurden zusammen mit den weiteren Rohstoffen unter Wärmezufuhr in der Citronensäurelösung gelöst, das weitere Vorgehen entsprach der Beschreibung oben.

W^{6+} -Ionen fallen in sauren wässrigen Lösungen als Trioxid-Dihydrat aus (Holleman 2007). In Anlehnung an Thiel *et al.* wurde daher für die Synthese von $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit der Citrat-Methode metallisches Wolframpulver als Rohstoff verwendet, welches mit Wasserstoffperoxid in einen Peroxokomplex überführt wurde (Thiel 2013). Beispielsweise wurden für die Herstellung von 10 g Pulver der Zusammensetzung $\text{CaMn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ 0,12741 g Wolframpulver in 20 ml deionisiertem Wasser dispergiert, die Dispersion wurde erwärmt ($T = 40^\circ\text{C}$). Durch Zutropfen von 7 ml Wasserstoffperoxidlösung (15%ig) wurde das Metall langsam aufgelöst. Nach dem Temperieren bei $T = 40^\circ\text{C}$ für zwei Stunden lag eine klare Lösung vor, die der Kationen-Citronensäurelösung (siehe Beschreibung oben) zugegeben wurde. Im Anschluss wurde diese Lösung auf der Heizplatte bis zu einem Volumen von 200 ml eingengt und zu 52,48 ml vorgewärmten Ethylenglycol ($T = 80^\circ\text{C}$) zugegeben. Diese Lösung wurde weitere zwei Stunden auf der Heizplatte unter ständigem Rühren eingengt und danach im Trockenschrank bei $T = 120^\circ\text{C}$ für mindestens zwölf Stunden getrocknet.

Für die Substitution mit Bismut wurde in einem Becherglas zur stöchiometrisch eingewogenen Menge Bi_2O_3 unter gleichzeitiger Zufuhr von Wärme so viel Salpetersäurelösung (32,5%ig) zugetropft, bis eine klare Lösung vorlag. Diese wurde bei der Carbonat-Kofällung direkt nach Zugabe des Fällungsmittels (siehe Beschreibung oben) hinzugegetropft.

3.1.3 Kalzination und Mahlung nasschemisch hergestellter Pulver

Kalzinationsexperimente wurden zur Untersuchung der Phasenbildung der Präkursor-Pulver bei $T_K = 600^\circ\text{C}$, 700°C , 800°C , 900°C für zwei Stunden sowie zur Untersuchung des bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ auftretenden Partikelwachstums für $t = \frac{1}{3}\text{h}$, $0,5\text{h}$, 1h mit Pulvern der Zielzusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ durchgeführt. Pulver der Zielverbindung $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ wurden durch Kalzination des Präkursor-Pulvers bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 2 h hergestellt. Bei einer Kalzinationsdauer von zwei Stunden wurden die Pulver nach Ablauf der Haltezeit im Ofen (N 11/HR, Nabertherm) durch natürliche Konvektion abgekühlt. Dem hingegen wurden Pulver mit einer kürzeren Haltezeit nach Ablauf der Kalzinationsdauer aus dem Ofen (L3/C6, Nabertherm) entnommen und an Luft abgekühlt, um weiteres Partikelwachstum zu verhindern.

Zur Herstellung von Proben für Sinterexperimente und von Kompositen wurde kogefälltes und bei $T_K = 900\text{ °C}$ 20 min kalziniertes Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ in der Planetenkugelmühle gemahlen (Pulverisette 6, Fritsch). Die Mahlung fand in einem 80 ml-Mahlbecher aus POM mit Y-stabilisierten ZrO_2 -Mahlkugeln ($\varnothing 0,5\text{ mm}$, $w_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 5\%$) und 2-Propanol als Mahlmedium statt. Das Masseverhältnis von Pulver zu Mahlkugeln und Mahlmedium betrug $m_P : m_{MK} : m_{Med} = 1:6,7:1$. Die Mahlung erfolgte bei einer Drehzahl von 600 min^{-1} für eine Stunde. Nach der Trocknung wurde das Pulver durch ein Polyamid-Sieb mit einer Maschenweite von $125\text{ }\mu\text{m}$ gesiebt.

3.1.4 Herstellung von Komposit-Pulvern

Für die Herstellung von Komposit-Pulvern wurde kogefälltes und bei $T_K = 900\text{ °C}$ 20 min kalziniertes Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ verwendet. Als Zweitkomponente wurden kommerziell erworbene, nanokristalline Pulver aus SiO_2 , ZrO_2 oder Silber (siehe Tab. A 1 in Anhang A), sowie mittels Kofällung hergestellte Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ mit $x = 0; 0,04; 0,1$ verwendet (für $x = 0; 0,1$: $T_K = 900\text{ °C}$ 2 h, für $x = 0,04$: $T_K = 1300\text{ °C}$ 2 h). Die mittlere Partikelgröße der Zweitkomponente, die verwendeten Massenanteile und das Verfahren der Homogenisierung mit dem keramischen Pulver $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Die Zweitkomponenten SiO_2 , ZrO_2 , $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ oder $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ wurden bei der Mahlung in der Planetenkugelmühle zugegeben (siehe Abschnitt 3.1.3). Um die Partikelgröße des $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ -Pulvers nicht deutlich zu verringern, wurde diese Komponente mit dem bereits gemahlene $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Pulver in einer Polypropylen-Flasche mit Y-stabilisierten ZrO_2 -Mahlkugeln ($\varnothing 2\text{ mm}$, $w_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 5\%$) in 2-Propanol für zwei Stunden auf der Rollbank (WT-850, Thomas Wolbrink GmbH) bei einer Drehzahl von 80 min^{-1} gemischt. Die Silberpartikel und das gemahlene keramische Pulver wurden mithilfe von Ultraschall in 2-Propanol homogen dispergiert. Die Dispersion wurde zuerst für 15 Minuten im Ultraschallbad (35 kHz; electronics Sonorex Super, Bandelin) und danach für vier Minuten mit einem Ultraschall-Homogenisator (20 kHz, 40 % Amplitude; electronics Sonoplus HD 2070, Bandelin) behandelt. Anschließend wurde die Dispersion mechanisch gerührt und die Behandlung mit Ultraschall wiederholt. Das 2-Propanol wurde durch Verdunstung entfernt.

3.1.5 Die klassische oxidkeramische Route

Für die Herstellung von 20 g Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wurden 10,4986 g Mn_3O_4 , 13,0106 g CaCO_3 (Merck) und 0,98171 g Gd_2O_3 in einem Polyethylen-Behälter mit Y-stabilisierten ZrO_2 -Mahlkugeln ($\varnothing 2\text{ mm}$, $w_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 5\%$) und 2-Propanol als Mahlmedium gemischt. Das

Tab. 3: Verwendete Komposit-Zweitkomponenten, deren mittlere Partikelgröße, Masseanteile w in den Kompositen und das genutzte Homogenisierungsverfahren zur Herstellung der Komposit-Pulver

Zweitkomponente	Partikelgröße / nm	w / %	Homogenisierung
$\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$	199 (d_{BET})	5; 10; 20	Mahlung
$\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$	> 1000 (d_{BET})	5; 10	Mischen auf der Rollbank
$\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$	175 (d_{BET})	10; 20	Mahlung
SiO_2	12 ... 16 †	2; 5	Mahlung
ZrO_2	< 100 †	1; 2; 5	Mahlung
Ag	< 100 †	3; 5	Ultraschall

† Herstellerangaben

Masseverhältnis von Pulver, Mahlkugeln und Mahlmedium entsprach $m_P: m_{MK}: m_{Med} = 1:3:2$. Die Homogenisierung wurde auf der Rollbank (WT-850, Thomas Wolbrink GmbH) für sechs Stunden bei einer Drehzahl von 120 min^{-1} durchgeführt. Nach der Trocknung wurde die Pulvermischung im Ofen (N 11/HR, Nabertherm) bei $T_K = 1100 \text{ °C}$ 5 h kalziniert. Das Pulver wurde anschließend in der Planetenkugelmühle gemahlen (Pulverisette 5, Fritsch; 7 min 400 min^{-1}). Die Mahlung fand in einem 250 ml-Mahlbecher aus POM mit Y-stabilisierten ZrO_2 -Mahlkugeln ($\varnothing 1 \text{ mm}$, $w_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 5 \%$) und Wasser als Mahlmedium statt. Hierbei betrug das Masseverhältnis des Pulvers zu Mahlkugeln und Mahlmedium $m_P: m_{MK}: m_{Med} = 1:20:2$. Das gemahlene Pulver wurde zuletzt durch ein Stahlsieb mit einer Maschenweite von $630 \text{ }\mu\text{m}$ gesiebt.

3.1.6 Sintern

Probekörper pressen

Für das Sintern wurden scheibenförmige Presslinge aus dem keramischen Pulver hergestellt. Zur Herstellung von vier Presslingen wurden 4 g des Pulvers in einem Stahl-Presswerkzeug mit einem Durchmesser von 40 mm bei einer Last von 78 MPa für die Dauer von einer Minute uniaxial vorgepresst (manuelle hydraulische Presse, Specac). Der Pressling wurde gemörsert und mit 0,4 g einer 10%igen Polyvinylalkohol-Lösung (Mowiol 4-88, Sigma Aldrich) als Presshilfsmittel gemischt. Anschließend wurden Probekörper aus jeweils 1 g des vorbereiteten Pulvers in einem Stahl-Presswerkzeug (GS03000, Specac) mit einem Durchmesser von 13 mm bei einer Last von 74 MPa für die Dauer von einer Minute uniaxial gepresst (manuelle hydraulische Presse, Specac). Die Gründichte der Presslinge lag im Bereich von 50 % der theoretischen Dichte. Die Presslinge wurden während der Sinterung auf einer Platinfolie gelagert.

Konventionelles Sintern

Die Presslinge wurden im Ofen (N 11/HR, Nabertherm) mit einer Heizrate von 5 K/min auf die Sinter-temperatur von $T_S = 1200 \text{ °C}$ aufgeheizt und für die Dauer von zwei Stunden bei dieser Temperatur gesintert. Anschließend erfolgte die Abkühlung mit einer Abkühlrate von $dT/dt = 1 \text{ K/min}$, beziehungsweise von $dT/dt = 0,3 \text{ K/min}$ für Wolfram-haltige Proben, auf eine Temperatur von $T = 850 \text{ °C}$. Diese Temperatur wurde für eine Stunde konstant gehalten. Bismut-haltige Proben wurden bis zu einer Temperatur von $T = 800 \text{ °C}$ abgekühlt und für eine Stunde wurde diese Temperatur konstant gehalten. Die restliche Abkühlung erfolgte im Ofen ohne Regelung der Ofentemperatur. Zusätzlich wurden Sinterungen mit Proben der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ bei $T_S = 1100 \text{ °C}$ und $T_S = 1050 \text{ °C}$ mit einer Haltezeit von zwei, sechs oder zwölf Stunden durchgeführt. Das Abkühlregime entsprach dem oben beschriebenen.

Zwei-Stufen-Sintern

Die Methode des Zwei-Stufen-Sinterns wurde im Hochtemperaturofen (LHT 02/16, Nabertherm) durchgeführt. In Vorversuchen wurde die Temperatur von $T_1 = 1000 \text{ °C}$ bis $T_1 = 1200 \text{ °C}$ in 50 K-Schritten variiert und nach Erreichen von T_1 wurden die Proben ohne Regelung der Ofentemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Zwei-Stufen-Sinterungen wurden die Proben mit einer Heizrate von $dT/dt = 10 \text{ K/min}$ auf die Temperatur der ersten Stufe mit $T_1 = 1050 \text{ °C}$ oder $T_1 = 1100 \text{ °C}$ aufgeheizt. Anschließend wurde die Temperatur ohne Regelung durch den Ofen auf die Temperatur der zweiten Stufe T_2 abgekühlt (entspricht einer Abkühlgeschwindigkeit von $dT/dt \approx 35 \text{ K/min}$). Die Temperatur T_2 wurde für die Haltedauer t_2 konstant gehalten. T_2 wurde im Bereich von $T_2 = 960 \text{ °C}$ bis $T_2 = 1050 \text{ °C}$ variiert, die Haltezeit betrug sechs, zwölf oder 24 Stunden. Danach wurden die Proben mit

einer Abkühlrate von $dT/dt = 1 \text{ K/min}$ auf $T = 500 \text{ °C}$ abgekühlt, wobei bei $T = 850 \text{ °C}$ eine isotherme Haltezeit von einer Stunde eingebracht wurde. Die weitere Abkühlung erfolgte im Ofen ohne Regelung der Ofentemperatur.

3.2 Charakterisierungsmethoden

Präkursor-Pulver und keramische Pulver wurden hinsichtlich der Zusammensetzung, Partikelgröße und -form und dem Schwindungsverhalten untersucht. Von gesinterten Keramiken wurde die Dichte, die Phasen- und Elementzusammensetzung bestimmt, die Mikrostruktur analysiert, sowie thermoelektrische Kennwerte, die Wärmeleitfähigkeit, die Zusammensetzung und Struktur in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die für die einzelnen Charakterisierungsmethoden verwendeten Messparameter werden im Folgenden zusammengefasst. Für weitergehende Informationen zu den einzelnen Messverfahren wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.

Mittlere Partikelgröße d_{BET}

Die mittlere Partikelgröße d_{BET} von keramischen Pulvern wurde nach der Kalzination und nach der Mahlung bestimmt. Hierbei wurden sowohl Pulver, die über nasschemische Synthesemethoden hergestellt wurden, als auch Pulver der klassischen oxidkeramischen Route untersucht. Der mittlere Partikeldurchmesser d_{BET} eines Pulvers wird aus der spezifischen Oberfläche A_{spez} abgeleitet. Dabei wird der Partikeldurchmesser unter der Annahme ideal kugelförmiger Partikel unter Einbeziehung der theoretischen Dichte ρ_{theo} des Materials berechnet:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_{theo} \cdot A_{spez}}. \quad (3.1)$$

Die spezifische Oberfläche A_{spez} eines Pulvers wurde über Gas-Adsorptionsmessungen bestimmt (Nova 2200, Quantachrome Instruments). Hierbei wird bei $T = -196 \text{ °C}$ eine definierte Menge gasförmigen Stickstoffs zum zu untersuchenden Pulver der Masse m in einem begrenzten, bekannten Volumen zugegeben. Der Druck in der Gasphase über dem Pulver wird bestimmt, daraus wird die Stoffmenge des Adsorptivs in der Gasphase und der adsorbierte Anteil berechnet. Auf der Grundlage der BET-Gleichung wird aus der aufgezeichneten Adsorptionsisotherme die Menge des Adsorbats berechnet, die benötigt wird, um die Oberfläche der Probe vollständig mit einer Monoschicht des Adsorbats zu bedecken. Daraus wird unter Berücksichtigung der Querschnittsfläche eines Stickstoffmoleküls und der Masse des Pulvers die spezifische Oberfläche A_{spez} errechnet (DIN EN ISO 18757; DIN ISO 9277).

ICP-AES

Die Elementzusammensetzung ausgewählter, nasschemisch präparierter keramischer Pulver wurde mit der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) bestimmt (Nölte 2002). Diese Messungen wurden von der Firma ESA Eidam und Seiferling Analytik GmbH durchgeführt.

Dichte keramischer Probekörper

Die Dichte ρ gesintertter keramischer Probekörper wurde mit der archimedischen Auftriebsmethode bestimmt (Sartorius AG 1999). Sie errechnet sich aus der Dichte von Heptan ρ_{fl} , der Masse der Probe an Luft (m_1), der Masse der Probe an Luft, wenn die offenen Poren mit Heptan gefüllt sind (m_2), und der Masse der Probe in Heptan (m_3):

$$\rho = \rho_{fl} \frac{m_1}{m_2 - m_3}. \quad (3.2)$$

Für die Messungen wurde eine Präzisionswaage (BP 221 S, Sartorius) verwendet. Von jeweils mindestens drei Proben wurden der Mittelwert und die Unsicherheit u_ρ (Vertrauensniveau 95 %) ermittelt.

Die relative Dichte wurde aus der bestimmten Dichte im Verhältnis zur theoretischen Dichte (siehe Tab. A 9, Anhang A) der entsprechenden Zusammensetzung abgeleitet.

Mittlerer Toleranzfaktor

Der mittlere Toleranzfaktor t_G der substituierten Perowskite $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ wurde gemäß (Tilley 2016) unter Verwendung der in Tab. A 5 in Anhang A angegebenen Ionenradien r berechnet:

$$t_G = \frac{(1-x)r_{\text{Ca}^{2+}} + xr_{\text{A}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2}((x+2y)r_{\text{Mn}^{3+}} + (1-x-3y)r_{\text{Mn}^{4+}} + yr_{\text{M}^{6+}} + r_{\text{O}^{2-}})}. \quad (3.3)$$

3.2.1 Bestimmung thermoelektrischer Kennwerte

Die temperaturabhängige Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ und des absoluten Seebeck-Koeffizienten S von Calcium-Manganat-Keramiken erfolgte mit dem LSR-3 der Firma Linseis. Die beiden Kenngrößen wurden hierbei zeitgleich aufgenommen, sodass die gleichen Messbedingungen vorlagen. Es wurden scheibenförmige Keramiken mit einem Durchmesser $8 \text{ mm} \leq \varnothing \leq 12 \text{ mm}$ untersucht. Die Oberflächen der Keramik wurden angeschliffen, sodass die Kreisflächen planparallel waren. Abb. 3.1a zeigt den schematischen Aufbau der Messapparatur. Die scheibenförmige Keramik wurde zwischen den Platinelektroden der zwei Probenhalter eingespannt. Mit einer Feder wurden zwei Typ S-Thermoelemente im Abstand l an die untere kreisförmige Oberfläche der Probe gepresst. Für die Bestimmung des relativen Seebeck-Koeffizienten wurden die Temperaturen T_1 und T_2 der beiden Thermoelemente (Abb. 3.1b), sowie die Thermospannung $U_{A,B}$ zwischen den materialgleichen Schenkeln der beiden Thermoelemente gemessen (Abb. 3.1c). Die elektrische Leitfähigkeit σ wurde über eine Vier-Punkt-Messung unter Verwendung der Platinelektroden für die Stromführung und der materialgleichen Schenkel der Thermoelemente für die Spannungsmessung ermittelt (Abb. 3.1d). Die Messung der Materialkennwerte erfolgte an Luft im Temperaturbereich von $T = 50 \text{ °C}$ bis $T = 700 \text{ °C}$ in 50 K-Schritten.

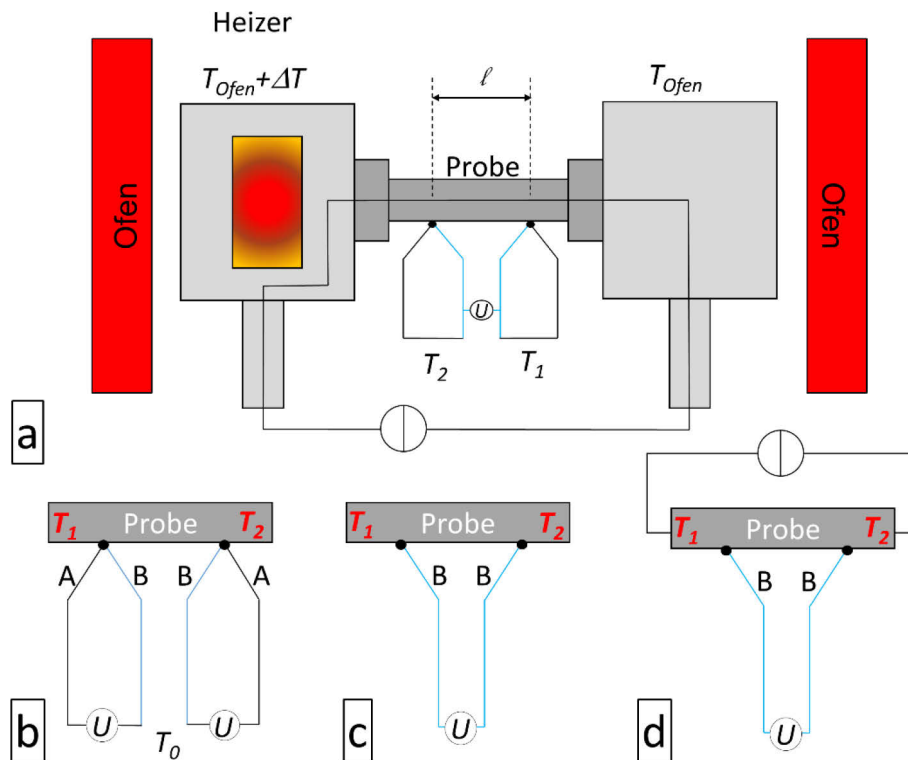


Abb. 3.1: (a) Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung thermoelektrischer Materialkennwerte, schematische Darstellung (b) der Temperaturbestimmung, (c) der Bestimmung der Seebeck-Spannung, (d) der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Vier-Punkt-Methode

Hochtemperaturmessungen wurden bei $T = 800\text{ °C}$ und im Bereich $1000\text{ °C} \leq T \leq 1070\text{ °C}$ in 10 K-Schritten durchgeführt. Die Messungen erfolgten dabei statisch mit der Multigradientenmethode: Die Probenkammer wurde durch den Ofen (Abb. 3.1a, konventioneller Widerstandsofen) auf die Zieltemperatur T_{Ofen} erwärmt und diese für einige Minuten gehalten, sodass eine homogene Temperaturverteilung erzielt wurde. Mit dem in einem Probenhalter integrierten Heizer (Abb. 3.1a) wurde ein Temperaturgradient über der Probe generiert. Der Heizer erzielte dabei eine Temperatur, welche $\Delta T = 30\text{ K}, 50\text{ K}, 80\text{ K}$ über der Zieltemperatur des Ofens lag. Für jeden der erzeugten Temperaturgradienten über der Probe wurden je drei Messwerte der Temperaturen T_1, T_2 , der Thermospannung $U_{A,B}$ und der Spannung U bei Anliegen eines Stromes $I = 1\text{ mA}$ aufgenommen. Die spezifische Leitfähigkeit σ wurde vom Gerät ausgegeben, hierbei wurde ein Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der zylinderförmigen Probenform eingerechnet (Boor 2014). Die relative Messunsicherheit der elektrischen Leitfähigkeitswerte betrug laut Herstellerangaben $u_\sigma = \pm 10\%$. Aus den Temperaturen T_1 und T_2 wurde die mittlere Temperatur T der Probe berechnet:

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (3.4)$$

Der relative Seebeck-Koeffizient S_{rel} , der sich aus dem absoluten Seebeck-Koeffizienten der Probe S_{Probe} und des Materials des zur Messung verwendeten Thermoelementschenkels $S_{\text{Thermoelement}}$ zusammensetzt:

$$S_{\text{rel}} = S_{\text{Probe}} - S_{\text{Thermoelement}}, \quad (3.5)$$

wurde mittels linearer Regression der gemessenen Thermospannungen $U_{A,B}$ als Funktion der Temperaturgradienten $\Delta T = T_2 - T_1$ gemäß Gleichung (2.3) ermittelt. Unter Berücksichtigung des absoluten Seebeck-Koeffizienten des Thermoelementschenkels wurde mit Gleichung (3.5) der absolute Seebeck-Koeffizient S der Keramik ermittelt. Die relative Messunsicherheit des ermittelten Seebeck-Koeffizienten betrug laut Herstellerangaben $u_S = \pm 7\%$.

Aufgrund der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ und des absoluten Seebeck-Koeffizienten S bei der gleichen Temperatur T konnte der Leistungsfaktor $S^2\sigma$ direkt aus den Messwerten berechnet werden. Ausgehend von den relativen Messunsicherheiten der zugrundeliegenden Messgrößen ergibt sich für den Leistungsfaktor $S^2\sigma$ eine relative Unsicherheit von $u_{S^2\sigma} = 24\%$ (Berechnung siehe Tab. A 6 in Anhang A).

3.2.2 Verfahren der thermischen Analyse

Dilatometrie

Die temperaturabhängige Schwindung von zylinderförmigen Pulverpresslingen ($\varnothing = 10\text{ mm}$) wurde mit einem Schubstangendilatometer (DIL 402 E, Netzsch) untersucht. Die Probe wurde in der Korund-Probenaufnahme mit einem reibungsfrei gelagerten Korundstab kontaktiert, durch eine Feder wurde eine definierte, geringe Kraft aufgebracht. Die Verschiebung des Korundstabs infolge der Längenänderung der Probe unter Temperatureinwirkung wurde mechanisch registriert. Zeitgleich wurde die Temperatur der Probe im Ofen über ein Thermoelement bestimmt. Die Längenänderung der Probe wurde bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $dT/dt = 4\text{ K/min}$ bis zur Temperatur von $T = 1300\text{ °C}$ erfasst. Zur Auswertung wurde das Programm Proteus Thermal Analysis (Netzsch, Version 4.00) verwendet. Es wurden die Längenänderung der Probe in Bezug auf ihre Ausgangslänge (dL/L_0) und die Schwindungsrate (dL/dT) aus der Längenänderung in Bezug auf die Änderung der Temperatur berechnet.

Bewertung der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie δ mittels Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie wird die Änderung der Probenmasse in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet (Schwedt 2017). Proben der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wurden thermogravimetrisch untersucht und die auftretenden Masseänderungen in Zusammenhang mit der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie δ bei hohen Temperaturen bewertet (vergleiche Gleichung (2.53)). Die Messungen wurden in der Thermowaage TAG 24 (Setaram, Auflösung: $0,1 \mu\text{g}$) an gesinterten Probekörpern und an zu Pulver gemörserten Keramiken durchgeführt. Die gesinterten Proben wurden in einem Geflecht aus Platindraht und die Pulver in einem Platintiegel (Volumen: 130 mm^3) an der Balkenwaage eingehängt. Auf der Gegenseite der Balkenwaage wurde bei der Messung von gesinterten Probekörpern eine dichte Korundprobe und bei der Messung von Pulvern ein leerer Platintiegel als Referenz verwendet. Im Ofen befanden sich die Probe und die Referenz jeweils in einem Korundrohr. Diese werden gleichermaßen erwärmt und mit synthetischer Luft durchströmt (Volumenstrom: 10 l/h). Aufgrund der abweichenden Geometrie von gesinterner Probe und Referenz ist der Gasstrom in den Korundrohren nicht vollkommen identisch. Dies führt bei Temperaturänderungen zu einer scheinbaren Masseänderung, welche mithilfe eine Leermessung korrigiert wurde.

Die gesinterten Proben wurden mit einer Aufheizrate von $dT/dt = 5 \text{ K/min}$ bis auf $T = 880 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend mit $dT/dt = 0,5 \text{ K/min}$ bis auf $T = 1180 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Bei $T = 1180 \text{ }^\circ\text{C}$ folgte eine isotherme

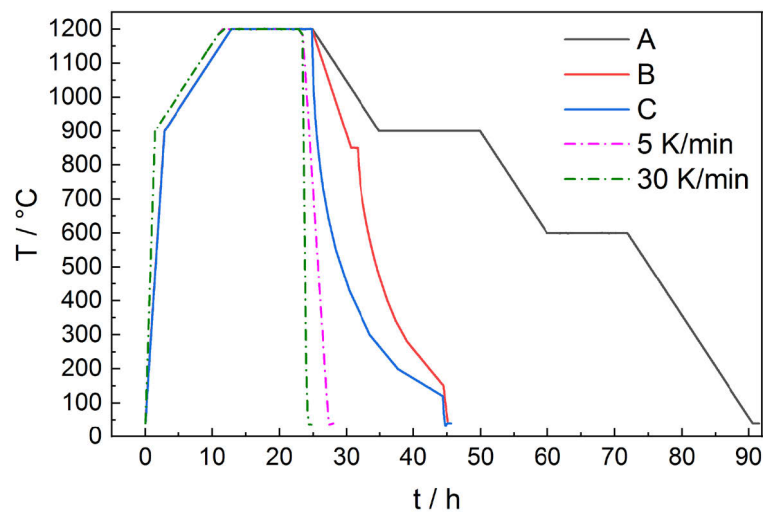


Abb. 3.2: Temperatur-Zeit-Verlauf der thermogravimetrischen Untersuchungen von keramischen Probekörpern (A, B, C) und Pulvern (5 K/min, 30 K/min) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ bei unterschiedlichen Abkühlregimen

Tab. 4: Abkühlregime für die thermogravimetrische Untersuchung des Abkühlverhaltens von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit unterschiedlichen Abkühlraten dT/dt (für nicht konstante Abkühlraten siehe Anhang A, Abb. A 1) mit und ohne isothermen Haltezeiten

Regime	Abkühlrate dT/dt	Isotherme Temperatur / $^\circ\text{C}$	Haltezeit / h
A	0,5 K/min	880; 580	6; 6
B	> 830 $^\circ\text{C}$: 1 K/min < 830 $^\circ\text{C}$: angepasstes Abkühlregime (Abb. A 1)	830	1
C	entsprechend Ofenabkühlung (N11/HR, Nabertherm) (Abb. A 1)	-	-

Haltezeit von 12 Stunden. Danach wurden die Proben mit dem definierten Regime A, B oder C abgekühlt (Abb. 3.2, Tab. 4). Das Pulver wurde mit einer Aufheizrate von $dT/dt = 10 \text{ K/min}$ bis $T = 880 \text{ °C}$ und anschließend mit $dT/dt = 0,5 \text{ K/min}$ auf $T = 1180 \text{ °C}$ erwärmt und für zwölf Stunden bei dieser Temperatur isotherm gehalten. Bei der Abkühlung wurde eine konstante Abkühlrate von $dT/dt = 5 \text{ K/min}$ oder $dT/dt = 30 \text{ K/min}$ angewendet (Abb. 3.2).

Die Masseänderung Δm der Proben wurde in Abhängigkeit von der Temperatur bewertet. Weiterhin wurden die Geschwindigkeit der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ und die Masseänderung pro Temperaturintervall $d(\Delta m)/dT$ anhand der Messwerte abgeleitet. Die beiden Differentiale stehen über die Heizrate dT/dt in der folgenden Beziehung:

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{dT}{dt} \cdot \frac{d(\Delta m)}{dT} \quad (3.6)$$

Nach der sehr langsamen Abkühlung mit Regime A wurde für diese Probe eine Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von $\delta_{A,30^\circ\text{C}} \equiv 0,0000$ ($\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$) angenommen. Dabei wird von der vollständigen Besetzung aller Sauerstoffdefekte ausgegangen, woraus die nachfolgend angegebenen Massen m_A und Stoffmengen n_A abgeleitet werden (siehe auch Abb. 3.3):

	$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$	$+ \frac{\delta}{2} \text{O}_2$	$\xrightarrow{T \downarrow}$	$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$
Masse	$m_{A,30^\circ\text{C}} - \Delta m_{A,T}$	$\Delta m_{A,T}$		$m_{A,30^\circ\text{C}}$
Stoffmenge	$n_{A,30^\circ\text{C}}$	$n_{A,30^\circ\text{C}} \cdot \frac{\delta_{A,T}}{2}$		$n_{A,30^\circ\text{C}}$

Hierbei beschreiben $m_{A,30^\circ\text{C}}$ die Masse und $n_{A,30^\circ\text{C}}$ die Stoffmenge der stöchiometrischen Probe nach der Abkühlung. $\delta_{A,T}$ ist die Nichtstöchiometrie der Probe bei der Abkühlung mit Regime A bei der Temperatur T . $\Delta m_{A,T}$ ist die gemessene Masseänderung bei der Temperatur T , welche hier auf die Masse der stöchiometrischen Probe nach der Abkühlung, $m_{A,30^\circ\text{C}}$, bezogen wurde:

$$\Delta m_{A,T} = m_{A,30^\circ\text{C}} - m_{A,T} \quad (3.7)$$

Ebenso entspricht $\Delta m_{A,T}$ der Masse an Sauerstoff, die beim Abkühlen aufgenommen wird:

$$\Delta m_{A,T} = n_{A,30^\circ\text{C}} \cdot \frac{\delta_{A,T}}{2} \cdot 2M_{\text{O}} = n_{A,30^\circ\text{C}} \cdot \delta_{A,T} \cdot M_{\text{O}} \quad (3.8)$$

Die Stoffmenge $n_{A,30^\circ\text{C}}$ der stöchiometrischen Verbindung berechnet sich aus der Masse nach der Messung, $m_{A,30^\circ\text{C}}$, und der molaren Masse der stöchiometrischen Verbindung, $M_{\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3}$:

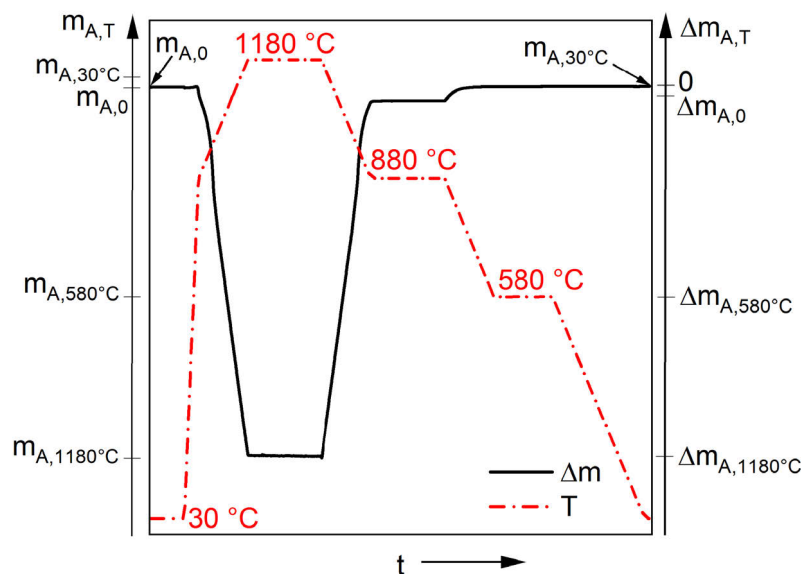


Abb. 3.3: Bezeichnung der Massen m_A und Masseänderungen Δm_A im Abkühlregime A

$$n_{A,30^{\circ}\text{C}} = \frac{m_{A,30^{\circ}\text{C}}}{M_{\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3}}. \quad (3.9)$$

Durch Umformen von Gleichung (3.8) und Einsetzen von Gleichung (3.9) kann die Nichtstöchiometrie $\delta_{A,T}$ während der Abkühlung mit Regime A bei der Temperatur T berechnet werden:

$$\delta_{A,T} = \frac{\Delta m_{A,T}}{n_{A,30^{\circ}\text{C}} \cdot M_O} = \frac{\Delta m_{A,T}}{m_{A,30^{\circ}\text{C}}} \cdot \frac{M_{\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3}}{M_O}. \quad (3.10)$$

Hierbei kann festgestellt werden, dass die relative Masseänderung $\frac{\Delta m_{A,T}}{m_{A,30^{\circ}\text{C}}}$ zur Berechnung der Nichtstöchiometrie Verwendung findet.

Im Folgenden wird die Berechnung der Nichtstöchiometrie $\delta_{30^{\circ}\text{C}}$ von schnell abgekühlten Proben dargestellt. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen mit unterschiedlichen Abkühlregimen sind bei Betrachtung der relativen Masseänderungen $\frac{\Delta m}{m_0}$ vergleichbar. Die Nichtstöchiometrie der Ausgangsproben war unbekannt, aber es konnte für alle Proben angenommen werden, dass sie am Ende der isothermen Haltezeit bei $T = 1180^{\circ}\text{C}$ eine identische Nichtstöchiometrie $\delta_{1180^{\circ}\text{C}}$ aufwiesen. Deshalb wurde für alle Proben der Nullpunkt der relativen Masseänderung auf den Wert bei $T = 1180^{\circ}\text{C}$ ($\frac{\Delta m_{1180^{\circ}\text{C}}}{m_0}$) verschoben, dies ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt:

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{\text{Abk},T} = \frac{\Delta m_T}{m_0} + \left|\frac{\Delta m_{1180^{\circ}\text{C}}}{m_0}\right|. \quad (3.11)$$

Dadurch liegt bei einer vergleichbaren relativen Massezunahme $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{\text{Abk},T}$ bei der Abkühlung der Proben eine vergleichbare Nichtstöchiometrie δ vor. Hierbei ist zu beachten, dass für die Berechnung der relativen Masseänderung für die Abkühlregime B, C, 5 K/min und 30 K/min jeweils die Masse der Probe vor Beginn der Messung als Bezugsmasse verwendet wurde ($m_{B,0}$, $m_{C,0}$, $m_{5\text{K}/\text{min},0}$, $m_{30\text{K}/\text{min},0}$) (hier dargestellt am Beispiel von Abkühlregime B):

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{\text{Abk},T,B} = \frac{\Delta m_{B,T}}{m_{B,0}} + \left|\frac{\Delta m_{B,1180^{\circ}\text{C}}}{m_{B,0}}\right|, \quad (3.12)$$

für das Abkühlregime A wurde aber die Masseänderung auf die Masse der Probe nach der Abkühlung bezogen ($m_{A,30^{\circ}\text{C}}$), da hier die Nichtstöchiometrie bekannt ist ($\delta_{A,30^{\circ}\text{C}} \equiv 0,0000$):

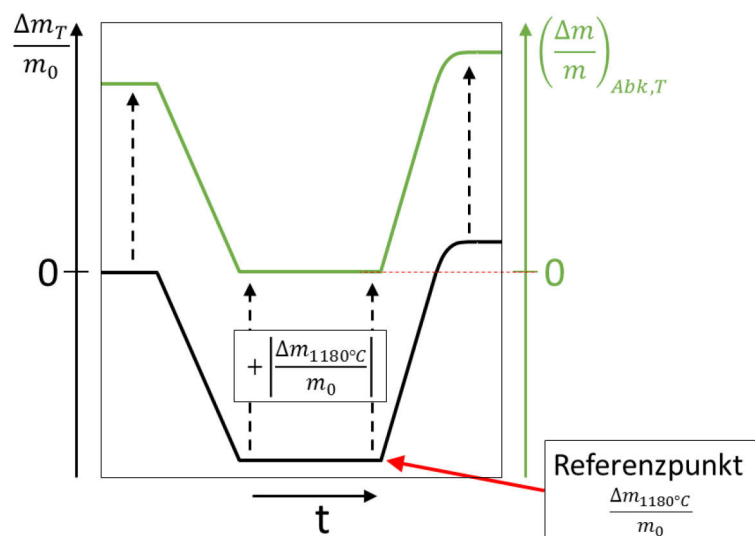


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Nullpunktverschiebung der relativen Masseänderungen $\frac{\Delta m_T}{m_0}$ auf den Referenzpunkt bei $T = 1180^{\circ}\text{C}$ nach der isothermen Haltezeit

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,T,A} = \frac{\Delta m_{A,T}}{m_{A,30^\circ C}} + \left| \frac{\Delta m_{A,1180^\circ C}}{m_{A,30^\circ C}} \right|. \quad (3.13)$$

Es wird nun die relative Massezunahme der Probe nach der Abkühlung auf $T = 30^\circ C$, $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,30^\circ C}$, betrachtet, dies wird am Beispiel des Abkühlregimes B dargestellt:

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,30^\circ C,B} = \frac{\Delta m_{B,30^\circ C}}{m_{B,0}} + \left| \frac{\Delta m_{B,1180^\circ C}}{m_{B,0}} \right|. \quad (3.14)$$

Durch die vorgenommenen Nullpunktverschiebungen entspricht eine relative Masseänderung bei der Abkühlung mit Regime B der gleichen relativen Masseänderung bei der Abkühlung mit Regime A, allerdings treten diese relativen Masseänderungen bei unterschiedlichen Temperaturen auf. Somit entspricht die relative Massezunahme nach der Abkühlung mit Regime B bis $T = 30^\circ C$, $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,30^\circ C,B}$, einer relativen Massezunahme bei der Abkühlung mit Regime A bei höherer Temperatur, die hier als T_B bezeichnet wird, dies ist auch schematisch in Abb. 3.5 dargestellt:

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,30^\circ C,B} = \left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,T_B,A}. \quad (3.15)$$

Diese relative Massezunahme bei der Abkühlung wird nun unter Verwendung von Gleichung (3.13) in die relative Masseänderung $\frac{\Delta m_{A,T_B}}{m_{A,30^\circ C}}$ zurückgerechnet (vergleiche auch Abb. 3.5):

$$\frac{\Delta m_{A,T_B}}{m_{A,30^\circ C}} = \left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,T_B,A} - \left| \frac{\Delta m_{A,1180^\circ C}}{m_{A,30^\circ C}} \right| = \left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,30^\circ C,B} - \left| \frac{\Delta m_{A,1180^\circ C}}{m_{A,30^\circ C}} \right|. \quad (3.16)$$

Auf der Grundlage von Gleichung (3.10) kann die relative Massezunahme nach der Abkühlung mit Regime B bis $T = 30^\circ C$ in die Nichtstöchiometrie $\delta_{B,30^\circ C}$ umgerechnet werden:

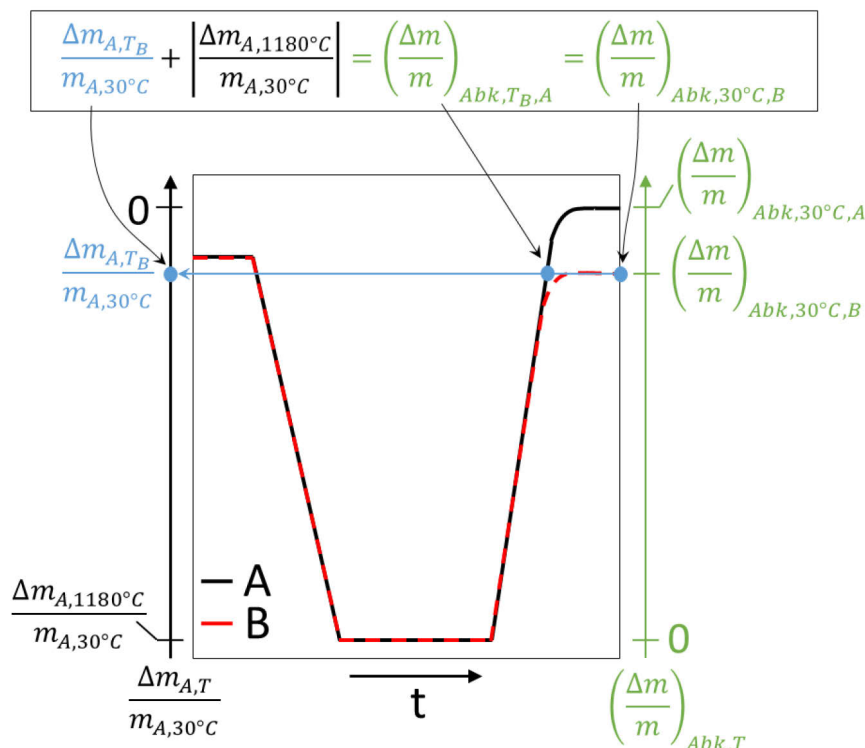


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen der relativen Massezunahme nach der Abkühlung, $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,T}$ (rechte y-Achse), mit Regime B oder A und der thermogravimetrisch gemessenen relativen Masseänderung bei Abkühlung mit Regime A, $\frac{\Delta m_{A,T}}{m_{A,30^\circ C}}$ (linke y-Achse)

$$\delta_{B,30^{\circ}\text{C}} = \delta_{A,T_B} = \left(\left(\frac{\Delta m}{m} \right)_{\text{Abk},30^{\circ}\text{C},B} - \left| \frac{\Delta m_{A,1180^{\circ}\text{C}}}{m_{A,30^{\circ}\text{C}}} \right| \right) \cdot \frac{M_{\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3}}{M_O}. \quad (3.17)$$

Diese Berechnung gilt ebenso für die Abkühlung der Keramik mit Regime C und die Abkühlung der Pulverproben mit $dT/dt = 5 \text{ K/min}$ oder $dT/dt = 30 \text{ K/min}$ bei Einsetzen der entsprechenden Werte.

Simultane Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie

Bei der simultanen Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) werden beim Aufheizen, isothermen Halten und Abkühlen gleichzeitig Temperaturdifferenzen zwischen der Probe und einer Referenz, sowie Masseänderungen der Probe registriert (Schwedt 2017). Die thermische Zersetzung von Präkursor-Pulvern beim Erwärmen wurde mit der TGA 92 von Setaram an Luft untersucht. Hierbei wurde das getrocknete, kogefällte Pulver, das sprühgetrocknete Pulver oder die getrocknete Masse aus der Citrat-Methode in einem DTA-Platintiegel mit einer Heizrate $dT/dt = 2 \text{ K/min}$ bis $T = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Als Referenz wurde ein Platintiegel befüllt mit getrocknetem Al_2O_3 -Pulver verwendet. Da nur die Probe und nicht das Gegengewicht der Balkenwaage im Ofen erwärmt wurde, trat eine scheinbare Masseänderung der Probe durch die sich ändernde Auftriebskraft am DTA/TG-Probenhalter auf. Die TG-Messkurven wurden daher durch eine Referenzmessung mit gleichem Messregime korrigiert. Die DTA-Messkurven wurden ebenso korrigiert, um von den Thermoelementen erzeugte, zusammensetzungsbedingte Unterschiede in der Thermospannung zu eliminieren.

Weiterhin wurden DTA/TG-Messungen mit der STA PT1600 von Linseis durchgeführt. Hierbei wurde das DSC- c_p -Messsystem ohne Kalibrierung der Wärmeflüsse verwendet, sodass ein DTA-Signal erhalten wurde. Die zu untersuchenden Keramiken wurden mithilfe einer Achatkugelmühle zu Pulver gemörsert und in einen DSC-Platintiegel gefüllt. Die Pulver wurden thermisch vorbehandelt um eine nicht-gleichgewichtsnaher Sauerstoff-Nichtstöchiometrie zu beseitigen. Dafür wurden die Pulver mit einer Aufheizrate von $dT/dt = 10 \text{ K/min}$ bis auf $T = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei $dT/dt = 10 \text{ K/min}$ bis Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde die Masse der Probe bestimmt. Beim Erwärmen und Abkühlen mit $dT/dt = 10 \text{ K/min}$ im Temperaturbereich $40 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die Phasenumwandlungen der substituierten Calcium-Manganate in Abhängigkeit vom Substituenten und Substitutionsgehalt durch die Temperaturdifferenz gegenüber einem leeren DSC-Platintiegel aufgezeichnet. Gleichzeitig wurde die Masseänderung der Probe registriert.

Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Bei der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK, beziehungsweise DSC für „differential scanning calorimetry“) wird die Differenz in der Wärmefaufnahme der Probe und eines Referenzmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (Schwedt 2017). Die Methode wurde zur Bewertung der Wärmekapazität c_p gesinterter Calcium-Manganate in Abhängigkeit von der Substitution genutzt. Die Wärmekapazität c_p beschreibt die Wärmemenge ΔQ , die ein Stoff der Masse m bei Änderung der Temperatur um den Wert ΔT bei konstantem Druck aufnimmt oder abgibt:

$$c_p = \frac{\Delta Q}{m\Delta T}. \quad (3.18)$$

Für die Bestimmung wurde die auf Basis des Wärmestromprinzips messende STA PT1600 von Linseis verwendet. Unter Verwendung des DSC- c_p -Messsystems mit zwei DSC-Platintiegeln wurden eine Leermessung, anschließend eine Referenzmessung mit einer Saphirprobe und danach die Probe untersucht (Atmosphäre: Luft). Die Wärmekapazität wurde an den zuvor hinsichtlich der Phasenumwandlungen untersuchten, gemörserten Keramiken bestimmt, sodass keine weitere thermische Vorbehandlung der Pulver notwendig war. Die Leermessung, die Referenzmessung und die Messung der Probe

wurden mit dem gleichen Messregime durchgeführt: Mit einer Heizrate von $dT/dt = 10 \text{ K/min}$ wurde der Ofen bis $T = 765 \text{ °C}$ erwärmt. Anschließend wurde innerhalb von 1,5 Stunden bis auf $T = 40 \text{ °C}$ abgekühlt. Dieser Zyklus wurde vier Mal wiederholt. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm Platinum Evaluation (Linseis, Version 1.0.168) unter Verwendung der Saphirmethode (Buhr 1998; Dreßler 2017):

$$c_p = \frac{\dot{Q} \cdot m_{\text{Sap}} \cdot c_{p,\text{Sap}}}{m \cdot \dot{Q}_{\text{Sap}}} \quad (3.19)$$

Hierbei wird die Wärmekapazität c_p der Probe aus der Probenmasse m und dem gemessenen Wärmefluss \dot{Q} bei der Untersuchung der Probe, sowie aus der Masse m_{Sap} , der Wärmekapazität $c_{p,\text{Sap}}$ der Saphir-Referenz und dem gemessenen Wärmefluss \dot{Q}_{Sap} bei der Untersuchung der Saphir-Referenzprobe bestimmt. Die relative Messunsicherheit der ermittelten Wärmekapazität c_p betrug laut Herstellerangaben $u_{c_p} = \pm 1 \%$.

Laser-Flash-Methode

Die Laser-Flash-Methode wurde zur Beschreibung der durch Wärmeleitung auftretenden, zeitabhängigen Änderung der Temperaturverteilung im Material bei Vorliegen eines Temperaturgradienten angewendet. Hierbei wird die Wärmediffusivität α (auch: Temperaturleitfähigkeit) bestimmt. Bei der Messung wird eine dünne Probe kurz mit einem Laserstrahl hoher Intensität bestrahlt und die zeitabhängige Erwärmung der Probenrückseite mittels Infrarot-Detektor registriert. Unter Annahme einer eindimensionalen Wärmeausbreitung wird aus dem gemessenen Thermogramm die Halbwertszeit $t_{1/2}$ bestimmt, bei welcher die Hälfte der maximalen Temperaturerhöhung erreicht wurde. Diese wird zusammen mit der Höhe l der Probe genutzt, um die Wärmediffusivität α zu ermitteln (Linseis Messgeräte GmbH):

$$\alpha = 0,1388 \frac{l^2}{t_{1/2}} \quad (3.20)$$

Für die Messungen wurden planparallel geschliffene, scheibenförmige Keramikproben mit Graphit beschichtet (Graphit 33, Kontakt Chemie). Die Graphitschicht sollte zur besseren Einkopplung des Laserstrahls in das Material beitragen und die Transmission von Infrarotstrahlung verhindern (Linseis Messgeräte GmbH). Die Messungen wurden mit der LFA 1000 der Firma Linseis und einem Nd-YAG-Laser (Wellenlänge $\lambda_w = 1064 \text{ nm}$) in Helium-Atmosphäre durchgeführt. Hierbei wurde die Probe im Ofen auf definierte Temperaturen im Intervall von $\Delta T = 50 \text{ K}$ im Temperaturbereich $50 \text{ °C} \leq T \leq 700 \text{ °C}$ erwärmt. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Programm AproSoft Laser Flash Evaluation (Linseis, Version 1.06). Die relative Messunsicherheit der ermittelten Wärmediffusivität α betrug laut Herstellerangaben $u_\alpha = \pm 2,2 \%$.

3.2.3 Abgeleitete Materialkennwerte

Berechnung von Aktivierungsenergien

Für ausgewählte Proben wurde der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit σ und des absoluten Seebeck-Koeffizienten S in Abhängigkeit von der Temperatur analysiert. Hierbei wurde die Aktivierungsenergie E_σ für den elektrischen Ladungstransport auf Basis der Arrhenius-Gleichung (Gleichung (2.16)), die Aktivierungsenergie für den Hoppingprozess E_H und für die Bildung freier Ladungsträger E_S auf Grundlage der Hopping-Leitung (Gleichungen (2.20) und (2.29)) bestimmt. Durch die Darstellung der Messgrößen

Tab. 5: Zur Berechnung der Aktivierungsenergien für den elektrischen Ladungstransport (E_σ), für den Hoppingprozess (E_H) und für die Bildung frei beweglicher Ladungsträger (E_S) verwendete Messgrößen und deren graphische Darstellung, die die Anwendung der linearen Regression ermöglicht

Leitungsmodell	Messgrößen	Darstellung	Regression	Zielgröße
elektrischer Ladungstransport (Arrhenius-Gleichung)	T in K, σ	$x_1 = 1/T$ $y_1 = \ln \sigma$	$y_1 = A' + Bx_1$	$E_\sigma = -B \cdot k_B$
Hopping-Leitung	T in K, σ	$x_1 = 1/T$ $y_1 = \ln(\sigma T)$	$y_1 = A' + Bx_1$	$E_H = -B \cdot k_B$
	T in K, S	$x_1 = 1/T$ $y_1 = S$	$y_1 = A' + Bx_1$	$E_S = -B \cdot e$

gemäß den Angaben in Tab. 5 konnte eine lineare Regression basierend auf dem jeweiligen Leitungsmodell durchgeführt werden. Aus den ermittelten Anstiegen wurden die Aktivierungsenergien gemäß Tab. 5 berechnet.

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmekapazität c_p der Verbindung der Probe und die Wärmediffusivität α der untersuchten Probe wurden mittels Regression als Funktion der Temperatur beschrieben. Mithilfe der ermittelten Funktionen und der Dichte ρ der Probe (hier wurde von einem konstanten, temperaturunabhängigen Wert ausgegangen) wurde die Wärmeleitfähigkeit λ bei verschiedenen Temperaturen im Bereich $50^\circ\text{C} \leq T \leq 750^\circ\text{C}$ berechnet:

$$\lambda(T) = c_p(T) \cdot \alpha(T) \cdot \rho. \quad (3.21)$$

Ausgehend von den relativen Messunsicherheiten der Wärmekapazität c_p und der Wärmediffusivität α , sowie unter Annahme einer relativen Unsicherheit der bestimmten Dichte von $u_\rho \leq \pm 1\%$ wurde für die Wärmeleitfähigkeit λ eine relative Unsicherheit von $u_\lambda = \pm 4,2\%$ abgeleitet (Berechnung siehe Tab. A 6 in Anhang A).

Der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e wurde auf der Grundlage des Wiedemann-Franz-Gesetzes unter Verwendung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit σ mit Gleichung (2.37) berechnet. Die relative Unsicherheit des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit beträgt $u_{\lambda_e} = \pm 10\%$ (Berechnung siehe Tab. A 6 in Anhang A).

Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L wurde unter der Annahme, dass nur Ladungsträger und Gitterschwingungen zum Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit beitragen, aus den berechneten Werten der Wärmeleitfähigkeit λ und des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e abgeleitet:

$$\lambda_L(T) = \lambda(T) - \lambda_e(T). \quad (3.22)$$

Die absolute Unsicherheit der ermittelten Werte des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit ist abhängig vom Betrag der eingehenden Größen: $u_{\lambda_L} = 0,042 \lambda + 0,1 \lambda_e$ (vergleiche Tab. A 6 in Anhang A). Bei den ermittelten Gitteranteilen der Wärmeleitfähigkeit lag die relative Unsicherheit bei $u_{\lambda_L} \leq \pm 6,2\%$.

Thermoelektrische Gütezahl

Für die Berechnung der materialspezifischen thermoelektrischen Gütezahl zT wurden die ermittelten Probenkennwerte elektrische Leitfähigkeit σ , absoluter Seebeck-Koeffizient S und Wärmediffusivität α , sowie die Wärmekapazität c_p der Verbindung der Probe mittels Regression als Funktion der Temperatur beschrieben. Mithilfe der ermittelten Funktionen und der als temperaturunabhängig angenommenen Dichte ρ der Probe wurde die thermoelektrische Gütezahl zT bei verschiedenen Temperaturen im Bereich $50^\circ\text{C} \leq T \leq 750^\circ\text{C}$ berechnet:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{c_p \cdot \alpha \cdot \rho} T. \quad (3.23)$$

Die relative Unsicherheit der berechneten thermoelektrischen Gütezahl beträgt $u_{zT} = \pm 28,2\%$ (Berechnung siehe Tab. A 6 in Anhang A).

3.2.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde zur Analyse der Phasenbestandteile von Präkursor-Pulvern, kalzinierten Pulvern und gesinterten Keramiken und zur Strukturverfeinerung verwendet. Für die Untersuchungen wurde das Röntgendiffraktometer D8 Advance der Firma Bruker AXS verwendet (θ - θ -Goniometer). Die Röntgenstrahlung wurde in der Kupfer-Röntgenröhre bei einer Spannung von $U = 40$ kV und einer Stromstärke von $I = 40$ mA erzeugt. Der Großteil des Bremsspektrums und die Cu K_{β} -Linie des charakteristischen Spektrums wurden mithilfe eines Nickel-Filters entfernt, anschließend formte ein Göbel-Spiegel (Monochromator) eine monochromatische Parallelstrahlung (Cu K_{α} $\lambda_w = 0,154$ nm). Der Strahlquerschnitt wurde durch eine Aperturblende mit einer 0,2 mm weiten Öffnung begrenzt. Im Winkel von 2θ zur Einfallsrichtung des Röntgenstrahls wurde der divergente Strahlenanteil der von der Probe gebeugten Strahlung mit einem Kollimator reduziert. Danach traf der Strahl auf den LynxEye-Liniendetektor. Für die Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (HT-XRD) wurde eine Hochtemperatur-Probenkammer der Firma MRI mit einem Platin-Heizband als Probenunterlage anstelle des Mehrfachprobenhalters verwendet. Zudem wurde der Strahlquerschnitt durch eine Aperturblende mit einer Höhe von 0,6 mm begrenzt. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Eurotherm-Regler, die Temperatur der Probe wurde mithilfe eines Thermoelements (Typ S) bestimmt, welches die Unterseite des Platinbandes direkt unter der Probe berührte.

Präkursor-Pulver, kalzinierte Pulver und gemahlene Pulver wurden bei Raumtemperatur im Bereich $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ mit einer Schrittweite von $0,015^{\circ}$ und einer Messzeit pro Schritt von je $0,08$ s untersucht. Die gesinterten Keramiken wurden in einer Achatkugelmühle aufgemörsert und das Pulver bei Raumtemperatur im Bereich $22^{\circ} \leq 2\theta \leq 104^{\circ}$ mit einer Schrittweite von $0,015^{\circ}$ und einer Messzeit pro Schritt von je 2 s untersucht. Für die HT-XRD-Untersuchungen wurde eine gesinterte, scheibenförmige Keramikprobe durch Schleifen auf eine Dicke von $0,8$ mm reduziert. Die Probe wurde bei Raumtemperatur, bei $T = 694$ °C, 780 °C und im Bereich 815 °C $\leq T \leq 1021$ °C in Schritten von $\Delta T \approx 9$ K in den Bereichen $34,8^{\circ} \leq 2\theta \leq 36,3^{\circ}$ und $39,8^{\circ} \leq 2\theta \leq 40,3^{\circ}$ mit einer Schrittweite von $0,03^{\circ}$ und einer Messzeit pro Schritt von je 2 s untersucht.

Die qualitative Phasenanalyse erfolgte unter Nutzung der Software DIFFRAC.EVA (Bruker AXS, Version 3.1). An den aufgenommenen Diffraktogrammen wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt, sowie die aus der Cu $K_{\alpha 2}$ -Strahlung resultierenden Intensitäten rechnerisch eliminiert. Für die Identifizierung der kristallinen Phasen wurden die in Tab. A 7 in Anhang A aufgeführten Pattern der ICDD PDF-Datenbank genutzt. Die mittels HT-XRD aufgenommenen Diffraktogramme wurden zusätzlich mit dem Programm OriginPro (Version 2018b, OriginLab Corporation) mittels Fourier-Analyse bearbeitet und die Intensitäten als Funktion des 2θ -Winkels und der Temperatur als 2D-Konturplot dargestellt. Die quantitative Phasenanalyse und Strukturverfeinerung wurde mittels Rietveld-Methode mit dem Programm Topas (Bruker AXS, Version 4.2) durchgeführt. Die Referenzen der zugrunde gelegten Strukturdaten sind in Tab. A 8 in Anhang A zusammengefasst. Die Besetzung der Atompositionen wurde entsprechend der Substitution der Verbindung angepasst. In Abb. A 2 in Anhang A ist beispielhaft ein Analyseprotokoll einer Rietveld-Analyse abgebildet, in der die verwendeten Parameter für die Strukturverfeinerung dokumentiert sind. Bei der Regressionsanalyse wurde als erstes der Untergrund

des berechneten Diffraktogramms angepasst. Anschließend wurden die Gitterparameter und die (nicht speziellen) Atompositionen für die Regression freigegeben. Mithilfe der Rietveld-Methode wurden die mittleren Kristallitgrößen d_{XRD} kalzinierter Pulver, sowie die Gitterparameter, Volumen der Elementarzelle V_{EZ} , Atompositionen und die theoretische Dichte ρ_{theo} der substituierten Verbindungen abgeleitet. Tab. A 9 listet die mittels Rietveld-Methode bestimmten theoretischen Dichten ρ_{theo} der substituierten Calcium-Manganate, sowie die Parameter zur Bewertung der Qualität des Regressionsergebnisses auf. Mit dem Programm Vesta (Version 3.4.4, Momma 2011) wurden unter Verwendung der ermittelten Gitterparameter und Atompositionen die mittleren Mn-O-Bindungslängen und mittleren Mn-O-Mn-Bindungswinkel $\theta_{Mn-O-Mn}$ der substituierten Calcium-Manganate berechnet. Das Programm wurde ebenso zur grafischen Darstellung von Gitterstrukturen verwendet.

3.2.5 Elektronenmikroskopie und Mikrostrukturuntersuchungen

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde die Größe und Form von Partikeln kalzinierter oder gemahlener Pulver bewertet. Zudem wurde das Gefüge geschliffener und polierter Keramiken abgebildet. Mittels energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse (EDX) wurde die Elementzusammensetzung ausgewählter Gefügebereiche analysiert. Für die Untersuchungen wurde das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop Ultra 55 von Zeiss verwendet, welches mit dem EDX-Detektor XFlash 6|30 von Bruker ausgestattet war.

Pulverförmige Proben wurden für die Untersuchung im REM mithilfe von Ultraschall in 2-Propanol dispergiert. Mit einer Pipette wurden ein bis zwei Tropfen der Dispersion auf einem Stiftprobenteller aufgebracht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden lose Partikel abgeblasen. Die Pulverproben wurden nicht beschichtet. Gesinterte Keramiken wurden in einen duroplastischen Kunststoff (Phenol-Formaldehyd-Harz, PolyFast von Struers) warmeingebettet und mithilfe einer automatischen Poliermaschine unter Verwendung der in Tab. A 10 in Anhang A angegebenen Hilfsmittel plangeschliffen und poliert. Dabei wurden die Keramiken makroskopisch auf Rissbildung untersucht. Abschließend wurden die Proben für 24 Stunden auf einem weichen Synthetiktuch (ChemoMet, Bühler) in kolloidaler Al_2O_3 -Suspension (0,05 μm mittlere Partikelgröße, MasterPrep, Bühler) mit einem Anpressdruck von jeweils 14 kPa mit der VibroMet 2 (Bühler) bei einer Amplitude von 80 % vibrationspoliert. Keramiken mit guter elektrischer Leitfähigkeit wurden nach der Reinigung der polierten Oberflächen ohne weitere Beschichtung im REM untersucht. Proben mit geringer elektrischer Leitfähigkeit wurden vor der Untersuchung mit Kohlenstoff beschichtet (SCD 005, Bal-Tec).

Die Pulverproben wurden bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 2$ kV, mit einer Aperturblende des Durchmessers $\varnothing = 30$ μm , einem Arbeitsabstand von $2 \text{ mm} \leq WD \leq 3,5$ mm bei Vergrößerungen zwischen 2000-fach und 75.000-fach mit dem Inlense-Detektor (Abbildung von Sekundärelektronen) untersucht. Die polierten Keramiken wurde bei vergleichbaren Arbeitsabständen und Vergrößerungen mit dem Inlense-Detektor mit einer Beschleunigungsspannung von $U = 3$ kV, einer Aperturblende mit einem Durchmesser $\varnothing = 60$ μm im High-Current-Modus untersucht. Die Elementbestimmung mittels EDX wurde bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 15$ kV oder $U = 20$ kV, einem Arbeitsabstand von $WD = 8$ mm und einer Aperturblende des Durchmessers $\varnothing = 60$ μm durchgeführt. Hierbei wurden Punkt-, Linienscans und Mappings aufgenommen. Gleichzeitig wurden die untersuchten Probenbereiche mit dem SE-Detektor (Abbildung von Sekundärelektronen, teilweise Rückstreuelektronen) und dem AsB-Detektor (Abbildung von Rückstreuelektronen) abgebildet. Die qualitative und quantitative Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit dem Programm Esprit (Bruker, Version 2.1).

Die Partikelgröße d_{REM} wurde aus der Vermessung mehrerer Partikel auf mindestens vier unterschiedlichen Abbildungen einer Pulverprobe abgeschätzt. Die mittlere Korngröße d_{Korn} keramischer Gefüge wurde unter Verwendung des Linienschnittverfahrens gemäß der DIN EN ISO 13383-1 bestimmt. Hierfür wurden jeweils mindestens vier unterschiedliche Aufnahmen der polierten Keramikoberfläche mit mehr als 100 Körnern ausgewertet. Das Linienschnittverfahren wurde halbautomatisch unter Verwendung des Programms ImageJ (Version 1.50e) durchgeführt.

4 Effekte der Präparation auf die thermophysikalischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$

Eine Voraussetzung für die Herstellung feinkörniger Keramiken ist die Verwendung von keramischen Pulvern mit kleinen, möglichst nanokristallinen Partikeln. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Herstellung derartiger Pulver die nasschemischen Synthesemethoden Carbonat-Kofällung, Citrat-Methode und das Sprühtrocknen angewendet. In Kapitel 4.1 werden die Charakterisierung der nasschemisch präparierten Ausgangspulver (Präkursor-Pulver), deren Phasenbildung bei der Kalzination und die Eigenschaften der kalzinierten Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ beschrieben. Die Eigenschaften der daraus gesinterten Keramiken werden mit den Kennwerten von Keramiken der klassischen oxidkeramischen Route verglichen. Weiterhin werden in Kapitel 4.2 der Einfluss der nachträglichen Mahlung des nasschemisch hergestellten, kalzinierten Pulvers auf das Gefüge und die Eigenschaften der gesinterten Keramiken betrachtet. In Kapitel 4.3 werden thermogravimetrische Untersuchungen in Verbindung mit elektrischen Messungen und der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ vorgestellt. In diesem Zusammenhang wird der Einfluss des Sinterregimes bewertet. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.4 diskutiert.

4.1 Der Einfluss der Pulversynthese

Charakterisierung der Präkursorpulver, Phasenbildung

Die nasschemischen Synthesemethoden Carbonat-Kofällung, Citrat-Methode und Sprühtrocknung wurden zur Herstellung keramischer Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ genutzt. Zur Bewertung der Phasenbildung wurden die Präkursor-Pulver und deren thermische Zersetzungs- und Kalzinationsprodukte mittels XRD und thermischer Analyse untersucht. Der Niederschlag, der sich bei der Carbonat-Kofällung bildete, war ein Mischkristall der Verbindungen CaCO_3 und MnCO_3 , was mittels XRD nachgewiesen wurde (Abb. 4.1a „as prepared“). Es wurde überprüft, ob die Calcium- und die Manganionen bei der Synthese vollständig gefällt werden. Dafür wurde das Stoffmengenverhältnis zwischen den Elementen Calcium und Mangan, $\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Mn})}$, mittels ICP-AES an einer undotierten Probe bestimmt. Hierbei betrug $\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Mn})} = 0,99 \pm 0,02$. Damit wurden eine annähernd vollständige Ausfällung der Ca^{2+} -Ionen bei der Fällung und die nominale Präkursor-Zusammensetzung $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ bestätigt. Das Mischcarbonat wies eine große spezifische Oberfläche von $A_{\text{spez}} = 79 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine mittlere Kristallitgröße von $d_{\text{XRD}} \approx 20 \text{ nm}$ auf (Tab. 6). Bei DTA/TG-Messungen deuteten ein Masseverlust und ein exothermes DTA-Signal bei $T \approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$, sowie eine kontinuierliche Masseabnahme ohne deutliches DTA-Signal bis $T \approx 600 \text{ }^\circ\text{C}$ auf eine Zersetzung der Carbonat-Spezies hin (Abb. 4.2). Mittels XRD konnte

Tab. 6: Mittlere Kristallitgröße d_{XRD} der im Präkursor-Pulver vorliegenden Phasen direkt nach der Kofällung, beziehungsweise nach der Zersetzung ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 h) in der Citrat-Methode und dem Sprühtrocknen

Synthesemethode	Zusammensetzung	$d_{\text{XRD}} / \text{nm}$
Carbonat-Kofällung	$\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$	$18,2 \pm 0,1$
Sprühtrocknung	CaCO_3	$26,6 \pm 0,3$
	Mn_3O_4	$18,7 \pm 0,2$
Citrat-Methode	CaCO_3	$19,1 \pm 0,2$
	Mn_3O_4	$13,9 \pm 0,2$

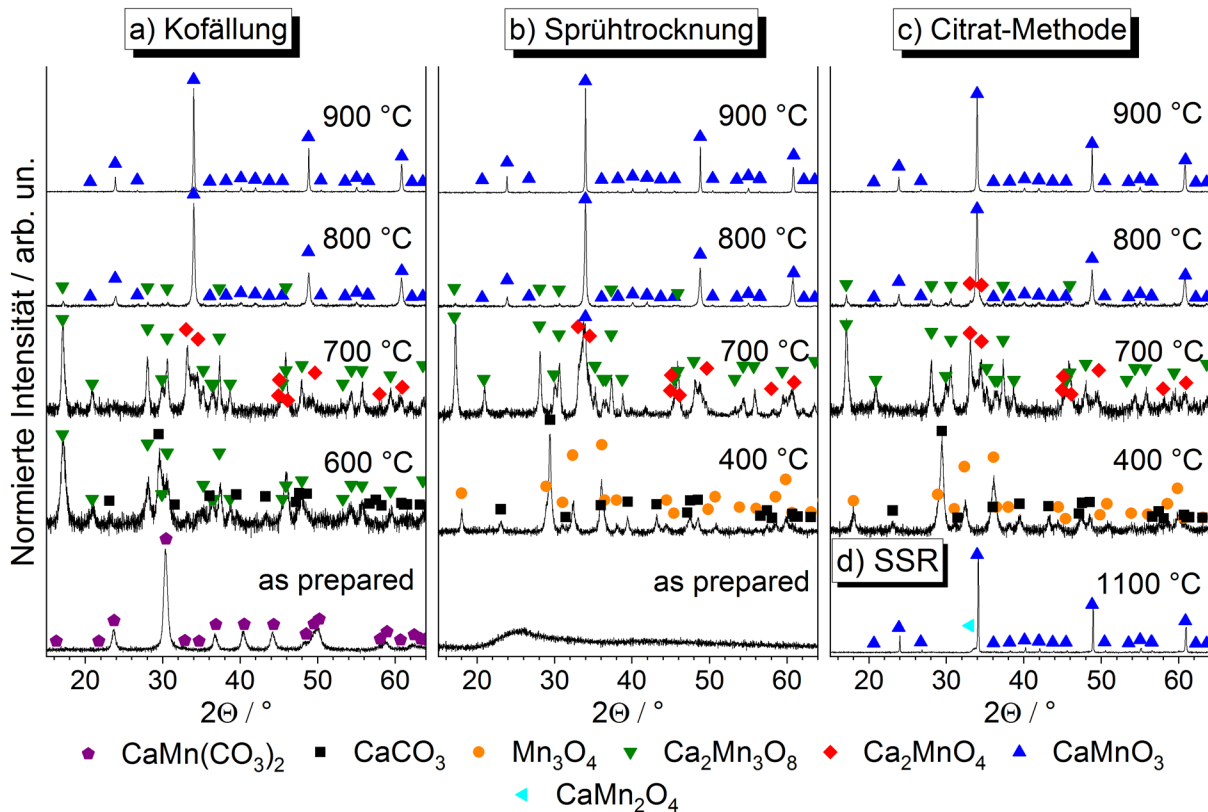


Abb. 4.1: Röntgendiffraktogramme der mittels nasschemischer Synthesemethoden (a) Kofällung, (b) Sprühtrocknung und (c) Citrat-Methode hergestellten (as prepared), bei $T = 400\text{ °C}$ 1 h zersetzten oder bei unterschiedlichen Temperaturen für zwei Stunden kalzinieren Pulver, sowie (d) des für fünf Stunden kalzinieren Pulvers aus der klassischen oxidkeramischen Route (SSR) (Löhnert 2017, S. 188)

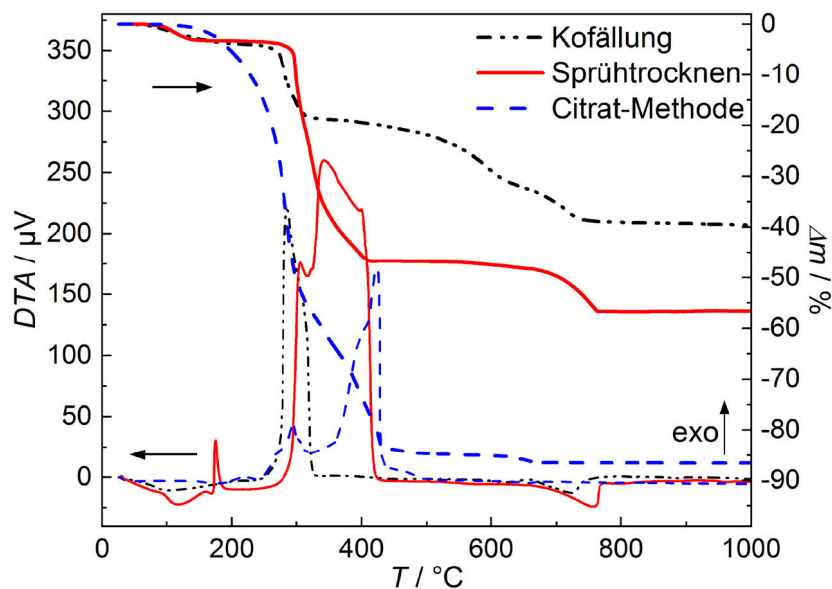


Abb. 4.2: DTA/TG-Messungen der thermischen Zersetzung nasschemisch hergestellter Präkursoren (Löhnert 2017, S. 188)

nach der Kalzination bei $T_K = 600\text{ °C}$ die intermediäre Phase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ und restliches CaCO_3 nachgewiesen werden (Abb. 4.1a „600 °C“). Das sprühgetrocknete Präkursor-Pulver war ein röntgenamorphes Produkt (Abb. 4.1b „as prepared“). Es zersetzte sich bis $T \approx 415\text{ °C}$ zu einer Mischung aus nanokristallinen Partikeln der Zusammensetzungen CaCO_3 und Mn_3O_4 (Abb. 4.1b „400 °C“, Abb. 4.2). Im Vergleich zum kogefällten Präkursor-Pulver war die mittlere Kristallitgröße d_{XRD} der Partikel

ähnlich (Tab. 6). Der Präkursor der Citrat-Methode zeigte eine thermische Zersetzung der organischen Bestandteile bis $T \approx 440 \text{ °C}$ (Abb. 4.2), sowie die Bildung von CaCO_3 - und Mn_3O_4 -Nanopartikeln bei der Zersetzung bei $T = 400 \text{ °C}$ (Abb. 4.1c „400 °C“, Tab. 6).

Die Präkursor-Pulver aller drei Synthesemethoden zeigten beim Erwärmen bei $T > 600 \text{ °C}$ einen weiteren Masseverlust (Abb. 4.2). Dies signalisierte die Zersetzung von CaCO_3 . Nach der Kalzination der Pulver bei $T_K = 700 \text{ °C}$ wurde eine Mischung aus zwei Ca-Mn-Oxiden, eine Verbindung mit höherem (Ca_2MnO_4) und eine weitere mit niedrigerem Ca-Gehalt ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$), nachgewiesen (Abb. 4.1a-c „700 °C“). Die Bildung von $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ begann im sprühgetrockneten Pulver bereits bei $T_K = 700 \text{ °C}$ (Abb. 4.1b „700 °C“). Bei weiterer Erwärmung entwickelte sich die Phase $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ in allen nasschemisch hergestellten Pulvern, der Gehalt an intermediären Ca-Mn-Oxiden reduzierte sich (Abb. 4.1a-c „800 °C“). Nach der Kalzination bei $T_K = 900 \text{ °C}$ mit einer Dauer von mindestens 20 Minuten lag $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Pulver mit orthorhombisch verzerrter Perowskitstruktur vor (Abb. 4.1a-c „900 °C“). Im Vergleich dazu bildete sich der substituierte Perowskit in der klassischen oxidkeramischen Route erst bei einer Kalzinationstemperatur von $T_K = 1100 \text{ °C}$ als Hauptphase. Zusätzlich lag CaMn_2O_4 als Fremdphase vor (Abb. 4.1d).

Charakterisierung der keramischen Pulver

Zur Bewertung der Form und Größe der Partikel der kalzinierten Pulver wurden REM-Aufnahmen angefertigt, sowie die spezifische Oberfläche A_{BET} und die mittlere Kristallitgröße d_{XRD} bestimmt. Die REM-Aufnahmen der nasschemisch hergestellten und bei $T_K = 900 \text{ °C}$ 2 h kalzinierten Pulver zeigten eine unimodale und enge Partikelgrößenverteilung (Abb. 4.3a-c), zwischen den Einzelpartikeln waren Sinterhalse ausgebildet. Die mittlere Partikelgröße der nasschemisch hergestellten, kalzinierten Pulver lag im Bereich $d_{\text{BET}} \approx 150 \text{ nm}$, die mittlere Kristallitgröße betrug $80 \text{ nm} < d_{\text{XRD}} < 120 \text{ nm}$ (Tab. 7). Die Partikel aus der Kofällung lagen zudem in ellipsoid-förmigen Agglomeraten mit einer Länge bis $1 \text{ }\mu\text{m}$ vor (Abb. 4.3a). Im Vergleich zu den nasschemisch hergestellten Pulvern wies das kalzinierte, gemahlene

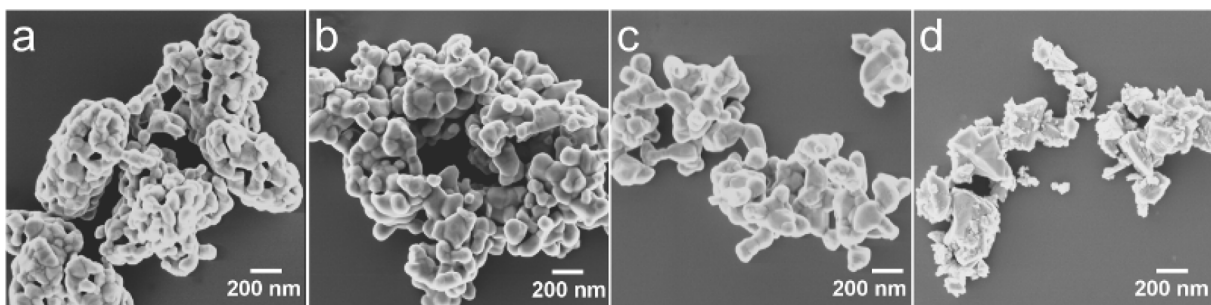


Abb. 4.3: REM-Aufnahmen von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Partikeln hergestellt über (a) die Kofällung, (b) die Citrat-Methode, (c) das Sprühtrocknen (kalziniert bei $T_K = 900 \text{ °C}$ 2 h) und (d) die klassische oxidkeramische Route (kalziniert bei $T_K = 1100 \text{ °C}$ 5 h, gemahlen) (Löhnert 2017, S. 189)

Tab. 7: Spezifische Oberfläche A_{BET} , mittlerer Partikeldurchmesser d_{BET} und mittlere Kristallitgröße d_{XRD} der nasschemisch hergestellten Pulver nach der Kalzination ($T_K = 900 \text{ °C}$ 2 h) und des Pulvers der oxidkeramischen Route ($T_K = 1100 \text{ °C}$ 5 h, gemahlen), sowie die relative Dichte ρ und die mittlere Korngröße d_{Korn} der daraus gesinterten Keramiken ($T_S = 1200 \text{ °C}$ 2 h)

	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_{\text{BET}} / \text{nm}$	$d_{\text{XRD}} / \text{nm}$	$\rho / \%$	$d_{\text{Korn}} / \mu\text{m}$
Kofällung	8,5	151	$84,2 \pm 0,7$	$99,5 \pm 0,2$	$1,19 \pm 0,02$
Sprühtrocknen	7,0	182	$114,6 \pm 0,9$	$99,0 \pm 0,2$	$0,97 \pm 0,05$
Citrat-Methode	9,1	140	$94,2 \pm 0,7$	$99,0 \pm 0,5$	$1,34 \pm 0,13$
oxidkeramische Route	12,2	-	$59,1 \pm 0,8$	$89,6 \pm 0,2$	$0,67 \pm 0,05$

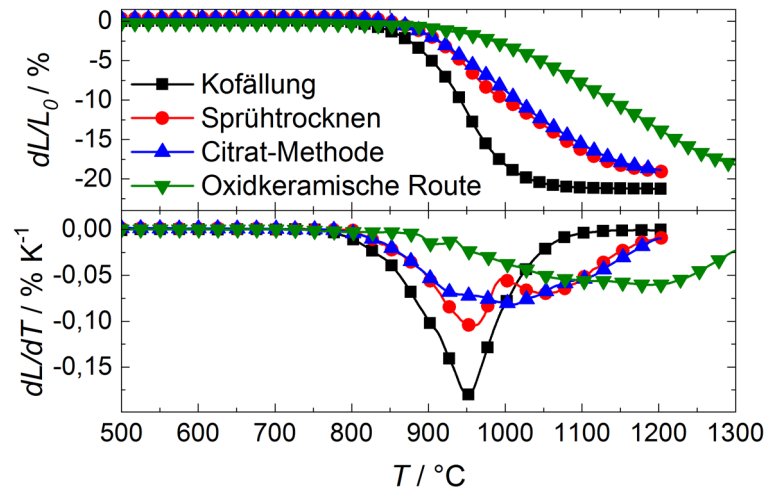


Abb. 4.4: Schwindung dL/L_0 und Schwindungsrate dL/dT von Presslingen hergestellt aus Pulvern der nasschemischen Synthesemethoden ($T_K = 900\text{ °C } 2\text{ h}$) und aus Pulver der klassischen oxidkeramischen Route ($T_K = 1100\text{ °C } 5\text{ h}$, gemahlen) (Löhnert 2017, S. 190)

Pulver der klassischen oxidkeramischen Route eine bimodale Partikelgrößenverteilung bestehend aus größeren ($d_{REM} \approx 200\text{ nm}$) und sehr kleinen Partikeln ($d_{REM} \approx 10\text{ nm}$) auf (Abb. 4.3d). Für dieses Pulver wurden eine höhere spezifische Oberfläche A_{BET} und eine kleinere mittlere Kristallitgröße d_{XRD} bestimmt (Tab. 7). Diese Messwerte repräsentieren jedoch eine Überlagerung der beiden Modi der Partikelgröße und sind daher für den Vergleich mit Pulvern mit einer unimodalen Partikelgrößenverteilung ungeeignet.

Das Schwindungsverhalten von Presslingen der kalzinierten Pulver wurde mittels Dilatometrie untersucht (Abb. 4.4). Die Proben aus den nasschemisch hergestellten Pulvern begannen bei $T \approx 800\text{ °C}$ zu schrumpfen. Die Presslinge aus Pulvern der Citrat-Methode und des Sprühtrocknens schwanden in einem breiten Temperaturbereich, der Prozess war bei $T \approx 1200\text{ °C}$ abgeschlossen. Hingegen schwanden Proben aus kogefälltem Pulver in einem deutlich engeren Temperaturbereich, die maximale Schwindungsrate lag bei $T < 1000\text{ °C}$, oberhalb von $T = 1100\text{ °C}$ trat keine weitere Schwindung auf. Die Presslinge aus nasschemisch hergestellten Pulvern wiesen im Vergleich zu Proben der klassischen oxidkeramischen Route deutlich geringere Temperaturen für den Beginn der Schwindung und die maximale Schwindungsrate auf. Für die Proben der klassischen oxidkeramischen Route lagen diese Werte bei $T \approx 900\text{ °C}$, beziehungsweise bei $T \approx 1200\text{ °C}$ (Abb. 4.4).

Charakterisierung gesinterter Keramiken

Die Sinterung der Presslinge aus nasschemisch hergestellten Pulvern der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ bei $T_S = 1200\text{ °C}$ führte zu einer Verdichtung von $\rho = 99\%$ der theoretischen Dichte (Tab. 7). Hingegen zeigten die Proben der klassischen oxidkeramischen Route bei dieser Sintertemperatur nur eine unvollständige Schwindung und eine Verdichtung von $\rho = 89\%$ der theoretischen Dichte. Die Mikrostruktur der über die nasschemischen Syntheserouten hergestellten Keramiken war homogen, mit mittleren Korngrößen im Bereich $1,0\text{ }\mu\text{m} \leq d_{Korn} \leq 1,3\text{ }\mu\text{m}$ (Abb. 4.5a-c, Tab. 7). Demgegenüber fand sich in den Keramiken der klassischen oxidkeramischen Route eine bimodale Korngrößenverteilung bestehend aus Körnern mit Durchmessern von $d_{Korn} \approx 0,6\text{ }\mu\text{m}$ bis $d_{Korn} \approx 1\text{ }\mu\text{m}$ und kleineren Körnern mit einem Durchmesser von $d_{Korn} \approx 0,2\text{ }\mu\text{m}$ (Abb. 4.5d). Gegenüber den nasschemisch hergestellten Keramiken war die mittlere Korngröße geringer (Tab. 7). Poren wiesen auf die unvollständige Verdichtung der Probe hin. Mittels Rückstreuielektronen (BSE) erzielte Abbildungen im REM zeigten für

diese Keramiken helle Bereiche in einer dunklen Matrix (Abb. 4.5f). Die EDX-Analyse der hellen Bereiche ergab eine erhöhte Konzentration an Gadolinium. Derartige Anreicherungen konnten in den nasschemisch hergestellten Keramiken nicht nachgewiesen werden (Abb. 4.5e).

In Abb. 4.6 werden die thermoelektrischen Kennwerte der Keramiken der nasschemischen Syntheserouten und der klassischen oxidkeramischen Route gegenübergestellt. Die gesinterten Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wiesen negative absolute Seebeck-Koeffizienten S auf und waren damit n-leitend (Abb. 4.6a). Der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S stieg und der Wert der elektrischen Leitfähigkeit σ sank mit zunehmender Temperatur, dies entspricht einem metallischem Leitfähigkeitsverhalten (Abb. 4.6a, b). Die Keramiken der nasschemischen Synthesemethoden

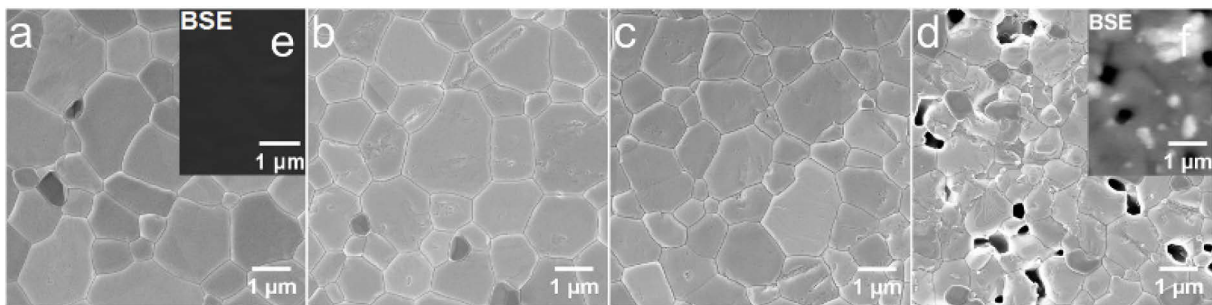


Abb. 4.5: REM (SE)-Aufnahmen der polierten, thermisch geätzten Keramiken, gesintert bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h, hergestellt über die (a) Citrat-Methode, (b) die Kofällung, (c) das Sprühtrocknen und (d) die klassische oxidkeramische Route, sowie die REM (BSE)-Aufnahmen der Keramiken der (e) Citrat-Methode und der (f) klassischen oxidkeramischen Route (Löhnert 2017, S. 190)

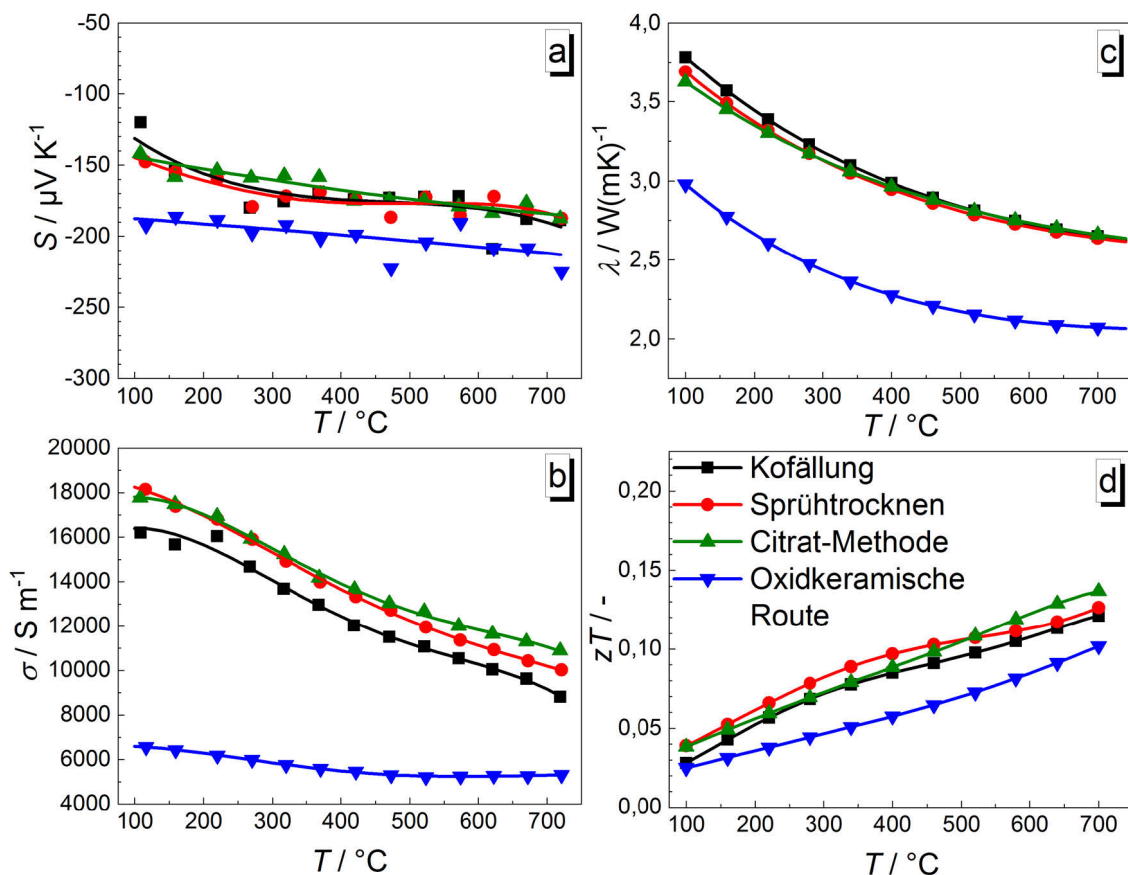


Abb. 4.6: (a) Absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT der nasschemisch hergestellten oder über die klassische oxidkeramische Route präparierten Keramiken, gesintert bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h (Löhnert 2017, S. 191)

Tab. 8: Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und thermoelektrische Gütezahlen zT der nasschemisch hergestellten oder über die klassische oxidkeramische Route präparierten Keramiken bei $T = 550\text{ °C}$

	$S^2\sigma / \mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$	$zT / -$
KoFällung	340	0,10
Sprühtrocknen	365	0,11
Citrat-Methode	382	0,11
oxidkeramische Route	221	0,08

zeigten vergleichbare absolute Seebeck-Koeffizienten S zwischen $-190\text{ }\mu\text{V/K} \leq S \leq -120\text{ }\mu\text{V/K}$ im untersuchten Temperaturbereich (Abb. 4.6a). Die elektrische Leitfähigkeit σ war für Proben der Citrat-Methode und des Sprühtrocknens vergleichbar, sie lag bei $T = 100\text{ °C}$ bei $\sigma \approx 18\text{ 000 S/m}$ und bei $T = 700\text{ °C}$ bei $\sigma \approx 10\text{ 000 S/m}$ (Abb. 4.6b). Für Keramiken aus kogefälltem Pulver war die elektrische Leitfähigkeit σ im untersuchten Temperaturbereich um $\Delta\sigma \approx 2000\text{ S/m}$ geringer. Unterschiede zwischen den Wärmeleitfähigkeiten λ der Keramiken der nasschemischen Synthesemethoden lagen innerhalb der Messunsicherheit $u_\lambda = \pm 4,2\%$ (Abb. 4.6c). Die Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und die abgeleiteten thermoelektrischen Gütezahlen zT der nasschemisch hergestellten Keramiken lagen bei $T = 550\text{ °C}$ bei $S^2\sigma > 340\text{ }\mu\text{W/mK}^2$ und $0,10 \leq zT \leq 0,11$ (Tab. 8). Die thermoelektrische Gütezahl zT der nasschemisch hergestellten Proben stieg bei $T = 700\text{ °C}$ bis auf den Wert $zT = 0,137$ (Abb. 4.6d). Gegenüber den Keramiken der klassischen oxidkeramischen Route wiesen die nasschemisch hergestellten Proben einen geringeren Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S auf ($\Delta|S| = -23\%$ bei $T = 100\text{ °C}$, $\Delta|S| = -13\%$ bei $T = 700\text{ °C}$, Abb. 4.6a). Die elektrische Leitfähigkeit σ war im Vergleich zu Proben der klassischen oxidkeramischen Route deutlich höher: Bei $T = 100\text{ °C}$ betrug die elektrische Leitfähigkeit der Keramik aus kogefälltem Pulver das 2,5-fache, bei $T = 700\text{ °C}$ das 1,7-fache der elektrischen Leitfähigkeit σ der Keramiken der oxidkeramischen Route (Abb. 4.6b). Die nasschemisch hergestellten Proben wiesen außerdem eine um $20\% \leq \Delta\lambda \leq 30\%$ höhere Wärmeleitfähigkeit λ auf (Abb. 4.6c). Die Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und die thermoelektrischen Gütezahlen zT wurden durch die Herstellung über nasschemische Syntheseverfahren gegenüber den Proben der klassischen oxidkeramischen Route deutlich erhöht (zum Beispiel bei $T = 550\text{ °C}$: $\Delta S^2\sigma = 72\%$ und $\Delta zT = 46\%$ für die Citrat-Methode, Tab. 8, Abb. 4.6d).

4.2 Eigenschaftsänderungen durch die Mahlung nasschemisch hergestellter Pulver

An kogefälltem, kalziniertem Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ wurde durch die Änderung der Kalzinationsbedingungen und einer zusätzlichen Feinmahlung der Einfluss der Partikelgröße auf die thermophysikalischen Eigenschaften des substituierten Calcium-Manganats bewertet. Für die vollständige Umwandlung von kogefälltem Präkursor-Pulver in die Phase $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ war eine minimale Kalzinationsdauer von 20 Minuten bei $T_K = 900\text{ °C}$ notwendig (Abb. 4.7a). Das keramische Pulver wies nach dieser kurzen Kalzination eine geringere mittlere Partikelgröße d_{BET} ($d_{BET} < 100\text{ nm}$)

Tab. 9: Spezifische Oberfläche A_{BET} , mittlere Partikelgröße d_{BET} , mittlere Kristallitgröße d_{XRD} von kogefälltem Pulver nach der Kalzination bei $T_K = 900\text{ °C}$ 2 h oder bei $T_K = 900\text{ °C}$ 20 min ohne und mit anschließender Mahlung; relative Dichte ρ und mittlere Korngröße d_{Korn} der aus den Pulvern hergestellten Keramiken nach der Sinterung bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h

Keramisches Pulver	$A_{BET} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	d_{BET} / nm	d_{XRD} / nm	$\rho / \%$	$d_{Korn} / \mu\text{m}$
kalziniert 2 h (Sub- μ)	8,5	151	$84,2 \pm 0,7$	$99,5 \pm 0,2$	$1,19 \pm 0,02$
kalziniert 20 min	14,3	89	$58,9 \pm 0,5$	-	-
kalziniert 20 min, gemahlen (Nano)	20,7	62	$42,4 \pm 0,3$	$99,2 \pm 0,3$	$0,83 \pm 0,09$

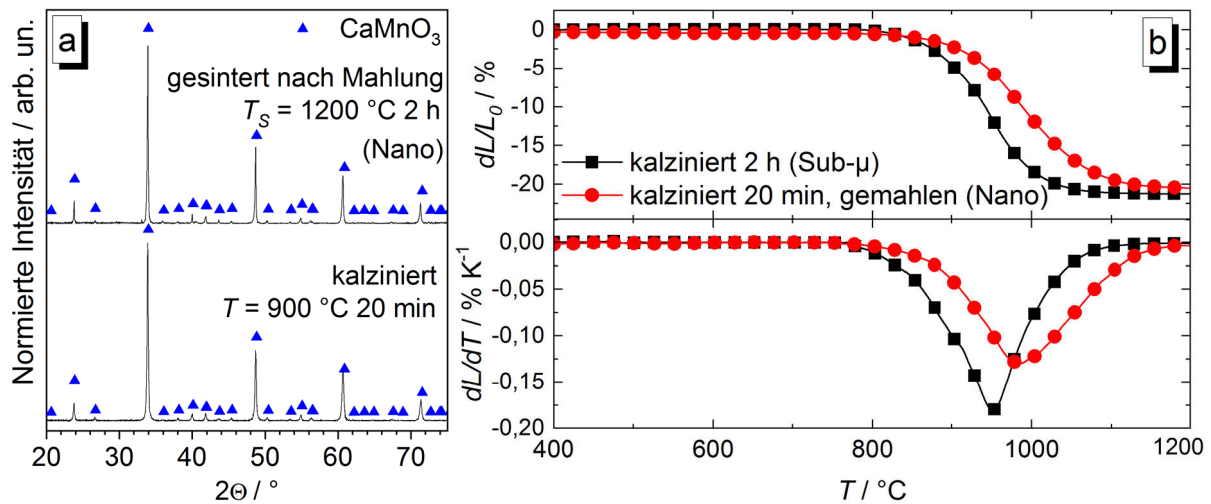


Abb. 4.7: (a) Röntgendiffraktogramme des kogefällten Pulvers nach der Kalzination bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 20 min und nach der Mahlung und Sinterung dieses Pulvers bei $T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h; (b) Vergleich der Schwindung dL/L_0 und der Schwindungsrate dL/dT von Presslingen hergestellt aus bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 2 h kalziniertem (Sub- μ) oder bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 20 min kalziniertem, gemahlenem (Nano) Pulver

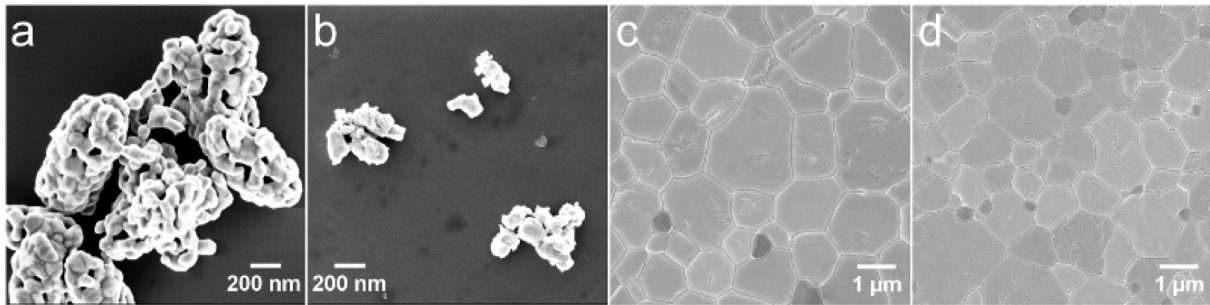


Abb. 4.8: REM-Aufnahmen von kogefällten Partikeln nach der Kalzination bei (a) $T_K = 900^\circ\text{C}$ 2 h (Sub- μ) und (b) nach der Mahlung des bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 20 min kalzinierten (Nano) Pulvers; REM-Gefügeaufnahmen nach der Sinterung bei $T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h aus dem (c) bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 2 h kalzinierten (Sub- μ) und dem (d) bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 20 min kalzinierten und gemahlenem (Nano) Pulver

und mittlere Kristallitgröße d_{XRD} ($d_{XRD} < 60$ nm) als nach zwei Stunden Kalzination auf (Tab. 9). Durch eine anschließende Mahlung ($1\text{ h } 600\text{ min}^{-1}$, vergleiche Abschnitt 3.1.3) des für 20 Minuten bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ kalzinierten Pulvers wurden Agglomerate aufgebrochen (vergleiche Abb. 4.8a und b) und die mittlere Partikelgröße d_{BET} auf $d_{BET} = 62$ nm reduziert (Tab. 9). Mittels ICP-AES wurde nach der Mahlung ein ZrO_2 -Massenanteil von $w_{\text{ZrO}_2} = 2\%$ im Pulver ermittelt (Mahlabrieb). Im Folgenden werden das zwei Stunden kalzinierte Pulver und daraus hergestellte Keramiken mit der Abkürzung „Sub- μ “ bezeichnet. Gesinterte Keramiken aus dem 20 Minuten kalzinierten und anschließend gemahlenem Pulver, sowie das Pulver selbst werden mit der Abkürzung „Nano“ beschrieben.

Presslinge des Pulvers Nano wiesen gegenüber dem Pulver Sub- μ eine verzögerte Schwindung auf: Sowohl der Beginn der Schwindung als auch die maximale Schwindungsrate traten bei höheren Temperaturen auf ($T = 750^\circ\text{C}$ beziehungsweise $T = 985^\circ\text{C}$), die Schwindung war bei $T \approx 1200^\circ\text{C}$ abgeschlossen (Abb. 4.7b). Bei der Sinterung bei $T_S = 1200^\circ\text{C}$ wurde, unabhängig von der Vorbehandlung der Pulver, eine vergleichbare relative Dichte von $\rho > 99\%$ der theoretischen Dichte erzielt (Tab. 9). Mittels XRD wurde ein phasenreiner orthorhombischer Perowskit in den gesinterten Proben Nano nachgewiesen. Die Röntgendiffraktogramme zeigten keinen Hinweis auf den ZrO_2 -Mahlabrieb, die Bildung einer Zr-Verbindung oder anderer Fremdphasen (Abb. 4.7a). Die Keramiken wiesen ein homogenes Gefüge auf. Jedoch war die mittlere Korngröße d_{Korn} in der Keramik Nano um $\Delta d_{Korn} = -30\%$ geringer (vergleiche Abb. 4.8c und d, Tab. 9).

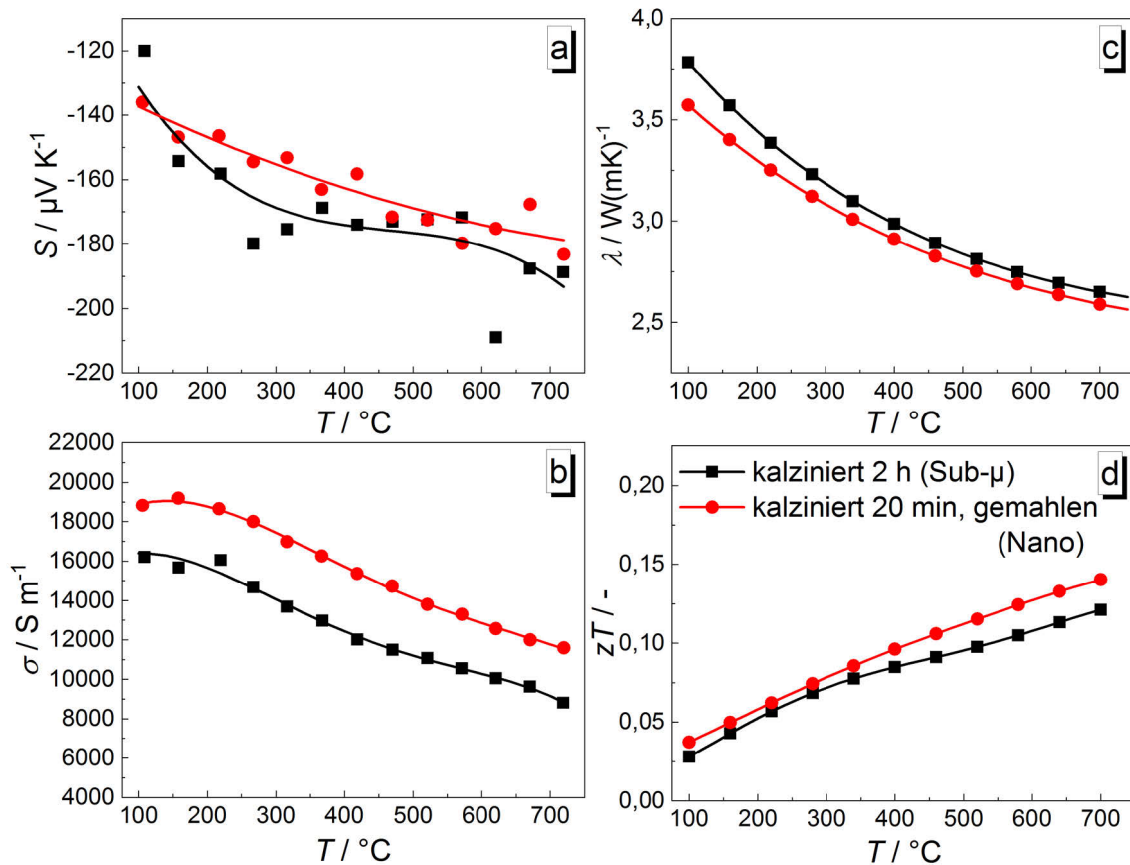


Abb. 4.9: (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT von gesinterten Keramiken ($T_S = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 h) aus kofgefälltem Pulver, das bei $T_K = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 h kalziniert (Sub- μ) oder $T_K = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 20 min kalziniert und anschließend gemahlen (Nano) wurde.

Die thermophysikalischen Eigenschaften der Keramiken Nano und Sub- μ sind in Abb. 4.9 dargestellt. Die Keramik Nano zeigte eine geringere Streuung der Werte des absoluten Seebeck-Koeffizienten S (Abb. 4.9a). Die Unterschiede zwischen den absoluten Seebeck-Koeffizienten S der Proben lagen im Bereich der Messunsicherheit von $u_S = \pm 7\%$. Gleichzeitig wies die Keramik Nano eine um $\Delta\sigma \geq 3000\text{ S/m}$ höhere elektrische Leitfähigkeit σ auf (Abb. 4.9b). Der Leistungsfaktor betrug für diese Probe $S^2\sigma = 396\text{ }\mu\text{W/mK}^2$ bei $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, dies entspricht einer Zunahme von $\Delta S^2\sigma = 16\%$ gegenüber der Keramik Sub- μ . Die Keramik Nano wies für $T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine um $\Delta\lambda > 4,2\%$ geringere Wärmeleitfähigkeit λ auf als die Keramik Sub- μ , im Bereich $200\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ lag die Änderung der Wärmeleitfähigkeit im Bereich der Messunsicherheit u_λ . Bei $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ führten die thermophysikalischen Kennwerte der Keramik Nano zu einem Anstieg der thermoelektrischen Gütezahl zT von $0,01 < \Delta zT < 0,02$ im Vergleich zur Keramik Sub- μ (Abb. 4.9d).

4.3 Einfluss der Abkühlung auf die Nichtstöchiometrie δ und elektrische Leitfähigkeit

Für das undotierte $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ist eine deutliche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von der Sauerstoffnichtstöchiometrie δ bekannt (Schrade 2014; Goldyeva 2013; Briático 1996). Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermoelektrischen Messungen wiesen darauf hin, dass eine bei der Abkühlung erzeugte Nichtstöchiometrie δ ebenso die elektrische Leitfähigkeit von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ verändert. Im Folgenden werden die Ergebnisse detaillierter thermogravimetrischer Untersuchungen an Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ vorgestellt. Die hohe Auflösung der verwendeten Thermowaage (TAG 24 Setaram, Auflösung: $0,1\text{ }\mu\text{g}$) ermöglichte die Beurteilung der

Nichtstöchiometrie δ der keramischen Probekörper bei definierten Abkühlregimen (siehe auch Tab. 4, Abschnitt 3.2.2):

- A: langsame Abkühlung mit $dT/dt = 0,5$ K/min von $T = 1180$ °C bis Raumtemperatur
- B: Abkühlung mit $dT/dt = 1$ K/min von $T = 1180$ °C bis $T = 830$ °C, darunter ohne Regelung der Ofentemperatur
- C: Ofenabkühlung (ohne Regelung der Ofentemperatur von $T = 1180$ °C bis Raumtemperatur)

Im Anschluss werden die Unterschiede in den thermoelektrischen Eigenschaften der definiert abgekühlten Keramiken dargestellt. Zusätzlich werden Ergebnisse der thermischen Analyse und der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (HT-XRD) an keramischen Probekörpern und Pulvern wiedergegeben, die zur Bewertung des Einflusses des Abkühlregimes genutzt wurden.

Thermogravimetrische Messungen – Aufheiz-Phase und isotherme Haltezeit

Die TG-Messdaten der gesinterten, zylinderförmigen Keramiken sind in Abb. 4.10, Abb. 4.11 und Abb. 4.12 dargestellt. Nach der Ofensinterung bei $T_s = 1200$ °C 2 h wurden alle Proben (Regime A, B und C) in der Thermowaage mit dem gleichen Heizregime auf $T = 1180$ °C wiedererwärmt. Beim Erwärmen der Proben war eine Masseabnahme $\frac{\Delta m}{m_0}$ oberhalb $T = 755$ °C zu beobachten (Abb. 4.10, Abb. 4.11, Abb. 4.12). Bei $T = 880$ °C wurde die Aufheizrate von $dT/dt = 5$ K/min auf $dT/dt = 0,5$ K/min reduziert, um Rissbildungen in der Keramik während der Phasenumwandlungen des Perowskits (orthorhombisch – tetragonal – kubisch) zu vermeiden. Bei der Verringerung der Aufheizrate verringerte sich ebenso die Geschwindigkeit der Masseabnahme $d(\Delta m)/dt$, sodass bei $T = 880$ °C ein Maximum der Geschwindigkeit der Masseabnahme auftrat (Abb. 4.10, Abb. 4.11, Abb. 4.12). Während des Aufheizens mit einer Geschwindigkeit von $dT/dt = 0,5$ K/min verringerten sich die Probenmassen weiter, die Geschwindigkeit der Masseabnahme $d(\Delta m)/dt$ nahm wieder zu und zeigte zwei Maxima bei $T = 966$ °C und $T = 987$ °C (Abb. 4.10, Abb. 4.11, Abb. 4.12). Oberhalb $T = 1010$ °C verringerte sich die Masse der Proben linear mit steigender Temperatur bei der Aufheizrate von $dT/dt = 0,5$ K/min. Die Geschwindigkeit der relativen Masseänderung war annähernd konstant ($d(\Delta m)/dt \approx -0,046 \cdot 10^{-3}$ %/s). Während der isothermen Haltezeit bei $T = 1180$ °C trat keine Masseänderung auf (Abb. 4.10, Abb. 4.11, Abb. 4.12).

Thermogravimetrische Messungen – Abkühl-Phase

Zusätzlich zu den einzelnen TG-Messungen der gesinterten, zylinderförmigen Keramiken in Abb. 4.10, Abb. 4.11 und Abb. 4.12 werden in Abb. 4.13 die temperaturabhängigen relativen Massezunahmen $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,T}$, Geschwindigkeiten der Masseänderungen $d(\Delta m)/dt$ und Masseänderungen je Temperaturintervall $d(\Delta m)/dT$ bei der Abkühlung mit Regime A, B oder C miteinander verglichen. Die Umrechnung der Messwerte der relativen Masseänderungen $\frac{\Delta m}{m_0}$ in die relative Massezunahme bei der Abkühlung, $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,T}$, wurde in Kapitel 3.2.2 dargestellt.

Abkühlregime A: langsame Abkühlung

In Abb. 4.10 ist die relative Masseänderung $\frac{\Delta m}{m_0}$ der gesinterten Probe während der langsamen Abkühlung von $T = 1180$ °C mit einer konstanten Abkühlrate von $dT/dt = 0,5$ K/min und isothermen Haltezeiten bei $T = 880$ °C und $T = 580$ °C dargestellt (Abkühlregime A, vergleiche Kapitel 3.2.2). Die

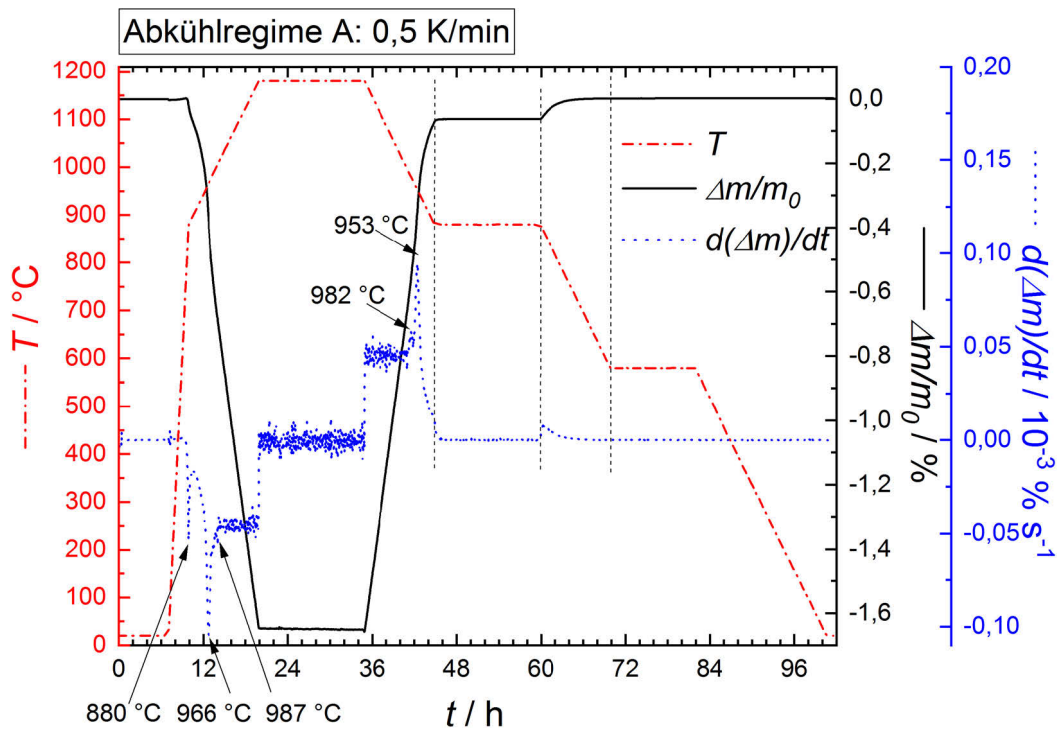


Abb. 4.10: Relative Masseänderung $\frac{\Delta m}{m_0}$ und Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ während der Erwärmung, isothermen Haltezeit und langsamen Abkühlung einer gesinterten Keramik ($T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Abkühlregime A)

Probe zeigte bei der Abkühlung eine hohe relative Masseänderung $\frac{\Delta m}{m_0}$ ($\frac{\Delta m}{m_0} = 1,659\%$) im Temperaturbereich $1180\text{ °C} \geq T \geq 580\text{ °C}$. Zwischen $T = 1180\text{ °C}$ und $T = 1000\text{ °C}$ nahm die Masse der Probe mit sinkender Temperatur linear zu, die Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ war annähernd konstant ($d(\Delta m)/dt_{0,5\text{ K/min}} \approx 0,046 \cdot 10^{-3}\%$) (Abb. 4.10). Bei $T < 1000\text{ °C}$ erhöhte sich die Geschwindigkeit der Massezunahme $d(\Delta m)/dt$ und zeigte Maxima bei $T = 982\text{ °C}$ und $T = 953\text{ °C}$ (Abb. 4.13b, Abb. 4.10). In der isothermen Haltezeit bei $T = 880\text{ °C}$ wurde nur in den ersten zwei Stunden eine Masseänderung ($\frac{\Delta m}{m_0} = 0,009\%$) registriert. Bei der Abkühlung im Bereich $880\text{ °C} > T \geq 630\text{ °C}$ trat eine deutliche Massezunahme auf ($\frac{\Delta m}{m_0} = 0,064\%$) (Abb. 4.10). Unterhalb $T = 630\text{ °C}$ betrug die Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt \approx 0\%/s$ (Abb. 4.10), die Änderung der Probenmasse während der isothermen Haltezeit bei $T = 580\text{ °C}$ und der anschließenden Abkühlung bis $T = 30\text{ °C}$ war nur gering ($\frac{\Delta m}{m_0} = 0,001\%$). Die Probe wurde bei der Abkühlung von $T = 1180\text{ °C}$ bis auf $T = 30\text{ °C}$ insgesamt um $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,30\text{ °C},A} = 1,660\%$ schwerer (Tab. 10, Abb. 4.13a).

Abkühlregime B: Abkühlung gemäß dem Sinterregime

In Abb. 4.11 ist die TG-Kurve einer gesinterten Probe abgebildet, die analog zu Regime A aufgeheizt, aber mit einem Regime abgekühlt wurde, welches die Abkühlbedingungen bei der Sinterung im Ofen simuliert (Abkühlregime B, vergleiche Kapitel 3.2.2). Im Temperaturbereich $1180\text{ °C} > T \geq 993\text{ °C}$ stellte sich bei einer Abkühlrate $dT/dt = 1\text{ K/min}$ ebenfalls eine lineare relative Masseänderung $\frac{\Delta m}{m_0}$ mit sinkender Temperatur ein. Die Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ war dadurch annähernd konstant ($d(\Delta m)/dt \approx 0,092 \cdot 10^{-3}\%/s$) (Abb. 4.11). Mit der Verdoppelung der Abkühlrate von $dT/dt = 0,5\text{ K/min}$ (Abkühlregime A) auf $dT/dt = 1\text{ K/min}$ verdoppelte sich die Geschwindigkeit der

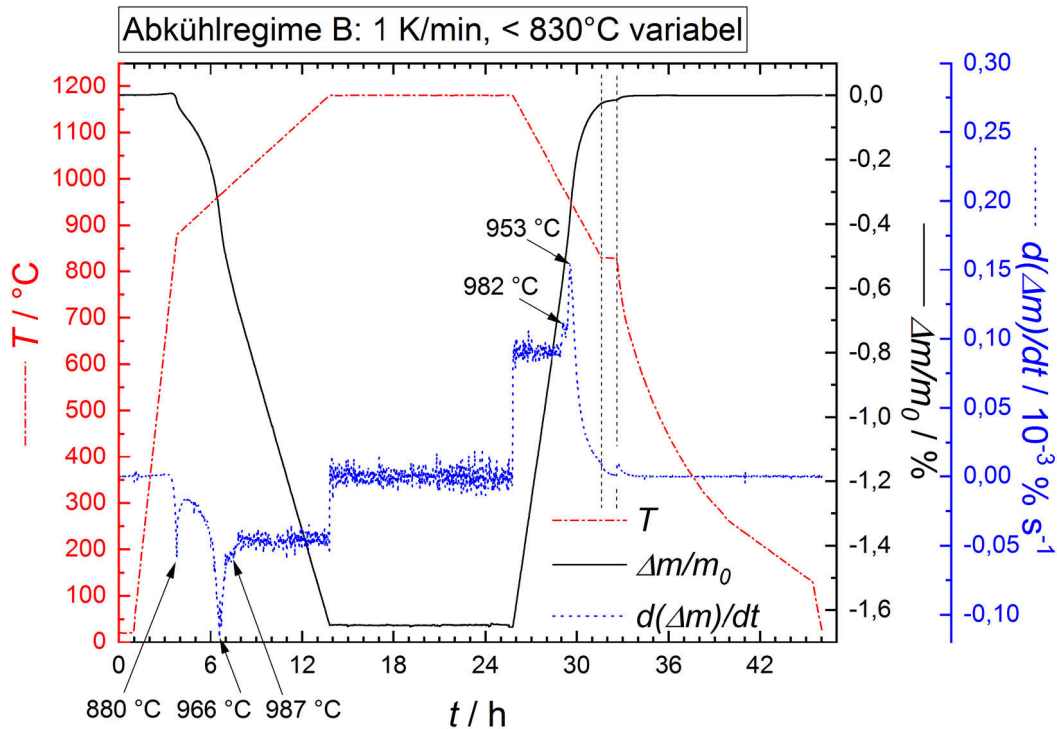


Abb. 4.11: Relative Masseänderung $\frac{\Delta m}{m_0}$ und Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ einer gesinterten Probe ($T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3,6}$ während der Erwärmung, isothermen Haltezeit und Abkühlung gemäß dem Sinterregime (Abkühlregime B)

Masseänderung ($d(\Delta m)/dt_{1\text{ K/min}} \approx 2 \cdot d(\Delta m)/dt_{0,5\text{ K/min}}$, Tab. 10). Bei $T < 993^\circ\text{C}$ wurde die Massezunahme schneller, es traten ebenfalls zwei Maxima in der Geschwindigkeit der Masseänderung auf (Abb. 4.13b, Abb. 4.11). Die Temperaturen der Maxima stimmten mit den in Abkühlregime A beobachteten Maxima überein ($T = 982^\circ\text{C}$ und $T = 953^\circ\text{C}$, Abb. 4.13b). Im Temperaturbereich $1180^\circ\text{C} > T > 830^\circ\text{C}$ waren die relativen Massezunahmen $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{\text{Abk}}$ der Proben der Abkühlregime A und B gleich (Tab. 10, Abb. 4.13a).

Während der isothermen Haltezeit bei $T = 830^\circ\text{C}$ wurde die Probe um $\frac{\Delta m}{m_0} = 0,010\%$ schwerer, bis zum Ende der Haltezeit verringerte sich die Geschwindigkeit der relativen Masseänderung auf $d(\Delta m)/dt \approx 0\%/s$ (Abb. 4.11). Bei der Sinterung im Ofen erfolgte nach der isothermen Haltezeit bei $T = 850^\circ\text{C}$ der Übergang zur Abkühlung ohne Regelung der Ofentemperatur. Dadurch traten im Temperaturbereich $850^\circ\text{C} \geq T \geq 580^\circ\text{C}$ Abkühlraten im Bereich $5,6\text{ K/min} \geq dT/dt \geq 1,6\text{ K/min}$ auf. In der TG-Messung zeigte die Probe bei vergleichbaren Abkühlraten eine weitere Massezunahme bis $T = 580^\circ\text{C}$ (Abb. 4.13a, Abb. 4.11). Im Temperaturbereich $830^\circ\text{C} > T > 705^\circ\text{C}$ wurde dabei eine geringere Masseänderung pro Temperaturintervall $d(\Delta m)/dT$ gegenüber Abkühlregime A registriert (Abb. 4.13c). Dementsprechend zeigte die Probe in diesem Temperaturbereich eine geringere relative Massezunahme $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{\text{Abk}}$ als bei der Abkühlung mit Regime A (Abb. 4.13a). Ähnlich zu Abkühlregime A trat für $T < 580^\circ\text{C}$ keine weitere Masseänderung auf (Abb. 4.13a, Abb. 4.11). Insgesamt wurde die Probe bei der Abkühlung von $T = 1180^\circ\text{C}$ bis auf $T = 30^\circ\text{C}$ um $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{\text{Abk},30^\circ\text{C},B} = 1,652\%$ schwerer (Tab. 10, Abb. 4.13a). Gegenüber der mit Regime A abgekühlten Probe hatte sie $0,008\%$ weniger Masse zugenommen. Dieser Unterschied wurde durch die geringere Massezunahme bei schnellerer Abkühlung im Temperaturintervall $830^\circ\text{C} > T > 705^\circ\text{C}$ hervorgerufen.

Tab. 10: Relative Massezunahme $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk}$ von gesinterten Keramiken ($T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ bei der Abkühlung von $T = 1180\text{ °C}$ mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (A: 0,5 K/min; B: 1 K/min, < 830 °C variabel; C: analog Ofenabkühlung ohne Regelung der Temperatur) auf $T = 830\text{ °C}$, 580 °C, 30 °C und die auftretende Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ bei $T = 1143\text{ °C}$

Abk.	$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,830\text{ °C}} / \%$	$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,580\text{ °C}} / \%$	$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,30\text{ °C}} / \%$	$\frac{d(\Delta m)/dt_{1143\text{ °C}}}{/ 10^{-3} \% \text{ s}^{-1}}$
A	1,638	1,659	1,660	0,046 = $d(\Delta m)/dt_{0,5\text{ K/min}}$
B	1,638	1,651	1,652	0,092 $\approx 2 \cdot d(\Delta m)/dt_{0,5\text{ K/min}}$
C	1,536	1,624	1,626	1,221 $\approx 26,5 \cdot d(\Delta m)/dt_{0,5\text{ K/min}}$

Abkühlregime C: Abkühlung im Ofen ohne Regelung der Temperatur

In Abb. 4.12 ist die relative Masseänderung $\frac{\Delta m}{m_0}$ einer gesinterten Probe abgebildet, die analog zu Regime A aufgeheizt, aber nach der isothermen Haltezeit schnell abgekühlt wurde, gemäß der Abkühlung im Ofen ohne Regelung der Ofentemperatur (Abkühlregime C, vergleiche Kapitel 3.2.2). Hierbei verringerte sich die Abkühlrate im Bereich $1180\text{ °C} > T > 830\text{ °C}$ von $dT/dt = 14\text{ K/min}$ auf $dT/dt = 3,6\text{ K/min}$ (vergleiche Abb. A 1 in Anhang A). In diesem Temperaturintervall änderte sich die relative Masse der Probe innerhalb kurzer Zeit sehr stark ($\frac{\Delta m}{m_0} = 1,536\%$ innerhalb $\Delta t = 53\text{ min}$) (Abb. 4.12). Die Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ erzielte bei $T = 1143\text{ °C}$ einen Maximalwert, dieser betrug das 26,5-fache der in Regime A beobachteten Geschwindigkeit bei dieser Temperatur (Tab. 10). Bei weiterer Abkühlung nahm die Geschwindigkeit der Masseänderung

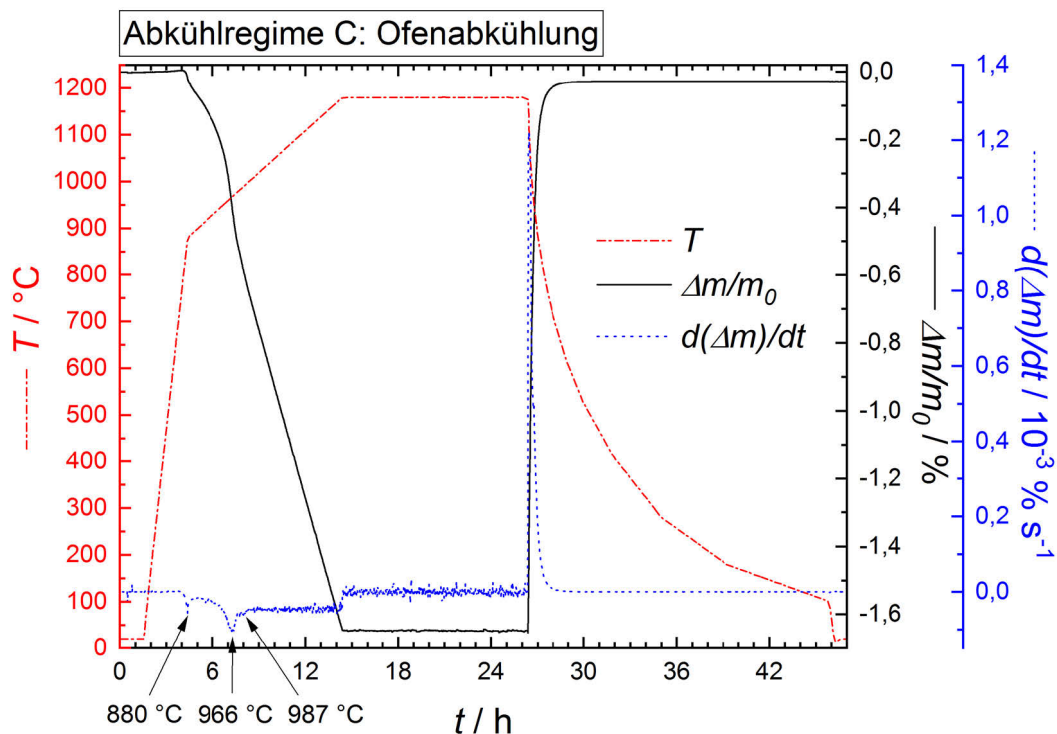


Abb. 4.12: Relative Masseänderung $\frac{\Delta m}{m_0}$ und Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ einer gesinterten Keramik ($T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ während der Erwärmung, isothermen Haltezeit und Abkühlung vergleichbar zur Abkühlung im Ofen ohne Regelung der Temperatur (Abkühlregime C)

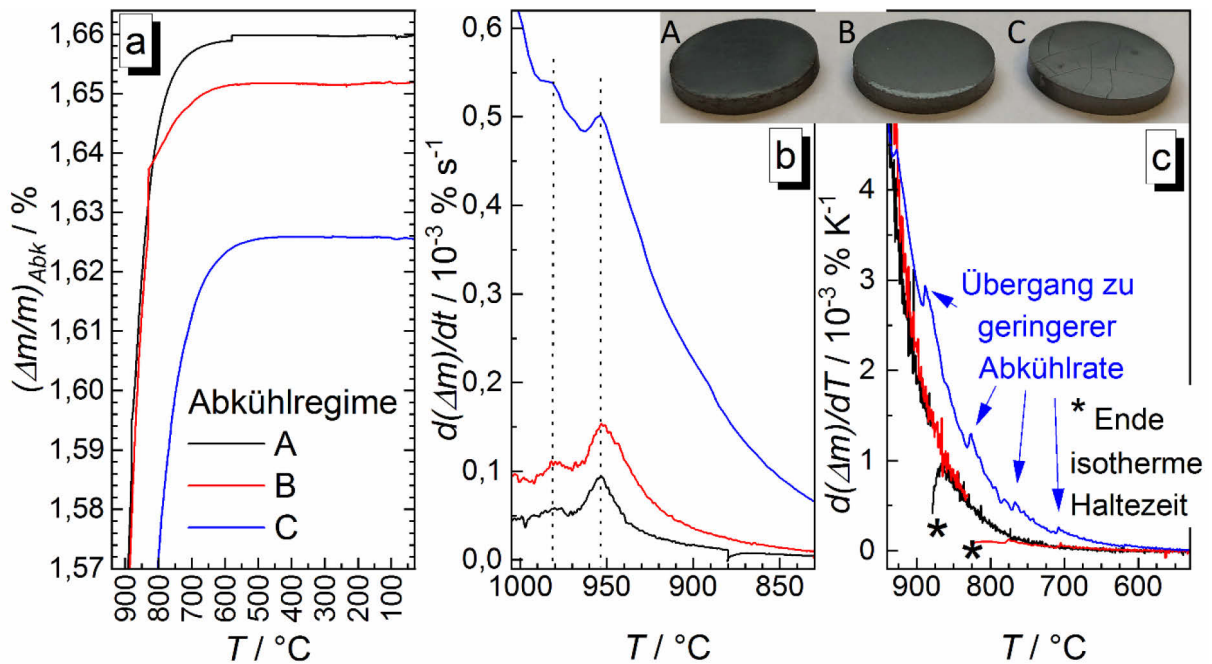


Abb. 4.13: Vergleich der (a) relativen Massezunahmen $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk}$, (b) der Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ und (c) der relativen Masseänderung pro Temperaturintervall $d(\Delta m)/dT$ der gesinterten Keramiken $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3,8}$ bei der Abkühlung nach den Regimen A, B oder C (die Maxima in $d(\Delta m)/dT$ bei der Abkühlung mit Regime C entstehen bei Änderung der Abkühlrate); Fotografien der angeschliffenen Proben nach der Abkühlung mit Regime A, B oder C

$d(\Delta m)/dt$ ab, nur in den Temperaturintervallen $988^\circ C \geq T \geq 981^\circ C$ und $963^\circ C \geq T \geq 953^\circ C$ beschleunigte sich die Masseaufnahme kurzfristig (Abb. 4.13b). Die Probe zeigte ab Beginn der Abkühlung eine geringere relative Massezunahme $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk}$ als bei der Abkühlung mit Regime A oder B (Tab. 10, Abb. 4.13a). Unterhalb $T = 935^\circ C$ wurde eine größere relative Masseänderung pro Temperaturintervall $d(\Delta m)/dT$ als bei den Abkühlregimen A und B beobachtet (Abb. 4.13c). Für $T < 500^\circ C$ betrug die Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt \approx 0\%/s$, die Probe zeigte keine weitere Masseänderung (Abb. 4.13a). Bei der Abkühlung von $T = 1180^\circ C$ bis auf $T = 30^\circ C$ wurde die Probe insgesamt um $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,30^\circ C,C} = 1,626\%$ schwerer (Tab. 10, Abb. 4.13a). Im Vergleich zur Abkühlung mit Regime A war die relative Massezunahme um $0,034\%$ niedriger. Die hohen Abkühlgeschwindigkeiten nach der isothermen Haltezeit bei $T = 1180^\circ C$ führten zu einem geringeren Betrag der relativen Masseänderung, welcher jedoch durch die erhöhte relative Masseaufnahme im Temperaturintervall $935^\circ C \geq T \geq 705^\circ C$ geringfügig ausgeglichen wurde. Nach der Abkühlung mit Regime C zeigte die angeschliffene Probe Risse. Die Proben der Abkühlregime A und B zeigten keine Defekte nach der Abkühlung (Fotografie in Abb. 4.13).

Thermogravimetrische Messungen an pulverförmigen Proben

Der Einfluss des Verhältnisses von Probenoberfläche zu Probenvolumen wurde durch den Vergleich der TG-Messungen von gesinterten Keramiken (Vollkörper) und Pulver bewertet. Dafür wurde die relative Masseänderung $\frac{\Delta m}{m_0}$ einer gesinterten und anschließend zu Pulver gemörserten Keramik der Zusammensetzung $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3,8}$ bei der Abkühlung von $T = 1180^\circ C$ mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten untersucht (Abb. 4.14). Im Temperaturbereich $1180^\circ C > T > 880^\circ C$ zeigte die

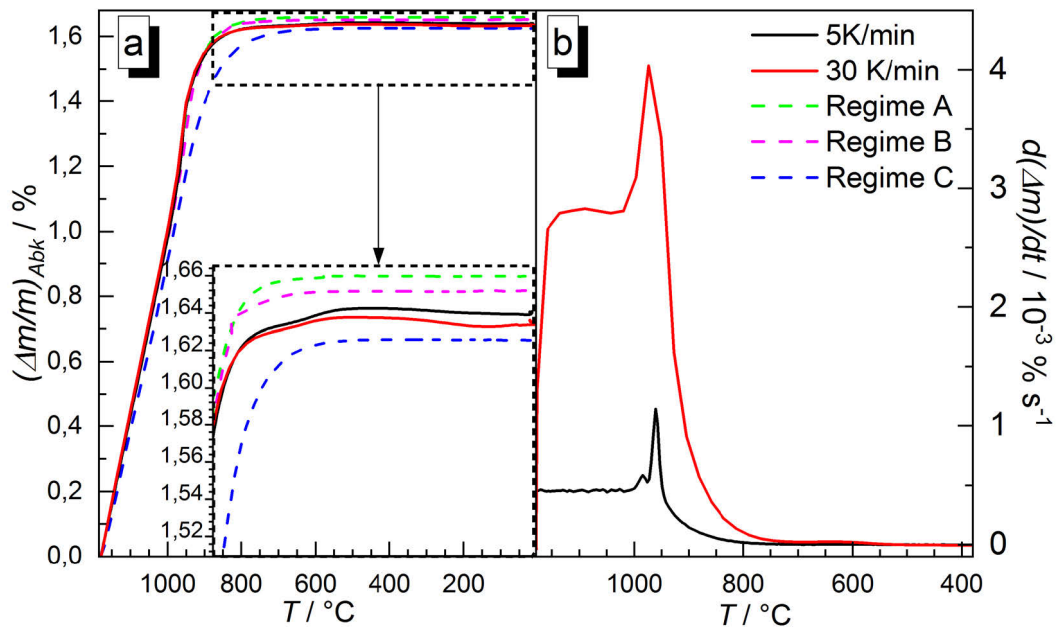


Abb. 4.14: Vergleich (a) der relativen Massezunahmen $(\frac{\Delta m}{m})_{Abk}$ und (b) der Geschwindigkeiten der relativen Masseänderungen $d(\Delta m)/dt$ von zu Pulver gemörsterten Keramiken der Zusammensetzung $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ bei der Abkühlung von $T = 1180^\circ C$ mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, zusätzlich wurden in (a) die relativen Massezunahmen der mit Regime A, B oder C abgekühlten Keramiken abgebildet

Pulverprobe bei den Abkühlraten $dT/dt = 5 \text{ K/min}$ und $dT/dt = 30 \text{ K/min}$ vergleichbare relative Massezunahmen wie die Keramiken bei der Abkühlung nach Regime A oder B (Abb. 4.14a). Von $T = 1180^\circ C$ bis $T = 1043^\circ C$ waren die Geschwindigkeiten der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ annähernd konstant (Abb. 4.14b). Bei der Abkühlgeschwindigkeit $dT/dt = 30 \text{ K/min}$ betrug die Geschwindigkeit der relativen Masseänderung bei $T = 1143^\circ C$ das 61-fache ($d(\Delta m)/dt \approx 2,81 \cdot 10^{-3} \% / s$) und bei der Abkühlung mit $dT/dt = 5 \text{ K/min}$ das 9,8-fache ($d(\Delta m)/dt \approx 0,45 \cdot 10^{-3} \% / s$) der Geschwindigkeit der relativen Masseänderung der mit Regime A abgekühlten Keramik. Bei hoher Abkühlgeschwindigkeit von $dT/dt = 30 \text{ K/min}$ wurde ein Anstieg der Geschwindigkeit der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ bei $T = 1020^\circ C$ beobachtet. Aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten im Temperaturbereich $1020^\circ C > T > 927^\circ C$ konnte keine vollständige Auswertung der Geschwindigkeit der Masseänderung vorgenommen werden (nur fünf Messpunkte), in diesem Temperaturbereich trat mindestens ein Maximum der Geschwindigkeit der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ auf (Abb. 4.14b). Bei der langsameren Abkühlrate $dT/dt = 5 \text{ K/min}$ wurde eine Beschleunigung der Massezunahme für $T < 1007^\circ C$ beobachtet. Wie bei der Abkühlung der Keramiken wurden zwei Maxima der Geschwindigkeit der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ festgestellt, diese lagen bei ähnlichen Temperaturen ($T = 984^\circ C$ und $T = 961^\circ C$). Mit sinkender Temperatur verringerte sich die Geschwindigkeit der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ in beiden Versuchen deutlich (Abb. 4.14b). Unterhalb $T = 810^\circ C$ nahm die Pulverprobe bei der Abkühlrate $dT/dt = 30 \text{ K/min}$ weniger Masse zu als bei der Abkühlung mit $dT/dt = 5 \text{ K/min}$. Die scheinbaren Masseänderungen der Proben im Temperaturbereich $T \leq 430^\circ C$ (Abb. 4.14a) entstanden durch eine unzureichende Korrektur des Auftriebs der Probeniegel während der Messung. Da die auftriebskorrigierten relativen Masseänderungen der Keramiken bei $T < 500^\circ C$ keine Änderungen aufwiesen, wurde für die Pulver angenommen, dass deren Gewicht bei $T = 460^\circ C$ und bei $T = 30^\circ C$ identisch war. Bei der Abkühlung von $T = 1180^\circ C$ bis $T = 30^\circ C$ wurden die pulverförmigen Proben damit um $(\frac{\Delta m}{m})_{Abk,30^\circ C} = 1,643 \%$ bei der Abkühlrate $dT/dt = 5 \text{ K/min}$ und um $(\frac{\Delta m}{m})_{Abk,30^\circ C} = 1,638 \%$ bei

der Abkühlung mit $dT/dt = 30$ K/min schwerer. Im Vergleich zur sehr langsamen Abkühlung einer Keramik ($dT/dt = 0,5$ K/min, Abkühlregime A) erfolgte bei $T < 880$ °C eine geringere relative Massezunahme, sodass die Pulverproben nach der Abkühlung mit $dT/dt = 5$ K/min um 0,017 % und mit $dT/dt = 30$ K/min um 0,022 % leichter waren. Signifikant war der Unterschied der temperaturabhängigen relativen Massezunahme $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,30^\circ C}$ zwischen dem Pulver und der Keramik bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten: Obwohl die Abkühlrate der Keramik in Abkühlregime C kleiner als $dT/dt = 30$ K/min war, wies diese Probe über den gesamten Temperaturbereich eine geringere relative Massezunahme $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk}$ auf (Abb. 4.14a).

Thermogravimetrische Messungen – Berechnung der Nichtstöchiometrie δ

Unter der Annahme, dass die mittels Regime A abgekühlte Keramik stöchiometrisch ist ($\delta_{A,30^\circ C} \equiv 0,0000$), wurde anhand der Masseänderung $\Delta m_{A,T}$ der Probe bei der Temperatur T die temperaturabhängige mittlere Nichtstöchiometrie $\delta_{A,T}$ der Keramik $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ mit Gleichung (3.10) berechnet (Tab. 11). Im Vergleich dazu wurden die unterschiedlichen relativen Masseänderungen $\frac{\Delta m}{m_0}$ der mittels Regime B oder C abgekühlten Keramiken und der unterschiedlich schnell abgekühlten Pulver unter Verwendung der Gleichungen (3.11) bis (3.17) in eine mittlere Nichtstöchiometrie $\delta_{30^\circ C}$ umgerechnet. Für alle Proben wurde bei $T = 30$ °C eine geringe mittlere Nichtstöchiometrie $3-\delta_{30^\circ C} > 2,996$ ermittelt (Tab. 11).

Tab. 11: Berechnete mittlere Nichtstöchiometrie δ der mittels Regime A abgekühlten Keramik bei unterschiedlichen Temperaturen und der unterschiedlich abgekühlten Keramiken und Pulverproben $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$

Probe, Regime (T)	Mittlere Nichtstöchiometrie	
	δ	$3-\delta$
Keramik, A (30 °C)	0,0000	3,0000
Keramik, A (1180 °C)	0,153	2,847
Keramik, A (1050 °C)	0,088	2,912
Keramik, A (1000 °C)	0,063	2,937
Keramik, A (953 °C)	0,033	2,967
Keramik, B (30 °C)	$7 \cdot 10^{-4}$	2,999
Keramik, C (30 °C)	$3 \cdot 10^{-3}$	2,997
Pulver, 5 K/min (30 °C)	$2 \cdot 10^{-3}$	2,998
Pulver, 30 K/min (30 °C)	$2 \cdot 10^{-3}$	2,998

Untersuchung der Phasenumwandlungen von $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$

Die Hochtemperatur-Phasenumwandlungen der gesinterten und anschließend zu Pulver gemörserten Keramik $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ wurden mittels simultaner DTA/TG-Messung untersucht. Beim Aufheizen wurden zwei endotherme und bei der Abkühlung zwei exotherme Signalmaxima im Temperaturbereich 920 °C $\leq T \leq 1000$ °C festgestellt (Abb. 4.15). Nach Taguchi *et al.* kennzeichnen diese Vorgänge die Phasenumwandlungen von der kubischen über die tetragonale zur orthorhombischen Perowskitstruktur (Taguchi 1989a). Bei den Temperaturen der DTA-Signalmaxima traten jeweils Maxima in der Geschwindigkeit der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ auf (Abb. 4.15).

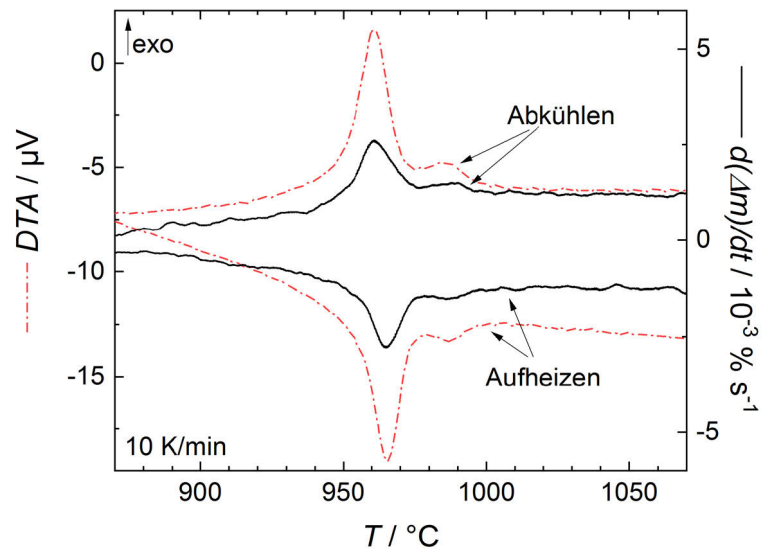


Abb. 4.15: DTA-Signal und Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ bestimmt aus der simultanen DTA/TG-Messung einer zu Pulver gemörserten Keramik der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$

Weiterhin wurden die Phasenumwandlungen des substituierten Perowskits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ an einer gesinterten Keramik mithilfe der Röntgendiffraktometrie bewertet. Die Diffraktogramme wurden bei $T = 30^\circ\text{C}$ und im Temperaturbereich $694^\circ\text{C} \leq T \leq 1021^\circ\text{C}$ aufgenommen (Abb. 4.16). Neben Beugungsreflexen des orthorhombischen Perowskits traten Reflexe der Unterlage (Platin) in den Diffraktogrammen auf (Abb. 4.16a, gekennzeichnet mit *). Bei $T = 30^\circ\text{C}$ stimmten die Lage der Reflexe der Probe und der Referenz CaMnO_3 überein, bei höheren Temperaturen erfolgte eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten (Abb. 4.16a). Die Reflexe der Netzebenen (121), (220), (202), (222), (123), (242) des orthorhombischen Perowskits im Bereich $26^\circ \leq 2\theta \leq 72^\circ$ wurden im gesamten untersuchten Temperaturbereich nachgewiesen, in der kubischen Hochtemperaturphase entsprechen sie den nachgewiesenen Reflexen der Netzebenen (110), (111), (200), (210), (211) und (220) (Abb. 4.16a, Abb. B 1 Anhang B). Mittels HT-XRD ist die Bewertung der Phasenumwandlungen der polykristallinen Keramiken $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ schwierig, da sich die Intensitäten der Reflexe der unterschiedlichen Phasen nur geringfügig unterscheiden und die Intensität einiger relevanter Reflexe gering ist (Taguchi 1989a). Beim Übergang von der orthorhombisch verzerrten in die tetragonal verzerrte Perowskitstruktur verschwinden die Reflexe der Netzebenen (210), (102), (131), (221), (311) des orthorhombischen Perowskits (Abb. B 1 Anhang B). Im Diffraktogramm des kubischen $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ treten zudem die Reflexe der Netzebenen (111), (031), (212) des orthorhombischen Perowskits im Messbereich $26^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$ nicht mehr auf (Abb. 4.16a, Abb. B 1 Anhang B, Taguchi 1989a). Weitere Netzebenen des orthorhombischen Perowskits konnten infolge der geringen Reflexintensitäten nicht nachgewiesen werden (Abb. 4.16a).

Aufgrund der Überlagerung mit Reflexen der Platin-Unterlage konnten die Veränderungen der Reflexe der Netzebenen (031) und (221) der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur ($38,7^\circ \leq 2\theta \leq 40,5^\circ$ und $45,0^\circ \leq 2\theta \leq 47,0^\circ$) nicht für die Bewertung der Phasenumwandlungen herangezogen werden. Zudem wiesen die Reflexe der Netzebenen (111), (102), (131), (212) und (311) der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur im Messbereich $26^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$ zu geringe Intensitätswerte für die Auswertung auf. Der Reflex der Netzebenen (210) der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur ($34,7^\circ \leq 2\theta \leq 35,9^\circ$) zeigte mit steigender Temperatur eine Intensitätsverringerng (Abb. 4.16b, c). In der 2D-Konturdarstellung der Intensitäten als Funktion der Temperatur und des 2θ -Winkels konnte der Reflex der Netzebenen (210) bis $T = 952^\circ\text{C}$ deutlich nachgewiesen werden (Abb. 4.16d). Dies weist

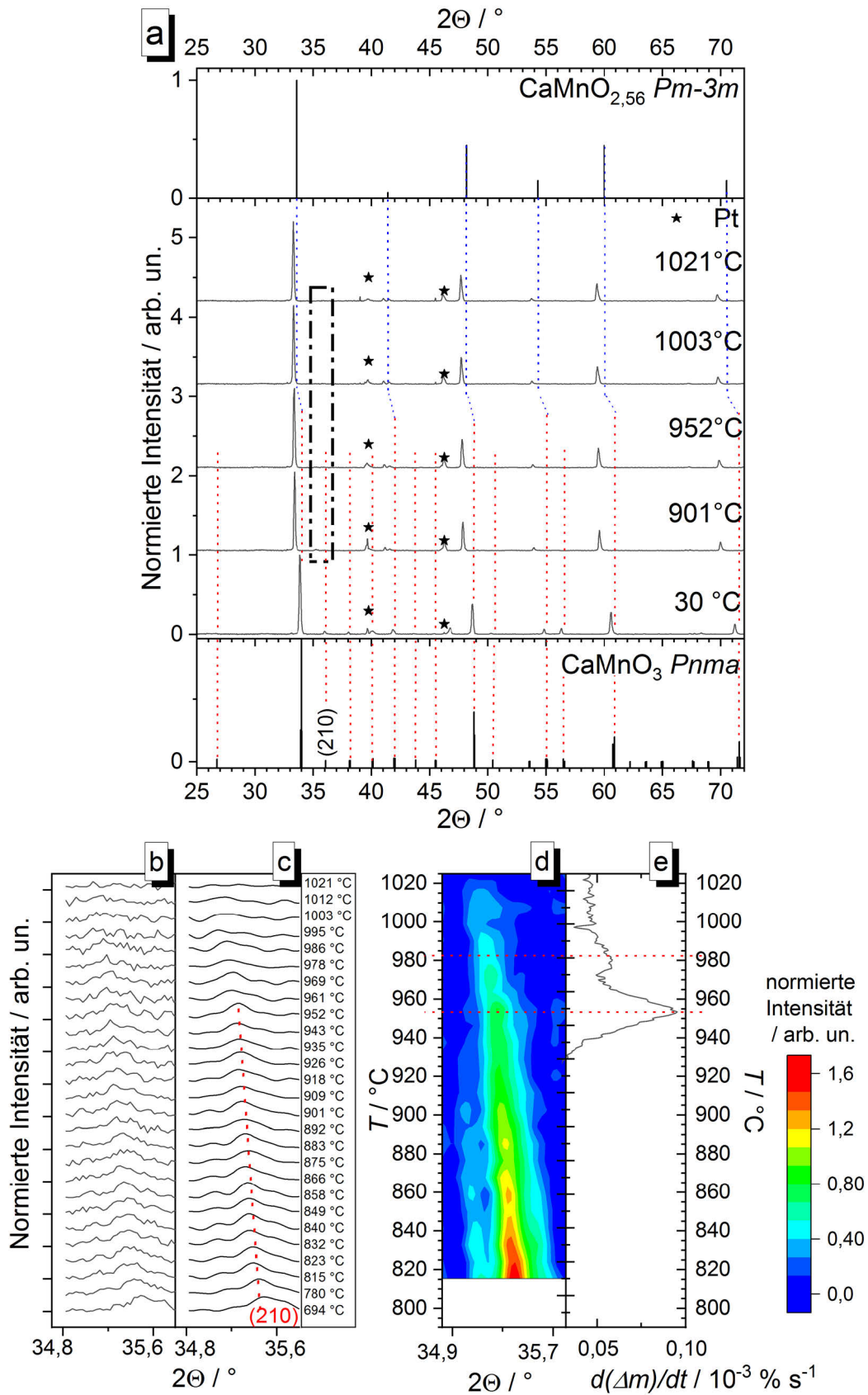


Abb. 4.16: (a) HT-Röntgendiffraktogramme einer gesinterten Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h), als Referenzen wurden die Reflexe des $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ in der orthorhombischen ($Pnma$) und in der kubischen ($Pm-3m$) Perowskitstruktur eingezeichnet (Taguchi 1989a), * kennzeichnet die Fremdre reflexe der Platin-Unterlage; (b) gemessene Intensitäten und (c) mittels Fourier-Analyse bearbeitete Daten im Messbereich $34,7^\circ \leq 2\theta \leq 35,8^\circ$ zwischen $694^\circ\text{C} \leq T \leq 1021^\circ\text{C}$, (d) daraus abgeleitete 2D-Konturabbildung, (e) Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ beim Abkühlen der Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (aus Abb. 4.13b)

auf die Phasenumwandlung in die tetragonal verzerrte Struktur des substituierten Perowskits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ hin. Zudem wies die thermogravimetrisch ermittelte Geschwindigkeit der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ dieser Keramik bei $T = 953 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abkühlung) ein Maximum auf, was bedeutet, dass ein Großteil des Volumens der Probe bei $T > 953 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht in der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur vorlag (Abb. 4.16e).

Da der Reflex der Netzebenen (210) der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur sowohl im Diffraktogramm der tetragonal verzerrten sowie der kubischen Perowskitstruktur nicht mehr auftritt und keine weiteren Reflexe zur Bewertung der Phasenumwandlung genutzt werden konnten, konnte der direkte Übergang von der orthorhombisch verzerrten in die kubische Struktur des Perowskits nicht ausgeschlossen werden.

Thermoelektrische Messungen an definiert abgekühlten Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$

In Abb. 4.17 sind die thermoelektrischen Kennwerte der mit Regime A, B oder C abgekühlten Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ dargestellt. Die langsam abgekühlte Probe (Regime A) zeigte eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit im Bereich $\sigma \approx 25 \text{ } 000 \text{ S/m}$ bei $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 4.17a). Mit steigender Temperatur verringerte sich die elektrische Leitfähigkeit bis $T = 820 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $\sigma = 10 \text{ } 560 \text{ S/m}$. In der Darstellung $\ln(\sigma) = f(T^{-1})$ wurde eine Aktivierungsenergie für den Ladungstransport von $|E_\sigma| = 45 \text{ meV}$ ermittelt (Abb. 4.18a „a5“, Tab. 12). Mittels linearer Regression der Messdaten in der Darstellung $\ln(\sigma T) = f(T^{-1})$ (Abb. 4.18a „a1“) wurde eine Aktivierungsenergie E_H für das Hopping kleiner Polaronen bestimmt (Tab. 12). Die Regressionen beschrieben die Messdaten sehr gut (Abb. 4.18a). Es ist jedoch zu beachten, dass die ermittelte Aktivierungsenergie für den Hoppingprozess E_H kleiner ist als die typische Energie eines Phonons ($E_{ph} \geq 25 \text{ meV}$, vergleiche Kapitel 2.2.5). Bei höherer Temperatur wurde ein erneuter Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit σ registriert. Bis $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ stieg die elektrische Leitfähigkeit deutlich an, über dieser Temperatur zeigte sich ein geringerer, aber mit der Temperatur annähernd linearer Anstieg (Abb. 4.17a). Bei der Abkühlung mit Regime B wurde für $T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$ eine geringere elektrische Leitfähigkeit σ gegenüber der mit Regime A abgekühlten Probe gemessen (Abb. 4.17a). Dabei verringerte sich die elektrische Leitfähigkeit linear mit steigender Temperatur. In diesem Temperaturbereich konnten die Messwerte in der Darstellung $\ln(\sigma T) = f(T^{-1})$ ebenfalls sehr gut mittels linearer Regression beschrieben werden (Abb. 4.18a „a2“). Die ermittelte Aktivierungsenergie E_H für das Hopping kleiner Polaronen betrug das 2,3-fache der Aktivierungsenergie der mittels Regime A abgekühlten Keramik (Tab. 12). Bei höheren Temperaturen waren die Werte der

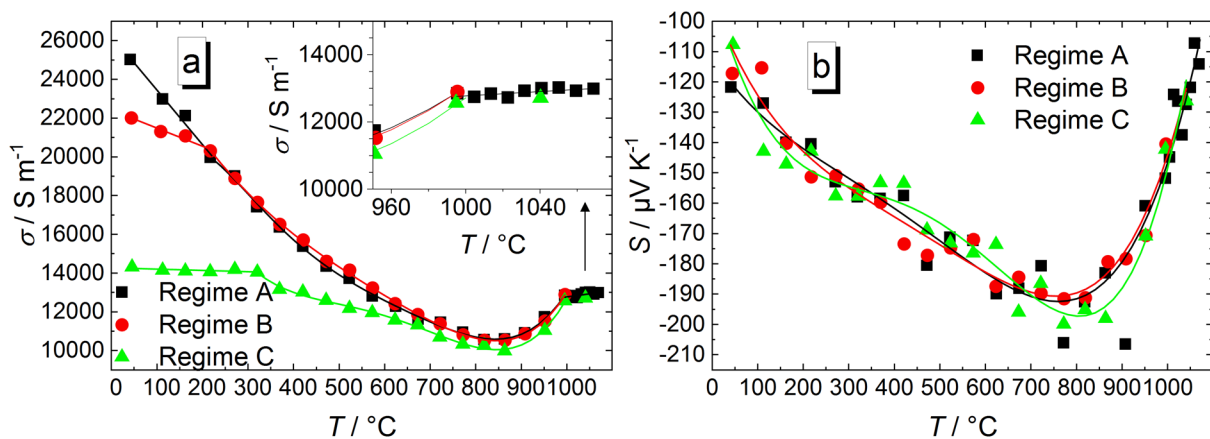


Abb. 4.17: Temperaturabhängige thermoelektrische Kennwerte (a) elektrische Leitfähigkeit σ und (b) absoluter Seebeck-Koeffizient S der mit den Regimen A, B oder C abgekühlten Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$

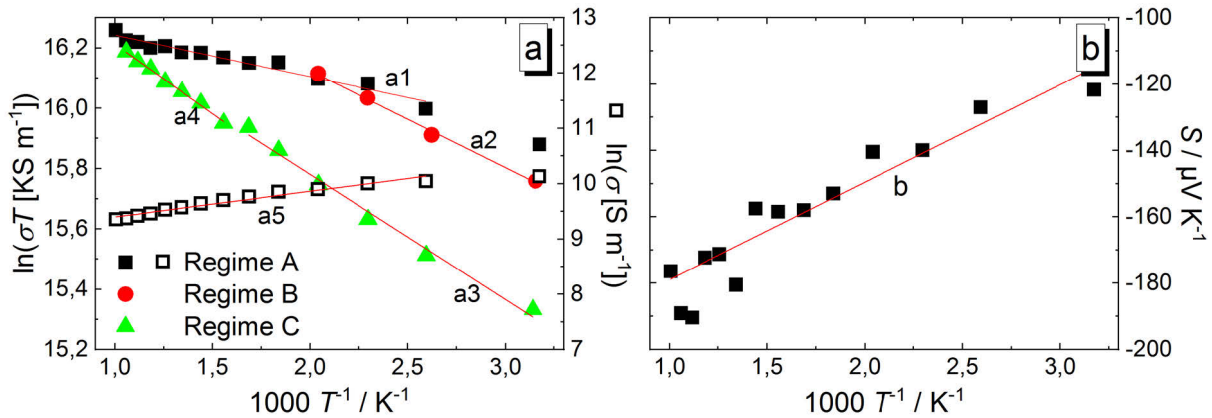


Abb. 4.18: (a) Lineare Regression von $\ln(\sigma T)$ als Funktion der inversen Temperatur T^{-1} der mittels Regime A, B oder C abgekühlten Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und von $\ln(\sigma)$ als Funktion der inversen Temperatur T^{-1} der mittels Regime A abgekühlten Keramik, sowie (b) die lineare Regression des absoluten Seebeck-Koeffizienten S als Funktion der inversen Temperatur T^{-1} der mittels Regime A abgekühlten Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$

Tab. 12: Ergebnis der linearen Regressionen aus Abb. 4.18 und daraus berechnete Aktivierungsenergien für die Hopping-Leitung (E_H) der mit Regime A, B oder C abgekühlten Keramiken, sowie für den Ladungstransport (E_σ) und für die Bildung freier Ladungsträger (E_S) der mit Regime A abgekühlten Keramik der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$

Abkühlregime	Kennzeichnung	Lineare Regression	Aktivierungsenergie / meV
A (112 °C - 721 °C)	a1	$y = 16,3797 - 137,9400 \cdot T^{-1}$	$E_H = 12 \pm 1$
B (44 °C - 217 °C)	a2	$y = 16,7668 - 321,3181 \cdot T^{-1}$	$E_H = 28 \pm 1$
C (45 °C - 320 °C)	a3	$y = 16,6106 - 414,9222 \cdot T^{-1}$	$E_H = 36 \pm 2$
C (369 °C - 672 °C)	a4	$y = 16,6717 - 459,8080 \cdot T^{-1}$	$E_H = 40 \pm 1$
A (112 °C - 721 °C)	b	$y = -2,0828E-4 \text{ VK}^{-1} + 0,0294 \text{ V} \cdot T^{-1}$	$ E_S = 29 \pm 3$
A (162 °C - 721 °C)	a5	$y = 8,8507 + 525,5094 \cdot T^{-1}$	$ E_\sigma = 45 \pm 2$

elektrischen Leitfähigkeit der mittels Regime A oder B abgekühlten Proben vergleichbar (Abb. 4.17a). Die mit Regime C abgekühlte Probe hingegen zeigte unterhalb $T \approx 650$ °C eine geringere elektrische Leitfähigkeit (Abb. 4.17a). Im Bereich 40 °C $\leq T \leq 320$ °C lag die elektrische Leitfähigkeit dieser Keramik unverändert bei $\sigma \approx 14\,000$ S/m, die Aktivierungsenergie für das Hopping kleiner Polaronen betrug $E_H = 36$ meV (Tab. 12). Bei höheren Temperaturen verringerte sich die elektrische Leitfähigkeit σ und die Aktivierungsenergie E_H erhöhte sich (Abb. 4.17a, Tab. 12). In beiden Temperaturbereichen konnten die Messwerte in der Darstellung $\ln(\sigma T) = f(T^{-1})$ sehr gut mittels linearer Regression beschrieben werden (Abb. 4.18a „a3“, „a4“). Oberhalb $T \approx 650$ °C wurde eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit σ wie bei den Proben der Abkühlregime A und B beobachtet (Abb. 4.17a).

Die temperaturabhängigen absoluten Seebeck-Koeffizienten S der unterschiedlich abgekühlten Keramiken waren sehr ähnlich (Abb. 4.17b). Unterhalb $T = 800$ °C erhöhte sich der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S mit steigender Temperatur. Unter der Annahme von lokalisierten Ladungsträgern und dem Hopping-Leitungsmechanismus ergab die lineare Regression der Daten in der Darstellung $S = f(T^{-1})$ eine Aktivierungsenergie von $|E_S| = 29$ meV für die Bildung freier Ladungsträger (Abb. 4.18b, Tab. 12). Bei weiter zunehmender Temperatur nahm der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S deutlich ab und erreichte bei $T = 1050$ °C Werte, die vergleichbar zu den absoluten Seebeck-Koeffizienten bei $T = 40$ °C waren (Abb. 4.17b).

Thermoelektrische Messungen an definiert abgekühlten Keramiken $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$

Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die thermoelektrischen Kennwerte substituerter Calcium-Manganate wurde an weiteren Keramiken mit gleichem Substitutionsgrad z ⁵ ($z = 0,04$) untersucht. Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse der Zusammensetzung $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ ($z = 2y = 0,04$) betrachtet, die Kennwerte der Substitutionsreihe $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$ werden in Kapitel 5 ausführlich beschrieben.

Keramiken der Zusammensetzung $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ zeichneten sich ebenso wie das $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ durch eine Abhängigkeit der thermoelektrischen Kennwerte von der Abkühlgeschwindigkeit aus (Abb. 4.19). Ein Vergleich zwischen den thermoelektrischen Kenndaten der Gd^{3+} - und der W^{6+} -substituierten Keramiken ist aufgrund des gleichen Substitutionsgrades von $z = 0,04$ möglich. Die mittels Regime B abgekühlte W^{6+} -substituierte Probe wies nach der Sinterung Risse auf. Im Bereich $100\text{ °C} \leq T \leq 420\text{ °C}$ stieg die elektrische Leitfähigkeit dieser Keramik von $\sigma \approx 8000\text{ S/m}$ auf $\sigma \approx 9300\text{ S/m}$, sie wies somit halbleitendes Verhalten auf (Abb. 4.19a). Bei $T = 420\text{ °C}$ fand ein Übergang zu metallischem Leitfähigkeitsverhalten statt, bis $T = 700\text{ °C}$ wurde eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit σ beobachtet (Abb. 4.19a). Hingegen war die im Bereich $1200\text{ °C} \geq T \geq 400\text{ °C}$ mit $dT/dt = 0,3\text{ K/min}$ abgekühlte Probe rissfrei. Sie zeigte im gesamten untersuchten Temperaturbereich metallisches Leitfähigkeitsverhalten (Abb. 4.19a). Die elektrische Leitfähigkeit betrug bei $T = 100\text{ °C}$ das 2,1-fache der elektrischen Leitfähigkeit der mit Regime B abgekühlten Probe. Bei $T = 700\text{ °C}$ wiesen die beiden Proben eine elektrische Leitfähigkeit im Bereich $8500\text{ S/m} < \sigma < 9500\text{ S/m}$ auf (Abb. 4.19a). Nach der Reoxidation der mit Regime B abgekühlten Probe bei $T = 600\text{ °C}$ für 60 Stunden an Luft zeigte diese ein verändertes elektrisches Leitfähigkeitsverhalten: Im gesamten untersuchten Temperaturbereich ($100\text{ °C} \leq T \leq 720\text{ °C}$) trat metallisches Leitfähigkeitsverhalten auf (Abb. 4.19a). Die elektrische Leitfähigkeit war gegenüber dem nicht reoxidierten Zustand deutlich angestiegen, so wies die Keramik bei $T = 100\text{ °C}$ die 1,8-fache elektrische Leitfähigkeit auf. Gegenüber der mit $dT/dt = 0,3\text{ K/min}$ abgekühlten Keramik war die elektrische Leitfähigkeit der reoxidierten Probe unterhalb $T = 450\text{ °C}$ geringer, bei höheren Temperaturen war sie vergleichbar (Abb. 4.19a).

Der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S der W^{6+} -substituierten Keramiken erhöhte sich mit steigender Temperatur (Abb. 4.19b). Trotz der unterschiedlichen thermischen Behandlung waren die

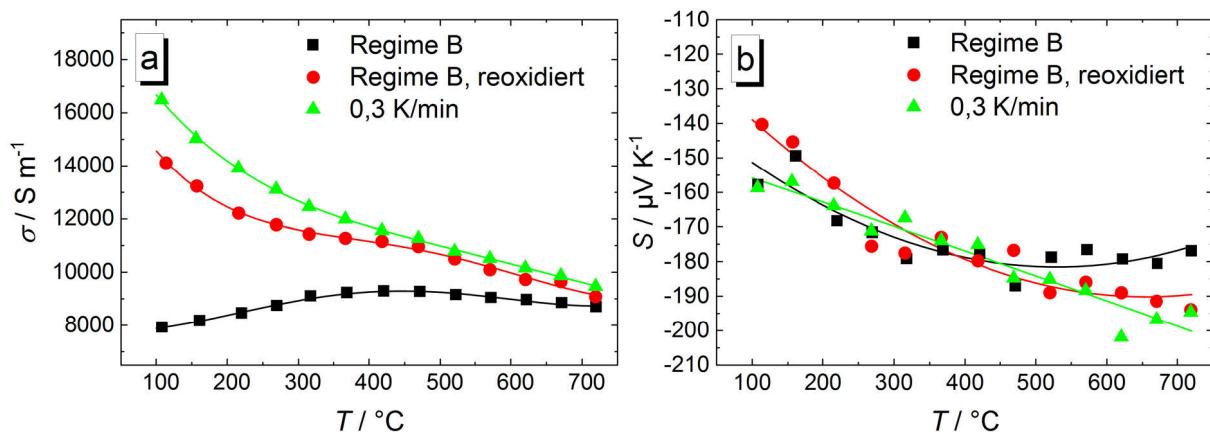


Abb. 4.19: Temperaturabhängige thermoelektrische Kennwerte (a) elektrische Leitfähigkeit σ und (b) absoluter Seebeck-Koeffizient S von Keramiken der Zusammensetzung $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ nach der Sinterung ($T_S = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 h) und Abkühlung mit $dT/dt = 0,3\text{ K/min}$ bis $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit Regime B, sowie nach der Reoxidation ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 60 h in Luft) der mit Regime B abgekühlten Probe

⁵ Der Substitutionsgrad z beschreibt die Anzahl der eingebrachten Ladungsträger in der substituierten Verbindung $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, hier gilt: $x = z$, für fünfwertige Kationen $y = z$, für sechswertige Kationen $y = 2z$.

absoluten Seebeck-Koeffizienten S der Proben im Bereich $150\text{ °C} \leq T \leq 620\text{ °C}$ sehr ähnlich, die Unterschiede lagen im Bereich der Messunsicherheit des Messgerätes $u_S = \pm 7\%$. Über $T = 620\text{ °C}$ wies die mit Regime B abgekühlte Probe geringere Beträge des absoluten Seebeck-Koeffizienten S auf, während sich die reoxidierte und die mit $dT/dt = 0,3\text{ K/min}$ abgekühlte Probe nicht unterschieden (Abb. 4.19b).

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Präparation und Kalzination der Präkursor: Phasenbildung

Mit den nasschemischen Synthesemethoden Kofällung, Citrat-Methode und Sprühtrocknen konnten nanokristalline Präkursor-Pulver hergestellt werden (Tab. 6), die bei Kalzination das gewünschte Calcium-Manganat bildeten (Abb. 4.1a-c). Bei der Kofällung fiel ein Calcium-Mangan-Mischcarbonat aus (Abb. 4.1a „as prepared“) – dadurch wurde eine homogene Mischung der Kationen auf der atomaren Ebene erzielt. Der gewünschte Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3,6}$ bildete sich bei der thermischen Zersetzung jedoch nicht direkt (Abb. 4.1a), wie es das Phasendiagramm von Horowitz *et al.* beschreibt (Horowitz 1978). Goldsmith *et al.* fanden oberhalb von $T = 425\text{ °C}$ eine Mischungslücke in der Mischkristallreihe $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ bei Stoffmengenverhältnissen $\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Mn})} < 1$ in CO_2 -Atmosphäre (Goldsmith 1957). Das nominale Stoffmengenverhältnis des Gd^{3+} -substituierten Mischcarbonats beträgt $\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Mn})} = 0,96$. Eine Entmischung in Kombination mit der Carbonat-Zersetzung und der Oxidation der Mn^{2+} -Ionen unter Bildung der beobachteten Phase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (Abb. 4.1a „600 °C“) ist anhand der DTA/TG-Messkurven bei der thermischen Behandlung bei $T \approx 300\text{ °C}$ anzunehmen (Abb. 4.2).

Vor der Kalzination der über nasschemische Synthesemethoden hergestellten Präkursor-Pulver lagen somit nanokristalline Rohstoffgemische vor: Die Präkursor-Pulver der Citrat-Methode und der Sprühtrocknung bestanden aus CaCO_3 und Mn_3O_4 (Abb. 4.1b „400 °C“ und c „400 °C“), das über die Methode der Kofällung präparierte, thermisch behandelte Pulver setzte sich aus CaCO_3 und $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ zusammen (Abb. 4.1a „600 °C“). Da die Ionenradien von Gd^{3+} und Ca^{2+} in der 12-fachen Koordination sehr ähnlich sind**, wird sowohl für den Perowskit als auch für das Carbonat und die intermediären Phasen von der Substitution des Ca^{2+} -Ions durch das Gd^{3+} -Ion ausgegangen.

Bei Temperaturen über $T_K = 700\text{ °C}$ fanden vergleichbare Phasenbildungsprozesse statt, unabhängig von der verwendeten nasschemischen Synthesemethode (Abb. 4.1). Wie auch Quetel-Weben *et al.* für kogefälltes Pulver beschrieben, bildeten sich intermediäre Phasen ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, Ca_2MnO_4), die sich erst bei $T \approx 800\text{ °C}$ zum gewünschten Perowskit umwandelten (Abb. 4.1) (Quetel-Weben 2013). Lan *et al.* und Sanmathi *et al.* erhielten bei einer Kalzinationstemperatur von $T_K = 800\text{ °C}$ annähernd reinphasiges substituiertes $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3,6}$ aus kogefällten Präkursor-Pulvern, jedoch unter Verwendung einer langen Haltezeit von sechs Stunden (Lan 2010; Sanmathi 2010). Bei einer Haltezeit von zwei Stunden bei $T_K = 800\text{ °C}$ lagen in dieser Arbeit neben dem gewünschten Perowskit noch intermediäre Phasen vor (Abb. 4.1 „800 °C“). Diese Beobachtungen stimmten mit dem Phasendiagramm von Horowitz *et al.* überein, welche den Zerfall der intermediären Phase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ bei $T \approx 810\text{ °C}$ feststellten (Horowitz 1978). Nach der Kalzination bei $T_K = 900\text{ °C}$ war der Perowskit reinphasig (Abb. 4.1 „900 °C“), die mittlere Kristallitgröße des kogefällten Pulvers war größer ($d_{\text{XRD}} = 84\text{ nm}$, Tab. 7) als die von Lan *et al.* und von Sanmathi *et al.* berichteten Werte ($d_{\text{XRD}} = 50\text{ nm} \dots 70\text{ nm}$, Lan 2010; Sanmathi 2010). Zur Sicherstellung der vollständigen Phasenbildung wurde $T_K = 900\text{ °C}$ als Kalzinationstemperatur gewählt.

** Ionenradien für die 12-fache Koordination: $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,34\text{ Å}$ (Shannon 1976), $r_{\text{Gd}^{3+}} = 1,27\text{ Å}$ (Jia 1991)

Aufgrund der Temperatureinwirkung zeigten die kalzinierten Pulver gegenüber den nanokristallinen Präkursoren eine vergrößerte mittlere Partikelgröße im Bereich $d_{BET} \approx 150$ nm (Tab. 7).

Im Vergleich zur klassischen oxidkeramischen Route war die Kalzinationstemperatur der nasschemisch hergestellten Pulver gering ($T_K = 900$ °C statt $T_K = 1100$ °C). Die Ursache hierfür waren die deutlich kürzeren Diffusionswege zwischen den kleineren Partikeln nasschemisch hergestellter Pulver (Segal 1997). Bei Anwendung der nasschemischen Synthesemethoden muss für die Phasenumwandlung somit weniger elektrische Energie zum Erwärmen des Ofens aufgebracht werden. Die Kofällung und die Citrat-Methode eignen sich aufgrund des diskontinuierlichen Charakters für die Herstellung von Pulvermengen im Labormaßstab. Die Methode des Sprühtrocknens kann eine Pulverherstellung im technischen Maßstab ermöglichen, eine Anpassung der Prozessparameter wäre dabei notwendig.

Bewertung des Einflusses der Pulversynthese

Die nasschemisch hergestellten, kalzinierten Pulver wiesen eine homogene Partikelgrößenverteilung und hohe Sinteraktivität auf (Abb. 4.3a-c, Abb. 4.4). Mittels Kofällung wurden agglomerierte Pulver hergestellt (Abb. 4.3a). Eine ähnliche Form der Agglomerate wurde auch in Sanmathi 2010 und Quetel-Weben 2013 für diese Synthesemethode berichtet. Beim Vergleich des Effekts der nasschemischen Synthesemethoden und der klassischen oxidkeramischen Route auf die Eigenschaften von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wurde in der Literatur ebenfalls über ein verbessertes Schwindungsverhalten der nasschemisch hergestellten Pulver berichtet (Sanmathi 2010; Quetel-Weben 2013). Gegenüber Proben der klassischen oxidkeramischen Route mit bimodaler Partikelgrößenverteilung (Abb. 4.3d) wurde die Schwindung der nasschemisch hergestellten Proben bei deutlich niedrigeren Temperaturen beobachtet (Abb. 4.4). Die Keramiken der nasschemischen Syntheserouten zeigten eine bessere Dichte ($\rho = 99$ % der theoretischen Dichte, Tab. 7) nach der Sinterung bei $T_S = 1200$ °C. Derartig hohe Dichtewerte wurden nur selten für nasschemisch hergestelltes $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ im Zusammenhang mit thermoelektrischen Untersuchungen berichtet (z.B. in Park 2011). Überwiegend wurde eine Verdichtung im Bereich $70\% \leq \rho \leq 85\%$ der theoretischen Dichte realisiert (Bocher 2008; Lan 2010; Muguerra 2011; Sanmathi 2010).

Die gesinterten Keramiken aus den nasschemisch hergestellten Pulvern wiesen gegenüber den Proben der klassischen oxidkeramischen Route ein homogenes Gefüge auf (Abb. 4.5). Anreicherungen von Gadolinium in den Proben der klassischen oxidkeramischen Route (Abb. 4.5f) ließen auf einen Mn-Überschuss in der Matrix rückschließen und erklären das Vorliegen der Fremdphase CaMn_2O_4 (Abb. 4.1d). In den Proben der nasschemischen Syntheserouten war das Substitutionselement homogen verteilt (Abb. 4.5e). Daraus kann geschlossen werden, dass der Substitutionsgrad in den nasschemisch hergestellten Keramiken im Vergleich zur Matrix der Keramiken der klassischen oxidkeramischen Route höher ist. Dies führt zum beobachteten geringeren Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S und der höheren elektrischen Leitfähigkeit σ (Abb. 4.6a, b). Zusätzlich ist die elektrische Leitfähigkeit σ aufgrund der stärkeren Verdichtung der Proben höher. Auf den Zusammenhang zwischen einer hohen Dichte ρ und guter elektrischer Leitfähigkeit σ wurde in Kabir 2014a hingewiesen. Ein vergleichbares Ergebnis einer deutlich erhöhten elektrischen Leitfähigkeit σ und Verringerung des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S in Zusammenhang mit dem Nachweis von lokalen Anreicherungen des Substituenten in $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wurde in der Literatur nicht beschrieben. Beim Vergleich der Herstellungsmethoden wurden vielmehr ähnliche Werte von elektrischer Leitfähigkeit σ und absoluten Seebeck-Koeffizienten S zwischen den Keramiken nasschemischer Synthesen und der klassischen oxidkeramischen Route ermittelt, allerdings wurden Proben mit nur geringer Verdichtung untersucht ($\rho \leq 85\%$ der theoretischen Dichte) (Lan 2010; Sanmathi 2010; Bocher 2008).

Die gute Verdichtung der in dieser Arbeit mithilfe nasschemischer Synthesemethoden hergestellten Proben erzeugte eine bessere Wärmeleitfähigkeit λ im Vergleich zu den Keramiken der klassischen oxidkeramischen Route (Abb. 4.6c). Ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit λ mit höherer Dichte wurde auch in Kabir 2014b und Quetel-Weben 2013 berichtet. Zudem ist anzunehmen, dass durch das inhomogene Gefüge der über die klassische oxidkeramische Route hergestellten Keramiken (bimodale Korngrößenverteilung, Gadolinium-Anreicherungen, Abb. 4.5d und f) die Wärmeleitfähigkeit zusätzlich verringert wurde, da mehr Phononen durch die erhöhte Anzahl an Grenzflächen (Poren, Fremdphase, Korngrenzen) gestreut werden. Die deutliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit σ führte trotz des höheren Wertes der Wärmeleitfähigkeit λ und der Verringerung des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S der nasschemisch hergestellten Keramiken zu einer Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl zT gegenüber den Proben der klassischen oxidkeramischen Route (Abb. 4.6).

Ein direkter Vergleich des Einflusses unterschiedlicher nasschemischer Synthesemethoden auf die thermophysikalischen Eigenschaften von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wurde, abgesehen von den hier vorgestellten Ergebnissen aus Löhnert 2017, noch nicht publiziert. Mithilfe unterschiedlicher nasschemischer Synthesemethoden wurden Keramiken hergestellt, die eine vergleichbare, hohe Verdichtung und ähnliche Mikrostrukturen aufwiesen (Tab. 7, Abb. 4.5a-c). Die absoluten Seebeck-Koeffizienten S und die Wärmeleitfähigkeit λ der Keramiken waren gleich (Abb. 4.6a, c). Die Schwindung der Proben aus kogefälltem Pulver trat in einem engeren Temperaturbereich auf (Abb. 4.4) – was möglicherweise ein Resultat der Agglomeration der Primärpartikel war. Ebenso zeigten diese Proben eine geringere elektrische Leitfähigkeit σ als Proben der Citrat-Methode und des Sprühtrocknens (Abb. 4.6b), die Ursache hierfür ist jedoch nicht bekannt. Die nasschemisch hergestellten Keramiken wiesen Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ auf, welche im Bereich der höchsten in der Literatur publizierten Werte für substituierte Calcium-Manganate liegen ($S^2\sigma > 340 \mu\text{W}/\text{mK}^2$, Tab. 8, vergleiche Abb. 2.16b). Die thermoelektrischen Gütezahlen zT der nasschemisch hergestellten Keramiken waren untereinander vergleichbar, sie waren jedoch geringer als ein Großteil der publizierten Werte der in Abb. 2.16 betrachteten Veröffentlichungen (Abb. 4.6d, vergleiche Abb. 2.16a). Die Ursache hierfür war die hohe Wärmeleitfähigkeit λ der Proben ($\lambda \approx 2,8 \text{ W}/\text{mK}$ bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$). In anderen Quellen wurde durch die Anwendung nasschemischer Synthesemethoden über eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ berichtet ($\lambda \leq 2 \text{ W}/\text{mK}$ bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$), was zum einen auf eine kleinere Korngröße d_{Korn} und zum anderen auf die geringe Verdichtung der Proben zurückgeführt werden muss (Lan 2010; Bocher 2008). Insgesamt wurden in den Untersuchungen ebenso vergleichbare (Sanmathi 2010) oder, wie in dieser Arbeit, erhöhte thermoelektrische Gütezahlen zT des $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ bei Verwendung nasschemischer Synthesemethoden anstelle der klassischen oxidkeramischen Route erzielt (Lan 2010; Quetel-Weben 2013; Bocher 2008).

Da die thermoelektrischen Eigenschaften des $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ nur geringfügig von der genutzten nasschemischen Synthesemethode abhängig waren (Abb. 4.6) und der präparative Aufwand bei der Citrat-Methode und dem Sprühtrocknen größer war als bei der Kofällung (zusätzliche Zersetzung und Homogenisierung des Präkursors notwendig), wurde der Großteil des keramischen Pulvers für die folgenden Untersuchungen über die Methode der Kofällung hergestellt.

Eigenschaftsänderungen durch Mahlung der nasschemisch hergestellten Pulver

Durch die kurze Kalzination bei $T_K = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 20 min und anschließende Feinmahlung eines nasschemisch hergestellten Präkursors wurde nanokristallines $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Pulver ($d_{\text{BET}} = 62 \text{ nm}$, Tab. 9) präpariert. Die große spezifische Oberfläche des nanokristallinen Pulvers sollte im Allgemeinen zu einer

erhöhten Sinteraktivität führen (Salmang 2007) – hier wurde jedoch eine Verzögerung der Schwindung beobachtet (Abb. 4.7b). Eine mögliche Ursache hierfür kann die veränderte Pulvermorphologie sein: Durch die Mahlung wurden die Sinterhalse zwischen den Primärpartikeln, die sich während der Kalzination gebildet hatten, aufgebrochen (Abb. 4.8b). Diese müssen im Anfangsstadium des Sinterprozesses neu gebildet werden, wodurch die Triebkraft für das Sintern verringert wird (Salmang 2007). Weiterhin kann der ZrO₂-Mahlabrieb die Diffusion im Ca_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_{3-δ} und damit auch die Schwindung beeinträchtigen. Die aus dem nanokristallinen Pulver hergestellten Keramiken zeigten eine vergleichbar hohe Verdichtung, aber eine deutlich verringerte Korngröße ($\Delta d_{\text{Korn}} = -30\%$) im Vergleich zur Keramik aus dem für zwei Stunden bei $T_K = 900\text{ °C}$ kalzinierten Pulver (Tab. 9). Die geringere Korngröße der Keramik kann zum einen auf die kleinere mittlere Partikel- und Kristallitgröße des nanokristallinen keramischen Pulvers zurückgeführt werden (Tab. 9). Zum anderen kann der Mahlabrieb die Beweglichkeit der Korngrenzen einschränken und so das Kornwachstum vermindern (Salmang 2007).

Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit σ und die geringere Streuung der absoluten Seebeck-Koeffizienten S (Abb. 4.9a, b) wiesen darauf hin, dass die Feinmahlung eine weitere Homogenisierung des keramischen Pulvers bewirkte. Es ist festzustellen, dass die Verringerung der mittleren Korngröße um $\Delta d_{\text{Korn}} = -30\%$ (von $d_{\text{Korn}} = 1,1\text{ }\mu\text{m}$ auf $d_{\text{Korn}} = 0,8\text{ }\mu\text{m}$) die Wärmeleitfähigkeit λ des Ca_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_{3-δ} nicht signifikant absenkte (Abb. 4.9c).

Aufgrund der ähnlichen Eigenschaften der Pulver der nasschemischen Synthesemethoden kann angenommen werden, dass Keramiken der Citrat-Methode und des Sprühtrocknens, die unter gleichen Kalzinations-, Mahl- und Sinterbedingungen hergestellt werden wie die oben beschriebenen Keramiken der Kofällung, vergleichbare thermophysikalische Kennwerte aufweisen.

Sauerstoffdefektchemie, Phasenumwandlungen und Temperaturabhängigkeit

Die mittels thermogravimetrischer Messungen beobachteten Masseänderungen Δm des substituierten Perowskits Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-δ} oberhalb $T = 480\text{ °C}$ (Abb. 4.10 - Abb. 4.14) beruhen auf der temperaturabhängigen Sauerstoff-Nichtstöchiometrie δ des Perowskits. Wie zum Beispiel von Leonidova *et al.* und Rørmark *et al.* beschrieben, wird Sauerstoff beim Erwärmen abgegeben, dabei bilden sich Sauerstoffvakanzanzen im Gitter. Beim Abkühlen wird Sauerstoff aufgenommen, wobei die Sauerstoffvakanzanzen wieder besetzt werden (vergleiche Gleichung (2.53) und (2.54) in Kapitel 2.4.1) (Leonidova 2011; Rørmark 2002). In den thermogravimetrischen Messungen begann die Masseabnahme, also der Beginn der Sauerstoffabgabe, beim Erwärmen der Keramiken mit $dT/dt = 5\text{ K/min}$ bei $T = 755\text{ °C}$ (Abb. 4.10 - Abb. 4.12). Die Verringerung der Aufheizrate von $dT/dt = 5\text{ K/min}$ auf $dT/dt = 0,5\text{ K/min}$ bei $T = 880\text{ °C}$ verminderte ebenso die Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe, was durch eine starke Abnahme der Geschwindigkeit der Masseabgabe $d(\Delta m)/dt$ gekennzeichnet war (Abb. 4.10 - Abb. 4.12). Hieran ist eine deutliche Abhängigkeit der Sauerstoffabgabe beziehungsweise -aufnahme des Ca_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_{3-δ} von der Temperatur und der Heiz- und Abkühlrate zu erkennen.

Taguchi *et al.* wiesen für das undotierte CaMnO_{3-δ} mithilfe von DTA-Messungen die Phasenumwandlungen zwischen der orthorhombisch verzerrten und tetragonal verzerrten sowie zwischen der tetragonal verzerrten und kubischen Perowskitstruktur im Temperaturbereich $860\text{ °C} \leq T \leq 920\text{ °C}$ nach (Taguchi 1989a). Mittels DTA/TG wurden für den substituierten Perowskit Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-δ} bei hohen Temperaturen ($900\text{ °C} \leq T \leq 980\text{ °C}$) ebenfalls zwei DTA-Signalmaxima beobachtet (Abb. 4.15). Diese Vorgänge wurden in der Literatur den Phasenumwandlungen des substituierten Calcium-Manganats

zugeordnet (Rørmark 2002; Thiel 2015). Im Vergleich zum undotierten Perowskit $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ lagen die Phasenumwandlungen von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ bei höheren Temperaturen. Rørmark *et al.*, Bocher *et al.* und Thiel *et al.* berichteten ebenso über eine Verschiebung der Phasenumwandlungen des substituierten Calcium-Manganats gegenüber dem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ zu höheren Temperaturen (Rørmark 2002; Bocher 2009; Thiel 2015). Als Ursache wurde die bei gleicher Temperatur geringere Nichtstöchiometrie δ des $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ im Vergleich zum undotierten $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ angeführt (Rørmark 2002; Thiel 2015): Die Phasenumwandlungen finden in einem definierten Bereich der Nichtstöchiometrie δ des Perowskits statt, welche das $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ erst bei höherer Temperatur erreicht (Leonidova 2011; Rørmark 2002). Das Auftreten der maximalen Geschwindigkeit der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ bei den Temperaturen der DTA-Signalmaxima (Abb. 4.15) zeigte den direkten Zusammenhang zwischen der beschleunigten Sauerstoffabgabe beziehungsweise -aufnahme und den mittels DTA beobachteten Vorgängen, die als Phasenumwandlungen angesehen werden.

Mithilfe der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie wurde der Übergang von der orthorhombisch verzerrten in die tetragonal verzerrte oder die kubische Perowskitstruktur von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ beim Erwärmen bewertet. Das Verschwinden des Beugungsreflexes der Netzebenen (210) der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur belegte die Phasenumwandlung (Abb. 4.16). Anhand dieses Reflexes wurde der orthorhombische Perowskit bis $T = 952^\circ\text{C}$ nachgewiesen (Abb. 4.16c, d). Die Keramiken zeigten beim Erwärmen und Abkühlen in der Thermowaage eine beschleunigte Sauerstoffabgabe beziehungsweise -aufnahme im Temperaturbereich $900^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ mit einem Geschwindigkeitsmaximum der Masseänderung bei $T = 966^\circ\text{C}$ (erwärmen) oder $T = 953^\circ\text{C}$ (abkühlen) (Abb. 4.13). Daraus lässt sich schließen, dass dieses Geschwindigkeitsmaximum der Masseänderung und auch das DTA-Signalmaximum ($T = 966^\circ\text{C}$ beim Aufheizen, $T = 961^\circ\text{C}$ beim Abkühlen, Abb. 4.15) die Phasenumwandlung zwischen der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur und einer Perowskitstruktur höherer Symmetrie kennzeichnen (tetragonal verzerrt oder kubisch). Das weitere DTA-Signalmaximum bei höherer Temperatur ($T = 987^\circ\text{C}$ beim Aufheizen, $T = 984^\circ\text{C}$ beim Abkühlen, Abb. 4.15), sowie das beobachtete Geschwindigkeitsmaximum der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ der Keramiken bei $T = 987^\circ\text{C}$ (erwärmen) oder $T = 982^\circ\text{C}$ (abkühlen) (Abb. 4.10 - Abb. 4.12) deuteten auf eine weitere Phasenumwandlung hin. In Anlehnung an die Ergebnisse von Taguchi *et al.* (Taguchi 1989a) kann angenommen werden, dass in den Keramiken im Temperaturbereich zwischen $T \approx 950^\circ\text{C}$ und $T \approx 970^\circ\text{C}$ die Umwandlung orthorhombisch – tetragonal und im Bereich zwischen $T \approx 980^\circ\text{C}$ und $T \approx 990^\circ\text{C}$ der Übergang von der tetragonal verzerrten zur kubischen Perowskitstruktur stattfand. Die Temperaturdifferenz von $\Delta T \approx 20\text{ K} \dots 30\text{ K}$ zwischen den beiden Phasenumwandlungen entspricht den in der Literatur berichteten Werten (Taguchi 1989a; Rørmark 2002; Thiel 2015).

Eine Bewertung der Phasenumwandlung anhand der Geschwindigkeit der Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ des Perowskits $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ wurde in der Literatur noch nicht genutzt. Thiel *et al.* verglichen jedoch die temperaturabhängige Änderung der Nichtstöchiometrie δ beim Aufheizen und Abkühlen von W^{6+} -substituiertem $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$ und stellten im Bereich der Phasenumwandlungen einen temperaturabhängigen Unterschied im Sauerstoffgehalt des Perowskits zwischen dem Aufheiz- und dem Abkühlvorgang fest (Thiel 2015). Der Nachweis des Übergangs von der orthorhombisch verzerrten in die tetragonal verzerrte Perowskitstruktur mittels HT-XRD wurde noch nicht eindeutig für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ erbracht, Bocher *et al.* wiesen ebenso nur die orthorhombisch verzerrte und die kubische Perowskitstruktur eindeutig nach (Bocher 2009).

Einfluss der Abkühlung auf die Nichtstöchiometrie δ

Die thermogravimetrischen Messungen an den gesinterten Keramiken und pulverförmigen Proben ermöglichten eine Bewertung der Nichtstöchiometrie δ der Proben in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. Im Temperaturbereich der kubischen Perowskitstruktur ($T \geq 1010$ °C), wurden für die langsam (Abkühlregime A) oder moderat (Abkühlregime B) abgekühlte Keramik, aber auch für die Pulverproben trotz unterschiedlicher Abkühlraten gleiche relative Massezunahmen $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,T}$ beobachtet (Abb. 4.14a). Bei konstanter Abkühlgeschwindigkeit wurde eine konstante Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ in der kubischen Hochtemperaturphase festgestellt (Abb. 4.10, Abb. 4.11, Abb. 4.14). Die Erhöhung der Abkühlrate um einen Faktor i ließ auch die Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ annähernd um den Faktor i ansteigen. Dies bedeutet, dass die Sauerstoffaufnahme nicht durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoffionen im Gitter beeinträchtigt wurde, vielmehr wurde eine definierte Menge Sauerstoff je Temperaturintervall bei der Abkühlung vom Material aufgenommen. Entsprechend wurde während der isothermen Haltezeit bei $T = 1180$ °C keine Masseänderung der Proben beobachtet (Abb. 4.10 - Abb. 4.12).

Im Vergleich dazu führte die schnelle Abkühlung der gesinterten Keramik mittels Regime C zu einer geringeren relativen Massezunahme $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Abk,T}$ im Temperaturbereich der kubischen Perowskitstruktur ($T \geq 1010$ °C, Abb. 4.14a). Hierbei ist anzunehmen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoffionen im Gitter bei den auftretenden Abkühlraten zu gering war, um an der Probenoberfläche eine ausreichende Menge an Leerstellen für die Sauerstoffaufnahme zur Verfügung zu stellen. Die Pulverproben wiesen ein größeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis auf. Aufgrund der gleichen relativen Massezunahmen der pulverförmigen Proben und der langsam abgekühlten Keramiken bei $T \geq 1010$ °C (Abb. 4.14a) kann für die pulverförmigen Proben angenommen werden, dass selbst bei der Abkühlrate $dT/dt = 30$ K/min an der Oberfläche der Partikel ausreichend Leerstellen für die Sauerstoffaufnahme vorhanden waren. Deshalb trat bei den Pulvern selbst bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten keine diffusionsbedingte Hemmung der Sauerstoffaufnahme im Temperaturbereich der kubischen Perowskitstruktur auf.

Die langsame Abkühlung der Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit Regime A ermöglichte die Einstellung einer Nichtstöchiometrie δ nahe dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Dies belegen die sehr geringen Masseänderungen während der isothermen Haltezeiten bei $T = 880$ °C und $T = 580$ °C (Abb. 4.10). Thiel *et al.* berichteten, dass $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_2\text{O}_{3-\delta}$ bei einem Substitutionsgrad $0,02 \leq z \leq 0,1$ nach langsamer Abkühlung ($dT/dt = 0,3$ K/min) nur geringfügig von der stöchiometrischen Zusammensetzung abwich ($\delta \approx 0$) (Thiel 2013). Daher wurde angenommen, dass die mittels Regime A abgekühlte Probe nach Abschluss der TG-Messung eine Nichtstöchiometrie $\delta \approx 0,000$ bei $T = 30$ °C aufwies. Bei einem Substitutionsgrad von $z = 0,04$ wurde für unterschiedliche Substituenten bei $T = 1050$ °C eine Nichtstöchiometrie im Bereich $2,90 \leq 3-\delta \leq 2,92$ ermittelt (Thiel 2015), für die Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{La}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wurde bei $T = 1000$ °C eine Nichtstöchiometrie $3-\delta = 2,946$ bestimmt (Rørmark 2002). Die berechneten mittleren Nichtstöchiometrien von $3-\delta = 2,912$ bei $T = 1050$ °C und von $3-\delta = 2,937$ bei $T = 1000$ °C (Tab. 11) stimmten gut mit diesen Literaturwerten überein. Dies bestärkt die Annahme einer nahezu stöchiometrischen Zusammensetzung der Keramik nach der Abkühlung mit Regime A. Eine genaue Bestimmung der Nichtstöchiometrie δ der definiert abgekühlten Pulver und Keramiken ist zum Beispiel mittels chemischer Titration möglich.

Bei der moderaten Abkühlung mit Regime B wies die Keramik bei $T > 830 \text{ °C}$ eine vergleichbare relative Massezunahme auf wie bei der sehr langsamen Abkühlung mit Regime A (Abb. 4.13a). Das Abkühlregime B ermöglichte damit die Einstellung einer gleichgewichtsnahen Nichtstöchiometrie δ in der Keramik bis $T = 830 \text{ °C}$. Während der schnelleren Abkühlung bei $T < 830 \text{ °C}$ trat, wie bei Abkühlregime C bei hohen Temperaturen, eine diffusionsbedingte Hemmung der Sauerstoffaufnahme auf, da die relative Masseänderung je Temperaturintervall $d(\Delta m)/dT$ geringer war als bei der langsameren Abkühlung der Keramik mit Regime A (Abb. 4.13a, c). Es kann daher angenommen werden, dass sich die Konzentration der Sauerstoffvakanz in der Keramik nach der Abkühlung mit Regime B auf $T = 30 \text{ °C}$ von der Oberfläche in das Material hinein erhöht, also ein Konzentrationsgradient vorliegt. Die errechnete mittlere Nichtstöchiometrie der Keramik von $\delta = 7 \cdot 10^{-4}$ (Tab. 11) repräsentiert den Mittelwert der Nichtstöchiometrie δ der gesamten Probe. Ein Großteil der Proben, die im Rahmen der Arbeit hergestellt wurden, wurden mit einem zu Regime B vergleichbaren Temperatur-Zeit-Verlauf abgekühlt. Für diese ist somit eine mittlere Nichtstöchiometrie $3\text{-}\delta \approx 2,999$ anzunehmen.

Anhand der TG-Messung der mittels Regime C abgekühlten Keramik wurde deutlich, dass eine hohe Abkühlrate im Temperaturbereich der kubischen Perowskitstruktur und im Bereich der Phasenumwandlungen eine geringere Sauerstoffaufnahme der dicht gesinterten Keramik bewirkt (Abb. 4.13a, Abb. 4.14a). Als Ursache wurde bereits die begrenzte Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion im Gitter sowie die geringe Oberfläche der dicht gesinterten Keramik angeführt. Dies sollte ebenfalls zu einer von der Oberfläche in das Innere der Probe ansteigenden Konzentration an Sauerstoffvakanz führen. Die schnelle Abkühlung in diesem Temperaturbereich kann zudem die Ursache für die Rissbildung in der Keramik sein: Leonidova *et al.* berichteten von einer starken Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des undotierten $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ während der Phasenübergänge, mit einem Maximum im Temperaturbereich des Übergangs von der orthorhombisch verzerrten in die tetragonal verzerrte Perowskitstruktur (Leonidova 2011). Bei schneller Abkühlung weist die Probe im Inneren eine höhere Temperatur auf als an der Oberfläche. Im Extremfall kann die Probe im Inneren noch die kubische oder tetragonale Perowskitstruktur aufweisen, an der Oberfläche aber bereits die orthorhombische Perowskitstruktur vorliegen. In Anbetracht des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in der kubischen Perowskitstruktur und während der Phasenübergänge tritt im Probeninneren eine geringere Kontraktion als an der Probenoberfläche auf. Bei den hohen Abkühlgeschwindigkeiten des Regime C müssen dadurch hohe Zugspannungen im Bereich der Probenoberfläche entstehen. Wird die Festigkeit des Materials überschritten, breiten sich Risse aus (Salmang 2007). Die beobachteten oberflächennahen Risse in der Keramik (Fotografien Abb. 4.13) unterstützen diese Annahme. Als Folge der Rissbildung entsteht eine erhöhte (interne) Oberfläche. Über diese könnte Sauerstoff über die Gasphase auch zu tieferen Bereichen der Probe gelangen und zu der höheren relativen Masseaufnahme je Temperaturintervall $d(\Delta m)/dT$ zwischen $936 \text{ °C} \geq T \geq 500 \text{ °C}$ führen (Abb. 4.13c).

Aus den bisher diskutierten Messergebnissen kann der Einfluss der Abkühlung auf die Nichtstöchiometrie δ und die Phasenumwandlungen des $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ folgendermaßen bewertet werden:

- $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ zeigt im Bereich $950 \text{ °C} \leq T \leq 990 \text{ °C}$ einen Phasenübergang von der orthorhombisch verzerrten, möglicherweise über die tetragonal verzerrte, in die kubische Perowskitstruktur. Dabei wird verstärkt Sauerstoff abgegeben, die Vorgänge sind reversibel.
- Die mittlere Nichtstöchiometrie δ von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wird durch die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt.

- Bei sehr langsamer Abkühlung kann bei Raumtemperatur von einer stöchiometrischen Zusammensetzung der Keramik ausgegangen werden: $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ mit $\delta \equiv 0,0000$.
- Hohe Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich der kubischen Hochtemperaturphase und im Bereich der Phasenumwandlungen erzeugen eine höhere mittlere Nichtstöchiometrie δ in der Keramik.
- Aufgrund der begrenzten Oberfläche und Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit müssen gesinterte Keramiken nach schneller Abkühlung eine ansteigende Konzentration an Sauerstoffvakanzanzen von der Oberfläche in das Material hinein aufweisen (Konzentrationsgradient).
- Die Rissbildung in $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Keramiken ist eine Folge der hohen Abkühlgeschwindigkeit im Temperaturbereich der kubischen Phase und der Phasenumwandlungen.

Sauerstoffdefektchemie – Einfluss auf thermoelektrische Kennwerte bei $T > 820$ °C

Nach der Abkühlung der Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit den Abkühlregimen A, B oder C wurden diese hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Kennwerte untersucht. Oberhalb von $T = 820$ °C fand sich kein Einfluss der unterschiedlichen Abkühlraten auf die thermoelektrischen Eigenschaften des $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$. Die Keramiken wiesen einen vergleichbaren Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit σ und eine ähnliche Verringerung des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S mit steigender Temperatur auf (Abb. 4.17). Dieses halbleitende Verhalten lässt sich auf die zunehmende Bildung von Sauerstoffvakanzanzen zurückführen, welche laut den TG-Messungen bei $T = 755$ °C begann (siehe zum Beispiel Abb. 4.11): Mit der Bildung der Leerstellen entstehen Mn^{3+} -Ionen (vergleiche Gleichung (2.54)), wodurch die Ladungsträgerdichte n_L ansteigt, und damit σ steigt und $|S|$ sinkt. Dies wurde ebenso für undotiertes $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ und W^{6+} -substituiertes $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$ festgestellt (Goldyрева 2013; Schrade 2014; Thiel 2013). Im Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ zeigte sich diese Abhängigkeit sehr deutlich in der kubischen Struktur ($T > 1010$ °C): In den TG-Messungen konnte eine annähernd lineare Masseänderung Δm mit steigender Temperatur festgestellt werden und auch die elektrische Leitfähigkeit σ erhöhte sich in diesem Temperaturbereich kontinuierlich mit steigender Temperatur (siehe zum Beispiel Abb. 4.11, Abb. 4.17a).

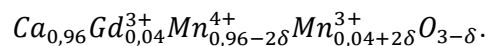
Abkühlung und Sauerstoffdefektchemie – Einfluss auf thermoelektrische Kennwerte bei $T < 820$ °C

Die mittels Regime A langsam abgekühlte Keramik der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ zeigte nach der TG-Messung eine sinkende elektrische Leitfähigkeit σ im Temperaturbereich 40 °C $\leq T \leq 820$ °C (Abb. 4.17a). Der Leitungsmechanismus ließ sich anhand des temperaturabhängigen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit nicht eindeutig zuordnen: Zum einen konnten die Messdaten in diesem Temperaturbereich mittels linearer Regression in der Darstellung $\ln(\sigma T) = f(T^{-1})$ auf der Grundlage des Modells der Hopping-Leitung sehr gut beschrieben werden (Abb. 4.18a). Hierfür wurde eine geringe Aktivierungsenergie von $E_H \approx 12$ meV (Tab. 12) für den Platzwechsel der Ladungsträger ermittelt, was mit den Aussagen von Ohtaki *et al.* übereinstimmt (Ohtaki 1995). In diesem Fall wird die elektrische Leitfähigkeit von der diffusionsartigen Bewegung der lokalisierten Ladungsträger dominiert und weist somit das beobachtete Verhalten $\sigma \sim T^{-1}$ auf (Abb. 4.17a) (Cox 1995). Der Betrag der Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der Ladungsträger E_H ist etwas kleiner als bisher für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ berichtete Werte, diese liegen überwiegend im Bereich 17 meV $\leq E_H \leq 80$ meV (zum Beispiel Kabir 2014b; Nag 2015; Ohtaki 1995; Reimann 2017b; Wang 2008; Zhu 2015b). Dementgegen ist eine mit steigender Temperatur sinkende elektrische Leitfähigkeit für die metallische Leitung charakteristisch. Im Fall des $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wird die Bildung eines Energiebandes mit delokalisierten Elektronen zum Beispiel über die Hybridisierung der teilbesetzten Mn $3d e_g$ - und der O $2p$ -Orbitale erklärt (Liu 2011). Die mit steigender Temperatur sinkende elektrische Leitfähigkeit beruht dann auf der Wechselwirkung

zwischen delokalisierten Elektronen und Phononen. Diese Wechselwirkungen reduzieren die Beweglichkeit der Elektronen μ_e – damit wird auch ein Anstieg des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S mit steigender Temperatur erwartet (vergleiche Gleichung (2.23)). Der temperaturabhängige Verlauf des absoluten Seebeck-Koeffizienten der mittels Regime A abgekühlten Keramik zeigte dieses Verhalten (Abb. 4.17b) und wies somit ebenso auf die metallische Leitung als Leitungsmechanismus in stöchiometrischem $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ hin. Hingegen entsprach die Differenz der ermittelten Aktivierungsenergien für den Ladungstransport E_σ und der Bildung beweglicher Ladungsträger E_S der Aktivierungsenergie für den Platzwechsel kleiner Polaronen E_H (Gleichung (2.30), $E_\sigma - E_S = 45 \text{ meV} - 29 \text{ meV} = 16 \text{ meV} \approx 12 \text{ meV} = E_H$, Tab. 12), was wiederum als Nachweis für den Leitungsmechanismus des Hoppings kleiner Polaronen angesehen wird (Emin 2013).

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die formale Berechnung der Aktivierungsenergien E_σ und E_S nach den Gleichungen (2.16) und (2.29) aus den mittels linearer Regression ermittelten Anstiegen der Messkurven in den Darstellungen $\ln\sigma = f(T^{-1})$ und $S = f(T^{-1})$ negative Werte ergeben. In der Literatur wurden für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ allerdings *positive* Werte für die Aktivierungsenergie E_S bei gleichem Verlauf der Messkurven angegeben (zum Beispiel Wang 2008; Thiel 2013; Nag 2015; Mishra 2017), sodass hier ebenfalls von positiven Werten ausgegangen wird. Jedoch wiesen Liu *et al.* darauf hin, dass die Ermittlung der Aktivierungsenergie E_S für $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ nicht sinnvoll sei (Liu 2011). Aufgrund dieser Unstimmigkeiten wird im Folgenden auf die weitere Diskussion des Leitungsmechanismus im Temperaturbereich $40 \text{ °C} \leq T \leq 820 \text{ °C}$ verzichtet.

Aus den TG-Messungen wurde geschlossen, dass die gesinterten Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach schnellerer Abkühlung (Abkühlregime B oder C) eine geringe mittlere Nichtstöchiometrie δ bei Raumtemperatur aufwiesen. Durch die erhöhte Konzentration an Sauerstoffvakanzan in diesen Proben musste auch eine erhöhte Konzentration an Mn^{3+} -Ionen bei Raumtemperatur vorliegen, damit die Ladungsneutralität erhalten bleibt:



Für die Proben der Abkühlregime B und C mit den berechneten mittleren Nichtstöchiometrien im Bereich $0 < \delta \leq 3 \cdot 10^{-3}$ würde man gegenüber der mittels Regime A abgekühlten Probe aufgrund der höheren Ladungsträgerdichte n_L eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit σ erwarten. Bei niedrigen Temperaturen ($T < 200 \text{ °C}$ (B) beziehungsweise $T < 650 \text{ °C}$ (C)) wurden für diese Keramiken allerdings geringere elektrische Leitfähigkeiten festgestellt (Abb. 4.17). Die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit weist auf eine – durch die Sauerstoffvakanzan verursachte – geringere Beweglichkeit μ_e der Ladungsträger hin. Eine mögliche Ursache ist zum Beispiel die stärkere Verzerrung des Gitters durch die Leerstellen und die Jahn-Teller-Verzerrung der Mn^{3+} -Ionen, wodurch die Mn-O-Mn-Bindungslängen und Mn-O-Bindungswinkel verändert werden. Im Rahmen des metallischen Leitungsverhaltens kann dies die Lokalisierung von Elektronen bedeuten. Unter der Annahme des Hopping-Leitungsmechanismus wurden für die mittels Regime B oder C abgekühlten Keramiken größere Aktivierungsenergien E_H ermittelt als nach der Abkühlung mit Regime A ($28 \text{ meV} \leq E_H \leq 40 \text{ meV}$, Tab. 12). Somit würden die Sauerstoffdefekte die Potentialbarrieren zwischen den für den Hoppingprozess zur Verfügung stehenden Plätzen erhöhen.

Wird die ansteigende Konzentration der Sauerstoffvakanzan von der Oberfläche zum Inneren der schnell abgekühlten Proben berücksichtigt (Konzentrationsgradient), dann kann von einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit von der Oberfläche zum Kern der Probe ausgegangen werden – unklar ist dabei, ob sich die elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich oder in einer oder mehreren Stufen

ändert. Im Querschnitt weist die keramische Probe einen Kern aus Material mit hoher Nichtstöchiometrie δ und niedriger elektrischer Leitfähigkeit σ und eine Umrandung aus besser elektrisch leitfähigem Material geringerer Nichtstöchiometrie δ auf. Dies wurde in Abb. 4.20 schematisch für die mittels Regime A, B und C abgekühlten Keramiken dargestellt (Abb. 4.20 A, B, C). In der mittels Regime C abgekühlten Probe ist aufgrund der höheren Nichtstöchiometrie δ der Anteil der Querschnittsfläche mit schlechter elektrisch leitfähigem Material größer als in der Keramik, die mit Regime B abgekühlt wurde (Abb. 4.20 B, C). Die Keramiken wiesen vergleichbare Probenabmessungen auf – da die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ aus dem elektrischen Widerstand der Probe bezogen auf ihre Geometrie ermittelt wurde, ergibt sich bei höherer mittlerer Nichtstöchiometrie δ der Gd³⁺-substituierten Keramik die beobachtete niedrigere spezifische elektrische Leitfähigkeit σ der Keramik bei Raumtemperatur (Abb. 4.20).

Beim Erwärmen der Keramiken wird die Sauerstoffdiffusion im Gitter erleichtert, Sauerstoffvakanzan werden besetzt, bis ein Zustand nahe dem Gleichgewichtszustand erreicht ist. Das bedeutet, dass sich der Anteil der Querschnittsfläche mit schlechter elektrisch leitfähigem Material mit steigender Temperatur verringert. Entsprechend wurde eine Annäherung der elektrischen Leitfähigkeit der mit Regime B oder C abgekühlten Proben an die elektrische Leitfähigkeit der gleichgewichtsnah abgekühlten Probe (Regime A) bei erhöhten Temperaturen gemessen (Abb. 4.17a). Für die mittels Regime B abgekühlte Probe lag somit bei $T > 200$ °C und für die mit Regime C abgekühlte Probe bei $T > 650$ °C eine zur mittels Regime A abgekühlten Keramik vergleichbare Nichtstöchiometrie δ vor (Abb. 4.17a). Gemäß Thiel *et al.* weist substituiertes Calcium-Manganat unabhängig vom Substituenten bei gleichem Substitutionsgrad z eine vergleichbare Nichtstöchiometrie δ bei hohen Temperaturen auf (Thiel 2015). Für den substituierten Perowskit $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit dem Substitutionsgrad $z = 0,04$ ist daher nach der Abkühlung mit Regime B eine mittlere Nichtstöchiometrie δ ähnlich zum vergleichbar abgekühlten Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($z = 0,04$, Abkühlregime B) anzunehmen, da die bei hohen Temperaturen ähnlichen Nichtstöchiometrien δ durch die schnelle Abkühlung „eingefroren“ werden. Die W⁶⁺-substituierte Keramik zeigte jedoch im Gegensatz zum $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ unterhalb $T = 420$ °C eine Zunahme und darüber eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit σ mit der Temperatur (Abb. 4.19a, „Regime B“). In der Literatur wurde dieses Verhalten mithilfe eines Isolator-Metall-Übergangs beschrieben (Taguchi 1989b; Kobayashi 1991), es wurde jedoch nur vereinzelt von einer Übergangstemperatur T_{IM} oberhalb Raumtemperatur berichtet (Taguchi 1989b; Kobayashi 1991; Wang 2008; Wang 2009d), beziehungsweise war es in den veröffentlichten Messwerten erkennbar (Lan 2010; Kabir 2014b). Nach der sehr langsamen Abkühlung der Keramik $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ mit $dT/dt = 0,3$ K/min sollte in der Probe keine Nichtstöchiometrie δ vorliegen, analog zu den Ergebnissen der mit Regime A abgekühlten Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$. Wie bei der gleichgewichtsnah abgekühlten Probe $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ wurde eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ und metallisches Leitfähigkeitsverhalten im untersuchten Temperaturbereich beobachtet (Abb. 4.19a „0,3 K/min“). Mittels Reoxidation der mit Regime B abgekühlten Keramik $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ konnte die Nichtstöchiometrie δ der Probe verringert werden: Diese wies nun ein ähnliches Leitfähigkeitsverhalten auf wie die sehr langsam abgekühlte Probe (Abb. 4.19a). Von Bedeutung ist, dass zwischen 100 °C $\leq T \leq 700$ °C metallische Leitfähigkeit auftrat und kein Isolator-Metall-Übergang beobachtet wurde (Abb. 4.19a).

Von undotiertem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ist bekannt, dass die Nichtstöchiometrie δ die elektrische Leitfähigkeit σ bei tiefen Temperaturen beeinflusst: Das (annähernd) stöchiometrische CaMnO_3 weist im Temperaturbereich -223 °C $\leq T \leq 1000$ °C eine ansteigende elektrische Leitfähigkeit σ auf (Raveau 2000; Leonidova 2011), während der nichtstöchiometrische Perowskit $\text{CaMnO}_{2,95}$ einen Isolator-Metall-

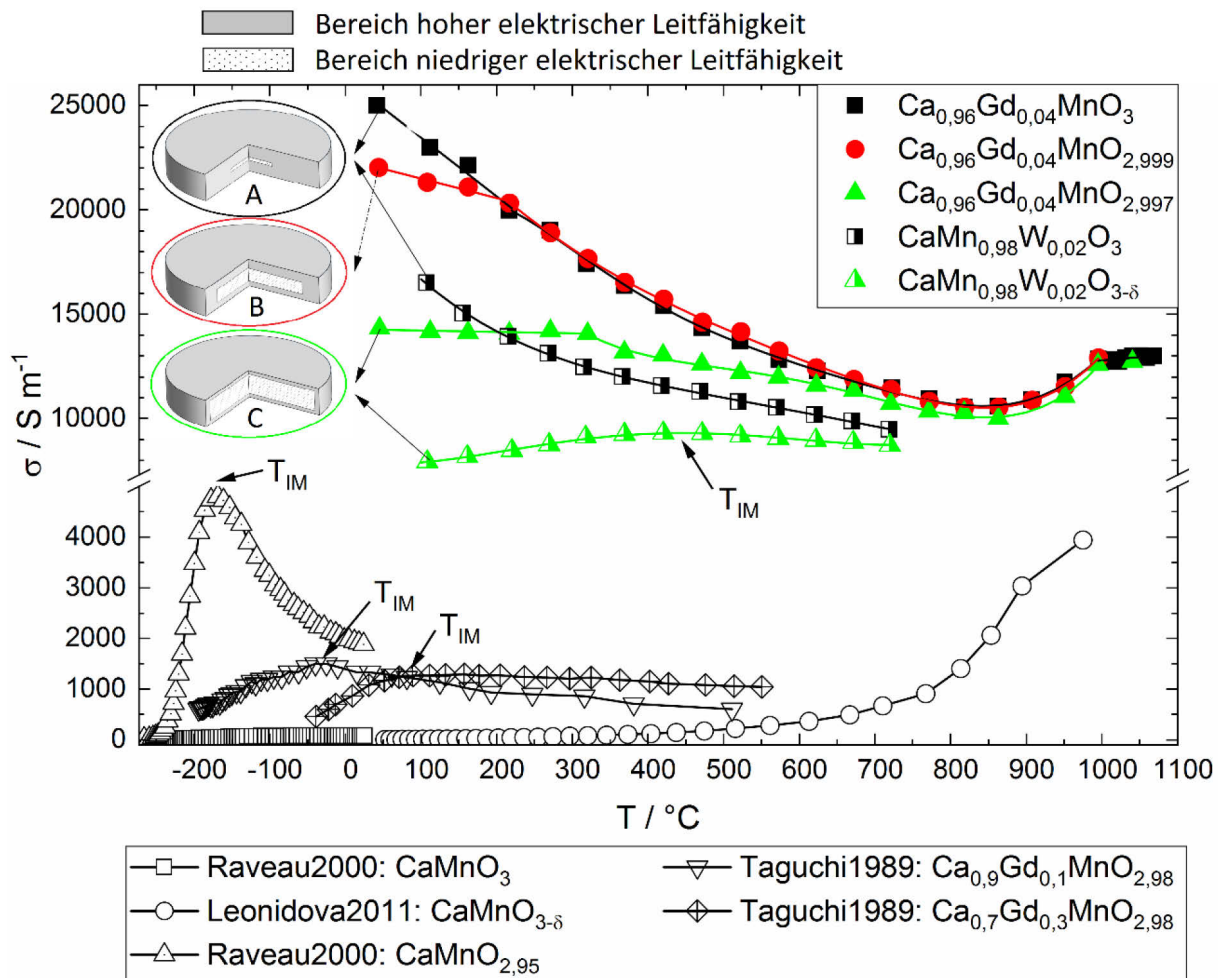


Abb. 4.20: Elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Temperatur T und der mittleren Nichtstöchiometrie $\bar{\delta}$ von Gd^{3+} - oder W^{6+} -substituiertem $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$; T_{IM} ist die Isolator-Metall-Übergangstemperatur; A, B und C stellen schematisch den Materialanteil mit erhöhter Nichtstöchiometrie δ und niedrigerer elektrischer Leitfähigkeit σ in der Probe nach der Abkühlung mit Regime A, B oder C dar; zum Vergleich wurde die elektrische Leitfähigkeit von undotiertem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ unterschiedlicher Nichtstöchiometrie δ und von Gd^{3+} -substituiertem $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ mit unterschiedlichem Substitutionsgrad aus Raveau 2000; Leonidova 2011; Taguchi 1989b abgebildet

Übergang bei $T_{IM} \approx -170^\circ\text{C}$ zeigt (Raveau 2000). Die Messkurven dieser Veröffentlichungen sind in Abb. 4.20 abgebildet. In der Literatur wurde zudem über die Verschiebung der Temperatur des Isolator-Metall-Übergangs in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad und von der Art des Substituenten in $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ berichtet (Taguchi 1989b; Kobayashi 1991; Wang 2008). Beispielsweise stellten Taguchi *et al.* fest, dass mit steigendem Gd^{3+} -Gehalt in $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{2,98}$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) die Übergangstemperatur T_{IM} zu höheren Temperaturen verschoben wurde (Taguchi 1989b). Zum Vergleich sind die Messkurven für $x = 0,1$ und $x = 0,3$ in Abb. 4.20 abgebildet.

Aus der bisherigen Diskussion der Ergebnisse kann nun geschlossen werden, dass die Temperatur des Isolator-Metall-Übergangs T_{IM} des $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ neben dem Substitutionsgrad und der Art des Substituenten auch durch die Nichtstöchiometrie δ und somit auch durch die Geschwindigkeit der Abkühlung der gesinterten Keramiken bestimmt wird. Für die mittels Regime B und C abgekühlten Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wurden zwar keine Isolator-Metall-Übergänge festgestellt, jedoch konnte der Einfluss der mittleren Nichtstöchiometrie δ auf die elektrische Leitfähigkeit des Gd^{3+} - oder W^{6+} -substituierten Calcium-Manganats für den Substitutionsgrad $z = 0,04$ bewertet werden. Diese Abhängigkeit lässt sich folgendermaßen zusammenfassen (Abb. 4.20):

- Nach sehr langsamer Abkühlung der Keramiken und damit bei nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung ($\delta \approx 0,000$) des substituierten Calcium-Manganats liegt die Isolator-Metall-Übergangstemperatur T_{IM} unterhalb $T = 40\text{ °C}$ und die elektrische Leitfähigkeit σ des $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($z = 0,04$) ist im Bereich von $T = 40\text{ °C}$ bis $T \approx 800\text{ °C}$ hoch, es liegt metallisches Leitfähigkeitsverhalten vor ($d\sigma/dT < 0$) (Abb. 4.20 nahezu stöchiometrisches „ $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ “ und „ $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_3$ “).
- Bei Abkühlung der gesinterten Keramiken mit einer moderaten Geschwindigkeit und damit bei geringer mittlerer Nichtstöchiometrie δ tritt im $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($z = 0,04$) eine geringere elektrische Leitfähigkeit σ im Bereich von $T = 40\text{ °C}$ bis $T \approx 800\text{ °C}$ auf, es liegt metallisches Leitfähigkeitsverhalten vor ($d\sigma/dT < 0$) (Abb. 4.20 „ $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{2,999}$ “, „ $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{2,997}$ “).
- Eine hohe Abkühlgeschwindigkeit und somit eine hohe mittlere Nichtstöchiometrie δ des $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($z = 0,04$) führt zu einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit σ und einem Isolator-Metall-Übergang zwischen $T = 40\text{ °C}$ und $T \approx 800\text{ °C}$ ($d\sigma/dT > 0$ für $T < T_{IM}$, $d\sigma/dT < 0$ für $T > T_{IM}$) (Abb. 4.20 „ $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ “).
- Bei Temperaturen über $T \approx 800\text{ °C}$ liegt im $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($z = 0,04$) halbleitendes Verhalten infolge zunehmender Ladungsträgerdichte n_L durch die Bildung von Sauerstoffvakanzan vor. Im Temperaturbereich der kubischen Perowskitstruktur steigen die mittlere Nichtstöchiometrie δ und die elektrische Leitfähigkeit σ kontinuierlich mit der Temperatur an.

Die ähnlichen absoluten Seebeck-Koeffizienten der mittels Regime A, B oder C abgekühlten Keramiken wiesen hingegen auf einen vergleichbaren Ladungstransport bei $T < 820\text{ °C}$ hin. Hierbei ist jedoch ein Aspekt zu berücksichtigen: Aus den bisherigen Schlüssen kann abgeleitet werden, dass der ermittelte absolute Seebeck-Koeffizient aufgrund der Art der Messung nicht die Nichtstöchiometrie der gesamten Probe widerspiegelt: Für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten wurde der Potentialunterschied zwischen zwei Punkten unterschiedlicher Temperatur auf der Oberfläche der Probe ermittelt - somit wird nur der oberflächennahe Probenbereich untersucht. Da die Keramiken jedoch im Kern nichtstöchiometrisch sind und im Bereich der Oberfläche eine geringere, nahezu gleichgewichtsnahe Nichtstöchiometrie δ aufweisen, erklärt es sich, dass für die unterschiedlich abgekühlten Proben gleiche absolute Seebeck-Koeffizienten S gemessen wurden – unabhängig von ihrer mittleren Nichtstöchiometrie δ .

Schlussfolgerungen

Die nasschemische Synthese keramischer Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und deren Mahlung nach der Kalzination ermöglicht die Herstellung dichter, homogener, feinkörniger Calcium-Manganat-Keramiken mit hohem Leistungsfaktor $S^2\sigma$ ($S^2\sigma > 340\text{ }\mu\text{W}/\text{mK}^2$) und guter thermoelektrischer Gütezahl zT ($zT = 0,11$ bei $T = 550\text{ °C}$).

Erstmalig wurde der Einfluss der Geschwindigkeit der Abkühlung substituiertes Calcium-Manganat-Keramiken auf deren Nichtstöchiometrie δ und das elektrische Leitfähigkeitsverhalten im Temperaturbereich $40\text{ °C} \leq T \leq 820\text{ °C}$ beschrieben. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse kann geschlossen werden, dass bei der Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus substituiertem Calcium-Manganat eine moderate Abkühlgeschwindigkeit (zum Beispiel $dT/dt = 1\text{ K}/\text{min}$) bei $T > 850\text{ °C}$ angewendet werden muss. Zum einen kann nur so die hohe elektrische Leitfähigkeit des Oxids erzielt werden und zum anderen wird dadurch Rissbildung in der Keramik vermieden.

Die maximale Anwendungstemperatur des thermoelektrischen Generators wird durch die Temperatur der Phasenumwandlungen des Calcium-Manganats bei $T > 900 \text{ °C}$ begrenzt. Bei den Phasenumwandlungen ändern sich der Sauerstoffgehalt und der thermische Ausdehnungskoeffizient des Perowkits stark. Da der thermoelektrische Generator aus unterschiedlichen Materialien besteht, können diese Eigenschaftsänderungen zum Versagen des Bauteils führen (Rissbildung, Bruch). Bei der Verwendung von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ als thermoelektrisches Material sollte die Anwendungstemperatur an Luft somit bei $T < 900 \text{ °C}$ liegen. In reduzierender Atmosphäre ist der Einsatz des substituierten Calcium-Manganats $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ aufgrund der ausgeprägten Sauerstoffnichtstöchiometrie und ihrer Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung (Bakken 2005; Leonidova 2011) nur begrenzt möglich. Es besteht die Gefahr der Zersetzung des Materials oder des Auftretens der Phasenumwandlungen bereits bei niedrigeren Temperaturen als der maximalen Anwendungstemperatur.

5 Einfluss der Zusammensetzung in $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_{4-\delta}$

Keramische Pulver des substituierten Perowskits $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ wurden über nasschemische Synthesemethoden hergestellt. Auf A-Plätzen des Perowskits $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ wurden Gadoliniumionen (Gd^{3+}), Ytterbium- und Gadoliniumionen ($\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$), oder Bismutonen (Bi^{3+}) substituiert, auf B-Plätze wurden Wolframionen (W^{6+}) eingebracht (vergleiche Abschnitt 3.1.2). Die Präkursor-Pulver der Perowskite wurden mit der Citrat-Methode (Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, W^{6+}) oder mittels der Carbonat-Kofällung (Bi^{3+}) hergestellt und bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 2 h kalziniert. Die Sinterung der gepressten Proben erfolgte bei $T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h. Der Einfluss der Substitutionen auf das Sinterverhalten und die Mikrostruktur, sowie auf die Kristallstruktur des Perowskits $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ werden in den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.2 dargestellt. In Abschnitt 5.1.3 werden die thermophysikalischen Kennwerte der substituierten Perowskite aufgezeigt. Anschließend werden die Ergebnisse im Abschnitt 5.1.4 zusammenhängend diskutiert.

Die Präkursor-Pulver der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ wurden über die Carbonat-Kofällung hergestellt und bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 2 h kalziniert. Die Sinterung erfolgte bei $T_S = 1300^\circ\text{C}$ 2 h. Die Mikrostruktur und die thermophysikalischen Eigenschaften der substituierten Ruddlesden-Popper-Phasen werden in Abschnitt 5.2.1 dargestellt und anschließend in Abschnitt 5.2.2 im Vergleich zum Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ diskutiert.

5.1 Einfluss der Zusammensetzung in $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$

5.1.1 Sinterverhalten und Mikrostruktur substituiertes Calcium-Manganate

Die nasschemisch hergestellten Pulver $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $A = \text{Gd}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, Bi^{3+} oder $M = \text{W}^{6+}$ wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme der Verbindungen $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ sind in Abb. 5.1a dargestellt und für die Substitutionen mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, Bi^{3+} oder W^{6+} in Anhang B in Abb. B 2 zu finden. Die kalzinierten Pulver wiesen eine orthorhombisch verzerrte

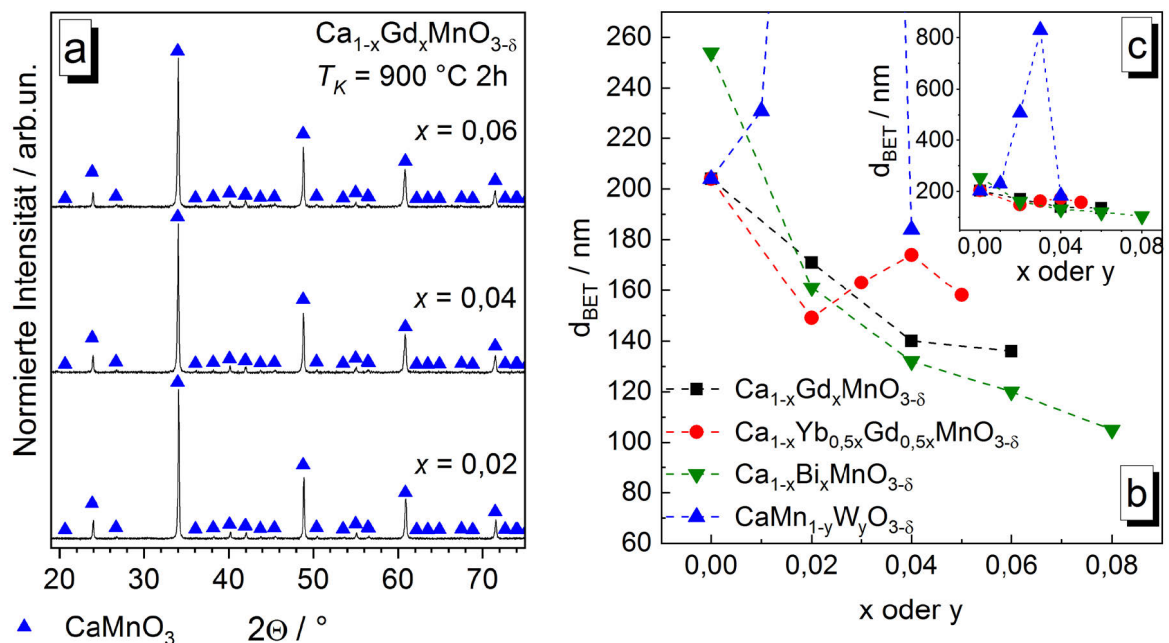


Abb. 5.1: (a) Röntgendiffraktogramme kalziniertes Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, (b) mittlere Partikelgröße d_{BET} kalziniertes Pulver $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt x oder y , (c) gibt die Daten von (b) in einem breiteren Messbereich wieder, Kalzination bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 2 h

Perowskitstruktur auf, sie waren im Rahmen der XRD-Nachweisgrenze phasenrein (Abb. 5.1a, Abb. B 2). Bei der Substitution mit Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ oder Bi^{3+} bildeten sich feine, homogene Pulver. Ein höherer Substitutionsgehalt an Gd^{3+} oder Bi^{3+} führte zu einer kleineren mittleren Partikelgröße d_{BET} nach der Kalzination (Abb. 5.1b). Die mittlere Partikelgröße lag für $x \geq 0,04$ im Bereich $105 \text{ nm} \leq d_{\text{BET}} \leq 140 \text{ nm}$. Hingegen erzeugte die Kosubstitution mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ bei unterschiedlichen Substitutionsgehalten ähnliche mittlere Partikelgrößen im Bereich $150 \text{ nm} \leq d_{\text{BET}} \leq 170 \text{ nm}$ (Abb. 5.1b). Die W^{6+} -Substitution führte bei niedrigem und bei hohem Gehalt ($y = 0,01$ und $y = 0,04$) zu einer mittleren Partikelgröße im Bereich $d_{\text{BET}} \approx 200 \text{ nm}$ (Abb. 5.1b). Für $y = 0,02$ und $y = 0,03$ bildeten sich gröbere Pulver (Abb. 5.1c). Die Schwindungskurven der Substitutionsreihen sind in Abb. 5.2 abgebildet. Das Schwindungsverhalten wurde nur geringfügig durch die Substitution beeinflusst. Gd^{3+} -, $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ oder Bi^{3+} -substituierte Proben schwanden im gleichen, breiten Temperaturbereich von $780 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 5.2a, b, c). Einzig der höchste untersuchte Bi^{3+} -Gehalt ($x = 0,08$) führte zu einem engeren Temperaturbereich der

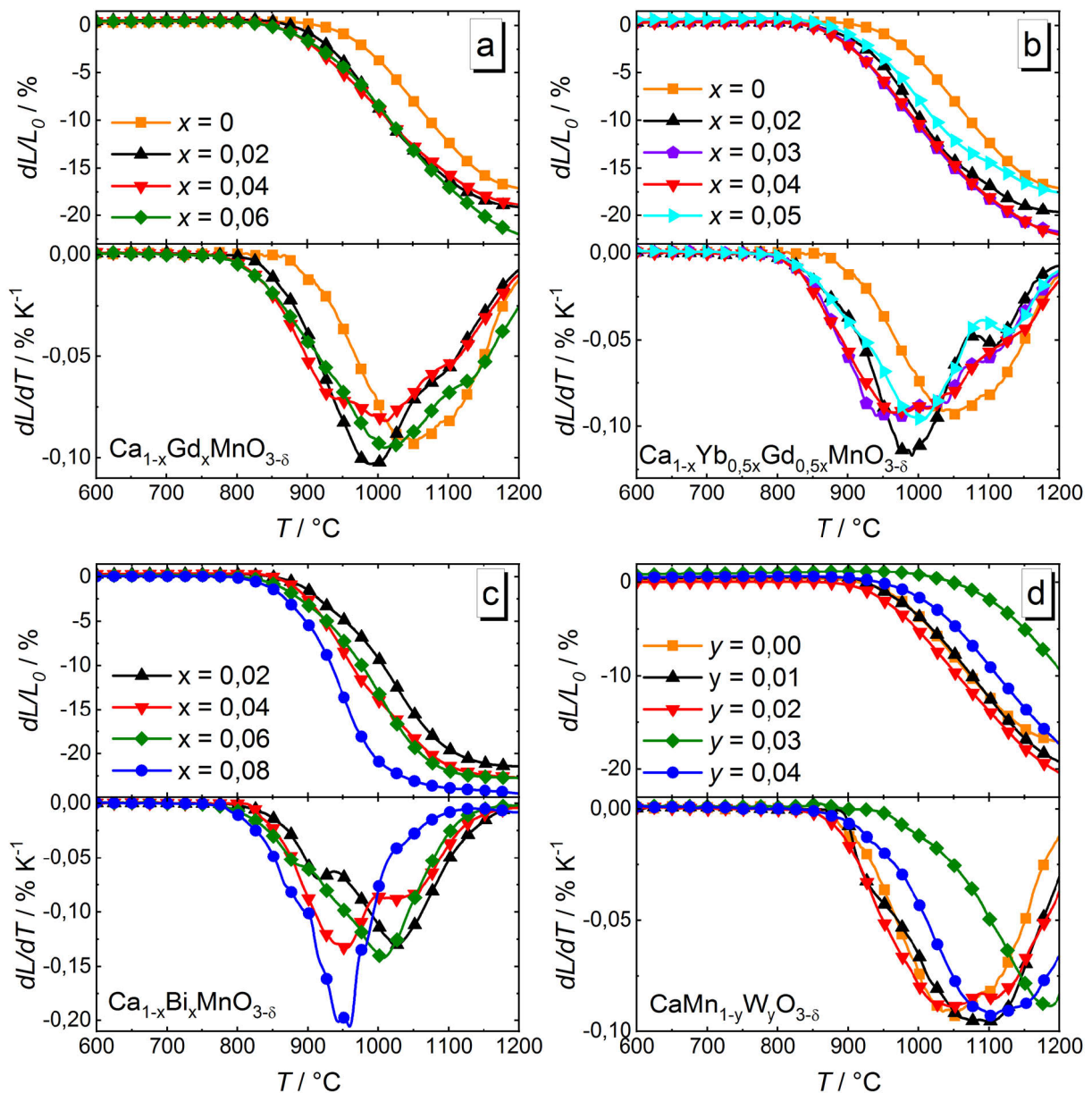


Abb. 5.2: Schwindung dL/L_0 und Schwindungsrate dL/dT von Presslingen der Zusammensetzung (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{0,5x}\text{Gd}_{0,5x}\text{MnO}_{3-\delta}$, (d) $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$ hergestellt über die Citrat-Methode und (c) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ hergestellt über die Kofällung

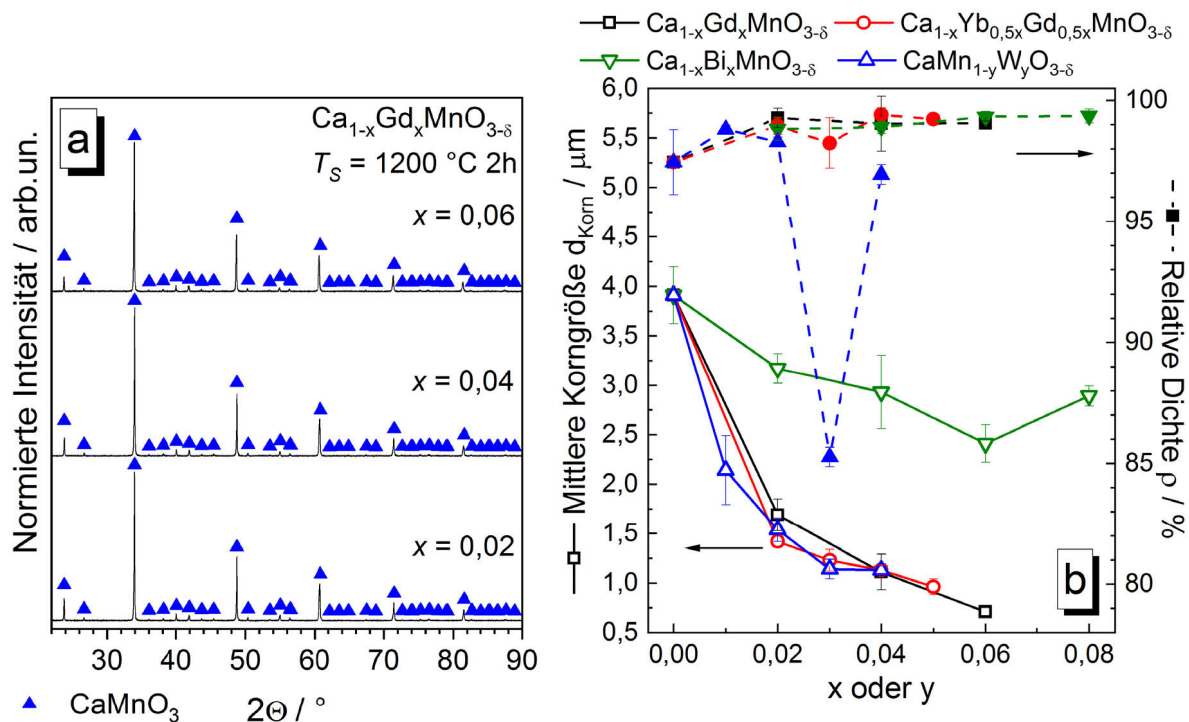


Abb. 5.3: (a) Röntgendiffraktogramme gesinterter Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, (b) mittlere Korngröße d_{korn} und relative Dichte ρ der gesinterter Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt x oder y , Sinterung bei $T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h

Schwindung ($780^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$, Abb. 5.2c). Im Vergleich zur undotierten Probe waren die Temperaturen der maximalen Schwundrate T_{MSR} bis zu $|\Delta T_{MSR}| \leq 110\text{ K}$ verringert ($940^\circ\text{C} \leq T_{MSR} \leq 1020^\circ\text{C}$) (Abb. 5.2a, b, c). Hingegen setzte die Schwindung bei W^{6+} -substituierten Proben verzögert ein, sodass der Vorgang bei $T = 1200^\circ\text{C}$ noch nicht beendet war und die Temperaturen der maximalen Schwundrate im Vergleich zur undotierten Probe bei gleicher Temperatur oder höher ($\Delta T_{MSR} \leq 135\text{ K}$) lagen (Abb. 5.2d). Die mit $y = 0,03$ substituierte Probe zeigte ein deutlich verschlechtertes Schwindungsverhalten.

Gegenüber der undotierten Keramik $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, die nach der Sinterung bei $T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h eine relative Dichte von $\rho \approx 97,5\%$ aufwies, konnte mittels Substitution mit Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ oder Bi^{3+} die Dichte erhöht werden (Abb. 5.3b). Hier wurde eine Verdichtung von $\rho > 98,2\%$ der theoretischen Dichte erzielt. Das verzögerte Schwindungsverhalten der W^{6+} -substituierten Proben führte für $y \leq 0,02$ und $y = 0,04$ zu einer vergleichbaren Verdichtung ($\rho \leq 98,3\%$). Für $y = 0,03$ wurde nur eine Dichte von $\rho \approx 85\%$ der theoretischen Dichte erzielt (Abb. 5.3b). Die Röntgendiffraktogramme der Gd^{3+} -substituierten, gesinterter Keramiken sind in Abb. 5.3a und der mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, Bi^{3+} oder W^{6+} -substituierten, Keramiken in Abb. B 3 in Anhang B abgebildet. Die Proben wiesen eine orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur auf. Im Rahmen der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie wurden keine Fremdphasen festgestellt (Abb. 5.3a, Abb. B 3).

Die Gd^{3+} - und die $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -Substitutionen führten zur Ausbildung homogener Mikrostrukturen (Abb. 5.4a-d und e-h). Die mittlere Korngröße d_{korn} wurde bei diesen Proben mit zunehmendem Substitutionsgehalt kleiner (Abb. 5.3b). Bei $x = 0,06$ war die mittlere Korngröße um 82 % kleiner (von $d_{\text{korn}} = 3,91\ \mu\text{m}$ (undotiert) auf $d_{\text{korn}} = 0,71\ \mu\text{m}$). Die Bi^{3+} -Substitutionen erzeugten ebenfalls eine homogene Mikrostruktur (Abb. 5.4 m-p). Jedoch wurde die mittlere Korngröße gegenüber der undotierten Probe wenig verringert, sie lag für die unterschiedlichen Substitutionsgehalte im gleichen Bereich ($2,4\ \mu\text{m} < d_{\text{korn}} < 3,2\ \mu\text{m}$) (Abb. 5.3b). W^{6+} -substituierte Proben zeigten in REM-Gefügeaufnahmen

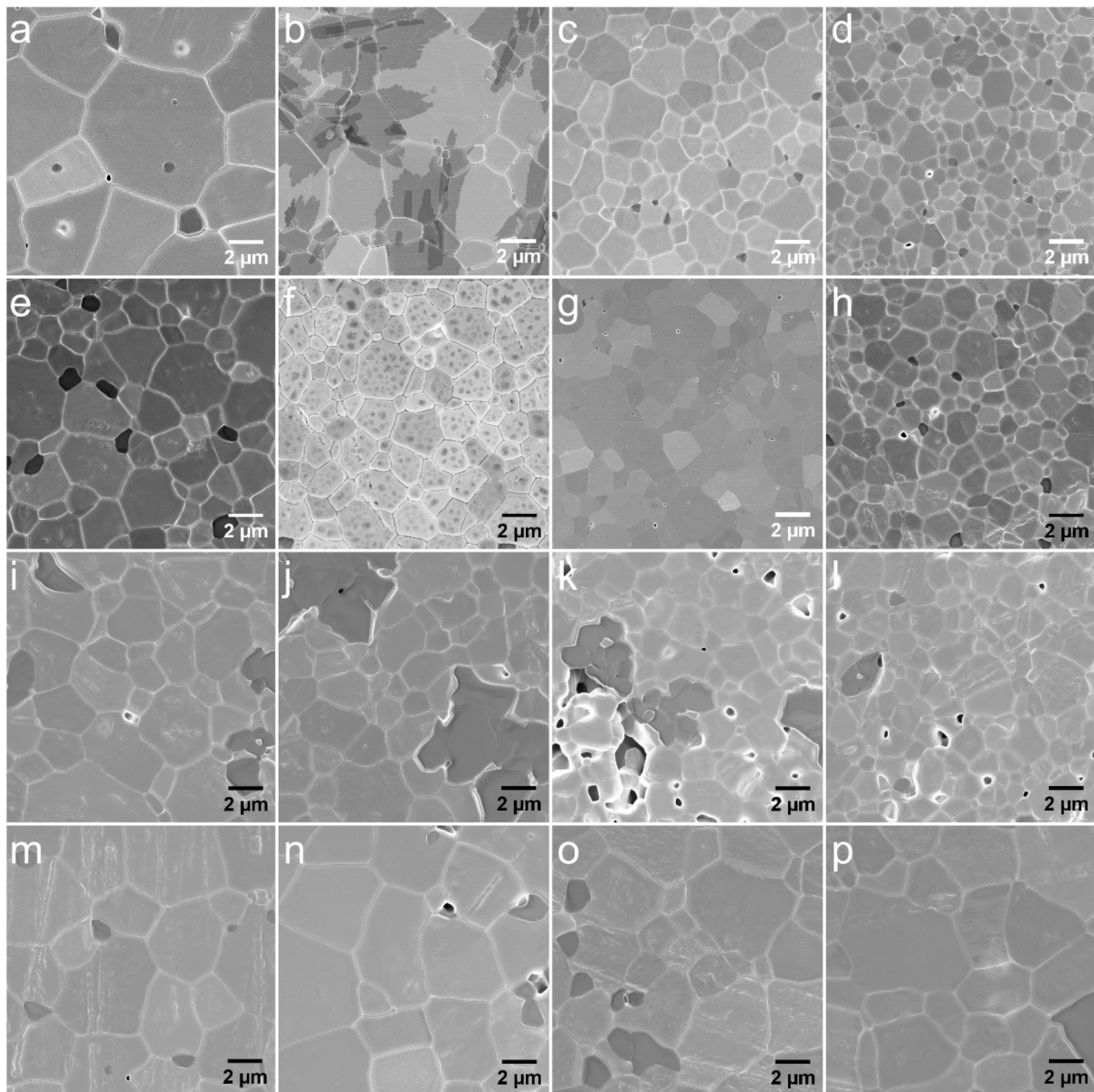


Abb. 5.4: REM(SE)-Aufnahmen der Gefüge von (a) $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ und von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ dotiert mit Gadolinium ((b) $x = 0,02$, (c) $x = 0,04$, (d) $x = 0,06$), mit Ytterbium und Gadolinium ((e) $x = 0,02$, (f) $x = 0,03$, (g) $x = 0,04$, (h) $x = 0,05$), mit Wolfram ((i) $y = 0,01$, (j) $y = 0,02$, (k) $y = 0,03$, (l) $y = 0,04$), oder mit Bismut ((m) $x = 0,02$, (n) $x = 0,04$, (o) $x = 0,06$, (p) $x = 0,08$)

große, leicht erhabene Körner, die gegenüber der Matrix dunkler erschienen (Abb. 5.4 i-l). Anhand von EDX-Analysen wurde festgestellt, dass diese Körner im Vergleich zum erwarteten molaren Ca/Mn-Verhältnis der Matrix von $\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Mn})} > 1$ ein molares Ca/Mn-Verhältnis $\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Mn})} < 1$ aufwiesen, sowie eine geringere Konzentration an Wolfram (Abb. B 4 und Tab. B 1 in Anhang B). Die schlechte Verdichtung für die W^{6+} -substituierten Keramiken mit $y = 0,03$ und $y = 0,04$ war anhand der Poren im Gefüge deutlich erkennbar (Abb. 5.4 k, l). Neben der Inhomogenität in den Gefügen der W^{6+} -substituierten Keramiken wurde eine Verringerung der Korngröße der Matrix mit steigendem Substitutionsgehalt, ähnlich zur Gd^{3+} - und $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -Substitution, festgestellt (Abb. 5.3b).

5.1.2 Kristallstruktur

Die gesinterten Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wiesen bei Raumtemperatur eine orthorhombische Perowskitstruktur auf (Abb. 5.3a, Abb. B 3 in Anhang B). Mittels Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme gesinterner, gemörselter Keramiken wurden die Gitterparameter und Atompositionen bestimmt. Bei der Substitution mit Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, Bi^{3+} oder W^{6+} vergrößerten sich die Gitterparameter mit zunehmendem Substitutionsgrad z (Abb. 5.5a). Diese Verlängerung war für die Substitution mit W^{6+} und mit Bi^{3+} am größten und für die Kosubstitution mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ am geringsten (Abb. 5.5a). Durch die längeren Gitterparameter vergrößerten sich ebenso die Elementarzellen bei zunehmendem Substitutionsgrad z (Abb. 5.5b). Bei den W^{6+} - und den Bi^{3+} -Substitutionen waren die Volumenzunahmen größer als bei der Substitution mit Gd^{3+} oder der $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -Kosubstitution (Abb. 5.5b). Die anhand der Ionenradien (Tab. A 5 in Anhang A) mit Gleichung (3.3) berechneten mittleren Toleranzfaktoren t_G sanken mit zunehmendem Substitutionsgrad (Abb. 5.5c). Dabei wurde für die Kosubstitution mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ die stärkste Abnahme ermittelt. Die W^{6+} -Substitution führte bei gleichem Substitutionsgrad z zu höheren mittleren Toleranzfaktoren als die Gd^{3+} -Substitution. Für die Bi^{3+} -Substitution wurde der mittlere Toleranzfaktor t_G für Bi^{3+} -Ionenradien von $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,3 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,4 \text{ \AA}$ berechnet^{††}. Bei $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,3 \text{ \AA}$ war die Abnahme des mittleren Toleranzfaktors vergleichbar zur W^{6+} -Substitution, bei größerem Ionenradius ($r_{\text{Bi}^{3+}} > 1,3 \text{ \AA}$) lag ein geringerer mittlerer Toleranzfaktor vor (Abb. 5.5c). Im Bereich des Substitutionsgrades $0,04 \leq z \leq 0,06$

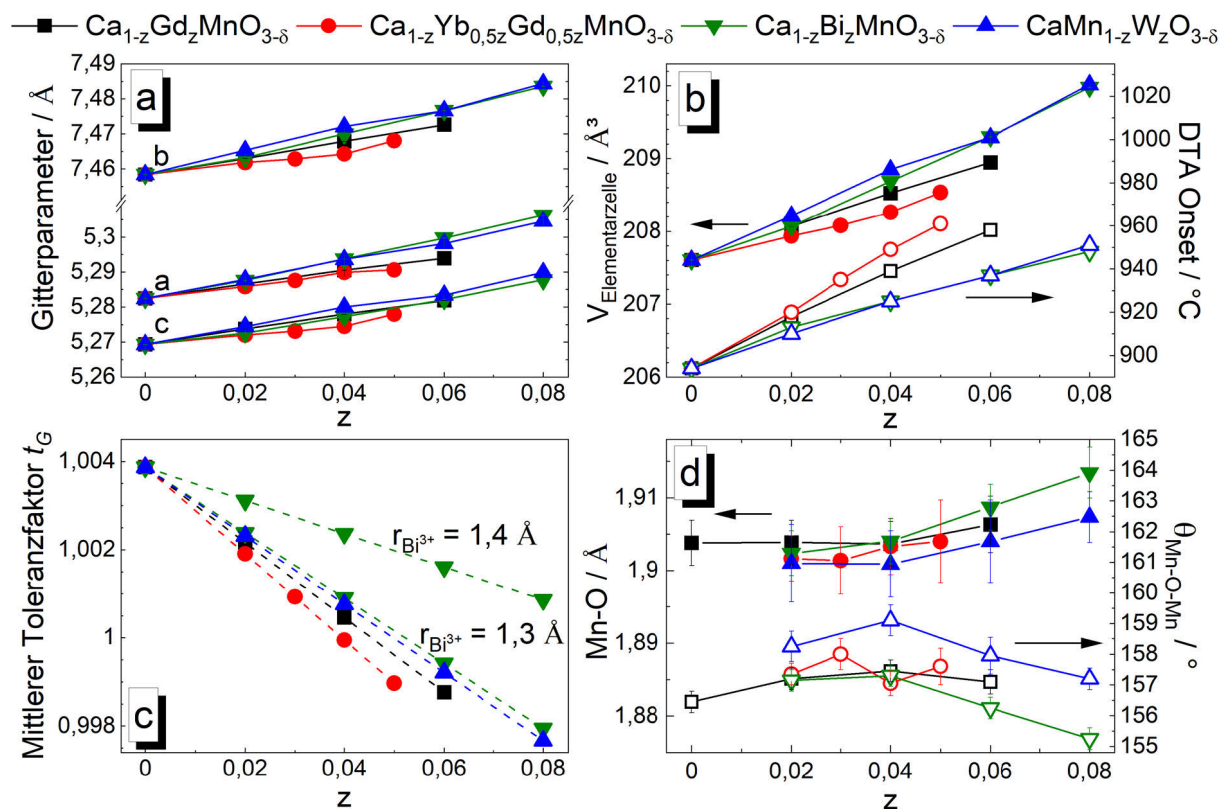


Abb. 5.5: (a) Gitterparameter, (b) Volumen der Elementarzelle und Beginn der Phasenumwandlung (DTA Onset), (c) mittlerer Toleranzfaktor t_G und (d) mittlere Mn-O-Bindungslänge und mittlere Mn-O-Mn-Bindungswinkel in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad z in $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$; der mittlere Toleranzfaktor wurde für die Bi^{3+} -Substitution mit zwei unterschiedlichen Ionenradien $r_{\text{Bi}^{3+}}$ berechnet

^{††} Für die Substitution mit Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ und Bi^{3+} beträgt $z = x$ und für die Substitution mit W^{6+} beträgt $z = 2y$.

^{††} Der Ionenradius des Bi^{3+} -Ions ist für die Koordinationszahl 12 nicht bekannt und wurde aus den Daten von (Shannon 1976) extrapoliert.

wiesen die substituierten Perowskite in Abhängigkeit vom Substituenten einen mittleren Toleranzfaktor von $t_G = 1,000$ auf (Abb. 5.5c). Je geringer das Volumen der Elementarzelle bei einem Substitutionsgrad z war, desto geringer war auch der mittlere Toleranzfaktor t_G bei diesem Substitutionsgrad (Abb. 5.5b, c). Für Substitutionsgrade bis $z \approx 0,05$ blieben die mittleren Mn-O-Bindungslängen konstant, die mittleren Mn-O-Mn-Bindungswinkel^{§§} wurden größer ($\Delta\theta_{\text{Mn-O-Mn}} < 2,7^\circ$) (Abb. 5.5d). Bei höheren Substitutionsgraden ($z \geq 0,06$) erhöhte sich die mittlere Mn-O-Bindungslänge und der mittlere Mn-O-Mn-Bindungswinkel wurde kleiner (Abb. 5.5d).

Beim Erwärmen der undotierten Probe $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ wurden mittels thermischer Analyse oberhalb $T = 850^\circ\text{C}$ zwei nacheinander auftretende, endotherme Vorgänge aufgezeichnet (Abb. 5.6), welche die Phasenumwandlungen vom orthorhombischen über den tetragonalen zum kubischen Perowskit kennzeichneten (Taguchi 1989a). Die Umwandlung zum tetragonalen Perowskit begann bei $T = 894^\circ\text{C}$ (DTA-Onset) und erzeugte ein Signalmaximum bei $T = 899^\circ\text{C}$ bei der Aufheizrate $dT/dt = 10\text{ K/min}$. Das DTA-Signalmaximum der Umwandlung zur kubischen Perowskitstruktur lag bei $T = 913^\circ\text{C}$ (Abb. 5.6). Die Änderung des temperaturabhängigen Verhaltens des $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ist für die Gd^{3+} -Substitution in Abb. 5.6 dargestellt, sowie in Anhang B Abb. B 5 für die Substitutionen mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, Bi^{3+} und W^{6+} abgebildet. Mit höherem Substitutionsgehalt wurden die Phasenumwandlungen zu höheren Temperaturen verschoben, die endothermen Peaks wurden breiter und erzeugten ein kleineres Messsignal, der Übergang von der tetragonal verzernten zur kubischen Perowskitstruktur wurde undeutlicher (Abb. 5.6, Abb. B 5 in Anhang B). Zudem wurde ein Zusammenhang zwischen der Änderung der Temperatur der Phasenumwandlungen und dem Volumen der Elementarzelle festgestellt: In Abb. 5.5b wird deutlich, dass der Beginn der Phasenumwandlungen (Onset-Temperatur) bei gleichem Substitutionsgrad z bei höherer Temperatur auftrat, je geringer das Volumen der Elementarzelle bei Raumtemperatur war. In thermogravimetrischen Messungen zeigten die undotierte Verbindung $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ und die substituierten Perowskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ oberhalb $T = 700^\circ\text{C}$ eine Gewichtsabnahme beim Erwärmen, nach den Phasenumwandlungen wurde eine mit der Temperatur linear abnehmende Probenmasse bei der Aufheizrate $dT/dt = 10\text{ K/min}$ aufgezeichnet (Abb. 5.6). Die Temperaturen des Beginns der Masseabgabe und des Übergangs zum linearen Verhalten waren vom Substitutionsgrad z abhängig: Bei einer

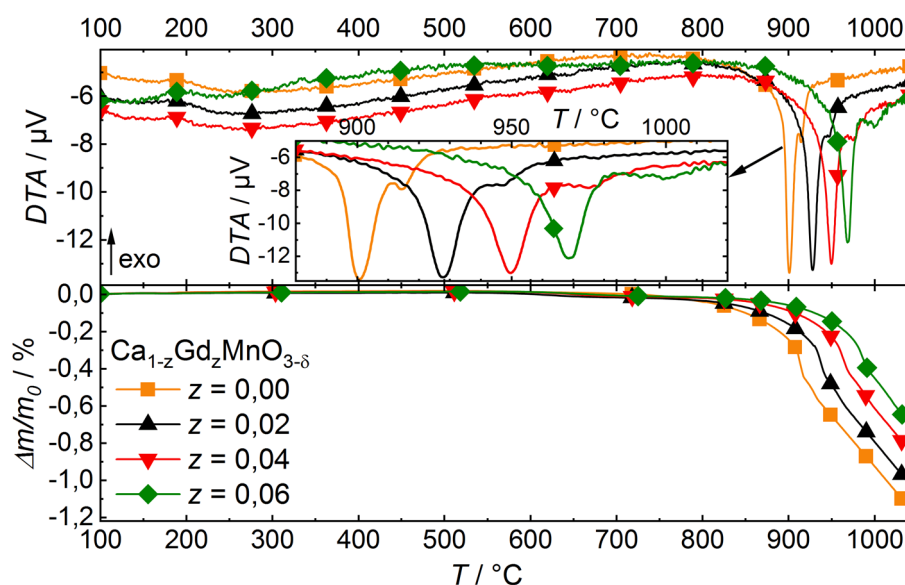


Abb. 5.6: DTA- und TG-Messungen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ beim Aufheizen ($dT/dt = 10\text{ K/min}$)

^{§§} Mittelwert aus den Bindungswinkeln entlang Mn-O1-Mn und Mn-O2-Mn.

Temperatur T ($T > 700$ °C) war die relative Masseabnahme $\Delta m/m_0$ einer Probe geringer, je höher der Substitutionsgrad z war (Abb. 5.6).

5.1.3 Thermophysikalische Eigenschaften

Absoluter Seebeck-Koeffizient S

In Abb. 5.7 sind die thermophysikalischen Kennwerte der undotierten und der substituierten Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ abgebildet. Die untersuchten Proben zeigten unabhängig vom Substituenten und dem Substitutionsgrad n-leitendes Verhalten ($S < 0$). Undotiertes $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ wies einen absoluten Seebeck-Koeffizienten von $S \approx -415$ $\mu\text{V}/\text{K}$ bei $T = 100$ °C und von $S \approx -310$ $\mu\text{V}/\text{K}$ bei $T = 700$ °C auf. Die Substitution führte zur Verringerung des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S (Abb. 5.7a-d). Für die unterschiedlichen Substitutionen war der temperaturabhängige Verlauf des absoluten Seebeck-Koeffizienten S vergleichbar. Mit steigendem Substitutionsgehalt verringerte sich der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S . In Abb. 5.8a wurden die absoluten Seebeck-Koeffizienten ausgewählter, substituiertes Verbindungen verglichen. Für gleiche Substitutionsgrade z wurden ähnliche absolute Seebeck-Koeffizienten S erzielt, die Bereiche wurden farbig gekennzeichnet (Abb. 5.8a). Die Unterschiede zwischen den absoluten Seebeck-Koeffizienten unterschiedlich substituiertes Keramiken mit gleichem Substitutionsgrad z lagen überwiegend im Bereich der Messunsicherheit des Messgerätes von $u_S = \pm 7$ %.

Elektrische Leitfähigkeit σ

Die elektrische Leitfähigkeit σ der undotierten Probe betrug im untersuchten Temperaturbereich $1240 \text{ S}/\text{m} \leq \sigma \leq 2780 \text{ S}/\text{m}$, mit steigender Temperatur wurde die Keramik besser elektrisch leitfähig (halbleitendes Verhalten) (Abb. 5.7e). Die Substitutionen in der Verbindung $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ verbesserten die elektrische Leitfähigkeit σ , mit höherem Substitutionsgehalt wurden für σ höhere Werte erzielt (Abb. 5.7e-h). Die Gd^{3+} -substituierte Probe mit $x = 0,06$ wies einen Isolator-Metall-Übergang bei $T_{IM} = 160$ °C auf (Abb. 5.7e), die restlichen substituiertes Proben zeigten im untersuchten Temperaturbereich eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur (metallisches Leitfähigkeitsverhalten). In Abb. 5.8b wurden die elektrischen Leitfähigkeiten ausgewählter, substituiertes Verbindungen verglichen. Für gleiche Substitutionsgrade z wurden ähnliche elektrische Leitfähigkeiten σ erzielt, die Bereiche wurden farbig gekennzeichnet (Abb. 5.8b). Bei $z = 0,02$ war die elektrische Leitfähigkeit der Gd^{3+} -, Bi^{3+} - und W^{6+} -substituiertes Keramiken vergleichbar, die $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -kosubstituierte Keramik zeigte eine geringere elektrische Leitfähigkeit (Abb. 5.8b). Für $z = 0,04$ wiesen die Gd^{3+} - und die $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -substituiertes Keramiken die gleiche elektrische Leitfähigkeit auf. Zudem zeigten diese substituiertes Keramiken eine bessere elektrische Leitfähigkeit gegenüber der Bi^{3+} - und der W^{6+} -Substitution mit gleichem Substitutionsgrad (Abb. 5.8b). Oberhalb $T = 200$ °C waren die Unterschiede zwischen den W^{6+} -, den Bi^{3+} - und den Gd^{3+} - oder $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -substituiertes Proben größer als die Unsicherheit des Messgerätes von $u_\sigma = \pm 10$ %. Ebenso wurde bei $z = 0,06$ eine bessere elektrische Leitfähigkeit der Gd^{3+} -substituiertes gegenüber der Bi^{3+} -substituiertes Keramik festgestellt. Die W^{6+} -substituierte Probe mit $z = 0,06$ ($y = 0,03$) wurde aufgrund der schlechten Verdichtung ($\rho = 85$ %) nicht in den Substitutionsgrad-abhängigen Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit der Keramiken in Abb. 5.8b einbezogen.

Leistungsfaktor $S^2\sigma$

Die Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ der undotierten und der substituiertes Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ sind in Abb. 5.7i-m abgebildet. Die undotierte Probe zeigte Werte bis $S^2\sigma \leq 270$ $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ (Abb. 5.7i). Dieser

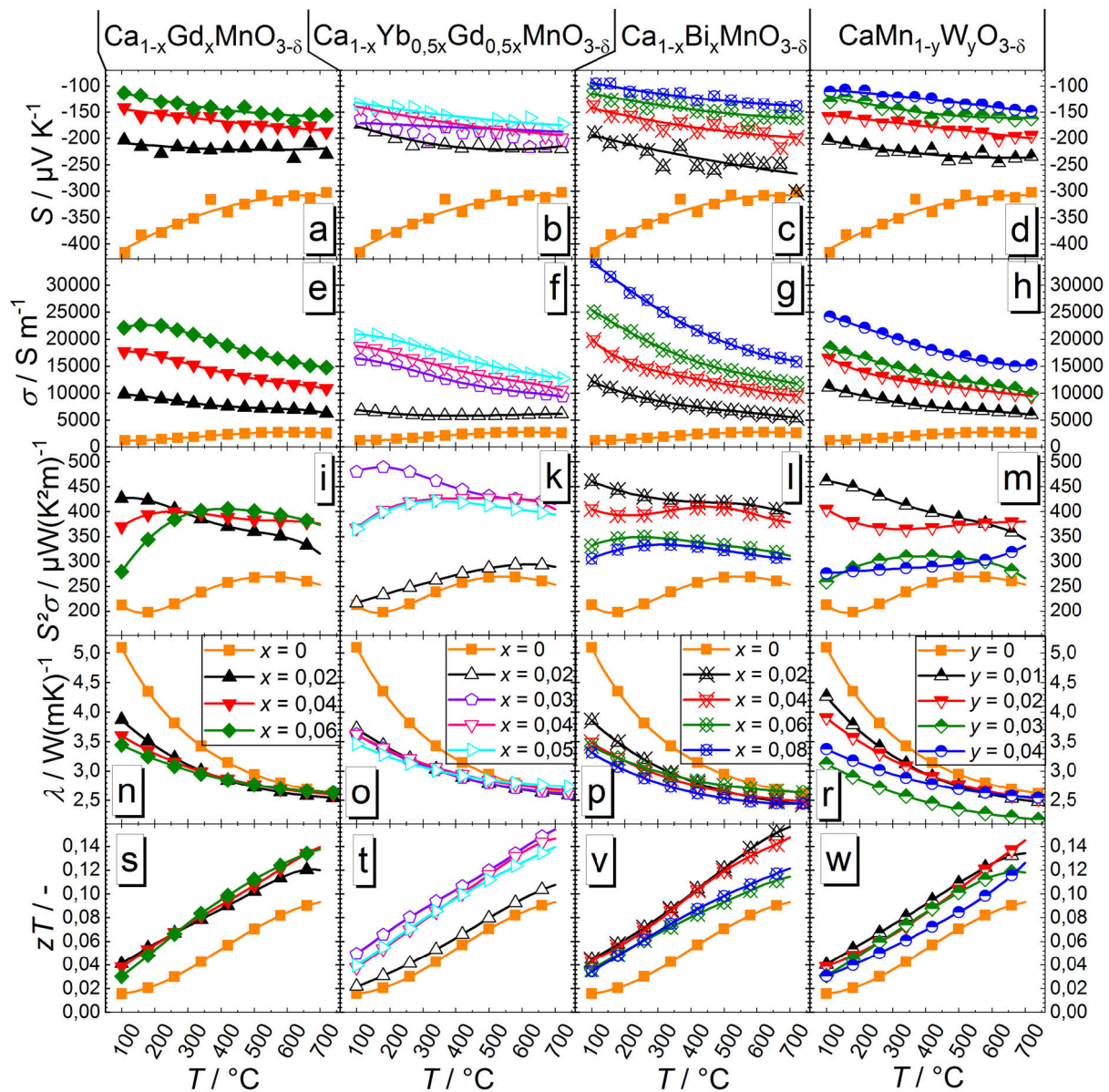


Abb. 5.7: Temperaturabhängige thermophysikalische Kennwerte (a-d) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (e-h) elektrische Leitfähigkeit σ , (i-m) Leistungsfaktor $S^2\sigma$, (n-r) Wärmeleitfähigkeit λ und (s-w) thermoelektrische Gütezahl zT der undotierten ($x = y = 0$) und der mit $A = \text{Gd}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, Bi^{3+} oder $M = \text{W}^{6+}$ substituierten Verbindung $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$

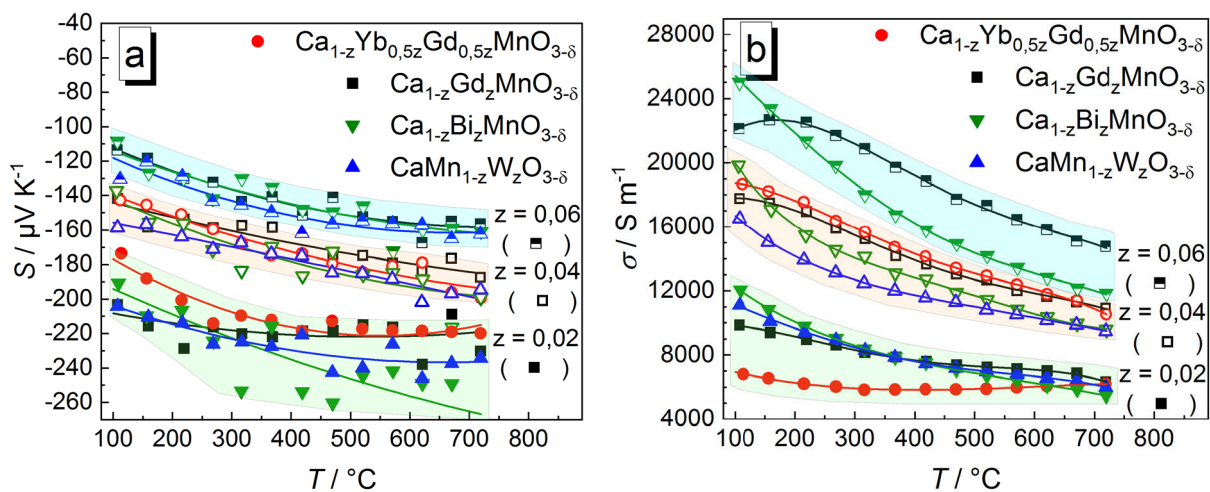


Abb. 5.8: (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S und (b) elektrische Leitfähigkeit σ der substituierten Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ für die Substitutionsgrade $z = 0,02$ (volle Symbole), $z = 0,04$ (offene Symbole) und $z = 0,06$ (halboffene Symbole) mit $z = x$ oder $z = 2y$

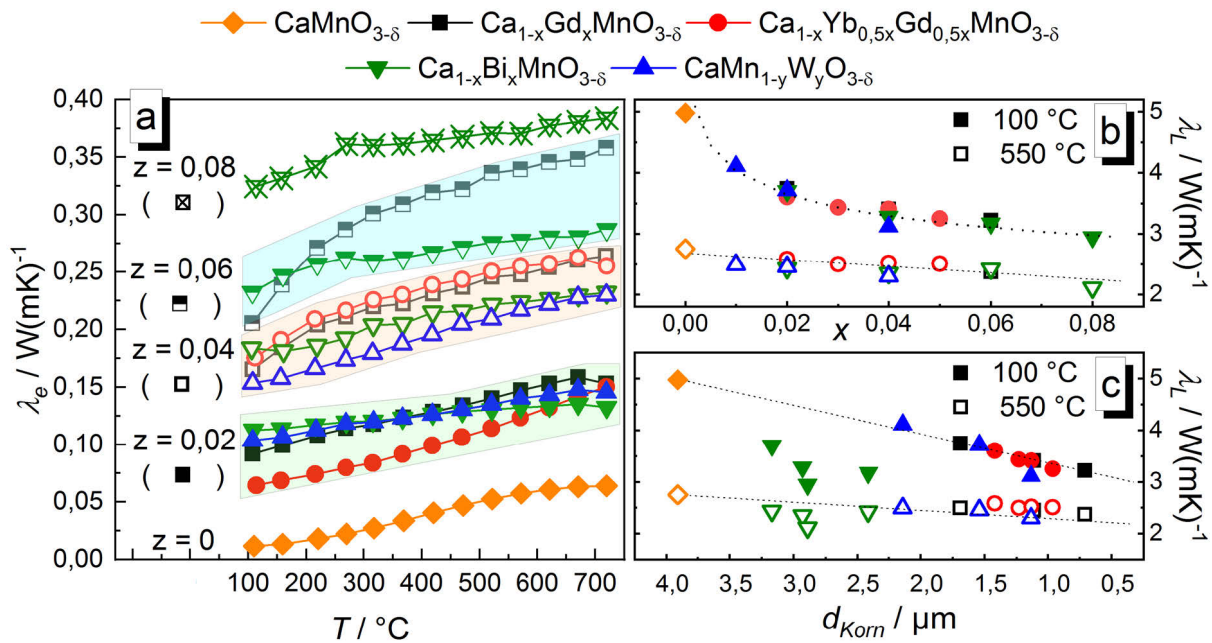


Abb. 5.9: (a) Änderung des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e mit der Temperatur T für unterschiedliche Substitutionsgrade z ($z = x$ oder $z = 2y$) in $Ca_{1-z}A_zMn_{1-z}M_2O_{3-\delta}$; Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L bei $T = 100^\circ C$ und bei $T = 550^\circ C$ in Abhängigkeit (b) vom Substitutionsgehalt x oder y oder (c) von der mittleren Korngröße d_{Korn} der substituierten Keramiken $Ca_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_{3-\delta}$; gestrichelte Linien sollen die Änderung von λ_L in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt x oder y oder der mittleren Korngröße andeuten

Wert ergab sich im Wesentlichen aus dem hohen Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S . Ebenso zeigte die Yb^{3+}/Gd^{3+} -kosubstituierte Probe mit $z = 0,02$ Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ in diesem Bereich (Abb. 5.7k). Hier waren jedoch die, im Vergleich zu den restlichen substituierten Proben mit $z = 0,02$, niedrige elektrische Leitfähigkeit und der kleinere Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S Ursache für den geringen Leistungsfaktor $S^2\sigma$. Die weiteren Yb^{3+}/Gd^{3+} -kosubstituierten Keramiken ($z = 0,03$; $0,04$; $0,05$), sowie alle Gd^{3+} -substituierten Keramiken und die Bi^{3+} - und W^{6+} -substituierten Proben mit einem Substitutionsgrad $z = 0,02$; $0,04$ zeigten hohe Leistungsfaktoren von $S^2\sigma > 350 \mu W/K^2m$ über nahezu den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Bei Substitutionsgraden von $z \geq 0,06$ traten für die W^{6+} - und Bi^{3+} -substituierten Proben geringere Leistungsfaktoren von $S^2\sigma < 350 \mu W/K^2m$ auf (Abb. 5.7l-m). Die ermittelten Leistungsfaktoren zeigten nur geringe Änderungen mit steigender Temperatur.

Wärmeleitfähigkeit λ

Die Wärmeleitfähigkeit der undotierten Keramik $CaMnO_{3-\delta}$ betrug $\lambda \approx 5,1 W/mK$ bei $T = 100^\circ C$ und verringerte sich bis auf $\lambda \approx 2,6 W/mK$ bei $T = 700^\circ C$ (Abb. 5.7n). Durch Substitution wurde die Wärmeleitfähigkeit der Verbindung im Temperaturbereich $T < 500^\circ C$ verringert (Abb. 5.7n-r). Die schlecht verdichtete, W^{6+} -substituierte Probe mit $z = 0,06$ ($y = 0,03$) zeigte im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit λ als die restlichen Proben (Abb. 5.7r) und wurde bei den weiteren Betrachtungen nicht einbezogen. Abb. 5.9a zeigt den Vergleich des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e der substituierten Keramiken mit einer Dichte von $\rho \geq 97\%$ der theoretischen Dichte. Zur Berechnung des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e wurde der Einfachheit halber die Lorenz-Zahl L_0 verwendet (Gleichung (2.37)), auch wenn unklar ist, ob metallische Leitung als Leitungsmechanismus vorliegt. Wie bei der elektrischen Leitfähigkeit stieg der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Substitutionsgrad z (Abb. 5.9a). Für gleiche Substitutionsgrade

z zeigten sich ähnliche elektrische Anteile der Wärmeleitfähigkeit λ_e , die Bereiche wurden farbig gekennzeichnet (Abb. 5.9a). Der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e betrug im untersuchten Temperaturbereich weniger als 16 % der Gesamtwärmeleitfähigkeit λ , sodass der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L den Betrag der Wärmeleitfähigkeit λ bestimmte. Die Änderungen des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_L bei $T = 100\text{ °C}$ und bei $T = 550\text{ °C}$ der unterschiedlich substituierten Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ sind in Abb. 5.9b in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt x oder y und in Abb. 5.9c in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße d_{Korn} der Keramiken abgebildet. Bei $T = 550\text{ °C}$ waren die Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit λ_L der undotierten und der substituierten Proben vergleichbar und unabhängig von der Korngröße (Abb. 5.9b, c). Eine leichte Verringerung des Betrags des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_L mit steigendem Substitutionsgehalt (Abb. 5.9b, c) ergab sich aus dem mit z zunehmenden elektrischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e (Abb. 5.9a). Bei $T = 100\text{ °C}$ nahm der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L mit steigendem Substitutionsgehalt (Abb. 5.9b), sowie mit sinkender mittlerer Korngröße d_{Korn} ab (Abb. 5.9c). Bei gleichem Substitutionsgehalt x oder y wurden für unterschiedliche Substituenten bei vergleichbarer Verdichtung der Keramiken ähnliche Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit bestimmt (Abb. 5.9b). Für $x < 0,03$ beziehungsweise $y < 0,03$ zeigte sich eine stärkere Abnahme des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Substitutionsgehalt als für $x \geq 0,03$ beziehungsweise $y \geq 0,03$ (Abb. 5.9b). Hingegen wurde bei Betrachtung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße bei $T = 100\text{ °C}$ eine annähernd lineare Abnahme des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit mit sinkender mittlerer Korngröße bei der Substitution mit Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ oder W^{6+} beobachtet (Abb. 5.9c). Die Bi^{3+} -substituierten Keramiken wichen von diesem Verhalten ab: Sie wiesen ähnliche Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit λ_L auf, jedoch bei etwa der doppelten mittleren Korngröße d_{Korn} (Abb. 5.9c).

Thermoelektrische Gütezahl zT

Die thermoelektrischen Gütezahlen zT der Keramiken wurden mit zunehmender Temperatur größer (Abb. 5.7s-w). Die undotierte und die mit $z = 0,02$ $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -kosubstituierte Keramik wiesen, wie bereits bei den Leistungsfaktoren beobachtet, geringere thermoelektrische Gütezahlen zT auf (Abb. 5.7s, t). Bei der Substitution mit hohen Gehalten an Bi^{3+} ($z = 0,06$; $0,08$) oder W^{6+} ($z = 0,08$) wurden thermoelektrische Gütezahlen von $zT = 0,03$ bei $T = 100\text{ °C}$ und $zT = 0,12$ bei $T = 700\text{ °C}$ erzielt (Abb. 5.7v, w). Keramiken mit großem Leistungsfaktor, also alle Gd^{3+} -substituierten Proben, sowie $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -kosubstituierte Proben mit $z \geq 0,03$ und Bi^{3+} - und W^{6+} -haltige Proben mit $z = 0,02$; $0,04$ zeigten größere, sehr ähnliche thermoelektrische Gütezahlen zT von $zT = 0,04$ bei $T = 100\text{ °C}$ und bis zu $zT = 0,15$ bei $T = 700\text{ °C}$ (Abb. 5.7s-w). Die mit $z = 0,06$ ($y = 0,03$) W^{6+} -substituierte Probe wies trotz des geringeren Leistungsfaktors $S^2\sigma$ ebenfalls eine vergleichbar hohe thermoelektrische Gütezahl zT auf, hierbei wirkte sich die niedrige Wärmeleitfähigkeit λ der Probe aus (Abb. 5.7w).

5.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Einfluss der Zusammensetzung auf Sinterverhalten und Mikrostruktur

Im Vergleich zum undotierten keramischen Pulver $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ waren Gd^{3+} -, $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ - oder Bi^{3+} -substituierte Pulver $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ durch kleinere mittlere Partikelgrößen d_{BET} gekennzeichnet ($d_{\text{BET}} \leq 170\text{ nm}$, Abb. 5.1b). Da bei größerer spezifischer Oberfläche A_{spez} des keramischen Pulvers, also geringerer mittlerer Partikelgröße d_{BET} , eine höhere Triebkraft für das Sintern vorliegt (Salmang 2007, S. 313 ff.), zeigten diese Proben gegenüber der undotierten Keramik $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ eine niedrigere Temperatur der maximalen Schwindungsrate T_{MSR} ($940\text{ °C} < T_{\text{MSR}} < 1040\text{ °C}$, Abb. 5.2a, b, c) und eine bessere Verdichtung nach der Sinterung ($\rho > 98,5\%$, Abb. 5.3b). Die W^{6+} -substituierten keramischen Pulver

wiesen hingegen vergleichbare ($y = 0,04$) oder größere mittlere Partikelgrößen d_{BET} (Abb. 5.1b) sowie eine vergleichbare oder zu höheren Temperaturen ($y = 0,03$) verschobene Schwindung (Abb. 5.2d) auf als das Pulver der undotierten Verbindung. Dementsprechend wurde für diese Proben eine zur undotierten Keramik $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ vergleichbare oder geringere ($y = 0,03$) Verdichtung nach der Sinterung ermittelt (Abb. 5.3b).

Sowohl für die kalzinierten Pulver als auch für die gesinterten Keramiken waren, unabhängig von der Substitution, keine Fremdphasen mittels XRD nachweisbar (Abb. 5.1a, Abb. 5.3a, Abb. B 2, Abb. B 3). Mittels REM- und EDX-Untersuchungen wurde jedoch eine zweite Verbindung im Gefüge der W^{6+} -substituierten Keramiken festgestellt (Anhang B: Abb. B 4, Tab. B 1). Der Fremdphasengehalt lag dabei unterhalb der XRD-Nachweisgrenze von 5 Gew.-%. Das Auftreten dieser Zweitphase mit einem im Vergleich zur Matrix geringeren Calcium- und Wolfram-Gehalt (Tab. B 1), sowie die großen mittleren Partikelgrößen d_{BET} der W^{6+} -substituierten Pulver (Abb. 5.1b) deuteten auf eine inhomogene Mischung der nasschemisch hergestellten Präkursoren hin. Dies kann die Ursache für die Bildung der Fremdphase bei der Kalzination, sowie das verzögerte Schwindungsverhalten und die geringere Verdichtung der Keramiken sein.

Da die Substituenten mit ihrem abweichenden Ionenradius das Gitter ihrer Umgebung verzerren, entstehen in ihrem Umfeld lokale mechanische Spannungen. Diese können die Aktivierungsenergie für die Volumendiffusion und damit das Kornwachstum beim Sintern beeinflussen (Salmang 2007, S. 348). Die bei steigendem Substitutionsgrad abnehmenden mittleren Korngrößen der Gd^{3+} -, $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ - oder W^{6+} -substituierten Keramiken (Abb. 5.3b) deuteten eine Erhöhung dieser Aktivierungsenergie durch diese Substituenten an. Für die Substitution mit Gd^{3+} berichteten Rosić *et al.* ebenfalls über eine Verringerung der Korngröße mit steigendem Substitutionsgehalt (Rosić 2015). Zudem wurden ähnliche Beobachtungen für die $\text{Dy}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ -Kosubstitution berichtet (Zhu 2014b). Hingegen kann die vom Substitutionsgrad unabhängige und deutlich größere mittlere Korngröße der Bi^{3+} -substituierten Keramiken (Abb. 5.3b) auf eine unvollständige Substitution hinweisen: Liegt ein Teil der Bi^{3+} -Ionen als Bi_2O_3 im ungesinterten Pressling vor, so kann beim Sinterprozess durch den niedrigen Schmelzpunkt der Verbindung^{***} lokal Flüssigphasensintern auftreten und Kornwachstum durch erhöhte Diffusion fördern (Salmang 2007, S. 360 f.). Eine Abhängigkeit der mittleren Korngröße von der mittleren Partikelgröße des keramischen Pulvers wurde hier nicht festgestellt.

Kristallstruktur der substituierten Calcium-Manganate

Die substituierten Calcium-Manganate wiesen bei Raumtemperatur eine orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur auf (Abb. 5.3a, Abb. B 3). Die annähernd linearen Zunahmen der Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen mit steigendem Substitutionsgrad z^{+++} (Abb. 5.5a, b) entsprachen der Vegard'schen Regel und wiesen den Einbau der Substituenten in das Gitter nach (Vegard 1921). Aufgrund der Ähnlichkeit der Ionenradien von Gd^{3+} , Yb^{3+} und Bi^{3+} zum Ca^{2+} -Ion in der 12-fachen Koordination (Tab. A 5) wird davon ausgegangen, dass diese Substituenten A-Plätze im Perowskit besetzen. Ebenso kann beim W^{6+} -Ion wegen dem zum Mn^{4+} -Ion ähnlichen Ionenradius in der sechsfachen Koordination (Tab. A 5) von der Besetzung der B-Plätze im Perowskit ausgegangen werden. Die ermittelten Gitterparameter und Elementarzellvolumina für die Gd^{3+} -, Bi^{3+} -, und W^{6+} -substituierten Keramiken stimmten gut mit Literaturwerten überein (Bhaskar 2012b; Bhaskar 2013; Kabir 2014b; Kabir 2015;

^{***} $T_{\text{Schmelz}}(\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3) = 825 \text{ }^\circ\text{C}$ (Holleman 2007, S. 850)

⁺⁺⁺ Für die Substitution mit Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ und Bi^{3+} beträgt $z = x$ und für die Substitution mit W^{6+} beträgt $z = 2y$.

Mishra 2017; Thiel 2013; Thiel 2015; Miclau 2007). Die zunehmende Volumenvergrößerung bei steigendem Substitutionsgrad (Abb. 5.5b) ist mit der Bildung von Mn^{3+} -Ionen zu erklären, die einen größeren Ionenradius als Mn^{4+} -Ionen besitzen (Wang 2008, Tab. A 5). Zudem ist die stärkere Aufweitung des Gitters bei Substitution von Ca^{2+} mit Bi^{3+} oder von Mn^{4+} mit W^{6+} (Abb. 5.5a, b) auf die größeren Ionenradien im Vergleich zum ersetzten Ion zurückzuführen (Tab. A 5). Entsprechend den Ergebnissen von Thiel *et al.* und Mishra *et al.* wiesen die W^{6+} -substituierten Keramiken bei gleichem Substitutionsgehalt (y) stärkere Volumenzunahmen auf als die A-Seite-substituierten Perowskite (Thiel 2015; Mishra 2017). In Bezug auf den Substitutionsgrad (z) waren die Veränderungen jedoch vergleichbar zu den Bi^{3+} -substituierten Keramiken (Abb. 5.5b). Für die Yb^{3+}/Gd^{3+} -Kosubstitution kann anhand des geringen Ionenradius von Yb^{3+} (Tab. A 5) die, im Vergleich zu den übrigen Proben bei gleichem Substitutionsgrad z , geringste Aufweitung der Elementarzelle erklärt werden (Abb. 5.5b). Dies ist in Übereinstimmung mit der von Flahaut *et al.* und von Wang *et al.* berichteten Abnahme der Elementarzellvolumina bei Substitution mit Lanthanoiden mit abnehmenden Ionenradien (Flahaut 2006; Wang 2008). Die Beobachtung, dass das Elementarzellvolumen bei einem Substitutionsgrad z geringer war, je kleiner der mittlere Toleranzfaktor t_G war (Abb. 5.5b, c), wiesen ebenso auf den Einfluss der Ionenradien der Substituenten auf das Volumen der Elementarzelle hin. Der mittlere Toleranzfaktor t_G verringerte sich ausgehend von $t_G = 1,004$ ($z = 0$) mit steigendem Substitutionsgrad (Abb. 5.5c). Abhängig vom Substituenten trat im Bereich $0,04 \leq z \leq 0,06$ ein mittlerer Toleranzfaktor von $t_G = 1,000$ auf. Dies beschreibt eine Abnahme der Verzerrung der Perowskitstruktur. Die im Vergleich zur undotierten Keramik größeren mittleren Mn-O-Mn-Bindungswinkel bis zum Substitutionsgrad $z \approx 0,05$ der substituierten Proben wiesen ebenso darauf hin (Abb. 5.5d) (Mitchell 2002). Bei höheren Substitutionsgraden ($z > 0,06$) verringerten sich die mittleren Toleranzfaktoren ($t_G < 1,0$), zugleich wurden die mittleren Mn-O-Bindungen länger und die mittleren Mn-O-Mn-Bindungswinkel kleiner (Abb. 5.5c, d). Damit kann auf eine Zunahme der Verzerrung der Perowskitstruktur bei steigendem Substitutionsgrad z ($z > 0,06$) geschlossen werden (Mitchell 2002). Ähnliche Änderungen der Bindungswinkel und -längen in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad wurden ebenso von Thiel *et al.* festgestellt (Thiel 2015). Zudem wurde bereits in der Literatur aus den sich verringernden Toleranzfaktoren und der Änderung der Mn-O-Bindungslängen und Mn-O-Mn-Bindungswinkel auf die zunehmende Verzerrung der Perowskitstruktur bei steigendem Substitutionsgehalt geschlossen (Flahaut 2006; Bocher 2008; Choi 2011; Mishra 2017).

Für den undotierten Perowskit $CaMnO_{3-\delta}$ wurden DTA-Signalmaxima der Phasenumwandlungen (orthorhombisch - tetragonal - kubisch) ermittelt, die im Bereich der von Taguchi *et al.* und von Rørmark *et al.* publizierten Messwerte lagen (vergleiche Abb. 5.6, Abschnitt 2.4.1) (Taguchi 1989a; Rørmark 2002). Die Verschiebungen des Beginns der Sauerstoffabgabe und der Phasenumwandlungen zu höheren Temperaturen bei steigendem Substitutionsgehalt (Abb. 5.6, Abb. B 5) wiesen ebenso auf den Einbau der Substituenten in das Gitter hin (Thiel 2015). Die Phasenumwandlungen der undotierten Verbindung $CaMnO_{3-\delta}$ finden laut Leonidova *et al.* in einem definierten Bereich der Nichtstöchiometrie δ statt (Leonidova 2011). Gilt dieser Bereich auch für substituierte Verbindungen, so kann die Verschiebung der Phasenumwandlungen zu höheren Temperaturen mit der geringeren Nichtstöchiometrie δ höher substituierten Keramiken $Ca_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ bei $T > 700$ °C (Thiel 2015) erklärt werden.

Thermoelektrische Kennwerte substituiertes Calcium-Manganate

Mit Ausnahme der W^{6+} -substituierten Probe mit $y = 0,03$ konnten die thermoelektrischen Kennwerte der substituierten Keramiken $Ca_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ aufgrund ihrer ähnlichen relativen Dichten von $\rho \geq 97,5$ % (Abb. 5.3b) ohne Einschränkungen miteinander verglichen werden. Der Substitutionsgrad z

beschreibt die Anzahl der erzeugten Mn^{3+} -Ionen je Stoffmengeneinheit des $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$. Unabhängig vom Substituenten sollte bei gleichem Substitutionsgrad z und einer Nichtstöchiometrie $\delta = 0$ die gleiche Ladungsträgerkonzentration n_L und damit der gleiche absolute Seebeck-Koeffizient S und eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit σ vorliegen (Gleichung (2.15)). Mit steigendem Substitutionsgrad sollte die Zahl der beweglichen Ladungsträger je Einheitsvolumen zunehmen – woraus sich eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit σ und eine Verringerung des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S ergibt (siehe auch Abb. 2.6). Die mit steigendem Substitutionsgrad beobachteten Zunahmen der elektrischen Leitfähigkeit σ (Abb. 5.7e-h) und die Abnahmen der Beträge der absoluten Seebeck-Koeffizienten S (Abb. 5.7a-d) von $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ entsprachen damit ebenso den Erwartungen wie die (im Rahmen der Messunsicherheit) gleichen absoluten Seebeck-Koeffizienten S bei gleichem Substitutionsgrad z (Abb. 5.8a). Entsprechende Beobachtungen wurden zum Beispiel auch für die Substituenten Gd^{3+} (Lan 2010; Bhaskar 2012a, 2012b), Bi^{3+} (Bhaskar 2013; Kabir 2015; Mishra 2017), W^{6+} (Kabir 2014b; Thiel 2015) und weitere Lanthanoide (Flahaut 2006; Wang 2008) sowie für die Doppelsubstitution gemacht (Li 2018b; Reimann 2017b; Zhu 2014a). Außerdem wurden für $z = 0,02$ für die Gd^{3+} -, Bi^{3+} - und W^{6+} -substituierten Keramiken, entsprechend den Erwartungen, gleiche elektrische Leitfähigkeiten bestimmt (Abb. 5.8b). Für $z = 0,04$ oder $z = 0,06$ waren die elektrischen Leitfähigkeiten der verschiedenen substituierten Keramiken auf einen Bereich beschränkt, unterschieden sich aber teilweise signifikant (Abb. 5.8b). Über ähnliche Unterschiede zwischen unterschiedlich substituiertem $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ bei gleichem Substitutionsgrad wurde bereits berichtet (zum Beispiel Flahaut 2006; Wang 2008; Bhaskar 2012a). Die Abstufung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Substituenten bei gleichem Substitutionsgrad war entgegengesetzt zur Substituenten-abhängigen Abstufung der Gitterparameter, der Volumina der Elementarzellen und der mittleren Toleranzfaktoren bei gleichem Substitutionsgrad z : Je kleiner die Gitterparameter und das Elementarzellvolumen oder der mittlere Toleranzfaktor bei einem Substitutionsgrad z für eine substituierte Verbindung waren, desto größer war ihre elektrische Leitfähigkeit (Abb. 5.5a, b, c und Abb. 5.8b). Die Korrelation zwischen Toleranzfaktor, Gitterparametern, Elementarzellvolumen und elektrischer Leitfähigkeit wurde bereits von Flahaut *et al.* für die Substitution mit Lanthanoiden erkannt (Flahaut 2006). Für weitere Substituenten wurde der Zusammenhang aber noch nicht so deutlich wie hier abgebildet. Da die Gitterparameter, die Volumina der Elementarzellen und auch die mittleren Toleranzfaktoren sowohl vom Substitutionsgrad als auch vom Ionenradius des Substituenten abhängig waren, kann hier geschlussfolgert werden: Je geringer der Ionenradius des heterovalenten Substituenten gegenüber dem ersetzten Gitterion ist, desto besser ist die elektrische Leitfähigkeit der substituierten Verbindung $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$. Hierbei ist von einer höheren Beweglichkeit der am Ladungstransport teilnehmenden Elektronen auszugehen. Im Rahmen des Leitungsmechanismus des Hoppings kleiner Polaronen würde dies aus dem geringeren Abstand zwischen den für den Ladungstransport zur Verfügung stehenden Plätzen resultieren. Unter Annahme des Leitungsmechanismus der metallischen Leitung resultiert die bessere Beweglichkeit aus der stärkeren Überlappung der O $2p$ - und Mn $3d e_g$ -Orbitale.

Hinsichtlich der thermoelektrischen Kennwerte waren Substitutionsgrade im Bereich $0,02 \leq z \leq 0,05$ optimal, also bei Toleranzfaktoren von $t_G \approx 1,000$ (Abb. 5.5c). Für diese zeigten die substituierten Keramiken $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$, ausgenommen von der Substitution mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ $z = 0,02$, hohe Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ mit nur geringer Änderung im untersuchten Temperaturbereich ($S^2\sigma > 350 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$, Abb. 5.7i-m). In der Literatur wurde bisher für die Bi^{3+} - sowie für die W^{6+} -Substitution über ähnlich hohe Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ berichtet (Kabir 2014b; Kabir 2015), für die Substitution

mit Gd^{3+} wurden Werte von $S^2\sigma < 350 \mu W/K^2m$ publiziert (zum Beispiel Bhaskar 2012b). Veröffentlichungen über die Kosubstitution von $Ca_{1-x}A_xMnO_{3-\delta}$ mit Yb^{3+}/Gd^{3+} sind der Autorin nicht bekannt. Bei höheren Substitutionsgraden ($z \geq 0,06$) konnte bei Verwendung eines Substituenten, welcher einen geringeren Ionenradius als das ersetzte Gitterion aufwies (hier: Gd^{3+}), noch ein hoher Leistungsfaktor $S^2\sigma \geq 350 \mu W/mK^2$ erzielt werden (Abb. 5.7i). Hingegen wurden bei Substituenten mit einem größeren Ionenradius als dem ersetzten Gitterion (hier: W^{6+} , Bi^{3+}) niedrigere Leistungsfaktoren erreicht ($S^2\sigma < 350 \mu W/K^2m$, Abb. 5.7l, m), da die elektrische Leitfähigkeit bei Substitutionsgraden $z \geq 0,06$ im Vergleich zur Gd^{3+} -Substitution geringer war (Abb. 5.8).

Wärmeleitfähigkeit substituierter Calcium-Manganate

Durch Substitution sank der Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ der Verbindung $Ca_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ bei $T < 500 \text{ }^\circ C$ (Abb. 5.7n-r). Dies entspricht dem in der Literatur beschriebenen Verhalten (Wang 2009c). Da der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e nur geringfügig zum Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ beitrug ($\lambda_e < 0,16\lambda$), hatte die Zunahme des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e mit höherer Temperatur (Abb. 5.9a) keine Auswirkungen. Diese Zunahme widersprach dem temperaturabhängigen Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit σ der substituierten Verbindungen $Ca_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (Abb. 5.8b), begründete sich jedoch in der direkten Abhängigkeit von der Temperatur (Gleichung (2.37)). Durch die Abhängigkeit des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e von der Konzentration der beweglichen Ladungsträger (Abb. 2.12) trat, wie bei der elektrischen Leitfähigkeit σ , eine Zunahme von λ_e mit steigendem Substitutionsgrad z auf (Abb. 5.9a). Der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_l bestimmte den Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ . Entgegen der Abhängigkeit des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e vom Substitutionsgrad z war der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_l bei gleichen Substitutionsgehalten x oder y der unterschiedlichen Substituenten ähnlich. Mit steigendem Substitutionsgehalt sank der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_l (Abb. 5.9b). Die Substitutionen beeinflussten den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_l bis $T < 500 \text{ }^\circ C$, bei höheren Temperaturen waren die Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit für die unterschiedlichen Substituenten und unterschiedlichen Substitutionsgehalte x oder y vergleichbar (Abb. 5.9b).

Anhand der Messwerte können zwei Fälle als Ursache für die Verringerung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_l bei $T < 500 \text{ }^\circ C$ in Betracht gezogen werden: Zum einen kann allein die Substitution der Gitterionen die Ursache sein. Der Substituent stört dabei die harmonische Ausbreitung der Gitterschwingungen, da er eine andere Masse als das reguläre Gitterion besitzt. Damit kann die Abnahme des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit bei zunehmendem Substitutionsgehalt gut erklärt werden und ebenso die vergleichbaren Werte des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_l der mit Gd^{3+} , Yb^{3+}/Gd^{3+} , Bi^{3+} oder W^{6+} substituierten Verbindungen bei gleichem Substitutionsgehalt x oder y bei $T = 100 \text{ }^\circ C$ (Abb. 5.9b). Zum anderen kann der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit jedoch auch, beziehungsweise zusätzlich, von der Korngröße und dem Betrag des Masseunterschieds zwischen ersetztem Gitterion und Substituent abhängig sein. Wird der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit durch die Streuung der Phononen an Korngrenzen bestimmt, so ist λ_l proportional zur Korngröße ($\lambda_l \propto d_{Korn}$, Gleichungen (2.49), (2.45) und (2.43)). Die mit Gd^{3+} , Yb^{3+}/Gd^{3+} oder W^{6+} substituierten Keramiken zeigten einen geringeren Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_l , je geringer deren mittlere Korngröße d_{Korn} war (Abb. 5.9c). Diese annähernd lineare Abhängigkeit des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_l von der mittleren Korngröße d_{Korn} ist in Abb. 5.9c mithilfe der gestrichelten Linie für die Messwerte bei $T = 100 \text{ }^\circ C$ angedeutet. Dieses Verhalten deutet auf die Streuung der Phononen an den Korngrenzen hin. Die Bi^{3+} -substituierten Keramiken $Ca_{1-x}Bi_xMnO_{3-\delta}$ wiesen hingegen größere mittlere Korngrößen

Tab. 13: Relative Masseänderung bei der Substitution von Ca^{2+} mit Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ oder Bi^{3+} oder bei der Substitution von Mn^{4+} mit W^{6+}

Relative Masseänderung	Gd^{3+}	$\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$	W^{6+}	Bi^{3+}
$\frac{m_{\text{Substituent}} - m_{\text{Gitterion}}}{m_{\text{Gitterion}}}$	2,92	3,12	2,35	4,21

d_{Korn} auf, erzielten aber vergleichbar niedrige Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit λ_L (Abb. 5.9c). Betrachtet man die relative Masseänderung bei der Substitution (Tab. 13), so findet sich für die Substitution von Ca^{2+} -Ionen mit Bi^{3+} -Ionen eine deutlich größere Änderung als bei der Substitution von Ca^{2+} -Ionen mit Gd^{3+} - oder $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -Ionen oder von Mn^{4+} - mit W^{6+} -Ionen (Tab. 13). Dieser große Masseunterschied zwischen Gitterion (Ca^{2+}) und Substituent (Bi^{3+}) kann zu einer stärkeren Phononenstreuung führen, sodass in den $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ -Keramiken Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit vorliegen, die für substituierte Calcium-Manganate mit geringerer mittlerer Korngröße charakteristisch sind (Abb. 5.9c).

Bei hohen Temperaturen wird die Phononenstreuung durch Umklapp-Prozesse dominiert (siehe Abschnitt 2.3.2, S. 27) und ist unabhängig vom Gefüge und den Substitutionen (Yang 2004; Murashov 2004). Diese Prozesse führen zur Abnahme des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_L mit steigender Temperatur (Gleichung (2.50)). Die vergleichbaren Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit der undotierten Keramik $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ und der Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ für $T > 500$ °C (Abb. 5.9b, c), sowie der temperaturabhängige Verlauf der Wärmeleitfähigkeit bei $T > 500$ °C (Abb. 5.7n-r) wiesen auf die Streuung der Phononen durch Umklapp-Prozesse hin.

Der Einfluss der Dichte der Keramik auf ihre Wärmeleitfähigkeit λ wurde sehr gut an der W^{6+} -substituierten Keramik mit $y = 0,03$ deutlich: Aufgrund der geringen Verdichtung von $\rho \approx 85$ % der theoretischen Dichte lag die Wärmeleitfähigkeit λ dieser Probe im gesamten untersuchten Temperaturbereich unterhalb des Bereiches, in dem die Wärmeleitfähigkeiten der substituierten, dichten Keramiken auftraten (Abb. 5.7r). Hierbei wirken die Poren im Gefüge als Grenzflächen, an denen zusätzlich Phononen gestreut werden.

Thermoelektrische Gütezahl substituerter Calcium-Manganate

Die substituierten Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wiesen gute thermoelektrische Gütezahlen zT auf (Abb. 5.7s-w). Mit Ausnahme der W^{6+} -substituierten Probe mit $y = 0,03$ war die thermoelektrische Gütezahl zT der hergestellten Keramiken größer, je höher ihr Leistungsfaktor $S^2\sigma$ war (Abb. 5.7). Ursache hierfür war die nur geringe Änderung der Wärmeleitfähigkeit λ durch unterschiedliche Substituenten und Substitutionsgehalte (Abb. 5.7). Wie auch von Kabir *et al.* (Kabir 2014b) gezeigt wurde, kann die niedrigere Wärmeleitfähigkeit λ gering verdichteter Keramiken (W^{6+} $y = 0,03$) zu vergleichbar guten thermoelektrischen Gütezahlen zT führen. Das heißt, dass eine durch Porosität verursachte geringe elektrische Leitfähigkeit σ über die Wärmeleitfähigkeit λ ausgeglichen werden kann (Abb. 5.7m, r, w). Beim Vergleich der ermittelten Kennwerte mit in der Literatur veröffentlichten Werten (Abb. 2.16b) wird ersichtlich, dass die Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ der hergestellten Keramiken im Bereich der höchsten publizierten Werte liegen ($S^2\sigma > 350$ W/mK² bei $T = 550$ °C), jedoch ihre Wärmeleitfähigkeiten λ höher waren ($\lambda \approx 2,5$ W/mK bei $T = 550$ °C). Im Vergleich zu den besten publizierten Werten von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ waren die ermittelten thermoelektrischen Gütezahlen zT um 35 % geringer. Die thermoelektrischen Gütezahlen zT lagen jedoch in einem Bereich, der auch von einem Großteil der in Abb. 2.16 betrachteten Veröffentlichungen erzielt wurde ($0,11 \leq zT \leq 0,13$ bei $T = 550$ °C, vergleiche Abb. 2.16a).

Einfluss der Doppelsubstitution

Die mit Gd^{3+} einfach substituierten und mit Yb^{3+} und Gd^{3+} doppelt substituierten Verbindungen $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ wiesen bei gleichem Substitutionsgrad z keine Unterschiede in der Verdichtung (Abb. 5.3b), den thermoelektrischen Kennwerten σ und S und der Wärmeleitfähigkeit λ auf (Abb. 5.7-Abb. 5.9). Somit traten für diese Substitutionsreihen vergleichbare Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und thermoelektrische Gütezahlen zT auf (Abb. 5.7). Eine Verbesserung der thermophysikalischen Eigenschaften durch Doppelsubstitution, wie es von Wang *et al.*, von der Gruppe von Zhu und Wang und von Srivastava *et al.* und Kosuga *et al.* beschrieben wurde, konnte somit nicht erzielt werden (Wang 2010d; Wang 2012; Zhu 2014a; Zhu 2015c; Wang 2016; Srivastava 2015; Kosuga 2009).

Schlussfolgerungen

Die undotierte Verbindung $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ weist bereits interessante thermoelektrische Eigenschaften auf. Durch die Substitution dieser Verbindung ($\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_{3-\delta}$ oder $\text{CaMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$) können der Leistungsfaktor $S^2\sigma$ und die thermoelektrische Gütezahl zT noch verbessert werden. Für Substituenten mit einem großen Ionenradius im Vergleich zum substituierten Gitterion (zum Beispiel W^{6+} für Mn^{4+} , Bi^{3+} für Ca^{2+}) sollten Substitutionsgrade zwischen $0,02 \leq z \leq 0,04$ ausgewählt werden, um einen hohen Leistungsfaktor $S^2\sigma$ ($S^2\sigma > 350 \mu\text{W}/\text{mK}^2$) mit geringer Temperaturvarianz zu erzielen. Bei Substituenten mit geringem Ionenradius im Vergleich zum substituierten Gitterion (zum Beispiel Gd^{3+} , Yb^{3+} für Ca^{2+}) werden hohe Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ in einem breiteren Bereich des Substitutionsgrades von $0,02 \leq z \leq 0,06$ erzielt. Die Substituenten mit einem, gegenüber dem substituierten Gitterion, geringen Ionenradius sind zu bevorzugen, da diese die Phasenumwandlungen des Perowskits (orthorhombisch – tetragonal – kubisch) bei höheren Temperaturen aufweisen. Dadurch wird die Einsatztemperatur des Materials erhöht. Höhere Substitutionsgrade von $z > 0,06$ sind aufgrund abnehmender Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und abnehmender thermoelektrischer Gütezahlen zT der substituierten Verbindungen von Nachteil. Die Wahl des Substituenten und des Substitutionsgehalts beeinflussen die Korngröße der Keramik. Dies kann bei der Optimierung der Mikrostruktur des thermoelektrischen Materials genutzt werden. Es wurde festgestellt, dass die Doppelsubstitution des $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ mit $A = \text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ gegenüber der einfachen Substitution mit $A = \text{Gd}^{3+}$ keine besseren thermophysikalischen Eigenschaften erzeugt. Wenn diese Erkenntnis an weiteren Substitutionskombinationen verifiziert werden kann, ist dies ein Ansatz zur Verringerung der Rohstoffkosten substituiertes Calcium-Manganate für thermoelektrische Anwendungen. Insbesondere die zumeist verwendeten Lanthanoide könnten auf diese Weise (teilweise) durch kostengünstigere und besser verfügbare Substitutionselemente ersetzt werden, ohne dass die thermoelektrischen Eigenschaften dabei verschlechtert werden.

Zur Erzielung eines hohen Leistungsfaktors $S^2\sigma$ ist die Herstellung von dichten, homogenen und rissfreien Calcium-Manganat-Keramiken wesentlich. Dafür sind zum Beispiel nasschemische Synthesemethoden für die Substituenten Gd^{3+} , Yb^{3+} und Bi^{3+} verwendbar. Hingegen wird bei geringer Verdichtung der Keramiken eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit erreicht. Dadurch kann die Keramik auch bei einem geringen Leistungsfaktor eine hohe thermoelektrische Gütezahl zT erzielen. Hieraus ergibt sich die Frage, ob der thermoelektrische Generator eine möglichst hohe elektrische Leistung (hoher Leistungsfaktor $S^2\sigma$ notwendig) oder eine möglichst hohe Effizienz (hohe thermoelektrische Gütezahl zT notwendig) aufweisen soll. Es eröffnet sich somit ein weiteres Feld zur Optimierung der Zusammensetzung des Calcium-Manganats hinsichtlich der Anwendung des thermoelektrischen Generators.

5.2 Einfluss der Zusammensetzung in $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_{4-\delta}$

5.2.1 Sinterverhalten und thermophysikalische Eigenschaften

Gadolinium-substituierte Ruddlesden-Popper-Phasen (RP-Phasen) $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ wurden analog dem Verfahren der Kofällung des substituierten Perowskits $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ hergestellt (vergleiche Kapitel 3.1.1). Im Folgenden werden die kalzinierten Pulver und die konventionell gesinterten Proben der Zusammensetzung $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ mit „RP0“ für $x = 0$, „RP4“ für $x = 0,04$ und „RP10“ für $x = 0,1$ bezeichnet.

Nach der zweistündigen Kalzination der Präkursor-Pulver bei $T_K = 900$ °C wurde deren Zusammensetzung mittels XRD untersucht. In den kalzinierten Pulvern RP0, RP4 und RP10 wurde die RP-Phase Ca_2MnO_4 mit tetragonaler K_2NiF_4 -Struktur nachgewiesen (Abb. 5.10a). Bei einem hohen Substitutionsgehalt von $x = 0,1$ (RP10) trat im Kalzinat außerdem der orthorhombische Perowskit CaMnO_3 als Nebenphase auf (Abb. 5.10a). Ein steigender Gadoliniumgehalt in $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ führte, ähnlich wie bei der Substitution des Perowskits $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ festgestellt wurde (Kapitel 5.1.1), zur Verringerung der mittleren Kristallitgröße d_{XRD} im kalzinierten Pulver (Tab. 14). Die mittlere Partikelgröße d_{BET} der kalzinierten Pulver RP0 und RP4 zeigte den gleichen Trend (Tab. 14). Für das Pulver RP10 konnte die mittlere Partikelgröße d_{BET} aufgrund der auftretenden Nebenphase nicht bestimmt werden.

Pulverpresslinge der Kalzinate RP0, RP4 und RP10 zeigten gegenüber der Referenzprobe $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ein deutlich verzögertes Schwindungsverhalten (Abb. 5.10c). Die Temperatur der maximalen Schwindungsrate von Proben der Zusammensetzung RP0 lag bei $T_{\text{MSR}} \approx 1100$ °C. Mit ansteigendem Gadoliniumgehalt trat die maximale Schwindungsrate bei höheren Temperaturen auf (Abb. 5.10c). Nach der Sinterung bei $T_S = 1300$ °C wurde mittels XRD nur die RP-Phase Ca_2MnO_4 in den Keramiken nachgewiesen (Abb. 5.10b). Mit höherem Substitutionsgehalt wurde die tetragonale Kristallstruktur in die a -Richtungen vergrößert und entlang der c -Achse gestaucht (Abb. 5.10d). Die Keramiken wiesen eine Dichte von $95\% \leq \rho \leq 98\%$ der theoretischen Dichte auf (Tab. 14).

Die thermophysikalischen Eigenschaften der untersuchten RP-Phasen sind in Abb. 5.11 im Vergleich zur bei $T_S = 1200$ °C 2 h gesinterten Referenzprobe $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ dargestellt. Ähnlich zum Verhalten des absoluten Seebeck-Koeffizienten der Referenz $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ erhöhte sich der Betrag der absoluten Seebeck-Koeffizienten der Gadolinium-substituierten RP-Phasen RP4 und RP10 mit steigender Temperatur (Abb. 5.11a). Gegenüber der Referenz zeigte die Probe RP4 trotz des formal gleichen Substitutionsgehalts von $x = 0,04$ einen kleineren Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten. Bei höherem Substitutionsgehalt sank der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten weiter.

Hingegen wurde für die undotierte RP-Phase RP0 ein großer Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten beobachtet, der sich mit steigender Temperatur verringerte (Abb. 5.11a). Der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten der undotierten RP-Phase war deutlich größer als der des undotierten Perowskits $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ($\text{CaMnO}_{3-\delta}$: $S \approx -410$ $\mu\text{V}/\text{K}$ bei $T = 100$ °C und $S \approx -310$ $\mu\text{V}/\text{K}$ bei $T = 700$ °C).

Tab. 14: Mittlerer Partikeldurchmesser d_{BET} und mittlere Kristallitgröße d_{XRD} substituiertes Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ nach der Kalzination bei $T_K = 900$ °C 2 h, sowie die relative Dichte ρ der Keramiken nach der Sinterung bei $T_S = 1300$ °C 2 h

Verbindung	Bezeichnung	$d_{\text{BET}} / \text{nm}$	$d_{\text{XRD}} / \text{nm}$	$\rho / \%$
$\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$	RP0	199	85 ± 1	$94,8 \pm 0,2$
$\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$	RP4	132	68 ± 1	$97,8 \pm 0,4$
$\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$	RP10	- ^{***}	42 ± 1	$94,8 \pm 0,3$

^{***} Der mittlere Partikeldurchmesser wurde nicht bestimmt, da ein Phasengemisch vorlag.

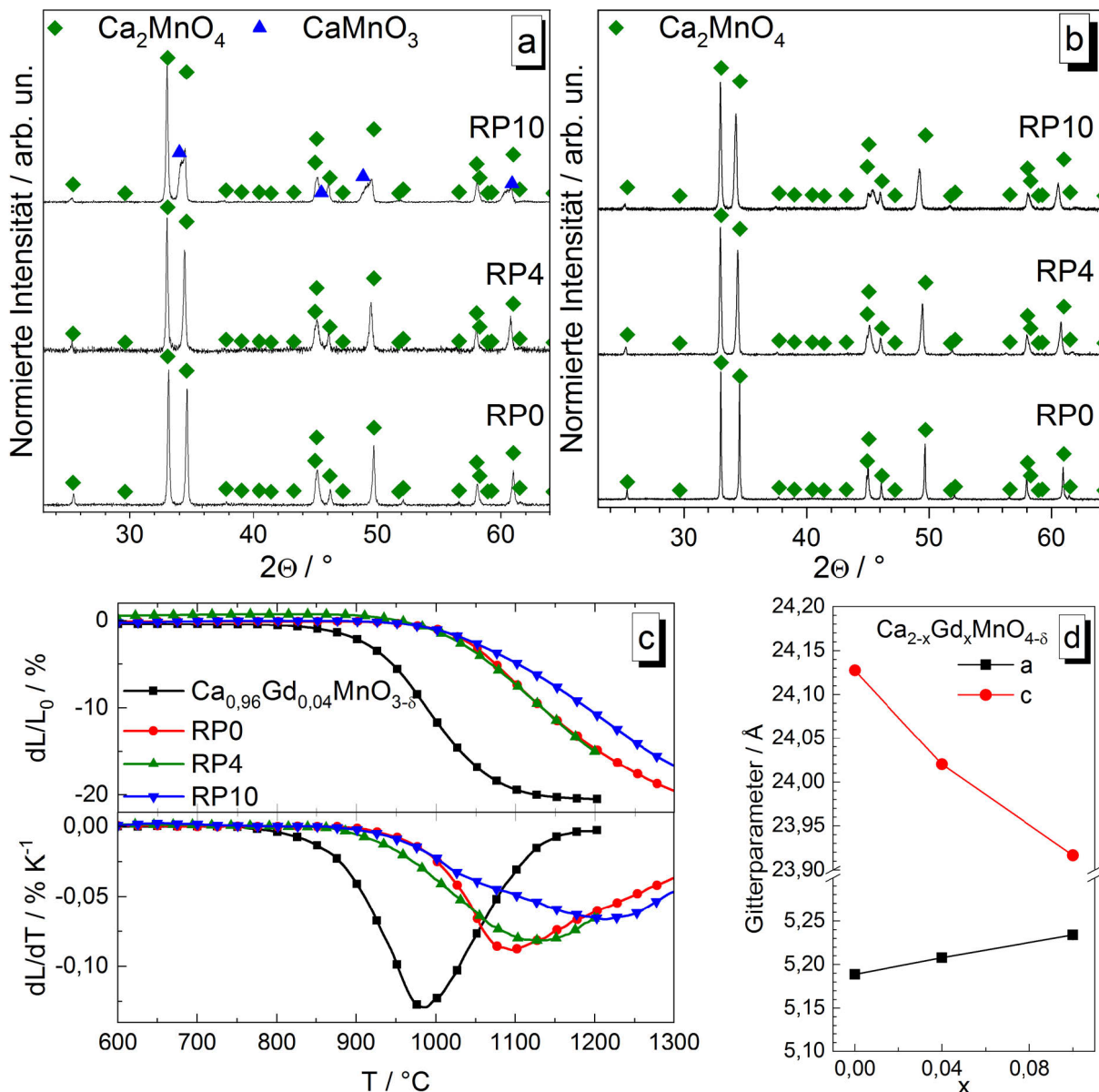


Abb. 5.10: Röntgendiffraktogramme von (a) Pulvern und (b) Keramiken der Zusammensetzungen $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP0, $x = 0$), $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4, $x = 0,04$) und $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10, $x = 0,1$) nach der (a) Kalzination bei $T_K = 900\text{ °C}$ 2 h beziehungsweise nach der (b) Sinterung bei $T_S = 1300\text{ °C}$ 2 h; (c) Schwindung dL/L_0 und Schwindungsrate dL/dT von Pulverpresslingen, (d) Gitterparameter der gesinterten Keramiken

Mit steigender Temperatur nahm die elektrische Leitfähigkeit der RP-Phasen zu (Abb. 5.11b). Es zeigte sich eine bessere elektrische Leitfähigkeit bei höherem Substitutionsgehalt der RP-Phase, wobei die undotierten Proben RP0 Werte von $\sigma < 150\text{ S/m}$ im untersuchten Temperaturbereich aufwiesen. Aber selbst bei einem hohen Substitutionsgehalt von $x = 0,1$ (RP10) war die elektrische Leitfähigkeit bei $T = 100\text{ °C}$ noch um 83 % und bei $T = 700\text{ °C}$ um 52 % geringer als die elektrische Leitfähigkeit des substituierten Perowskits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Abb. 5.11b). Ebenso zeigten die RP-Phasen niedrigere Werte der Wärmeleitfähigkeit λ gegenüber der Referenzprobe (Abb. 5.11c). Die substituierten Proben RP4 und RP10 wiesen eine vergleichbare, über den untersuchten Temperaturbereich nahezu konstante Wärmeleitfähigkeit auf. Die undotierten Proben RP0 zeigten eine noch geringere, im Vergleich zur Referenz um 50 % reduzierte Wärmeleitfähigkeit. Anhand der thermophysikalischen Kennwerte wurden die thermoelektrischen Gütezahlen zT der RP-Phasen abgeleitet. Die substituierten RP-Phasen erzielten bei $T = 700\text{ °C}$ eine geringe thermoelektrische Gütezahl $zT \approx 0,02$ (Abb. 5.11d).

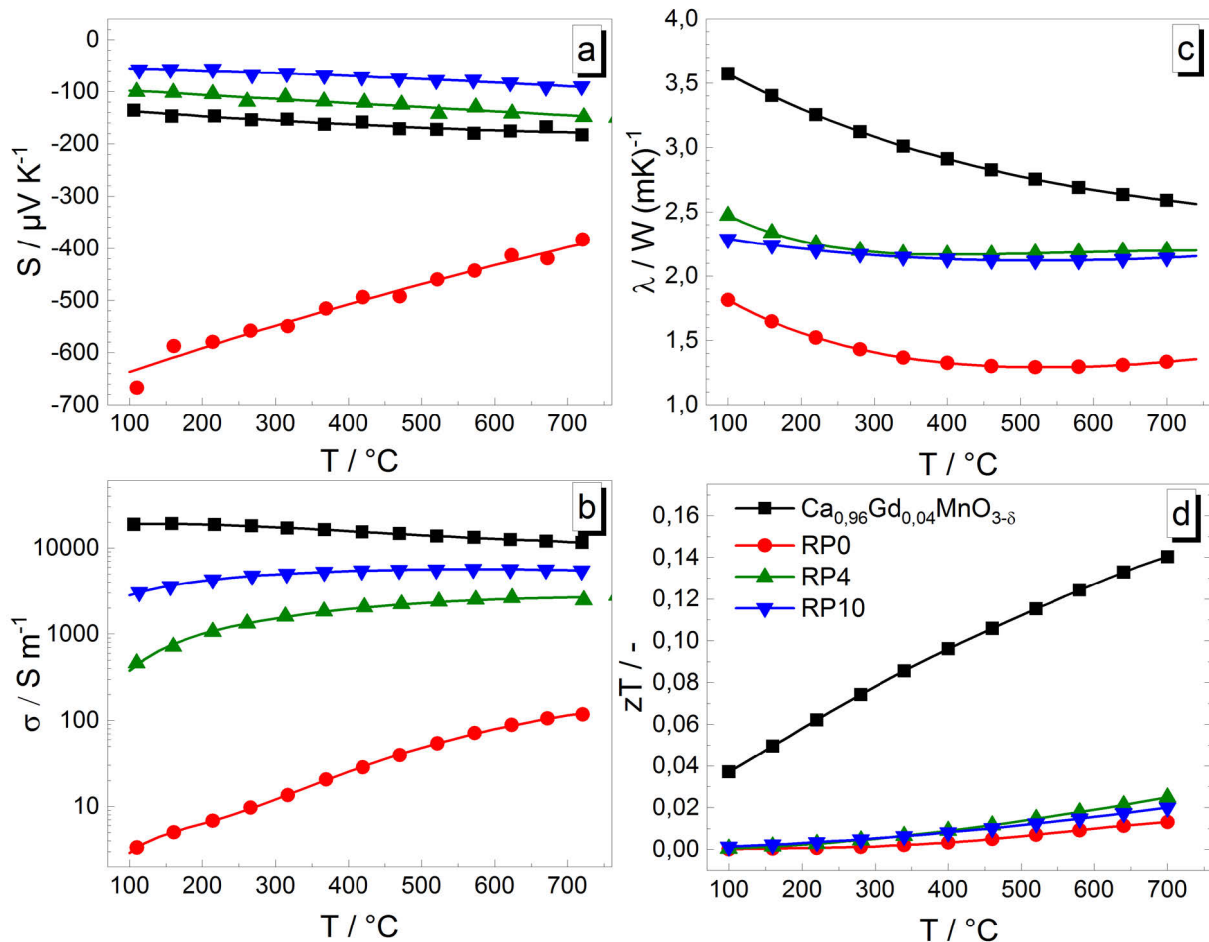


Abb. 5.11: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT der Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP0), $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4) und $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10) nach der Sinterung bei $T_S = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 h und der Referenzprobe $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 h

5.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Herstellung nanokristalliner Partikel Gadolinium-substituierter Ruddlesden-Popper-Phasen (RP-Phasen) $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ ($x = 0; 0,04; 0,1$) konnte mithilfe der Methode der Kofällung und anschließender Kalzination bei $T_K = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ realisiert werden (Tab. 14, Abb. 5.10a). Dies ist eine Voraussetzung für die Herstellung von Kompositen mit einer nanokristallinen RP-Phase (vergleiche Kapitel 7.2). Die Synthese der RP-Phase $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ über nasschemische Methoden wurde zum Beispiel auch in (Horowitz 1978; Fawcett 1998) berichtet. Trotz der zu höheren Temperaturen verschobenen Schwindung bei höherem Gd-Substitutionsgehalt (Abb. 5.10c) wurde bei der Sinterung der RP-Phasen eine gute Verdichtung erzielt (Tab. 14). Während der Sinterung kam es zur weiteren Homogenisierung, sodass auch bei hohem Gadoliniumgehalt ($x = 0,1$) nur die RP-Phase in den Keramiken nachweisbar war (Abb. 5.10b). Die Fortsetzung der Phasenbildung im Fremdphasen-haltigen keramischen Pulver kann eine Ursache für die verzögerte Schwindung während des Sintervorgangs gewesen sein. Anhand der sich mit steigendem Substitutionsgehalt ändernden Gitterparameter der gesinterten Keramiken (Abb. 5.10d) wurde der Einbau des Substituenten in das Gitter belegt.

Entsprechend dem Verhalten des Perowskits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wiesen die untersuchten RP-Phasen einen negativen absoluten Seebeck-Koeffizienten S auf (Abb. 5.11a). Sie zeigten jedoch eine mit der Temperatur steigende elektrische Leitfähigkeit σ (Abb. 5.11b), wie es ebenfalls in (Graff 2016; Kawashima 2009) berichtet wurde. Mit steigendem Substitutionsgehalt verringerte sich der Betrag des

absoluten Seebeck-Koeffizienten der RP-Phasen und die elektrische Leitfähigkeit stieg an (Abb. 5.11a, b). Diese Beobachtungen entsprechen den Erwartungen beim Einbringen eines Substituenten und stimmen mit den Ergebnissen von Kawashima *et al.* überein (Kawashima 2009). Es ist jedoch festzustellen, dass die elektrischen Leitfähigkeitswerte, selbst bei hohem Substitutionsgehalt, unterhalb denen des Perowskits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ lagen (Abb. 5.11b). Entsprechende Beobachtungen wurden auch in (Graff 2016) gemacht. Die unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten sind im Wesentlichen auf die strukturellen Unterschiede zwischen der Perowskitstruktur und der RP-Struktur zurückzuführen: Die CaO-Schichten der RP-Phase führen zur geringeren elektrischen Leitfähigkeit, indem vermehrt Elektronen an diesen gestreut werden. Graff *et al.* erklärten ihre Beobachtungen ebenso (Graff 2016). Aufgrund der vergleichbaren, guten Verdichtung der Keramiken kann ein signifikanter Einfluss der Dichte auf die elektrische Leitfähigkeit ausgeschlossen werden. Für die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ der RP-Phasen gegenüber dem Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Abb. 5.11c) wird ebenfalls die geschichtete Gitterstruktur als Ursache angesehen. Hierbei werden die Phononen an den CaO-Schichten gestreut (Graff 2014). Graff *et al.* berichteten ebenfalls von einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit der substituierten gegenüber den undotierten RP-Phasen (Graff 2016). Eine mögliche Ursache ist der vergrößerte Betrag des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e aufgrund der mittels Substitution erzeugten höheren Dichte freier Ladungsträger, die auch von Graff *et al.* in Betracht gezogen wurde (Graff 2016).

In der RP-Serie $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ zeigten die zwischen den perowskitartigen Schichten vorliegenden CaO-Schichten eine viel stärkere Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit als auf die Wärmeleitfähigkeit: Im Vergleich zum Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wies die Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit um 84 % bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ und um 53 % bei $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, aber nur einen Rückgang der Wärmeleitfähigkeit um 35 % ($T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$) beziehungsweise um 17 % ($T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$) auf. Dies erzeugte geringe thermoelektrische Gütezahlen ($zT \leq 0,02$ bei $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, Abb. 5.11d). Damit sind die untersuchten Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ für thermoelektrische Anwendungen ungeeignet.

6 Einfluss der Mikrostruktur auf thermophysikalische Kennwerte von

$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$

Ein keramisches Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Kofällung, $T_K = 900\text{ °C}$ 20 min kalziniert, 1 h gemahlen) wurde mit verschiedenen Temperaturregimen gesintert. Dadurch sollten Keramiken mit unterschiedlichen mittleren Korngrößen d_{Korn} , hoher Dichte ρ und guter elektrischer Leitfähigkeit σ hergestellt werden. Der Einfluss der mittleren Korngröße d_{Korn} auf die Wärmeleitfähigkeit λ wurde bewertet. Die Kennwerte wurden mit den Eigenschaften einer bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h konventionell gesinterten Keramik verglichen („Vergleichsprobe“). Im Hinblick auf die Herstellung thermoelektrischer Generatoren aus Oxidkeramiken unter Verwendung der keramischen Multilagentechnologie und konventioneller Sintermethode wurden die verwendeten Sintermethoden auf das konventionelle Sintern und das Zwei-Stufen-Sintern beschränkt. Obwohl andere Sintermethoden, wie Spark-Plasma-Sintern / feldunterstütztes Sintern, Drucksintern, Mikrowellensintern, Cold Sintering, zur Herstellung nanokristalliner Gefüge geeigneter sind, können die dabei erzeugten Gefüge nur begrenzt mit konventioneller Sintermethode reproduziert werden, beziehungsweise sind die Bedingungen einiger dieser Sintermethoden inkompatibel mit der keramischen Multilagentechnologie. Anhand der durchgeführten Untersuchungen soll somit auch ein optimiertes Sinterregime für die Herstellung eines TMLTEG aus $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ abgeleitet werden.

In Kapitel 6.1 wird der Effekt einer verringerten Sintertemperatur ($T_S = 1050\text{ °C}$, 1100 °C) und unterschiedlicher Haltezeiten ($t_S = 0\text{ h}$, 2 h , 6 h , 12 h) auf das Gefüge von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ beschrieben. Der Einfluss auf die thermophysikalischen Kennwerte wird dargestellt. Anschließend wird auf die Veränderungen der Mikrostruktur und der thermophysikalischen Eigenschaften bei der Anwendung der Methode des Zwei-Stufen-Sinterns eingegangen (Kapitel 6.2) und der Einfluss der Korngröße auf die Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ mithilfe des Callaway-Modells betrachtet (Kapitel 6.3). Die Ergebnisse werden in Kapitel 6.4 zusammenhängend diskutiert.

6.1 Verkleinerung der Korngröße beim konventionellen Sintern

Mikrostruktur

Die Entwicklung der Mikrostruktur von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wurde beim Aufheizen und konventionellen Sintern bewertet. Die Proben begannen bei $T \approx 750\text{ °C}$ zu schwinden, bei $T \approx 985\text{ °C}$ trat die maximale Schwindungsrate auf (vgl. Kapitel 4.2, Abb. 4.7b Probe „Nano“). Beim Erwärmen bis $T_S = 1000\text{ °C}$ und anschließendem schnellen Abkühlen (Haltezeit $t_S = 0\text{ h}$) wurde eine Verdichtung von $\rho = 74\% \pm 3\%$ der theoretischen Dichte erzielt. Dies entsprach einem Anstieg der Dichte um 24 % gegenüber der Gründichte der Pulverpresslinge. Im Gefüge zeigte sich eine poröse Struktur, einzelne Körner bildeten ein durchgängiges Gefüge, zwischen anderen Körnern lagen kanalartige Poren vor (Abb. 6.1a). Beim Aufheizen bis auf $T_S = 1050\text{ °C}$ ($t_S = 0\text{ h}$) kam es zu einem weiteren deutlichen Anstieg der Dichte bis auf $\rho \approx 89\%$ des theoretischen Wertes (Abb. 6.2). Es hatte sich ein zusammenhängendes, aber immer noch poröses Gefüge mit einer mittleren Korngröße von $d_{\text{Korn}} = 0,2\text{ }\mu\text{m}$ gebildet (Abb. 6.1b, Abb. 6.2). Das Sintern bei $T_S = 1100\text{ °C}$ ohne Haltezeit ($t_S = 0\text{ h}$) erzeugte eine bessere Verdichtung ($\rho \approx 95\%$) und begrenztes Kornwachstum ($d_{\text{Korn}} = 0,3\text{ }\mu\text{m}$) (Abb. 6.2). Im Gefüge verringerte sich die Anzahl der Poren zwischen den Körnern, hingegen trat innerhalb der Körner eine erhöhte Anzahl an Poren auf (Abb. 6.1f). Nach dem Erwärmen bis auf $T_S = 1200\text{ °C}$ ($t_S = 0\text{ h}$) wurde eine weitere Verdichtung ($\rho \approx 98\%$) aber auch eine deutlich erhöhte mittlere Korngröße von

$d_{\text{korn}} = 0,6 \mu\text{m}$ ermittelt (Abb. 6.2). Im Gefüge waren einzelne Poren innerhalb der Körner zu finden (Abb. 6.1k).

Bei Verlängerung der Haltezeit von $t_s = 0 \text{ h}$ auf bis zu sechs Stunden wurde ein signifikanter Anstieg der relativen Dichte bis auf $\rho \approx 96,7 \%$ bei der Sinterung bei $T_s = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ und bis auf $\rho \approx 98,7 \%$ bei der Sinterung bei $T_s = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt (Abb. 6.2). Die mittlere Korngröße erhöhte sich dabei um 42 % auf $d_{\text{korn}} \approx 0,27 \mu\text{m}$ ($T_s = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$) beziehungsweise um 37 % auf $d_{\text{korn}} \approx 0,37 \mu\text{m}$ ($T_s = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) (Abb.

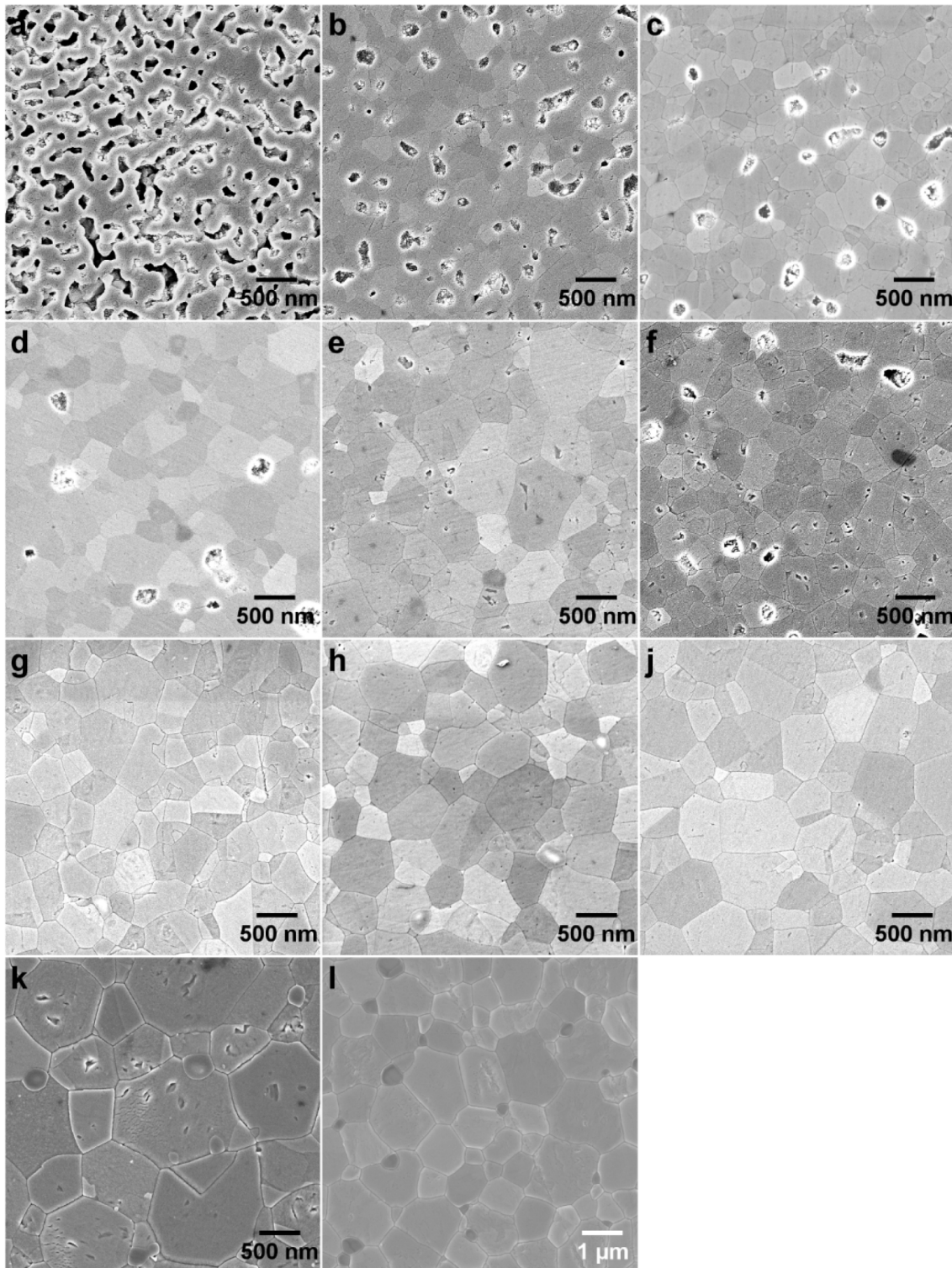


Abb. 6.1: REM(SE)-Aufnahmen der Gefüge von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ gesintert bei (a) $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 0 h, (b) $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 0 h, (c) $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h, (d) $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 6 h, (e) $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 12 h, (f) $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 0 h, (g) $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h, (h) $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 6 h, (j) $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 12 h, (k) $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 0 h und (l) $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h

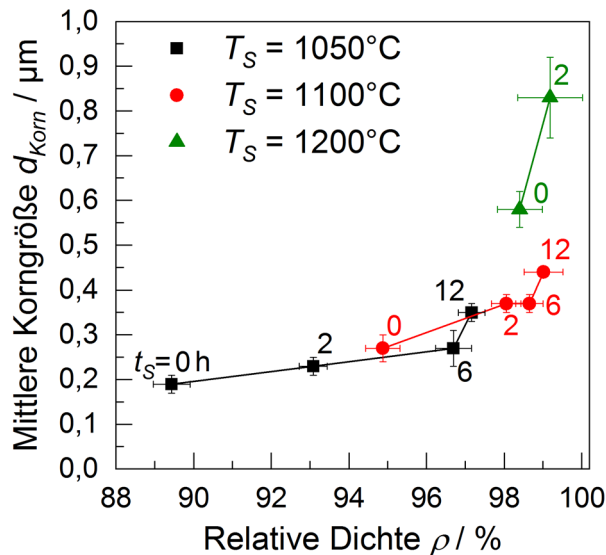


Abb. 6.2: Mittlere Korngröße d_{korn} und relative Dichte ρ nach der Sinterung bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$, 1100°C , 1200°C mit unterschiedlichen Haltezeiten t_S von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$; die Haltezeit t_S der Proben ist im Diagramm neben dem Datenpunkt angegeben (Einheit: Stunden)

6.2). Hingegen führte die weitere Verlängerung der Haltezeit auf zwölf Stunden nur zu einer geringen Dichtezunahme (Zunahme kleiner 0,5 %), aber zu einer weiteren Zunahme der mittleren Korngröße um 30 % ($T_S = 1050^\circ\text{C}$) beziehungsweise um 19 % ($T_S = 1100^\circ\text{C}$) (Abb. 6.2). Bei der Sintertemperatur $T_S = 1200^\circ\text{C}$ wurde bereits nach zwei Stunden Haltezeit eine deutliche Zunahme der Korngröße auf $d_{korn} \approx 0,83 \mu\text{m}$ beobachtet (Zunahme von 43 %, Abb. 6.2). Im Vergleich dazu wiesen die bei $T_S = 1100^\circ\text{C}$ 6 h gesinterten Proben eine halb so große mittlere Korngröße ($d_{korn} \approx 0,37 \mu\text{m}$) bei einer um 0,5 % geringeren Dichte und die bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$ 6 h gesinterten Proben nur ein Drittel der mittleren Korngröße ($d_{korn} \approx 0,27 \mu\text{m}$) bei 2,5 % niedrigerer Dichte auf (Abb. 6.2). Mit längerer Haltezeit beim Sintern bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$ konnte eine Verringerung der Anzahl der Poren zwischen den Körnern beobachtet werden (Abb. 6.1b-e). Jedoch bildeten sich während des Sinterns für zwölf Stunden bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$ größere Poren innerhalb der Körner (Abb. 6.1e). Nach dem Sintern bei $T_S = 1100^\circ\text{C}$ oder bei $T_S = 1200^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von mindestens zwei Stunden wurden dagegen kaum Poren im Gefüge festgestellt (Abb. 6.1g-j, l).

Thermophysikalische Eigenschaften

Die unterschiedlich gesinterten Proben wurden hinsichtlich ihrer thermophysikalischen Eigenschaften untersucht (Abb. 6.3). Der absolute Seebeck-Koeffizient S der gesinterten Keramiken zeigte sich unabhängig von den angewendeten Sinterbedingungen: Niedrigere Sintertemperaturen ($T_S = 1050^\circ\text{C}$, 1100°C) und unterschiedliche Haltezeiten ($t_S = 2$ h, 6 h, 12 h) führten zu vergleichbaren Werten im Bereich von $S \approx -130 \mu\text{V/K}$ bei $T = 100^\circ\text{C}$ bis $S \approx -190 \mu\text{V/K}$ bei $T = 700^\circ\text{C}$ (Abb. 6.3a, b). In diesem Bereich lag auch der absolute Seebeck-Koeffizient der bei $T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h gesinterten Vergleichsprobe (Abb. 6.3a, b). Unterschiede zum absoluten Seebeck-Koeffizienten der Vergleichsprobe lagen im Bereich der Messunsicherheit, welcher in Abb. 6.3a, b als gelb hinterlegter Bereich gekennzeichnet ist ($u_S = \pm 7\%$). Die elektrische Leitfähigkeit σ hingegen änderte sich bei unterschiedlichen Sinterbedingungen deutlich gegenüber der Vergleichsprobe (Abb. 6.3c, d). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben waren überwiegend geringer als die Messunsicherheiten u_σ ($u_\sigma = \pm 10\%$), allerdings deutete sich ein Trend ähnlich zur Änderung der Verdichtung und der Korngröße in Abhängigkeit von den Sinterbedingungen an. Nach dem Sintern bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$ wurde eine geringere elektrische Leitfähigkeit σ gegenüber der Vergleichsprobe gemessen (Abb. 6.3c). Je länger die Proben bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$ gesintert wurden, desto

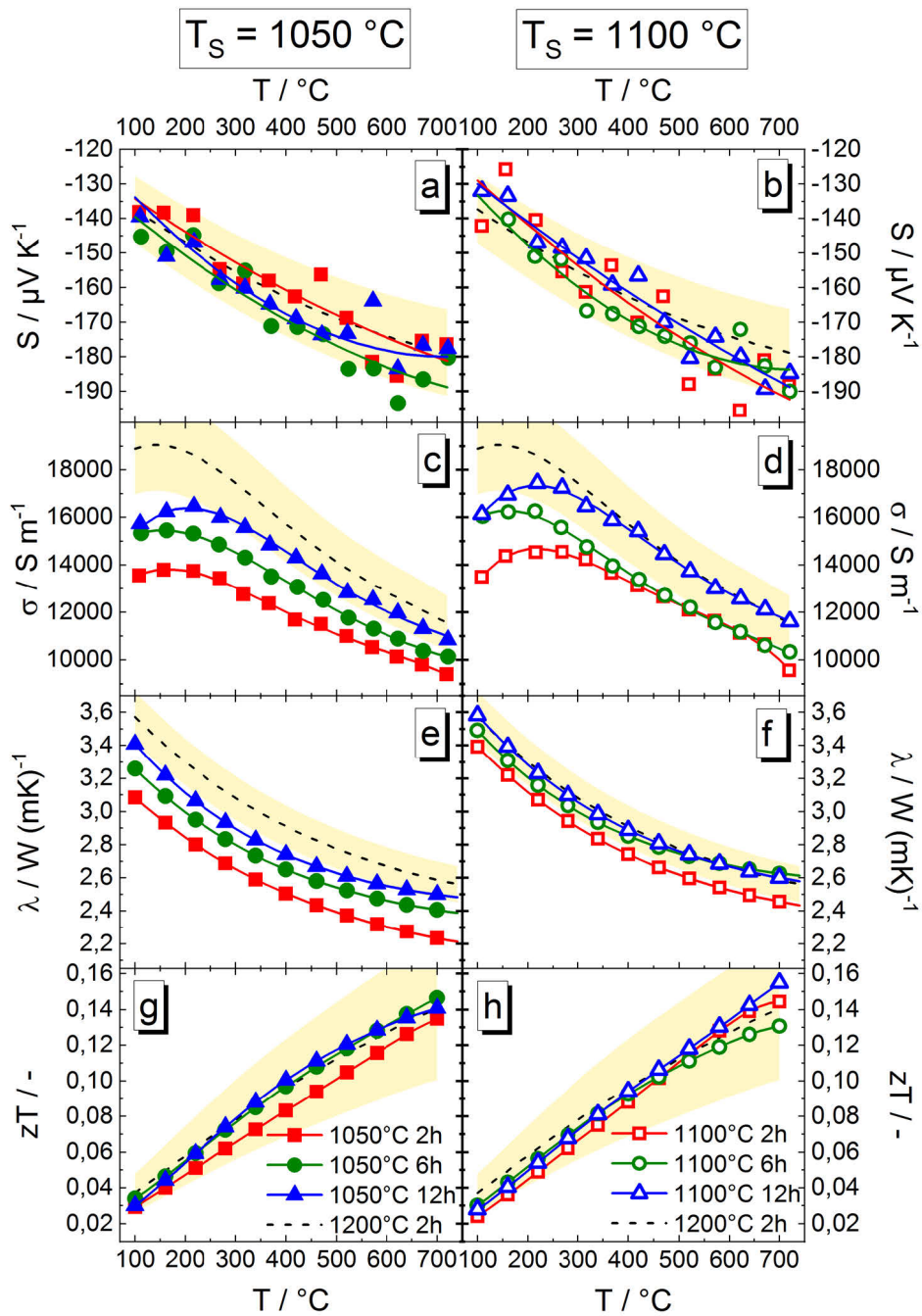


Abb. 6.3: Temperaturabhängige thermophysikalische Kennwerte (a, b) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (c, d) elektrische Leitfähigkeit σ , (e, f) Wärmeleitfähigkeit λ und (g, h) thermoelektrische Gütezahl zT von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1050\text{ °C}$ (a, c, e, g) oder $T_S = 1100\text{ °C}$ (b, d, f, h) mit unterschiedlichen Haltezeiten; vergleichend wurden die Kennwerte der bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h gesinterten Keramik eingezeichnet („Vergleichsprobe“ mit gelb hinterlegtem Bereich der Messunsicherheit)

höher war deren elektrische Leitfähigkeit (Abb. 6.3c). Die bei $T_S = 1100\text{ °C}$ gesinterten Keramiken zeigten bei $T < 300\text{ °C}$ einen stufenweisen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit längerer Haltezeit (Abb. 6.3d). Gegenüber der Vergleichsprobe waren die elektrischen Leitfähigkeiten in diesem Temperaturbereich geringer. Oberhalb von $T = 300\text{ °C}$ wies die bei $T_S = 1100\text{ °C}$ 12 h gesinterte Probe eine vergleichbare elektrische Leitfähigkeit zur Vergleichsprobe auf. Bei kürzeren Haltezeiten ($t_s = 2\text{ h}$, 6 h) zeigten die gesinterten Proben eine geringere, aber untereinander vergleichbare elektrische Leitfähigkeit (Abb. 6.3d). Zudem wiesen alle untersuchten Proben einen Isolator-Metall-Übergang zwischen $140\text{ °C} \leq T_{IM} \leq 210\text{ °C}$ auf (Abb. 6.3c, d). In Abb. 6.4 wurden die bei $T = 550\text{ °C}$ gemessenen elektrischen

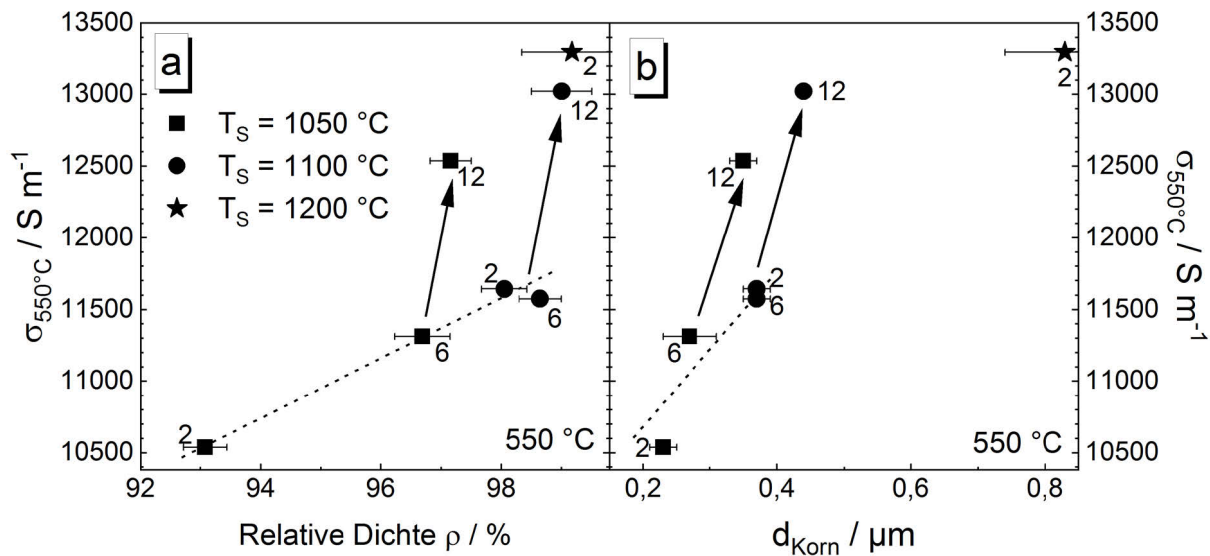


Abb. 6.4: Elektrische Leitfähigkeit σ bei $T = 550^\circ\text{C}$ als Funktion der (a) relativen Dichte ρ oder der (b) mittleren Korngröße d_{Korn} von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$, 1100°C , 1200°C mit unterschiedlichen Haltezeiten (Angabe neben dem Datenpunkt, Einheit: Stunden); die gepunkteten Linien sollen die Änderungen mit zunehmender relativer Dichte beziehungsweise mittlerer Korngröße verdeutlichen

Leitfähigkeiten als Funktion der Verdichtung (Abb. 6.4a) oder als Funktion der mittleren Korngröße (Abb. 6.4b) dargestellt. Bei Haltezeiten bis zu sechs Stunden wurde eine kontinuierliche Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Keramiken mit höherer Verdichtung und mit größerer mittlerer Korngröße beobachtet (Abb. 6.4, gepunktete Linien). Hingegen deutete sich bei langen Haltezeiten (hier: $t_s = 12$ h) ein sprunghafter Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit an, obwohl nur eine geringe Dichte- und moderate Korngrößenzunahme auftrat (Abb. 6.4, gekennzeichnet durch Pfeile). Zudem wies die bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$ 12 h gesinterte Probe eine niedrigere Dichte und kleinere mittlere Korngröße, aber eine bessere elektrische Leitfähigkeit als die für zwei oder sechs Stunden bei $T_S = 1100^\circ\text{C}$ gesinterten Keramiken auf.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde hinsichtlich ihres Gesamtbetrags λ (Abb. 6.3e, f), dem elektrischen Anteil λ_e (Abb. 6.5a) und Gitteranteil λ_L (Abb. 6.5b) der Wärmeleitfähigkeit betrachtet. Es deutete sich eine Abhängigkeit von der Haltezeit und der Sintertemperatur an, obwohl die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben kleiner als die Messunsicherheit ($u_\lambda = \pm 4,2\%$) waren: Je länger die Proben bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$ gesintert wurden, desto höher waren der Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ (Abb. 6.3e), der elektrische Anteil λ_e (Abb. 6.5a) und Gitteranteil λ_L der Wärmeleitfähigkeit (Abb. 6.5b). Gegenüber der Vergleichsprobe waren diese Teil- und Gesamtbeträge der Wärmeleitfähigkeit geringer. Nach der Sinterung bei $T_S = 1100^\circ\text{C}$ 2 h wurde ein geringerer Gesamtbetrag λ und geringerer Gitteranteil λ_L der Wärmeleitfähigkeit gegenüber der Vergleichsprobe festgestellt. Nach sechs- oder zwölfstündiger Haltezeit stimmten die Kennwerte der bei $T_S = 1100^\circ\text{C}$ gesinterten Proben mit der Vergleichsprobe überein (Abb. 6.3f, Abb. 6.5b). Die elektrischen Anteile der Wärmeleitfähigkeit λ_e waren nach der Sinterung bei $T_S = 1100^\circ\text{C}$ für zwei oder sechs Stunden geringer als die der Vergleichsprobe, nach einer Haltezeit von zwölf Stunden trat ein zur Vergleichsprobe ähnlicher elektrischer Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e auf (Abb. 6.5a). In Abb. 6.6 sind die relativen Anteile des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit der Probe bezogen auf den Wert der Vergleichsprobe, $\lambda_{L,rel,Mess} = \lambda_{L,Probe} / \lambda_{L,Referenz}$, dargestellt. Hierbei wurden die Werte bei den Temperaturen $T = 100^\circ\text{C}$ und $T = 550^\circ\text{C}$ als Funktion der Verdichtung ρ (Abb. 6.6a) oder als Funktion der mittleren Korngröße d_{Korn} (Abb. 6.6b) betrachtet. Es zeigte sich eine kontinuierliche Zunahme des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit mit steigender

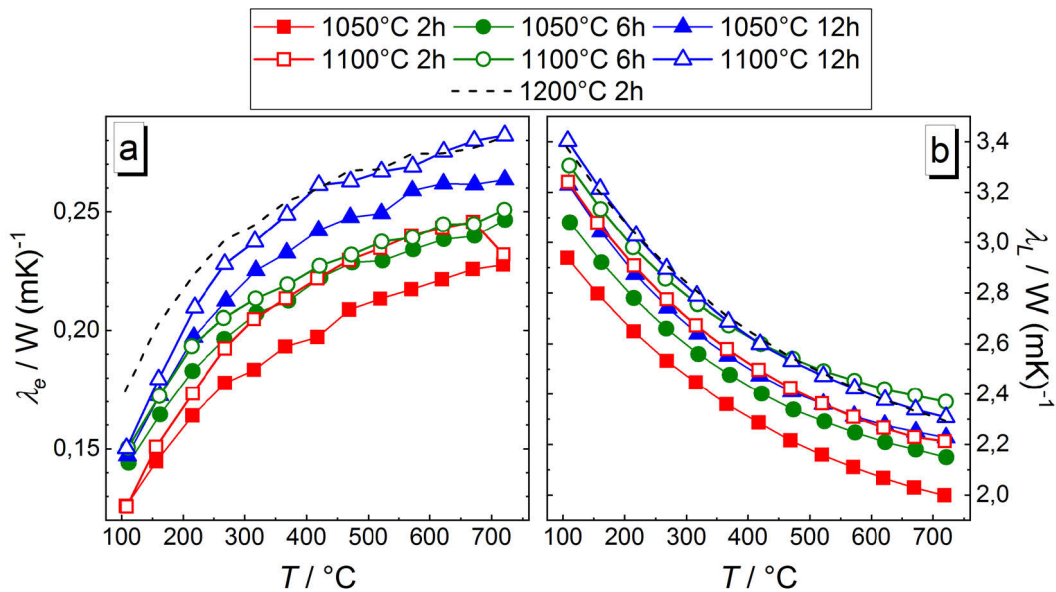


Abb. 6.5: Temperaturabhängiger (a) elektrischer Anteil λ_e und (b) Gitteranteil λ_L der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$, 1100°C , 1200°C mit unterschiedlichen Haltezeiten

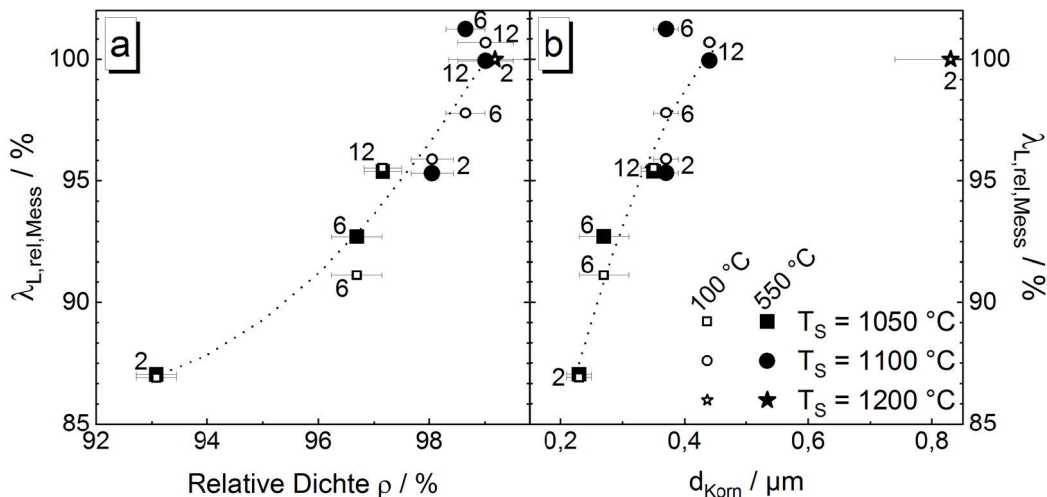


Abb. 6.6: Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit bezogen auf den Kennwert der Vergleichsprobe ($T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h), $\lambda_{L,rel,Mess} / \%$, bei $T = 100^\circ\text{C}$ und bei $T = 550^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von (a) der relativen Dichte ρ oder (b) der mittleren Korngröße d_{Korn} von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$, 1100°C , 1200°C mit unterschiedlichen Haltezeiten (Angabe neben dem Datenpunkt, Einheit: Stunden); die gepunkteten Linien sollen die Änderung mit zunehmender relativer Dichte beziehungsweise mittlerer Korngröße verdeutlichen

Dichte (Abb. 6.6a) und mit zunehmender mittlerer Korngröße (Abb. 6.6b). Die relativen Anteile des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit der Proben waren bei $T = 100^\circ\text{C}$ und bei $T = 550^\circ\text{C}$ ähnlich. Die abgeleiteten thermoelektrischen Gütezahlen zT der konventionell bei $T_S = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_S = 1100^\circ\text{C}$ gesinterten Keramiken lagen im Bereich der mittels Fehlerfortpflanzung berechneten Messunsicherheit von $u_{zT} = \pm 28,2\%$ der Vergleichsprobe (Abb. 6.3g, h). Die beobachteten signifikanten Verringerungen der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 6.3c, d) und der Wärmeleitfähigkeit (Abb. 6.3e, f) bei der Verwendung niedrigerer Sintertemperaturen wirkten in der thermoelektrischen Gütezahl zT gegenläufig, sie glichen sich aus.

6.2 Verkleinerung der Korngröße mittels Zwei-Stufen-Sintern

Die Methode des Zwei-Stufen-Sinterns wurde mit den Temperaturen $T_1 = 1050\text{ °C}$ oder $T_1 = 1100\text{ °C}$ in der ersten Stufe durchgeführt. In der zweiten Sinterstufe wurden Temperaturen zwischen $T_2 = 960\text{ °C}$ und $T_2 = 1050\text{ °C}$ mit Haltezeiten von $t_2 = 6\text{ h}$, 12 h , 24 h angewendet.

Mikrostruktur

Die Keramiken der Zwei-Stufen-Sinterung zeigten gegenüber den nur bis T_1 aufgeheizten und anschließend abgekühlten Proben ($t_s = 0\text{ h}$, vgl. Kapitel 6.1) eine höhere Verdichtung und größere mittlere Korngrößen (Abb. 6.7a, b). Einzig die bei $T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 960\text{ °C}$ 12 h gesinterte Probe wies eine vergleichbare mittlere Korngröße bei leicht erhöhter Dichte auf (Abb. 6.7b). Bei gleicher Sinterstufen-Temperatur T_1 wiesen die mittels Zwei-Stufen-Sinterung hergestellten Keramiken mit höherer Temperatur T_2 eine bessere Verdichtung und eine Zunahme der mittleren Korngröße d_{Korn} auf (Abb. 6.7a, b). Die Entwicklung von mittlerer Korngröße und relativer Dichte mit ansteigender Temperatur T_2 ähnelte dem Haltezeit-abhängigen Verhalten der konventionellen Sinterung bei $T_s = T_1$ (Abb. 6.7a, b). Bei $T_1 = 1050\text{ °C}$ in der ersten Sinterstufe verringerte sich mit höherer Temperatur T_2 die Anzahl der Poren zwischen den Körnern, aber es traten mehr Poren innerhalb der Körner auf (Abb. 6.8a-c). Hingegen fanden sich nach den Zwei-Stufen-Sinterungen mit $T_1 = 1100\text{ °C}$ nur wenige Poren im Gefüge (Abb. 6.8e-h). Ein geringer Temperaturunterschied zwischen den Sinterstufen T_1 und T_2 ($\Delta T = 30\text{ K}$ bei $T_1 = 1050\text{ °C}$; $\Delta T = 50\text{ K}$ bei $T_1 = 1100\text{ °C}$) bei der Haltezeit $t_2 = 12\text{ h}$ führte im Vergleich zu den konventionell für zwölf Stunden gesinterten Keramiken zu einem geringen Dichteunterschied von unter 1% , die mittlere Korngröße war hingegen um bis zu 26% reduziert (Abb. 6.7a, b). Eine längere Haltezeit t_2 in der zweiten Sinterstufe führte beim Temperaturregime $T_1 = 1050\text{ °C}$, $T_2 = 1020\text{ °C}$ nur zu einem geringen Anstieg der Dichte und der mittleren Korngröße (Abb. 6.7a), jedoch wurde die Anzahl der im Gefüge auftretenden Poren deutlich reduziert (Abb. 6.8d).

Thermophysikalische Eigenschaften

Die thermophysikalischen Eigenschaften der Keramiken der Zwei-Stufen-Sinterung sind in Abb. 6.9 dargestellt. Die absoluten Seebeck-Koeffizienten S der Proben waren untereinander vergleichbar, sie unterschieden sich nicht vom absoluten Seebeck-Koeffizienten der bei $T_s = 1200\text{ °C}$ 2 h konventionell

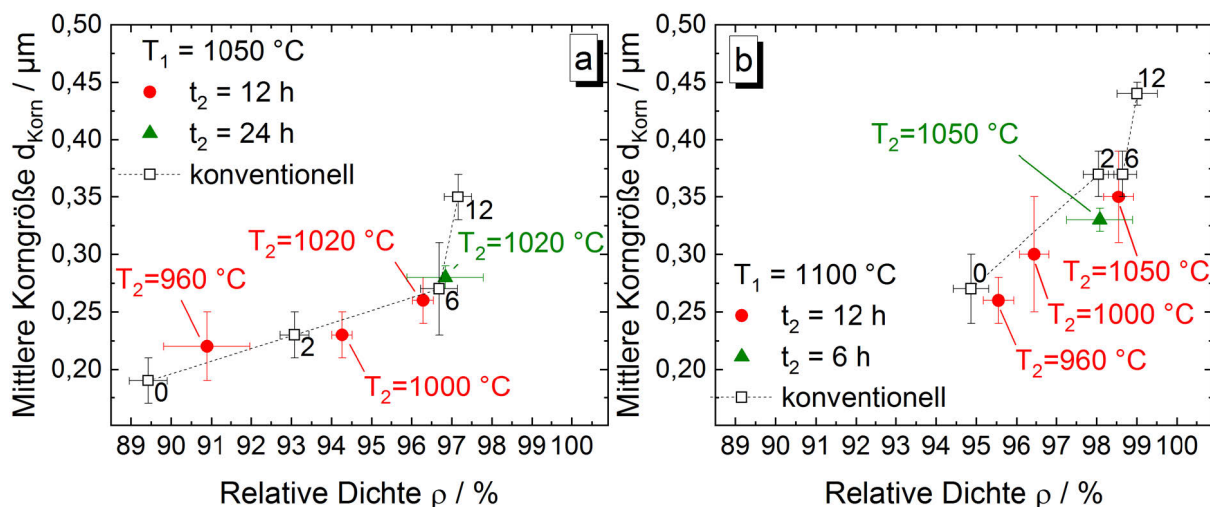


Abb. 6.7: Mittlere Korngröße d_{Korn} und relative Dichte ρ von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach dem Zwei-Stufen-Sintern mit (a) $T_1 = 1050\text{ °C}$ oder (b) $T_1 = 1100\text{ °C}$ bei unterschiedlichen Haltezeiten t_2 ; T_2 ist neben dem Datenpunkt angegeben, vergleichend sind die Kennwerte konventionell gesinteter Proben eingezeichnet ($T_s = T_1$, Haltezeit in Stunden neben dem Datenpunkt, vgl. Abb. 6.2)

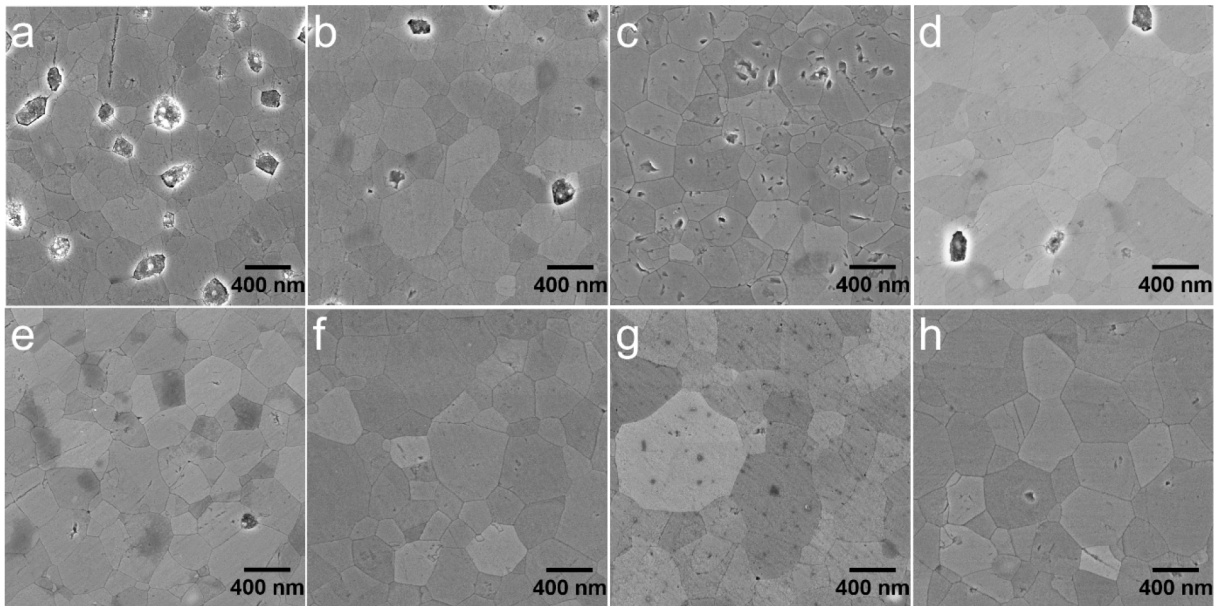


Abb. 6.8: REM(SE)-Aufnahmen der Gefüge von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ gesintert mit der Zwei-Stufen-Methode bei (a) $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 = 960^\circ\text{C}$ 12 h, (b) $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ 12 h, (c) $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 = 1020^\circ\text{C}$ 12 h, (d) $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 = 1020^\circ\text{C}$ 24 h, (e) $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 960^\circ\text{C}$ 12 h, (f) $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ 12 h, (g) $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 1050^\circ\text{C}$ 6 h, (h) $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 1050^\circ\text{C}$ 12 h

gesinterten Vergleichsprobe (Abb. 6.9a, b). Hingegen waren die elektrischen Leitfähigkeiten σ der bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Temperaturen T_2 gesinterten Proben geringer als die elektrische Leitfähigkeit der Vergleichsprobe (Abb. 6.9c, d). Alle untersuchten Proben wiesen einen Isolator-Metall-Übergang zwischen $100^\circ\text{C} \leq T_M \leq 200^\circ\text{C}$ auf (Abb. 6.9c, d). Auch hier deutete sich eine Abhängigkeit der Kennwerte von den Sinterbedingungen an, obwohl die Unterschiede zwischen den elektrischen Leitfähigkeiten der einzelnen Proben kleiner als die Messunsicherheit u_σ waren. Je höher T_2 bei gleicher Temperatur der ersten Sinterstufe T_1 war, desto höher war die elektrische Leitfähigkeit der Probe (Abb. 6.9c, d). Der Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit der einzelnen Keramiken war bei $T < 300^\circ\text{C}$ stärker ausgeprägt. In Abb. 6.10 wurden die bei $T = 550^\circ\text{C}$ gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Verdichtung (Abb. 6.10a) oder der mittleren Korngröße (Abb. 6.10b) dargestellt. Es zeigte sich eine kontinuierliche Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei steigender Dichte sowie bei zunehmender mittlerer Korngröße der Keramiken. Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit waren ähnlich zu den beobachteten Entwicklungen der bei $T_s = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_s = 1100^\circ\text{C}$ für zwei oder sechs Stunden konventionell gesinterten Proben. Die höheren elektrischen Leitfähigkeiten der für zwölf Stunden konventionell bei $T_s = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_s = 1100^\circ\text{C}$ gesinterten Keramiken wurden nicht erzielt.

Die Gesamtbeträge der Wärmeleitfähigkeit, sowie die elektrischen Anteile λ_e und Gitteranteile λ_l der Wärmeleitfähigkeit der mittels Zwei-Stufen-Sinterung hergestellten Proben waren gegenüber der Vergleichsprobe geringer (Abb. 6.9e, f, Abb. 6.11). Die Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 \leq 1000^\circ\text{C}$ oder bei $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 960^\circ\text{C}$ 12 h resultierte in einer vergleichbaren Wärmeleitfähigkeit λ (Abb. 6.9e, f). Für $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ deutete sich bei Erhöhung der Sintertemperatur T_2 , sowie bei Verlängerung der Haltezeit t_2 ein stufenweiser Anstieg der Wärmeleitfähigkeit λ an (Abb. 6.9e). Hingegen zeigte sich nach der Sinterung bei $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $1000^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 1050^\circ\text{C}$ eine vergleichbare Wärmeleitfähigkeit λ (Abb. 6.9f). Die elektrischen Anteile der Wärmeleitfähigkeit λ_e der Keramiken der Zwei-Stufen-Sinterung wiesen den gleichen Trend auf, wie für die elektrischen Leitfähigkeiten beobachtet wurde: Bei gleicher Temperatur der ersten Sinterstufe, T_1 , war der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e größer, je

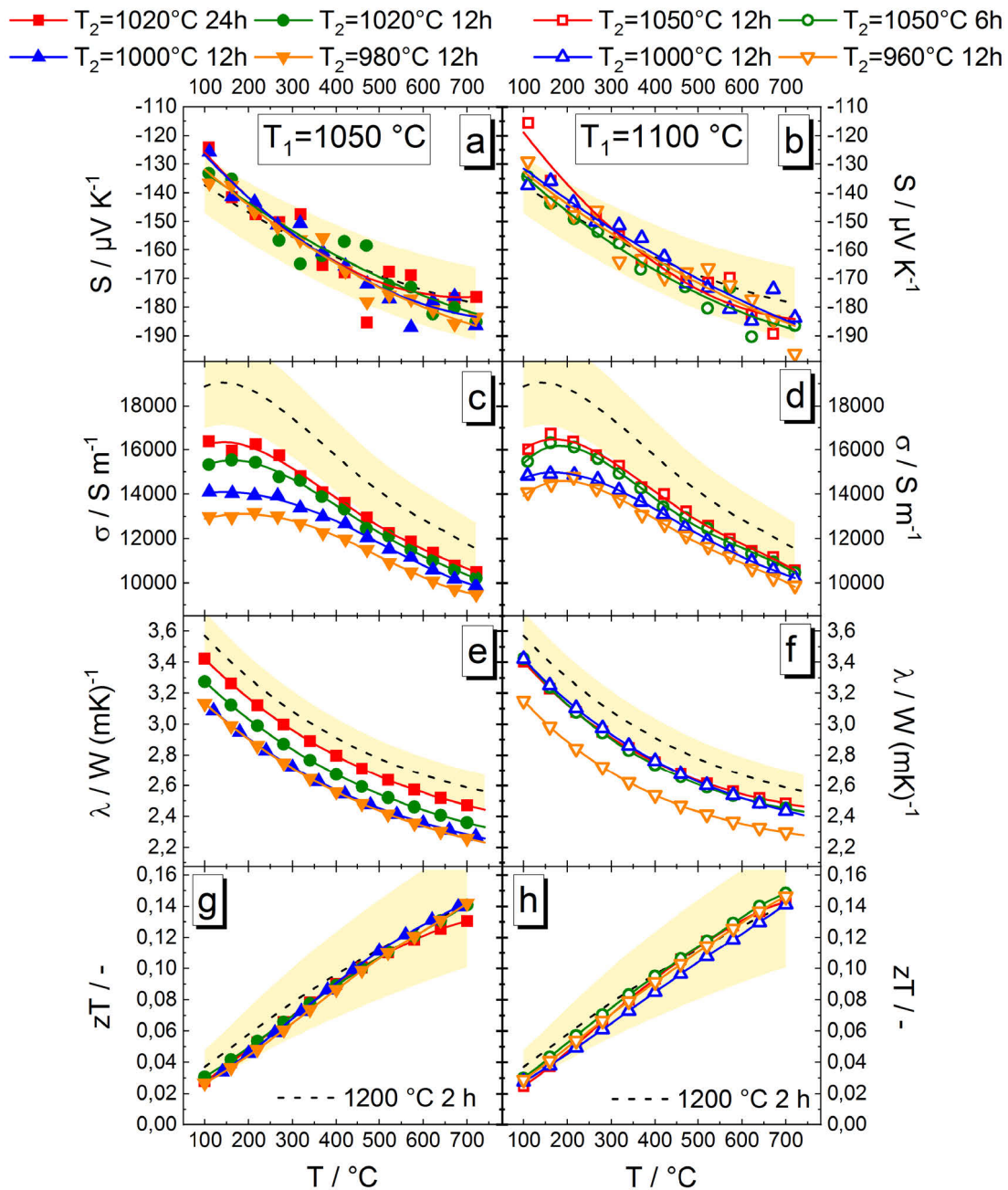


Abb. 6.9: Temperaturabhängige thermophysikalische Kennwerte (a, b) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (c, d) elektrische Leitfähigkeit σ , (e, f) Wärmeleitfähigkeit λ und (g, h) thermoelektrische Gütezahl zT von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ (a, c, e, g) oder $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ (b, d, f, h) mit unterschiedlichen Temperaturen T_2 und Haltezeiten t_2 der zweiten Stufe; vergleichend wurden die Kennwerte der bei $T_2 = 1200^\circ\text{C}$ 2 h konventionell gesinterten Keramik eingezeichnet („Vergleichsprobe“ mit gelb hinterlegtem Bereich der Messunsicherheit)

höher die Temperatur T_2 war (Abb. 6.11a). Die Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit λ_l lagen nach der Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ oder bei $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ in einem vergleichbaren Bereich (Abb. 6.11b). Es deuteten sich die gleichen Abstufungen im Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_l wie im Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ an. Einzig die Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 = 980^\circ\text{C}$ 12 h führte zu einem erhöhten Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_l (Abb. 6.11b). Abgesehen von dieser Probe wurde eine kontinuierliche Annäherung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_l der Keramiken der Zwei-Stufen-Sinterung an den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit der Vergleichsprobe mit zunehmender Dichte und auch mit steigender mittlerer Korngröße festgestellt (Abb. 6.12).

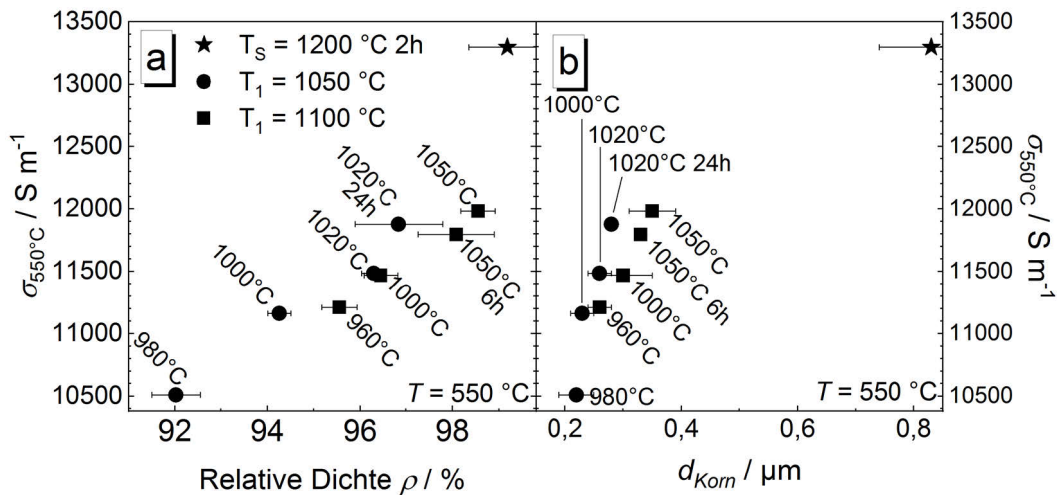


Abb. 6.10: Elektrische Leitfähigkeit σ bei $T = 550^\circ\text{C}$ als Funktion der (a) relativen Dichte ρ oder der (b) mittleren Korngröße d_{Korn} von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Temperaturen T_2 (angegeben neben dem Datenpunkt, Haltezeit $t_2 = 12$ h oder entsprechend Beschriftung)

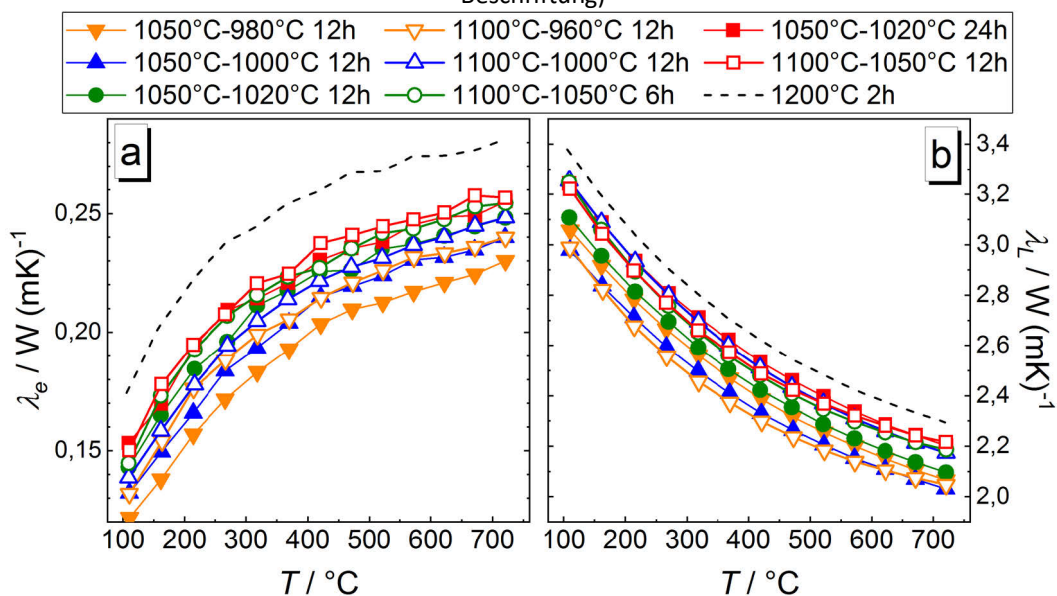


Abb. 6.11: Temperaturabhängiger (a) elektrischer Anteil λ_e und (b) Gitteranteil λ_L der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Temperaturen T_2 und Haltezeiten t_2 der zweiten Stufe

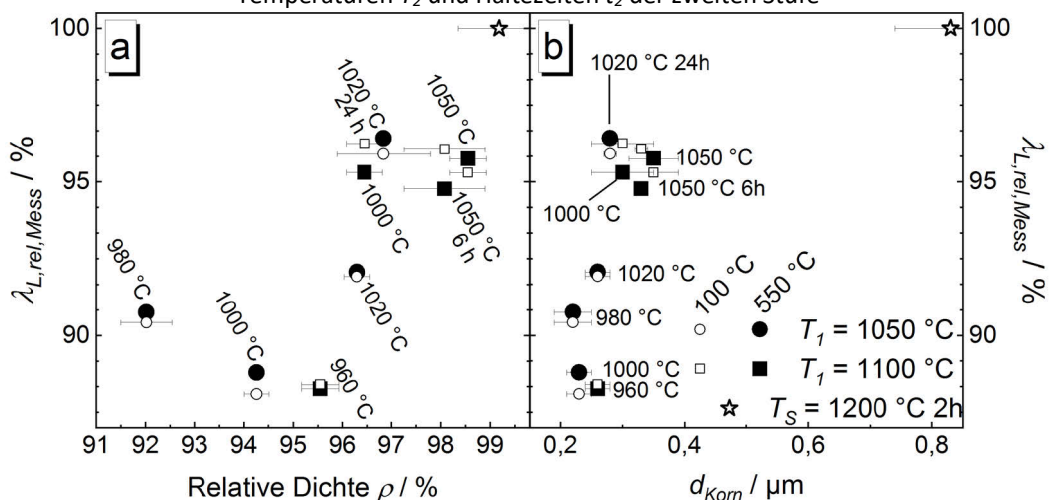


Abb. 6.12: Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit bezogen auf den Kennwert der Vergleichsprobe ($T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h), $\lambda_{L,\text{rel,Mess}}$, bei $T = 100^\circ\text{C}$ und bei $T = 550^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von (a) der relativen Dichte ρ oder (b) der mittleren Korngröße d_{Korn} von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Temperaturen T_2 (angegeben neben dem Datenpunkt für $T = 550^\circ\text{C}$, Haltezeit $t_2 = 12$ h oder entsprechend Beschriftung)

Dabei wurde kein Unterschied zwischen den relativen Anteilen der Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{L,rel,Mess}$ bei $T = 100\text{ °C}$ und bei $T = 550\text{ °C}$ festgestellt (Abb. 6.12). Die Entwicklungen von $\lambda_{L,rel,Mess}$ in Abhängigkeit von der Dichte und der mittleren Korngröße entsprachen den beobachteten Verhalten der konventionell bei $T_S = 1050\text{ °C}$ oder $T_S = 1100\text{ °C}$ gesinterten Keramiken (Abb. 6.6).

Die thermoelektrischen Gütezahlen zT der Keramiken der Zwei-Stufen-Sinterung waren für $T > 400\text{ °C}$ vergleichbar zu den Werten der bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h gesinterten Vergleichsprobe (Abb. 6.9g, h). Bei $T < 400\text{ °C}$ trat eine größere Abweichung zwischen der thermoelektrischen Gütezahl der Proben und der Vergleichsprobe auf, diese lag im Bereich der mittels Fehlerfortpflanzung berechneten Messunsicherheit von $u_{zT} = \pm 28,2\%$ der bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h gesinterten Vergleichsprobe (Abb. 6.9g, h).

6.3 Berechnung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_L

Auf der Grundlage des Callaway-Modells (vergleiche Kapitel 2.3.2) wurde der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L für die Verbindung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ mit Gleichung (2.51) berechnet. Die Relaxationszeit τ_{ph} wurde über die Relaxationszeiten der Phononenstreuungsprozesse an den Substituenten (τ_{PD} , Punktdefekt-Streuung), an den Korngrenzen (τ_{KG}) und durch Umklapp-Prozesse (τ_U) ermittelt:

$$\tau_{ph} = \left(\frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_{PD}} + \frac{1}{\tau_{KG}} \right)^{-1}, \quad (6.1)$$

wobei die Gleichungen (2.46) bis (2.49) und die in Tab. A 11 (Anhang A) aufgelisteten Materialparameter verwendet wurden. Für die Berechnungen wurde das Programm Matlab (Version R2015b) genutzt. In Abb. A 3 in Anhang A ist beispielhaft das Skript zur Berechnung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ mit einer Korngröße von $d_{Korn} = 1\text{ }\mu\text{m}$ abgebildet.

In Abb. 6.13 sind die berechneten, temperaturabhängigen Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit λ_L von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ bei unterschiedlichen Korngrößen d_{Korn} dargestellt. Bei einer Korngröße von $d_{Korn} = 0,8\text{ }\mu\text{m}$ stieg der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_L = 3,2\text{ W/mK}$ bei $T = -253\text{ °C}$ auf das Maximum $\lambda_L = 296\text{ W/mK}$ bei $T = -113\text{ °C}$ an und verringerte sich danach kontinuierlich mit steigender

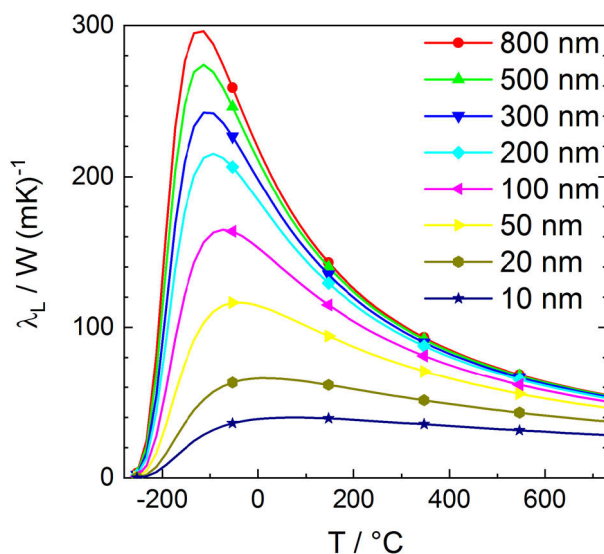


Abb. 6.13: Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ mit unterschiedlichen mittleren Korngrößen berechnet mit dem Callaway-Modell unter Berücksichtigung der Phononenstreuung an den Substituenten, an Korngrenzen und durch Umklapp-Prozesse

d_{Korn} / nm	$\lambda_{L,rel,cw} / \%$	
	100 °C	550 °C
500	97,6	99,0
300	93,7	97,4
200	89,3	95,4
100	78,3	89,8
50	63,0	80,6
20	40,0	61,7
10	25,1	44,6

Tab. 15: Relativer Anteil $\lambda_{L,rel,cw}$ des berechneten Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit bei abnehmender mittlerer Korngröße d_{Korn} bezogen auf den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit bei einer mittleren Korngröße von $d_{Korn} = 0,8\text{ }\mu\text{m}$ von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ bei $T = 100\text{ °C}$ und bei $T = 550\text{ °C}$

Temperatur (Abb. 6.13). Mit abnehmender Korngröße trat ein geringerer Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit auf, das Maximum verschob sich leicht zu höheren Temperaturen (Abb. 6.13). Die berechneten absoluten Werte des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit waren um ein Vielfaches größer als die Messwerte der Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$. Mögliche Ursachen dafür können bei der Berechnung nicht berücksichtigte Streumechanismen, wie vereinzelt auftretende Ruddlesden-Popper-Strukturen in den Körnern, oder Fremdphasen beziehungsweise Porosität, sein. Weiterhin wurde bei der Berechnung von einem paritätischen Einfluss aller berücksichtigten Streumechanismen ausgegangen, ebenso könnte ein Streuprozess dominant einwirken. Insgesamt entsprach der temperaturabhängige Verlauf der berechneten Werte jedoch qualitativ dem Verlauf der realen Werte (vergleiche Abb. 6.13 und Abb. 6.5b, Abb. 6.11b): Im Bereich $100\text{ °C} \leq T \leq 700\text{ °C}$ wurde eine kontinuierliche Abnahme des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur berechnet. Die berechneten Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit λ_L wurden als relativer Anteil bezogen auf den Wert der Keramik mit $d_{\text{Korn}} = 0,8\text{ }\mu\text{m}$ dargestellt: $\lambda_{L,\text{rel,CW}}$ (Tab. 15). Diese Korngröße wurde als Referenzgröße gewählt, da auch die hergestellte, reale Vergleichsprobe eine mittlere Korngröße von $d_{\text{Korn}} \approx 0,8\text{ }\mu\text{m}$ aufwies. Der berechnete relative Anteil des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{L,\text{rel,CW}}$ bei einer Korngröße d_{Korn} war bei $T = 550\text{ °C}$ geringer als bei $T = 100\text{ °C}$ (Tab. 15). Die Berechnungen zeigten, dass für die Verringerung der Korngröße von $d_{\text{Korn}} = 0,8\text{ }\mu\text{m}$ auf $d_{\text{Korn}} = 0,3\text{ }\mu\text{m}$ bei $T = 100\text{ °C}$ und bei $T = 550\text{ °C}$ nur eine geringe Abnahme des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit um weniger als 10 % auftritt. Daher kann bei einer entsprechenden Reduzierung der mittleren Korngröße keine wesentliche Abnahme der Wärmeleitfähigkeit λ erwartet werden.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

Veränderung der Mikrostruktur bei Variation der Sinterbedingungen

Die bis $T_S = 1000\text{ °C}$ erwärmten und anschließend abgekühlten Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($t_S = 0\text{ h}$) waren von durchgehenden Kanalporen (Abb. 6.1a) und geringer Verdichtung ($\rho < 80\%$) gekennzeichnet - die Proben befanden sich bei $T_S = 1000\text{ °C}$ noch im Zwischenstadium des Sinterprozesses (Salmang 2007, S. 329). Hingegen kann anhand der Gefügebilder (Abb. 6.1b-l) und der Verdichtung von $\rho \geq 89\%$ (Abb. 6.2) bei den konventionellen Sinterungen bei $T_S \geq 1050\text{ °C}$ vom Endstadium des Sinterprozesses ausgegangen werden: Die charakteristischen Merkmale des Endstadiums des Sinterns, wie die Verringerung der Anzahl der Poren, Kornwachstum und zunehmende Verdichtung (Salmang 2007, S. 334 ff.) waren sowohl bei der Erhöhung der Temperatur von $T_S = 1050\text{ °C}$ bis auf $T_S = 1200\text{ °C}$ ($t_S = 0\text{ h}$, Abb. 6.1b, f, k, Abb. 6.2), sowie bei Verlängerung der isothermen Haltezeit t_S deutlich zu erkennen (Abb. 6.1b-l, Abb. 6.2). Poren innerhalb der Körner entstanden infolge des Kornwachstums (zum Beispiel Abb. 6.1e) und wurden durch Diffusionsvorgänge im weiteren Sinterprozess entfernt (zum Beispiel Abb. 6.1k, l) (Salmang 2007, S. 334 ff.).

Die Proben der Zwei-Stufen-Sinterungen wiesen ebenfalls Gefüge (Abb. 6.8) und Dichten (Abb. 6.7) auf, die repräsentativ für das Endstadium des Sinterprozesses sind. Chen *et al.* beschrieben die Methode der Zwei-Stufen-Sinterung, bei der durch ein zweistufiges Sinterregime eine vergleichbare Verdichtung bei geringerer Korngröße der Keramik als bei der konventionellen Sinterung bei höherer Sintertemperatur T_S erzielt werden kann (Chen 2000). Hierbei wird nach dem Aufheizen auf T_1 die Temperatur auf T_2 verringert (Abb. 6.14a). Beim anschließenden isothermen Halten bei T_2 tritt eine weitere Verdichtung der Keramik durch Diffusionsprozesse auf, das Kornwachstum ist jedoch durch die geringere Beweglichkeit der Korngrenzen bei T_2 stark eingeschränkt (Chen 2000; Wang 2006a; Wang 2006b). Dieser Effekt konnte durch die Verwendung der Sinterregime $T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$

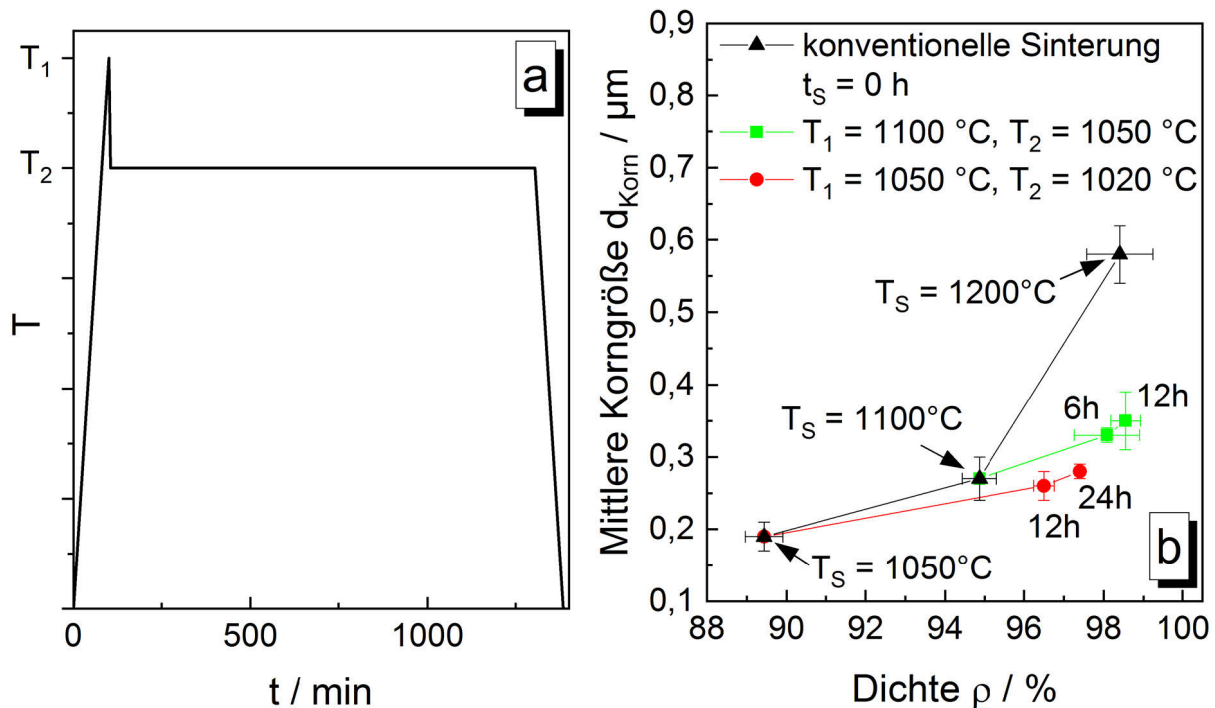


Abb. 6.14: (a) Schematische Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs bei der Zwei-Stufen-Sinterung, (b) Darstellung nach (Chen 2000): erzielte relative Dichte ρ und mittlere Korngröße d_{korn} bei der Zwei-Stufen-Sinterung von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Angabe der Haltezeit t_2 neben dem Datenpunkt) im Vergleich zu konventionell gesinterten Proben bei der Sintertemperatur T_s ohne Haltezeit ($t_s = 0$ h)

$t_2 \geq 6$ h und $T_1 = 1050$ °C, $T_2 = 1020$ °C $t_2 \geq 12$ h für $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ erzielt werden: Die hergestellten Keramiken wiesen eine vergleichbare Dichte ρ wie die konventionell bei $T_s = 1200$ °C ohne Haltezeit gesinterten Proben auf, die mittlere Korngröße war jedoch um $40\% \leq \Delta d_{\text{korn}} \leq 55\%$ geringer (Abb. 6.14b). Allerdings trat bei den Zwei-Stufen-Sinterungen ein geringes Kornwachstum während der zweiten Sinterstufe auf, Wang *et al.* berichteten hingegen von einer gleichbleibenden Korngröße während dieses Teils des Sinterregimes (Chen 2000; Wang 2006a; Wang 2006b).

Zudem zeigten die bei $T_1 = 1050$ °C, $T_2 = 1020$ °C für $t_2 = 12$ h oder $t_2 = 24$ h gesinterten Keramiken ähnliche Dichten wie Keramiken nach der konventionellen Sinterung bei $T_s = 1050$ °C 12 h ($\Delta\rho < 1\%$), die mittlere Korngröße war aber um mehr als 20 % geringer (Abb. 6.7a). Bei niedrigeren Sintertemperaturen T_2 ($T_1 = 1050$ °C, $T_2 < 1020$ °C) wurde eine deutlich geringere Verdichtung im Vergleich zur konventionell gesinterten Probe ($T_s = 1050$ °C 12 h) erzielt (Abb. 6.7a). Bei der Verwendung von $T_1 = 1100$ °C und $T_2 = 1050$ °C bei der Zwei-Stufen-Sinterung konnte ebenso eine ähnliche Verdichtung ($\Delta\rho < 1\%$) bei geringerer mittlerer Korngröße (Unterschied größer als 20 %) im Vergleich zur konventionell bei $T_s = 1100$ °C 12 h gesinterten Keramik erzielt werden (Abb. 6.7b). Bei geringeren Temperaturen T_2 ($T_1 = 1100$ °C, $T_2 < 1050$ °C) wurde gleichfalls eine geringere Verdichtung im Vergleich zur konventionell bei $T_s = 1100$ °C 12 h gesinterten Probe erzielt (Abb. 6.7b).

Im Hinblick auf die Verdichtung und die Korngrößenentwicklung erwies sich das Sinterregime $T_s = 1100$ °C 2 h bei der konventionellen Sinterung als geeignet, eine dichte Keramik ($\rho \approx 98,1\%$) mit geringer mittlerer Korngröße ($d_{\text{korn}} \approx 0,37$ μm) herzustellen. Bei geringerer Sintertemperatur ($T_s = 1050$ °C) wurde selbst bei langer isothermer Haltezeit ($t_s = 12$ h) eine geringere Verdichtung erzielt ($\rho < 97,2\%$, Abb. 6.2). Eine höhere Sintertemperatur ($T_s = 1200$ °C) führte dagegen zu übermäßigem Kornwachstum bei nur mäßiger Zunahme der Dichte ($\Delta\rho \leq 0,5\%$, Abb. 6.2). Bei längerer Haltezeit bei $T_s = 1100$ °C wurden eine nur geringe Dichtezunahme ($t_s = 6$ h, $\Delta\rho < 0,7\%$) oder deutlich größere Körner ($t_s = 12$ h, Korngrößenzunahme um 16 %) festgestellt (Abb. 6.2). Die Methode der

Zwei-Stufen-Sinterung erwies sich mit dem Sinterregime $T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ 6 h als geeignet, eine noch geringere mittlere Korngröße ($d_{\text{Korn}} \approx 0,33\text{ }\mu\text{m}$) bei gleicher Verdichtung ($\rho \approx 98,1\%$) zu erzielen (Abb. 6.7b).

Einfluss der Sinterparameter auf die thermoelektrischen Eigenschaften

Die absoluten Seebeck-Koeffizienten S der konventionell gesinterten oder mittels Zwei-Stufen-Sinterung hergestellten Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ unterschieden sich nicht vom absoluten Seebeck-Koeffizienten der Vergleichsprobe, die bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h konventionell gesintert wurde (Abb. 6.3a, b, Abb. 6.9a, b). Bei der Änderung der Sinterbedingungen bei gleichbleibender (formaler) Zusammensetzung kann der Seebeck-Koeffizient nur durch die temperaturabhängige Sauerstoffnichtstöchiometrie des Perowskits beeinflusst werden, also durch die Veränderung der Beweglichkeit und / oder der Konzentration der beweglichen Ladungsträger. In Kapitel 4.4 (S. 98) wurde jedoch festgestellt, dass die im oberflächennahen Bereich der Keramik gemessenen Seebeck-Koeffizienten die gleichgewichtsnahen Sauerstoffnichtstöchiometrie des Materials und nicht die Defektchemie des Probeninneren wiedergeben. Dadurch erklärt sich, dass die Seebeck-Koeffizienten aller Proben vergleichbar waren – der Einfluss der Sinterbedingungen auf den absoluten Seebeck-Koeffizienten der gesamten Probe konnte mit der Messapparatur nur bedingt bewertet werden.

Die elektrische Leitfähigkeit von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wurde durch die geänderten Sinterbedingungen deutlich verändert. Es ist bekannt, dass sich die elektrische Leitfähigkeit von substituiertem Calcium-Manganat mit steigender Dichte erhöht (Kabir 2014a). Ein derartiger Anstieg mit zunehmender Dichte des $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ deutete sich auch bei den Betrachtungen der elektrischen Leitfähigkeit bei $T = 550\text{ °C}$ in Abhängigkeit von der Dichte an (Abb. 6.4a, Abb. 6.10a). Der Einfluss der mittleren Korngröße wurde an zwei Probenpaaren mit jeweils gleicher Verdichtung bewertet (Tab. 16): Die konventionell bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h (Probe A) oder bei $T_S = 1100\text{ °C}$ 12 h (Probe B) gesinterten Keramiken wiesen eine relative Dichte von $99,0\% \leq \rho \leq 99,2\%$ und einen großen Unterschied der mittleren Korngröße ($\Delta d_{\text{Korn}} \approx 0,4\text{ }\mu\text{m}$) auf. Die konventionell bei $T_S = 1100\text{ °C}$ 2 h (Probe C) oder die mittels Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ 6 h (Probe D) hergestellten Keramiken wiesen eine niedrigere relative Dichte von $\rho = 98,1\%$ und eine geringe Differenz von $\Delta d_{\text{Korn}} \approx 0,04\text{ }\mu\text{m}$ zwischen den mittleren Korngrößen im Bereich $0,3\text{ }\mu\text{m} < d_{\text{Korn}} < 0,4\text{ }\mu\text{m}$ auf. Es wurde keine signifikante Änderung der elektrischen Leitfähigkeit zwischen den Probenpaaren A und B, oder C und D bei $T = 550\text{ °C}$ festgestellt (Tab. 16). Dies ist in Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur, dass sich die elektrische Leitfähigkeit von mikrokristallinem und submikrokristallinem $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ bei vergleichbarer Verdichtung nicht unterscheidet (Bocher 2008; Lan 2010; Sanmathi 2010). In Tab. 16 wird aber auch deutlich, dass die elektrische Leitfähigkeit bei geringerer Verdichtung niedriger war.

Auffällig war der sprunghafte Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit der für zwölf Stunden konventionell gesinterten Keramiken (Abb. 6.4). Die ermittelten Änderungen lagen innerhalb der

Tab. 16: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten σ bei $T = 550\text{ °C}$ von Keramiken ähnlicher relativer Dichte ρ und unterschiedlicher mittlerer Korngröße d_{Korn}

Bezeichnung	Sinterregime	$\rho / \%$	$d_{\text{Korn}} / \mu\text{m}$	σ / Sm^{-1}
A	$T_S = 1200\text{ °C}$ 2h	$99,2 \pm 0,8$	$0,83 \pm 0,09$	$13\,298 \pm 1330$
B	$T_S = 1100\text{ °C}$ 12 h	$99,0 \pm 0,5$	$0,44 \pm 0,01$	$13\,021 \pm 1302$
C	$T_S = 1100\text{ °C}$ 2h	$98,1 \pm 0,4$	$0,37 \pm 0,02$	$11\,641 \pm 1164$
D	$T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ 6 h	$98,1 \pm 0,8$	$0,33 \pm 0,01$	$11\,797 \pm 1179$

Messunsicherheiten der Messwerte, sie entsprachen aber nicht den beobachteten Entwicklungen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dichte und der mittlerer Korngröße der übrigen konventionell gesinterten oder mittels Zwei-Stufen-Sinterung hergestellten Keramiken (Linien in Abb. 6.4, Abb. 6.10). Neben der Verdichtung und der mittleren Korngröße können weitere Faktoren die elektrische Leitfähigkeit des $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ beeinflussen: Bei den konventionell gesinterten Keramiken können dies mechanische Spannungen im Gitter sein, die bei der Mahlung des kalzinierten Pulvers eingebracht wurden und für deren Ausheilung bei niedrigeren Sintertemperaturen ($T_S \leq 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) lange Haltezeiten (hier: $t_S = 12$ Stunden) benötigt werden. Für die Keramiken der Zwei-Stufen-Sinterung kann eine erhöhte Konzentration an Sauerstoffdefekten vorliegen, die bei der schnellen Abkühlung von T_1 auf T_2 im Gitter „eingefroren“ wurde und während der Haltezeit bei T_2 nicht bis zur gleichgewichtsnahen Konzentration an Sauerstoffvakanzten reduziert werden konnte. In den Messkurven der elektrischen Leitfähigkeit wiesen die gesinterten Keramiken zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{IM} \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Isolator-Metall-Übergang auf, was auf eine erhöhte Konzentration an Defekten im Gitter hinwies (Abb. 6.3c, d, Abb. 6.9c, d). Sowohl Gitterverzerrungen (mechanische Spannungen) als auch eine erhöhte Konzentration an Sauerstoffdefekten können die Beweglichkeit der Ladungsträger verringern und zur niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit der Keramiken der Zwei-Stufen-Sinterungen und der konventionell bei $T_S \leq 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ für $t_S < 12 \text{ h}$ gesinterten Proben führen (vergleiche Kapitel 4.4).

Einfluss der Sinterparameter auf die Wärmeleitfähigkeit

Die konventionelle Sinterung bei $T_S = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ für sechs oder zwölf Stunden änderte den Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ gegenüber einer bei $T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h gesinterten Keramik nicht (Abb. 6.3f). Bei kürzerer Haltezeit ($t_S = 2 \text{ h}$), geringerer Sintertemperatur ($T_S = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$) oder bei Verwendung der Methode der Zwei-Stufen-Sinterung verringerte sich der Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ hingegen (Abb. 6.3e, f, Abb. 6.9e, f). Für die elektrischen Anteile der Wärmeleitfähigkeit λ_e deuteten sich ähnliche Abstufungen in Abhängigkeit von den Sinterregimen an wie für die elektrischen Leitfähigkeiten σ (Abb. 6.5a und Abb. 6.3c, d; Abb. 6.11a und Abb. 6.9c, d). Der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e trug jedoch weniger als 11 % zum Gesamtbetrag der Wärmeleitfähigkeit λ bei, sodass dieser im Wesentlichen vom Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L bestimmt wurde. Für die konventionell gesinterten Keramiken und die Proben der Zwei-Stufen-Sinterungen war eine Zunahme des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_L mit steigender Dichte ρ zu erkennen (Abb. 6.6a, Abb. 6.12a). Der direkte Einfluss der Dichte der Keramik auf die Wärmeleitfähigkeit wird anhand von Gleichung (3.21) deutlich. Der Einfluss der mittleren Korngröße auf den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit wurde ebenso an den Probenpaaren A, B und C, D bewertet. Im untersuchten Temperaturbereich $100 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 700 \text{ }^\circ\text{C}$ wiesen die Probenpaare keinen signifikanten Unterschied in den bestimmten Gitteranteilen der Wärmeleitfähigkeit λ_L auf (Tab. 17). Dies wird durch die mittels Callaway-Modell

Tab. 17: Vergleich der Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit λ_L von Keramiken ähnlicher relativer Dichte ρ und unterschiedlicher mittlerer Korngröße d_{Korn} und des berechneten relativen Anteils des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{L,rel,CW}$ bei der verringerten Korngröße

Bezeichnung	$\rho / \%$	$d_{\text{Korn}} / \mu\text{m}$	$\lambda_L / \text{W(mK)}^{-1}$		$\lambda_{L,rel,CW} / \%$	
			100 °C	550 °C	100 °C	550 °C
A	$99,2 \pm 0,8$	$0,83 \pm 0,09$	$3,38 \pm 0,17$	$2,42 \pm 0,14$	96,7	98,7
B	$99,0 \pm 0,5$	$0,44 \pm 0,01$	$3,40 \pm 0,17$	$2,42 \pm 0,14$		
C	$98,1 \pm 0,4$	$0,37 \pm 0,02$	$3,24 \pm 0,16$	$2,31 \pm 0,13$	99,0	99,6
D	$98,1 \pm 0,8$	$0,33 \pm 0,01$	$3,25 \pm 0,16$	$2,30 \pm 0,13$		

berechneten Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit bestätigt: Für das Probenpaar A, B wurde nur eine geringe Verringerung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit von $\Delta\lambda_{L,rel,CW} \leq 3\%$ und für C, D von $\Delta\lambda_{L,rel,CW} \leq 1\%$ ermittelt (Tab. 17)

Vergleich von ermittelten und von theoretisch berechneten Gitteranteilen der Wärmeleitfähigkeit

Die mittels Callaway-Modell berechneten Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit für die Verbindung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ waren deutlich größer als die bestimmten Probenkennwerte. Dies ist analog zu den Berechnungen von Graff *et al.*, sie berechneten ähnlich hohe Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit für den Perowskit CaMnO_3 (Graff 2014). Aufgrund des Unterschieds zwischen den berechneten Werten und Messwerten kann angenommen werden, dass weitere, nicht berücksichtigte Phononenstreuprozesse die Wärmeleitfähigkeit zusätzlich begrenzen. Dies können zum Beispiel Porosität, Fremdphasen oder vereinzelt auftretende Ruddlesden-Popper-Strukturen in den Keramiken sein. Zudem wurde bei der Berechnung davon ausgegangen, dass alle Streuprozesse gleichrangig auftreten (Gleichung (6.1)). Die mittels Callaway-Modell berechnete stärkere Abnahme des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit bei Korngrößen unter $d_{Korn} < 0,1\ \mu\text{m}$ (Abb. 6.13) deckt sich mit experimentellen Befunden an $\text{SrTiO}_{3-\delta}$, welches bei mittleren Korngrößen unter $d_{Korn} < 0,2\ \mu\text{m}$ stärkere Änderungen der Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu den mikrokristallinen Keramiken aufwies (Wang 2010c; Buscaglia 2014).

Anhand der Berechnungen des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit mit dem Callaway-Modell konnte eine Aussage über die relative Änderung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit bei sinkender Korngröße, aber konstanter Dichte abgeleitet werden (Tab. 15). Als Bezugsgröße wurde eine Korngröße von $d_{Korn} = 0,8\ \mu\text{m}$ gewählt, ähnlich der mittleren Korngröße der hergestellten Vergleichsprobe ($d_{Korn} \approx 0,83\ \mu\text{m}$). In Abb. 6.15 wurden der Verlauf der berechneten relativen Anteile des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{L,rel,CW}$ und der Messwerte $\lambda_{L,rel,Mess}$ in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße verglichen. Bei $T = 100\ \text{°C}$ war die Abnahme des gemessenen relativen Anteils des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{L,rel,Mess}$ mit sinkender mittlerer Korngröße ähnlich zu den über das Callaway-

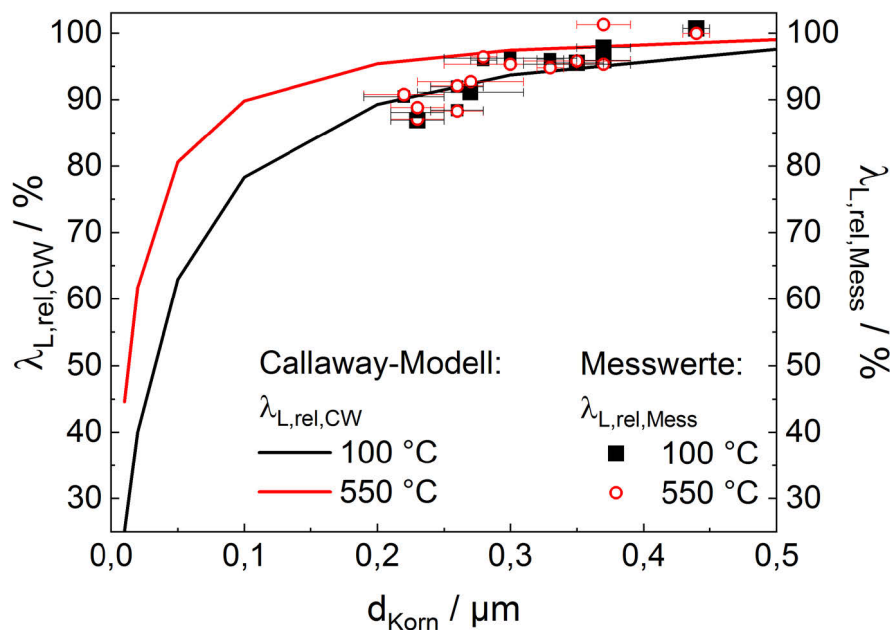


Abb. 6.15: Berechneter relativer Anteil des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit bezogen auf den Kennwert bei einer Korngröße von $d_{Korn} = 0,8\ \mu\text{m}$, $\lambda_{L,rel,CW}$, (Linien) und relativer Anteil des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit der Keramiken der konventionellen Sinterung und der Zwei-Stufen-Sinterung bezogen auf den Kennwert der Vergleichsprobe, $\lambda_{L,rel,Mess}$, in Abhängigkeit von der Korngröße bei $T = 100\ \text{°C}$ und bei $T = 550\ \text{°C}$

Modell berechneten Verhältnissen $\lambda_{L,rel,CW}$ (Abb. 6.15). Diese ähnliche Korngrößenabhängige Verringerung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Keramiken und der mittels Callaway-Modell berechneten Werte deutet an, dass die beobachtete Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ für $d_{Korn} < 0,4 \mu\text{m}$ neben der Dichte auch von der Korngröße hervorgerufen wurde. Für $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde mit dem Callaway-Modell ein mit abnehmender Korngröße geringerer relativer Anteil des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{L,rel,CW}$ als bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt (Abb. 6.15, Tab. 15). Dies stimmt mit experimentellen Beobachtungen überein, dass eine verringerte Korngröße die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur senkt, aber die Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit von Keramiken mit verschiedenen Korngrößen bei höheren Temperaturen gering sind (Limarga 2011; Lan 2012; Wang 2010c; Quetel-Weben 2013). Die aus den Messwerten abgeleiteten relativen Anteile des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{L,rel,Mess}$ wiesen hingegen bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ eine vergleichbare Verringerung auf (Abb. 6.15, Abb. 6.6, Abb. 6.12). Dieses abweichende Verhalten kann eine Ursache zusätzlicher, bei der Berechnung nicht berücksichtigter Streumechanismen sein.

Die gesinterten Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit mittleren Korngrößen von $0,2 \mu\text{m} \leq d_{Korn} \leq 0,9 \mu\text{m}$ wiesen im Vergleich zu Literaturwerten von substituiertem $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ höhere Gesamtbeträge der Wärmeleitfähigkeit λ auf (hier: $3,1 \text{ W/mK} \leq \lambda \leq 3,6 \text{ W/mK}$ bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; Literatur: $0,8 \text{ W/mK} \leq \lambda \leq 2,5 \text{ W/mK}$ bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$), dies ist auf die bessere Verdichtung der Proben zurückzuführen (hier: $93 \% \leq \rho < 100 \%$, Literatur: $74 \% \leq \rho \leq 93 \%$) (Lan 2010; Bocher 2008; Quetel-Weben 2013; Fukui 2014).

Auswirkungen auf die thermoelektrische Gütezahl zT des $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$

Durch die konventionelle Sinterung bei verringerten Temperaturen ($T_S = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_S \leq 12 \text{ h}$; $T_S = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_S \leq 6 \text{ h}$) oder die Anwendung der Methode des Zwei-Stufen-Sinterns wurden die elektrische Leitfähigkeit σ und die Wärmeleitfähigkeit λ von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ im Vergleich zu einer bei $T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h konventionell gesinterten Keramik signifikant verringert (Abb. 6.3c-f, Abb. 6.9c-f). In der thermoelektrischen Gütezahl zT wirkten diese Veränderungen bei Temperaturen $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ jedoch gegenläufig – sie glichen sich aus – sodass keine Veränderung der thermoelektrischen Gütezahl zT erzielt wurde. Dies steht im Gegensatz zu Berichten in der Literatur, bei denen durch eine Verringerung der Korngröße ein Anstieg der thermoelektrischen Gütezahl zT beobachtet wurde (Bocher 2008; Lan 2010; Quetel-Weben 2013). In diesen Experimenten erzeugte jedoch die geringere Verdichtung der Keramiken eine geringere Wärmeleitfähigkeit und daraus folgend eine höhere thermoelektrische Gütezahl (Quetel-Weben 2013; Lan 2010). Bei den hergestellten Keramiken verminderten Isolator-Metall-Übergänge unterhalb $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ die elektrische Leitfähigkeit zusätzlich, wodurch die Proben in diesem Temperaturbereich geringere thermoelektrische Gütezahlen zT als die konventionell bei $T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h gesinterten Keramiken aufwiesen (Abb. 6.3g, h, Abb. 6.9g, h). Im Hinblick auf die thermoelektrischen Eigenschaften ist das konventionelle Sinterregime $T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h somit bereits optimal.

In Abb. 6.15 wird zudem deutlich, dass die Phononenstreuung erst bei sehr kleinen Korngrößen ausreichend hoch ist, um die Wärmeleitfähigkeit deutlich zu senken: Für eine Verringerung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ um etwa 50 % gegenüber der Vergleichsprobe ($\lambda_{L,1200 \text{ }^\circ\text{C} \text{ 2 h}} \approx 3,4 \text{ W/mK}$), müsste eine Keramik mit einer mittleren Korngröße von $d_{Korn} < 35 \text{ nm}$ hergestellt werden. Wenn diese Keramik ausreichend verdichtet ist ($\rho \geq 98 \%$), eine geringe Nichtstöchiometrie δ aufweist und die elektrische Leitfähigkeit σ nicht durch die Korngröße beeinflusst wird, könnte eine Verdoppelung der thermoelektrischen Gütezahl zT auf $zT \approx 0,07$ bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt werden. Bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ würde dann eine thermoelektrische Gütezahl von $zT \approx 0,17$ resultieren.

Schlussfolgerungen

Zur Herstellung von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit geringen mittleren Korngrößen ($0,2 \mu\text{m} \leq d_{\text{Korn}} \leq 0,4 \mu\text{m}$) kann die konventionelle Sinterung mit moderaten Sintertemperaturen ($T_s = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$, $1100 \text{ }^\circ\text{C}$), aber ebenso die Methode des Zwei-Stufen-Sinterns genutzt werden. Ein optimales Sinterregime zur Herstellung von Keramiken mit hoher Dichte ($\rho \approx 98 \%$) und geringer mittlerer Korngröße ($d_{\text{Korn}} = 0,33 \mu\text{m}$) ist die Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_2 = 6 \text{ h}$. Eine deutliche Absenkung der Wärmeleitfähigkeit λ ist jedoch erst bei wesentlich geringeren Korngrößen zu erwarten. Zur Realisierung nanoskaliger Korngrößen müssen alternative Sintermethoden, wie zum Beispiel das Heißpressen, das Spark-Plasma-Sintern / feldunterstützte Sintern (SPS/Flash) oder auch das Cold Sintering angewendet werden. Die Sauerstoffnichtstöchiometrie des Perowskits muss dabei berücksichtigt werden – so kann sich das SPS-Sintern bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck nachteilig auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Verbindung auswirken. Dies wurde in der Literatur berichtet (Quetel-Weben 2013) und auch in eigenen Experimenten festgestellt. Zudem ist eine Kompatibilität der Sintermethode mit der keramischen Multilagentechnik vorteilhaft, um das in Kapitel 2.1.2 vorgestellte Konzept des TMLTEG weiter verfolgen zu können.

Es wurde gezeigt, dass eine hohe thermoelektrische Gütezahl zT bei hoher Verdichtung von $\rho \geq 98 \%$ und niedriger Wärmeleitfähigkeit λ , die durch eine kleine Korngröße hervorgerufen wird, nur bedingt möglich ist. Für eine weitere Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl zT müssen zusätzlich zur Verkleinerung der Korngröße weitere Methoden zur Senkung der Wärmeleitfähigkeit und Optimierung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ angewendet werden – zum Beispiel die Herstellung von Nanokompositen, wofür eine Mikrostruktur mit geringer Korngröße Voraussetzung ist.

7 Thermophysikalische Eigenschaften $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ basierter Komposite

Im Folgenden werden die Untersuchungen an keramischen Kompositen mit dem substituierten Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ vorgestellt. Kompositwerkstoffe weisen im Gefüge Phasengrenzen auf, die als zusätzliche Streuzentren für Phononen wirken und zur Absenkung der Wärmeleitfähigkeit führen. Die Effekte einer entweder elektrisch isolierenden, oder halbleitenden, oder metallisch leitenden Zweitphase in keramischen Kompositen mit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ als Matrixphase wurden untersucht. Ziel war hierbei, eine Nano- oder Mikrostrukturierung des Gefüges zu erzeugen, um gezielt die Wärmeleitfähigkeit der Keramik zu verringern (vergleiche Kapitel 2.5.2). Idealerweise sollte die Zweitphase in Form von Einschlüssen entlang der Korngrenzen oder auch im Korninneren lokalisiert sein, die Wärmeleitfähigkeit der Keramik durch Streuung der Phononen an den Grenzflächen verringern, aber keinen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ausüben.

Als elektrisch isolierende Zweitphase wurden SiO_2 oder monoklines ZrO_2 in Form von nanokristallinen Partikeln eingesetzt (Abschnitt 7.1). Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und den nanokristallinen oder mikrokristallinen Pulvern der halbleitenden Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ mit unterschiedlichen Substitutionsgehalten x wurden hinsichtlich ihrer thermophysikalischen Eigenschaften untersucht (Abschnitt 7.2). Zudem wurden Komposite mit nanoskaligen Silberpartikeln (Ag) als metallisch leitende Zweitphase hergestellt und charakterisiert (Abschnitt 7.3). Die Herstellung der Komposite wurde in Kapitel 3.1.4 beschrieben. Die Kennwerte der Komposite werden jeweils im Vergleich zu einer ebenso gesinterten Keramik der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ dargestellt. Der Einfluss der Zweitphasen auf die Gefügeausbildung und die thermophysikalischen Eigenschaften der Keramiken wird abschließend in Kapitel 7.4 diskutiert.

7.1 Komposite mit nanokristalliner, oxidischer Zweitphase

Kommerziell verfügbare, nanokristalline SiO_2 - oder ZrO_2 -Pulver wurden mit kogefälltem und bei $T_K = 900\text{ °C}$ 20 min kalziniertem Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ zu Kompositkeramiken verarbeitet. Der substituierte Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ war mit einem Massenanteil von $w_{\text{CMO}} \geq 95\%$ die Hauptphase in den Proben.

Mikrostruktur und Zusammensetzung der Komposite mit SiO_2

Keramische Komposite mit SiO_2 , die konventionell bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h gesintert wurden, wiesen eine hohe Verdichtung von $\rho \approx 99\%$ der theoretischen Dichte auf (Tab. 18). Dies entsprach der Verdichtung der Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ohne Zweitphase nach vergleichbarer Sinterung (Tab. 18). Mittels XRD wurde das Auftreten von Fremdphasen in den Kompositen mit SiO_2 untersucht. Neben den Beugungsreflexen des orthorhombischen Perowskits wurden auch Reflexe der Verbindung CaMn_2O_4

Tab. 18: Relative Dichte ρ der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und SiO_2 nach der Sinterung bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h oder mit ZrO_2 als Zweitphase nach der Sinterung bei $T_S = 1100\text{ °C}$ 6 h

Zweitkomponente	Massenanteil w Zweitkomponente / %	ρ / %
SiO_2	0	$99,2 \pm 0,3$
	2	$99,1 \pm 0,1$
	5	$99,0 \pm 0,3$
ZrO_2	0	$98,6 \pm 0,4$
	1	$94,3 \pm 0,6$
	2	$94,8 \pm 0,1$
	5	$88,8 \pm 0,3$

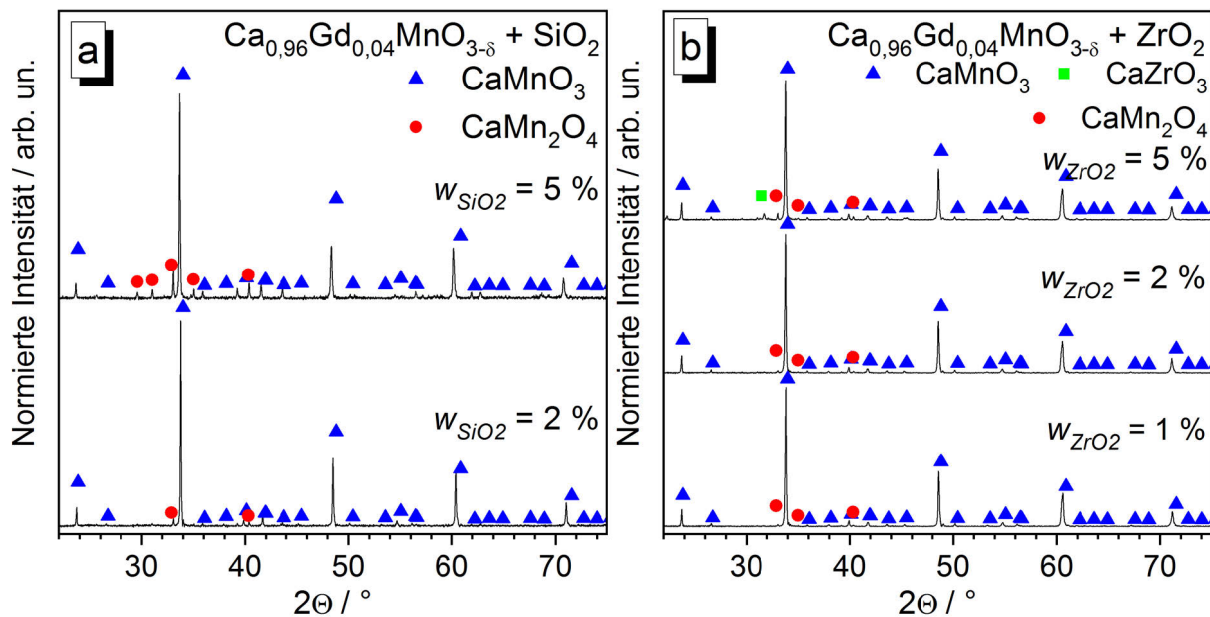


Abb. 7.1: Röntgendiffraktogramme gesinterter Komposite der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit (a) SiO_2 als Zweitkomponente, gesintert bei $T_s = 1200^\circ\text{C}$ 2 h, oder mit (b) ZrO_2 als Zweitkomponente, gesintert bei $T_s = 1100^\circ\text{C}$ 6 h

nachgewiesen (Abb. 7.1a). Mittels Rietveld-Analyse wurde festgestellt, dass sich der CaMn_2O_4 -Massenanteil mit steigendem SiO_2 -Gehalt von $w_{\text{CaMn}_2\text{O}_4} \approx 8,5\%$ ($w_{\text{SiO}_2} = 2\%$) auf $w_{\text{CaMn}_2\text{O}_4} \approx 27,5\%$ ($w_{\text{SiO}_2} = 5\%$) erhöhte (Abb. B 6, Abb. B 7 in Anhang B). Verbindungen von Silicium wurden nicht nachgewiesen (Abb. 7.1a). In den Gefügeaufnahmen der polierten Kompositkeramiken mit einem SiO_2 -Massenanteil von $w_{\text{SiO}_2} = 2\%$ fanden sich erhabene, bis $d \approx 0,6\ \mu\text{m}$ große Körner zwischen den Körnern der Matrixphase (Abb. 7.2a). Mithilfe von EDX-Punktmessungen wurde festgestellt, dass das Ca/Mn-Stoffmengenverhältnis in den erhabenen Körnern geringer war als in der Matrix und auch deutlich kleiner als das theoretische Ca/Mn-Stoffmengenverhältnis der Verbindung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ (Tab. 19). Die Ergebnisse der EDX-Messungen wiesen somit darauf hin, dass die erhabenen Körner die mittels XRD nachgewiesene Phase CaMn_2O_4 darstellten. Bei einem SiO_2 -Massenanteil von $w_{\text{SiO}_2} = 5\%$ traten sichtbar mehr und größere erhabene Körner ($d \leq 0,8\ \mu\text{m}$) auf (Abb. 7.2b), was mit der in den Röntgendiffraktogrammen festgestellten Zunahme des CaMn_2O_4 -Fremdphasengehalts korrelierte.

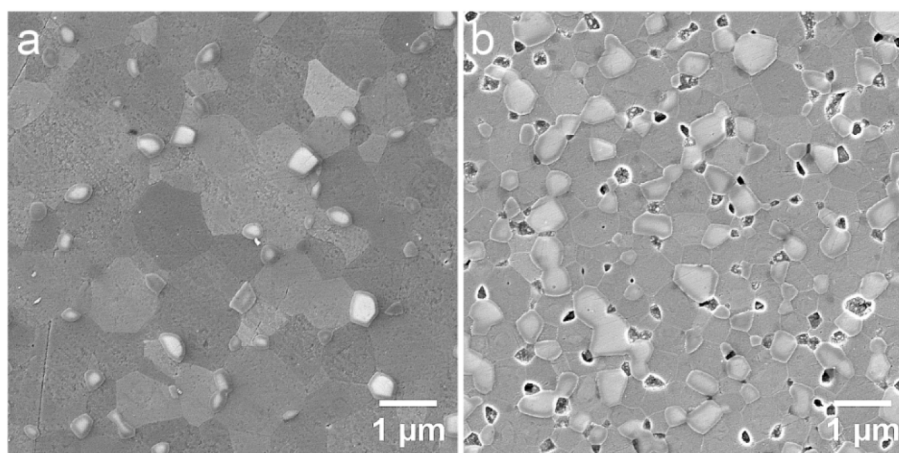


Abb. 7.2: REM(SE)-Gefügeaufnahmen der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit einem SiO_2 -Massenanteil von (a) $w_{\text{SiO}_2} = 2\%$ oder (b) $w_{\text{SiO}_2} = 5\%$, gesintert bei $T_s = 1200^\circ\text{C}$ 2 h

Tab. 19: Theoretisches Ca/Mn-Stoffmengenverhältnis in $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ und Analyse der EDX-Punktmessungen der Matrix und eines erhabenen Kornes im Komposit der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + 2\% \text{SiO}_2$

Punktscan	Stoffmengenverhältnis / -		
	Ca	Mn	$\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Mn})}$
$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$			0,96
Matrix	$25 \pm 2,3$	$35 \pm 2,9$	$0,98 \pm 0,17$
erhabenes Korn	$23 \pm 2,1$	$37 \pm 3,0$	$0,88 \pm 0,15$

Mikrostruktur und Zusammensetzung der Komposite mit ZrO_2

Die ZrO_2 -haltigen Komposite wurden bei $T_5 = 1100\text{ °C}$ 6 h konventionell gesintert. Sie wiesen eine geringere relative Dichte auf als vergleichbar gesinterte Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ohne Zweitphase (Tab. 18). Bei einem geringen ZrO_2 -Massenanteil von $w_{\text{ZrO}_2} = 1\%$ oder $w_{\text{ZrO}_2} = 2\%$ zeigten die Proben eine Verdichtung von $94\% \leq \rho \leq 95\%$ der theoretischen Dichte (Tab. 18). Mit erhöhtem Zweitphasenanteil ($w_{\text{ZrO}_2} = 5\%$) verringerte sich die Dichte des Komposits auf $\rho < 90\%$ der theoretischen Dichte (Tab. 18). Mittels XRD wurde das Auftreten von Fremdphasen in den Kompositen mit ZrO_2 untersucht. Es wurden Beugungsreflexe der Hauptphase CaMnO_3 , sowie Reflexe der Verbindung CaMn_2O_4 nachgewiesen (Abb. 7.1b). Bei einem ZrO_2 -Massenanteil von $w_{\text{ZrO}_2} = 5\%$ wurde zusätzlich der Hauptreflex der Verbindung CaZrO_3 nachgewiesen (Abb. 7.1b). In den mittels REM abgebildeten Gefügen der Komposit-Keramiken traten mit steigendem ZrO_2 -Massenanteil eine größere Anzahl Körner ($d_{\text{Korn}} \leq 0,2\ \mu\text{m}$) auf, die einen hohen Kontrast in REM-SE-Aufnahmen erzeugten (Abb. 7.3b, c). Mithilfe eines EDX-Mappings am Komposit mit einem ZrO_2 -Massenanteil von $w_{\text{ZrO}_2} = 5\%$ wurde festgestellt, dass diese Bereiche vor allem Zirconium, Sauerstoff, sowie Calcium enthielten (Abb. 7.4, Pfeil zeigt beispielhaft auf einen Bereich) und somit die mittels XRD nachgewiesene Phase CaZrO_3 darstellten. Zudem wurden in dem EDX-Mapping auch Körner mit einem erhöhten Mangangehalt und geringerem Calciumgehalt nachgewiesen (Abb. 7.4, eingekreister Bereich), was auf die mittels XRD nachgewiesene Phase CaMn_2O_4 hinwies. Die scheinbare Gadolinium-Anreicherung im Bereich der manganreichen, calciumarmen Körner (Abb. 7.4, eingekreister Bereich) war ein Messartefakt, welches durch die ähnlichen Energien ($E \approx 6\ \text{keV}$) der charakteristischen Röntgenstrahlung von Mangan (K-Linie) und Gadolinium (L-Linie) und dem geringen Massenanteil von Gadolinium entstand.

Thermophysikalische Eigenschaften der Komposite mit SiO_2

Die thermophysikalischen Eigenschaften der Komposite mit SiO_2 sind in Abb. 7.5 dargestellt. Die Komposite zeigten einen annähernd konstanten absoluten Seebeck-Koeffizienten S im untersuchten Temperaturbereich (Abb. 7.5a). Im Vergleich zur Referenzprobe $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ waren die Beträge der absoluten Seebeck-Koeffizienten S der Komposite kleiner, außerdem sank der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten mit steigendem SiO_2 -Gehalt. Im Gegensatz zum temperaturabhängigen Verhalten der Referenzprobe stieg die elektrische Leitfähigkeit der Komposite mit zunehmender Temperatur (halbleitendes Leitfähigkeitsverhalten, Abb. 7.5b). Die Komposite waren schlechter elektrisch leitfähig als die Referenz und die elektrische Leitfähigkeit sank mit höherem SiO_2 -Massenanteil (Abb. 7.5b). Die Wärmeleitfähigkeit λ der Komposite mit SiO_2 war gegenüber der Referenz bei $T = 100\text{ °C}$ um 34 % bis 37 % geringer und bei $T = 700\text{ °C}$ um 16 % bis 24 % geringer (Abb. 7.5c). Die niedrigeren Beträge der absoluten Seebeck-Koeffizienten S und der elektrischen Leitfähigkeiten σ der Komposite mit SiO_2 erzeugten im Vergleich zur Referenz jedoch deutlich verringerte thermoelektrische Gütezahlen zT (Abb. 7.5d).

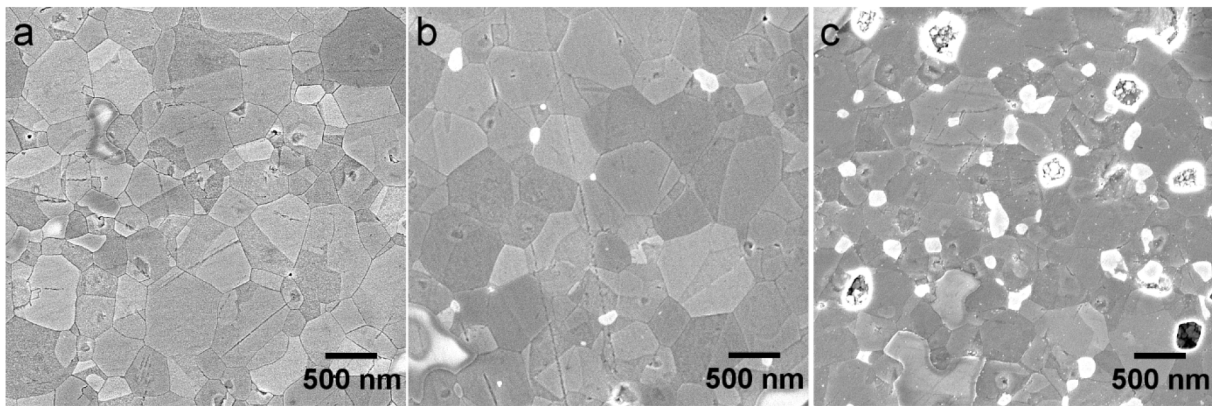


Abb. 7.3: REM(SE)-Gefügeaufnahmen der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit einem ZrO_2 -Massenanteil von (a) $w_{\text{ZrO}_2} = 1\%$, (b) $w_{\text{ZrO}_2} = 2\%$ oder (c) $w_{\text{ZrO}_2} = 5\%$, gesintert bei $T_S = 1100\text{ °C}$ 6 h

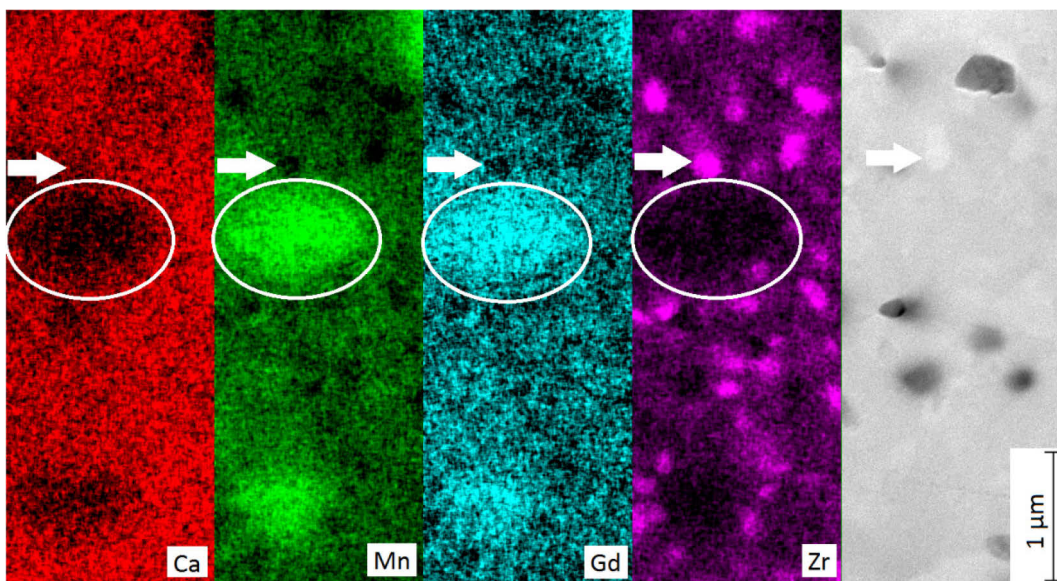


Abb. 7.4: EDX-Mapping des Komposits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + 5\% \text{ZrO}_2$, die Pfeile kennzeichnen einen Zr-reichen Bereich, die Kreise einen Mn-reichen Bereich in den Darstellungen der Elementverteilung von Calcium (rot), Mangan (grün), Gadolinium (türkis) oder Zirkon (lila) und in der SE-Gefügeaufnahme (grau)

Thermophysikalische Eigenschaften der Komposite mit ZrO_2

In Abb. 7.6 sind die thermophysikalischen Eigenschaften der Komposite mit ZrO_2 zusammengefasst. Im Vergleich zur Referenzprobe ($\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ gesintert bei $T_S = 1100\text{ °C}$ 6 h) zeigten die Komposite einen geringeren Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S (Abb. 7.6a). Für ZrO_2 -Massenanteile bis $w_{\text{ZrO}_2} \leq 2\%$ verringerte sich der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S mit steigendem Zweitphasengehalt. Hingegen zeigte der Komposit mit einem ZrO_2 -Massenanteil von $w_{\text{ZrO}_2} = 5\%$ einen vergleichbaren absoluten Seebeck-Koeffizienten S wie die Keramik aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und einem ZrO_2 -Massenanteil von $w_{\text{ZrO}_2} = 2\%$ (Abb. 7.6a). Die elektrische Leitfähigkeit σ des Komposits mit einem ZrO_2 -Massenanteil von $w_{\text{ZrO}_2} = 1\%$ war vergleichbar zur elektrischen Leitfähigkeit der Referenzprobe (Abb. 7.6b). Mit steigendem ZrO_2 -Gehalt verringerte sich die elektrische Leitfähigkeit, aber es wurde weiterhin das metallische Leitfähigkeitsverhalten im untersuchten Temperaturbereich beobachtet (Abb. 7.6b). Die Wärmeleitfähigkeit λ der keramischen Komposite sank ebenso mit steigendem ZrO_2 -Massenanteil (Abb. 7.6c). Für die thermoelektrischen Gütezahlen zT der Komposite mit ZrO_2 konnte ein Trend hin zu einer abnehmenden thermoelektrischen Gütezahl zT mit steigendem ZrO_2 -Massenanteil festgestellt werden (Abb. 7.6d). Dieser Trend war das Resultat der verringerten Beträge der absoluten Seebeck-Koeffizienten S und der geringeren elektrischen Leitfähig-

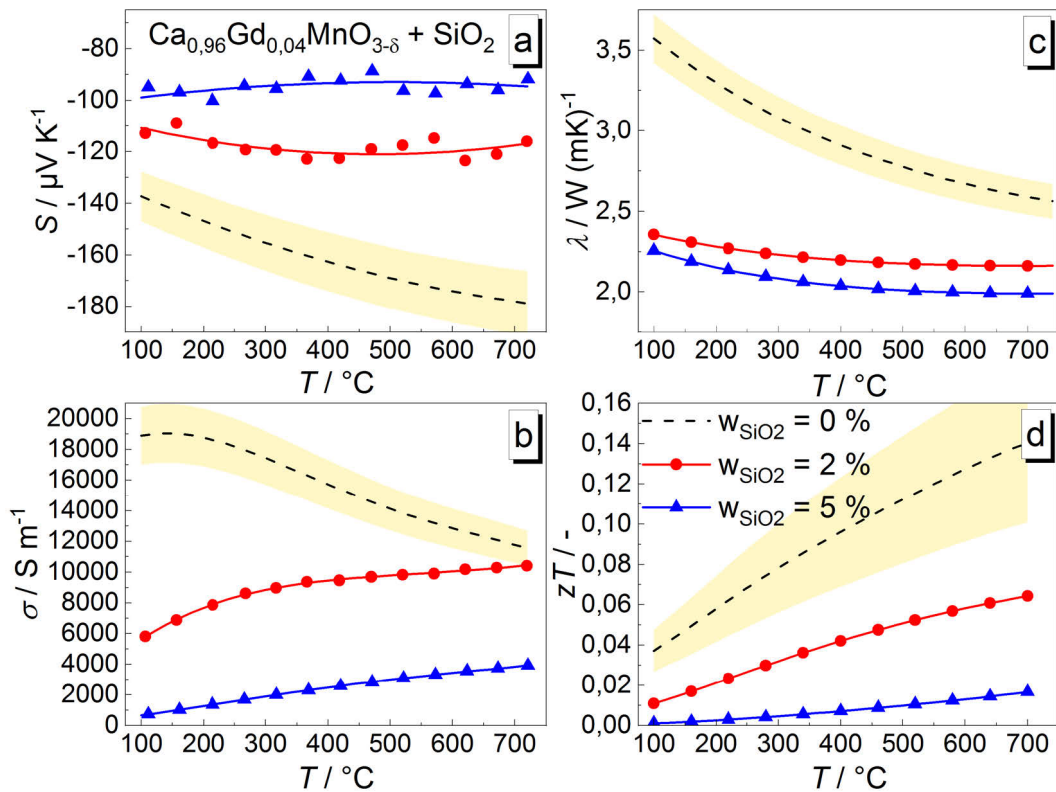


Abb. 7.5: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT der keramischen Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und SiO_2 , für $w_{\text{SiO}_2} = 0\%$ wurde die Messunsicherheit als gelb hinterlegter Bereich eingezeichnet

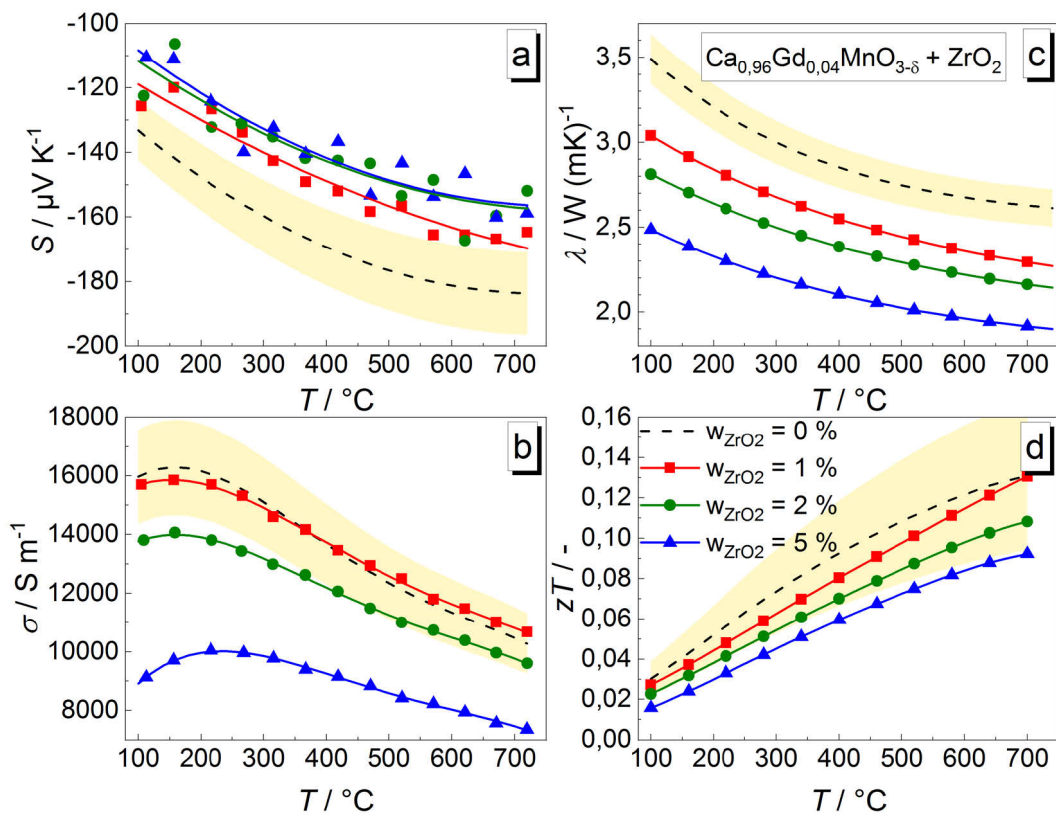


Abb. 7.6: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT der keramischen Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und ZrO_2 , für $w_{\text{ZrO}_2} = 0\%$ wurde die Messunsicherheit als gelb hinterlegter Bereich eingezeichnet

keiten σ und wurde nicht durch die abnehmende Wärmeleitfähigkeit λ kompensiert. Allerdings ist dieser Trend nicht signifikant, da die thermoelektrischen Gütezahlen zT der Komposite mit einem ZrO_2 -Massenanteil von $w_{ZrO_2} = 1\%$ und $w_{ZrO_2} = 2\%$ im Bereich der Messunsicherheit u_{zT} der Keramik ohne Zweitphase lagen (Abb. 7.6d).

7.2 Komposite aus $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ und halbleitenden Ruddlesden-Popper-Phasen

Mikrostruktur und Zusammensetzung

Komposit-Keramiken wurden aus Pulvergemischen des Perowskits $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ mit nanokristallinen Pulvern ($d_{BET} \leq 0,2 \mu m$) der undotierten Ruddlesden-Popper-Phase $Ca_2MnO_{4-\delta}$ (RP0) oder der substituierten Ruddlesden-Popper-Phase $Ca_{1,9}Gd_{0,1}MnO_{4-\delta}$ (RP10), sowie mit dem mikrokristallinen Pulver ($d_{BET} > 1 \mu m$) der substituierten Ruddlesden-Popper-Phase $Ca_{1,96}Gd_{0,04}MnO_{4-\delta}$ (RP4) hergestellt (vgl. Abschnitt 3.1.4). Der Perowskit stellte die Hauptphase im Komposit dar ($w_{CMO} \geq 80\%$). Nach der konventionellen Sinterung bei $T_S = 1200^\circ C$ 2 h zeigten die Proben sehr hohe Dichten (Tab. 20). Mit zunehmendem Massenanteil der Ruddlesden-Popper-Phase (RP-Phase) wurde eine leichte Verringerung der relativen Dichte beobachtet (Tab. 20). Die Verdichtung war unabhängig davon, ob ein nanokristallines oder ein mikrokristallines Pulver zur Komposit-Herstellung verwendet wurde.

Die Gefügaufnahmen der Komposit-Keramiken sind in Abb. 7.7 und Abb. 7.8 abgebildet. Für die Komposite, die mit einem nanokristallinen Pulver als Zweitphase hergestellt wurden (RP0, RP10) zeigten sich nach dem Polieren in wässrigem Medium parallele Streifen und nadelförmige Materialfehlstellen auf der polierten Oberfläche (Abb. 7.7, Abb. 7.8a, b). Diese Streifen und Fehlstellen traten in allen Körnern auf und erstreckten sich zumeist über die gesamte Länge eines Kornes (Abb. 7.7, Abb. 7.8a, b). Mit steigendem Anteil der Zweitphase erhöhte sich der Anteil der Materialfehlstellen. Bei einem Massenanteil von $w_{RP} = 20\%$ der RP-Phase waren die einzelnen Körner und Korngrenzen in den Gefügaufnahmen nicht mehr zu erkennen (Abb. 7.7c, Abb. 7.8b). Die Komposite, die mit dem mikrokristallinen Pulver RP4 als Zweitphase hergestellt wurden, wiesen hingegen nach der konventionellen Sinterung ein homogenes Gefüge mit einer mittleren Korngröße von $d_{Korn} \approx 1,2 \mu m$ auf. Die zugegebenen mikroskaligen Partikel der RP-Phase waren in den untersuchten Gefügebereichen nicht zu identifizieren (Abb. 7.8c).

In allen Röntgendiffraktogrammen der gesinterten Kompositkeramiken traten die Beugungsreflexe des Perowskits $CaMnO_3$ auf (Abb. 7.9a-c). Bei Massenanteilen von $w_{RP} \geq 10\%$ der RP-Phasen wurde zusätzlich ein breiter Reflex im Bereich $33,2^\circ \leq 2\theta \leq 33,6^\circ$ festgestellt (Abb. 7.9a, c). Zum Vergleich sind in Abb. 7.9d die Hauptreflexe der aus Strukturdaten berechneten Diffraktogramme der RP-Phasen mit $m_{OI} = 1, 2, 3$ und des Perowskits $CaMnO_3$ ($m_{OI} = \infty$) dargestellt. Der orthorhombisch verzerrte

Tab. 20: Relative Dichte ρ der Komposite aus $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ und einer Ruddlesden-Popper-Phase $Ca_{2-x}Gd_xMnO_{4-\delta}$ als Zweitkomponente nach der Sinterung bei $T_S = 1200^\circ C$ 2 h

Zweitkomponente	Bezeichnung	Massenanteil $w / \%$	$\rho / \%$
$Ca_2MnO_{4-\delta}$	RP0	5	$99,9 \pm 0,3$
		10	$99,2 \pm 0,1$
		20	$97,9 \pm 0,2$
$Ca_{1,96}Gd_{0,04}MnO_{4-\delta}$	RP4	2	$99,9 \pm 0,5$
		5	$98,9 \pm 0,2$
$Ca_{1,9}Gd_{0,1}MnO_{4-\delta}$	RP10	10	$99,2 \pm 0,2$
		20	$98,4 \pm 0,5$

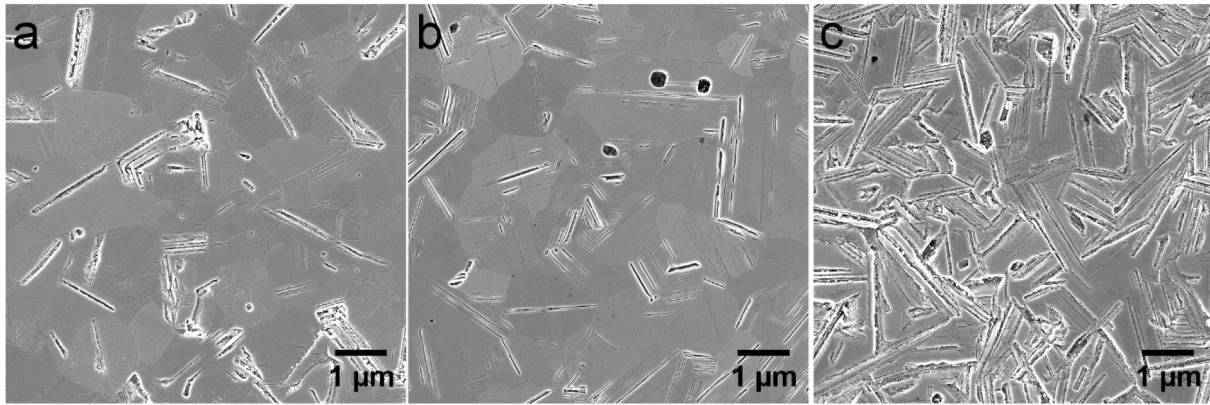


Abb. 7.7: REM(SE)-Aufnahmen der Gefüge der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RPO) mit einem Massenanteil von (a) $w_{RP} = 5\%$, (b) $w_{RP} = 10\%$ oder (c) $w_{RP} = 20\%$, gesintert bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h

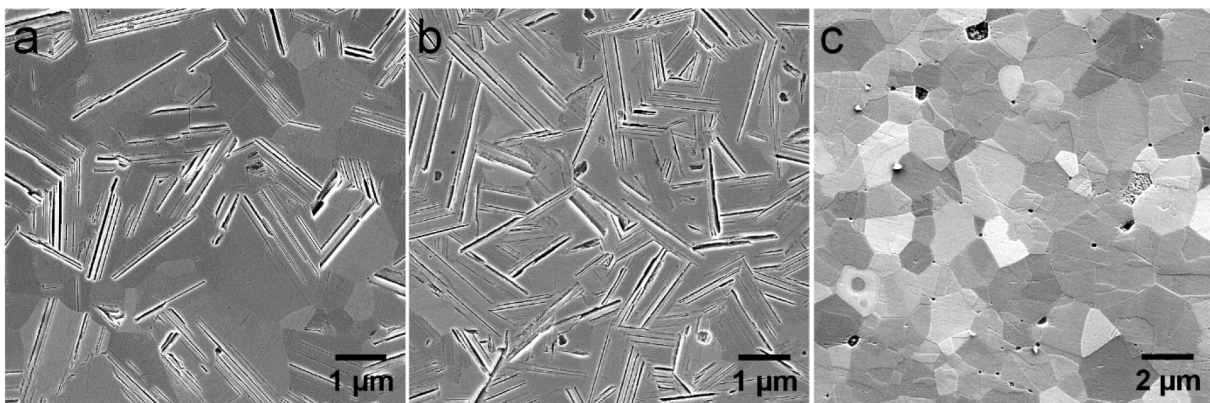


Abb. 7.8: REM(SE)-Aufnahmen der Gefüge der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10) mit einem Massenanteil von (a) $w_{RP} = 10\%$ oder (b) $w_{RP} = 20\%$ und SE-Gefügeaufnahmen des Komposits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4) mit einem Massenanteil von $w_{RP} = 5\%$, jeweils gesintert bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h

Perowskit CaMnO_3 zeigt einen Hauptbeugungsreflex mit dem Intensitätsmaximum bei $2\theta = 34,0^\circ$. Bei sinkender Anzahl der Oktaederlagen in den Perowskit-artigen Schichten der RP-Struktur, also abnehmendem m_{OI} , tritt in den Diffraktogrammen eine Aufspaltung dieses Reflexes auf, sowie eine Verschiebung des ersten Reflexes zu niedrigeren und des zweiten Reflexes zu höheren 2θ -Werten (Abb. 7.9d). Die RP-Phase mit $m_{OI} = 1$, welche eine tetragonale Struktur aufweist, zeigt zwei deutliche, getrennt vorliegende Beugungsreflexe mit den Intensitätsmaxima bei $2\theta = 33,09^\circ$ und $2\theta = 34,59^\circ$. Der zusätzlich auftretende Beugungsreflex in den Kompositen mit einem Massenanteil von $w_{RP} \geq 10\%$ der RP-Phase liegt bei größeren 2θ -Werten als der erste Beugungsreflex der RP-Phase mit $m_{OI} = 1$ und stimmt mit der Lage der ersten Beugungsreflexe der RP-Phasen mit $m_{OI} = 2$ und $m_{OI} = 3$ überein ($m_{OI} = 2: 2\theta = 33,37^\circ$, $m_{OI} = 3: 2\theta = 33,42^\circ$). Deshalb wurde angenommen, dass in den Kompositen neben dem substituierten Perowskit die RP-Phasen $\text{Ca}_{m_{OI}+1}\text{Mn}_{m_{OI}}\text{O}_{3m_{OI}+1}$ mit $m_{OI} = 2$ und/oder $m_{OI} = 3$ vorlagen. Das eventuelle Auftreten der RP-Phase mit $m_{OI} = 1$ konnte nicht mithilfe der aufgenommenen Diffraktogramme nachgewiesen werden, möglicherweise lag der Phasengehalt in diesen Proben jedoch unterhalb der XRD-Nachweisgrenze. Für Massenanteile der RP-Phase von $w_{RP} \leq 5\%$ wurden nur die Beugungsreflexe der orthorhombischen Perowskitstruktur nachgewiesen, hier können ebenso RP-Phasen mit einem Massenanteil unterhalb der XRD-Nachweisgrenze vorliegen (Abb. 7.9a, b).

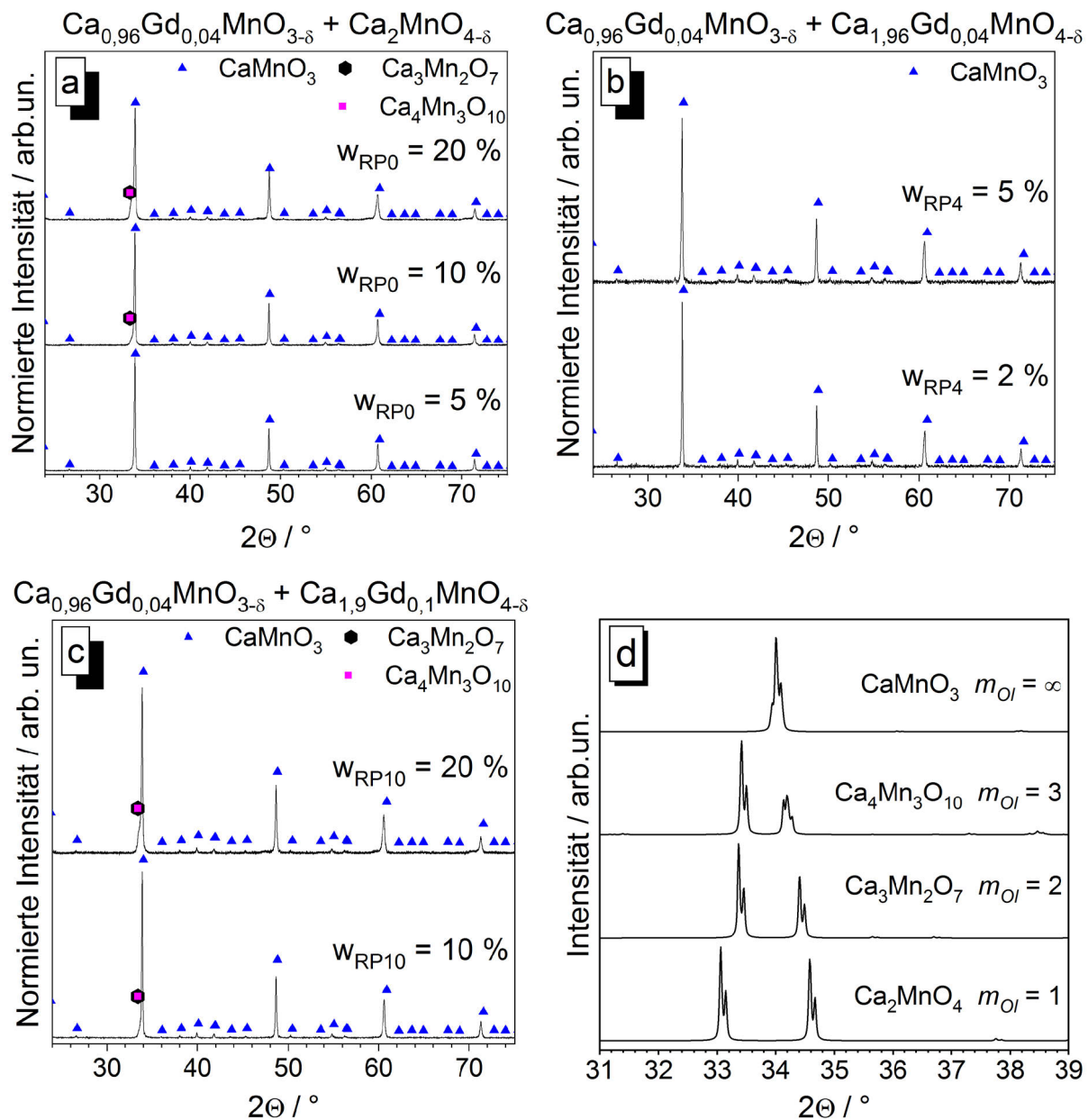


Abb. 7.9: Röntgendiffraktogramme gesinterter Komposite ($T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h) der Zusammensetzung (a) $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP0), (b) $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4), (c) $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10) und (d) die Lage der Hauptbeugungsreflexe der RP-Phasen

Thermophysikalische Kennwerte der Komposite mit Ruddlesden-Popper-Phasen

In Abb. 7.10 sind die thermophysikalischen Kennwerte der Kompositkeramiken mit Ruddlesden-Popper-Phase dargestellt. Entsprechend dem Verhalten des absoluten Seebeck-Koeffizienten S der Referenzprobe $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ stieg der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S der Komposite mit zunehmender Temperatur (Abb. 7.10a-c). Die Komposite mit der Ruddlesden-Popper-Phase RP0 zeigten einen zur Referenzprobe ähnlichen oder etwas größeren Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S (Abb. 7.10a). Ebenso wie die Keramiken RP4 (Kapitel 5.2) zeigten auch die Komposite mit der Zweitphase RP4 bei gleichem Substitutionsgehalt ($x = 0,04$) einen ähnlichen Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S wie der substituierte Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Abb. 7.10b). Die Kompositbildung mit der höher substituierten Ruddlesden-Popper-Phase RP10 senkte den Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S (Abb. 7.10c).

Die Keramik-Komposite wiesen mit steigendem Massenanteil der RP-Phase eine geringere elektrische Leitfähigkeit σ auf (Abb. 7.10d-f). Die elektrische Leitfähigkeit der Komposite mit RP0 oder RP10 war gegenüber der Referenzprobe deutlich niedriger (Abb. 7.10d, f). Bei gleichem Zweitphasengehalt w_{RP} zeigte der Komposit mit der substituierten Ruddlesden-Popper-Phase RP10 eine bessere elektrische Leitfähigkeit als der Komposit mit der undotierten Ruddlesden-Popper-Phase RP0. Hingegen wiesen die Keramiken mit mikroskaligen Partikeln der Ruddlesden-Popper-Phase RP4 eine zur Referenz ähnliche elektrische Leitfähigkeit bei einem Massenanteil von $w_{RP} = 2\%$ und eine nur leicht verringerte elektrische Leitfähigkeit bei einem Massenanteil von $w_{RP} = 5\%$ auf (Abb. 7.10e). Komposite mit RP0 und RP10 zeigten bei einem Massenanteil von $w_{RP} \geq 10\%$ der Ruddlesden-Popper-Phase niedrigere Werte der Wärmeleitfähigkeit λ als die Referenzprobe (Abb. 7.10g, j). Hierbei waren

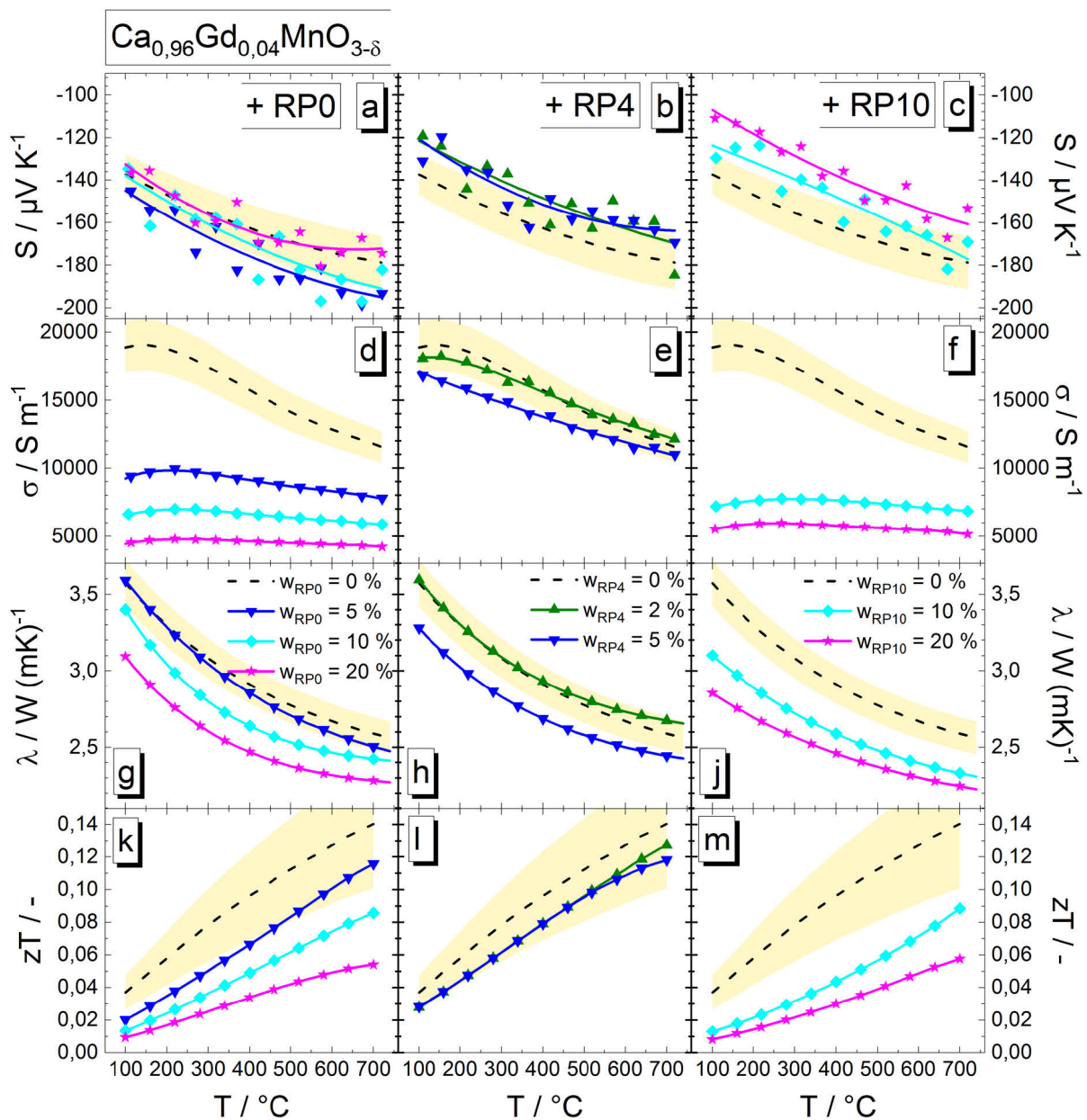


Abb. 7.10: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a-c) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (d-f) elektrische Leitfähigkeit σ , (g-j) Wärmeleitfähigkeit λ und (k-m) thermoelektrische Gütezahl zT der keramischen Komposite mit dem Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ als Hauptphase und der Ruddlesden-Popper-Phase (a, d, g, k) $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP0), (b, e, h, l) $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4) oder (c, f, j, m) $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10) als Zweitphase, für $w_{RP} = 0\%$ wurde die Messunsicherheit als gelb hinterlegter Bereich eingezeichnet

die Wärmeleitfähigkeiten bei gleichem Zweitphasengehalt ähnlich. Ein Massenanteil von $w_{RP} = 5\%$ der RP-Phase erzeugte gegenüber der Vergleichsprobe $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ im Komposit mit RPO eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit, im Komposit mit RP4 jedoch eine niedrigere, zu den Kompositen mit $w_{RP} = 10\%$ RPO oder RP10 vergleichbare Wärmeleitfähigkeit (Abb. 7.10g, h). Bei einem niedrigeren Massenanteil von $w_{RP} = 2\%$ der Ruddlesden-Popper-Phase RP4 lag eine zur Referenz $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ vergleichbare Wärmeleitfähigkeit λ vor (Abb. 7.10h).

Die Kompositkeramiken mit RP-Phasen zeigten eine verringerte thermoelektrische Gütezahl zT im Vergleich zur Referenzprobe $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Abb. 7.10k-m). Bei einem Massenanteil von $w_{RP} = 5\%$ der undotierten Ruddlesden-Popper-Phase RPO glich der im Vergleich zur Referenz höhere Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S die stark verringerte elektrische Leitfähigkeit σ aus. Dies erzeugte eine thermoelektrische Gütezahl zT von $zT \approx 0,115$ bei $T = 700\text{ °C}$ (Abb. 7.10a, d, k). Die mit höherem RPO-Massenanteil abnehmende Wärmeleitfähigkeit λ konnte den gleichzeitig weiter abnehmenden Werten der elektrischen Leitfähigkeit σ und des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S nicht entgegenwirken (Abb. 7.10a, d, g). Dies führte zu einer absinkenden thermoelektrischen Gütezahl zT mit steigendem Gehalt an RPO (Abb. 7.10k). Das gleiche Verhalten der thermoelektrischen Gütezahl zT konnte bei den Kompositen mit RP10 als Zweitkomponente beobachtet werden (Abb. 7.10m). Dabei wurden bei gleichem Massenanteil der Ruddlesden-Popper-Phase RPO oder RP10 ähnliche thermoelektrische Gütezahlen zT ermittelt (Abb. 7.10k, m). Beim Komposit mit einem Massenanteil von $w_{RP} = 2\%$ der Ruddlesden-Popper-Phase RP4 hingegen bewirkte der niedrigere Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S die Verringerung der thermoelektrischen Gütezahl zT , da die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit zur Referenz vergleichbar waren. Die geringere Wärmeleitfähigkeit bei einem Massenanteil von $w_{RP} = 5\%$ der RP-Phase RP4 kompensierte die verringerte elektrische Leitfähigkeit. Dies führte zu den gleichen thermoelektrischen Gütezahlen zT wie bei einem Massenanteil von $w_{RP} = 2\%$ RP4. Die Komposite mit der RP-Phase RP4 wiesen eine thermoelektrische Gütezahl zT von $zT \approx 0,12$ bei $T = 700\text{ °C}$ auf (Abb. 7.10l).

7.3 Komposite mit nanokristalliner, metallisch leitender Zweitphase

Zusammensetzung und Mikrostruktur

Silber-Nanopartikel (Ag) wurden mit kofälltem und bei $T_K = 900\text{ °C}$ 20 min kalziniertem Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ zu Kompositkeramiken verarbeitet (vgl. Abschnitt 3.1.4). Der substituierte Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ war mit einem Massenanteil von $w_{CMO} \geq 95\%$ die Hauptphase in den Proben. Die Komposite wurden mit einem Zwei-Stufen-Sinterregime oder mittels konventioneller Sinterung bei deutlich reduzierter Sintertemperatur gesintert, um die thermische Belastung der Zweitphase gering zu halten (Tab. 21). Nach der Zwei-Stufen-Sinterung zeigten die Komposite eine Dichte von $\rho \approx 94\%$ der theoretischen Dichte (Tab. 21). Die konventionelle Sinterung der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und Silber bei $T_S = 980\text{ °C}$ führte zu einer geringen Verdichtung von $\rho \approx 74\%$ (Tab. 21).

Die mittels Zwei-Stufen-Sinterung hergestellten Komposite wiesen im Röntgendiffraktogramm die Beugungsreflexe der Hauptphase CaMnO_3 auf, die Beugungsreflexe von Silber wurden von Reflexen des orthorhombischen Perowskits überlagert (Abb. 7.11). Es wurden keine Fremdphasen nachgewiesen (Abb. 7.11). Mithilfe von REM-Gefügaufnahmen und EDX-Analysen wurde festgestellt, dass die Silberpartikel teilweise als große Agglomerate ($d \approx 1\text{ }\mu\text{m} \dots 2\text{ }\mu\text{m}$) im Gefüge vorlagen (Abb. 7.12). Zusätzlich wurden über das gesamte Gefüge kleinere, silberreiche Bereiche ($d \leq 0,3\text{ }\mu\text{m}$) gefunden, die in den SE-Gefügaufnahmen anhand ihres starken Kontrasts zur Matrix erkennbar waren (Abb. 7.12).

Tab. 21: Relative Dichte ρ der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und Silber-Nanopartikeln (Ag) nach der Sinterung mit dem angegebenen Zwei-Stufen-Sinterregime (T_1 , T_2 , t_2) oder konventionellem Sinterregime (T_5 , t_5)

Zweitkomponente	Massenanteil w Zweitkomponente / %	Sinterregime	ρ / %
Ag	0	$T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$, $t_2 = 6\text{ h}$	$98,1 \pm 0,8$
	3	$T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$, $t_2 = 6\text{ h}$	$94,1 \pm 0,4$
	5	$T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$, $t_2 = 6\text{ h}$	$94 \pm 1,9$
		$T_5 = 980\text{ °C}$, $t_5 = 6\text{ h}$	$74 \pm 12,7$

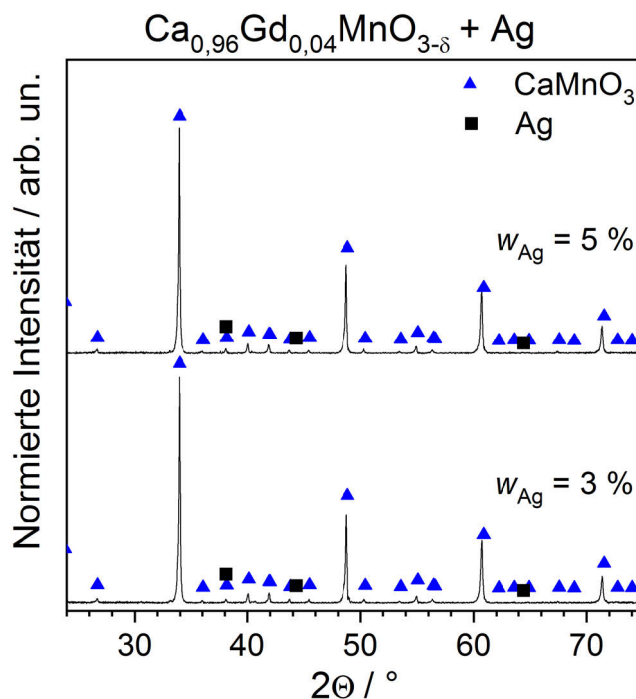


Abb. 7.11: Röntgendiffraktogramme der gesinterten Komposite ($T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$, $t_2 = 6\text{ h}$) bestehend aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ gemischt mit Silber-Nanopartikeln (Ag)

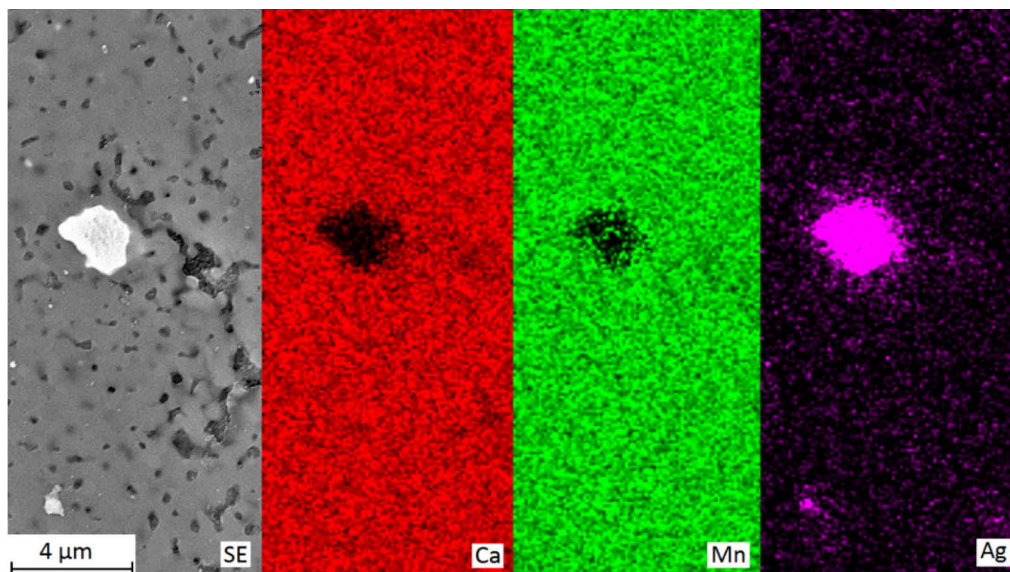


Abb. 7.12: EDX-Mapping des Komposits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + 5\%$ Ag ($T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$, $t_2 = 6\text{ h}$) mit der SE-Gefügaufnahme (grau) und der Darstellung der Elementverteilung von Calcium (rot), Mangan (grün) und Silber (lila)

Thermophysikalische Eigenschaften

Im Temperaturbereich $100\text{ °C} \leq T \leq 450\text{ °C}$ wiesen die Komposite mit Silberpartikeln ähnliche absolute Seebeck-Koeffizienten S auf wie die Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ohne Zweitphase nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ 6 h (Abb. 7.13a). Zudem waren die elektrischen Leitfähigkeiten σ der Keramik ohne Zweitphase und der Komposite nach der Zwei-Stufen-Sinterung gleich (Abb. 7.13b). Somit ergab sich zwischen $T = 100\text{ °C}$ und $T = 450\text{ °C}$ ein Leistungsfaktor $S^2\sigma$ von $0,30\text{ mW/mK}^2 < S^2\sigma < 0,36\text{ mW/mK}^2$. Mit steigendem Massengehalt an Silber wurde ein Trend hin zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit λ festgestellt (Abb. 7.13c). Die Wärmeleitfähigkeit λ der mittels Zwei-Stufen-Sinterung hergestellten Komposite mit Silber lag allerdings im Bereich der Messunsicherheit u_λ der Wärmeleitfähigkeit der Keramik ohne Zweitphase (Abb. 7.13c), sodass die Effekte nicht signifikant waren. Da die Komposite mit Silber nach der Zwei-Stufen-Sinterung vergleichbare thermophysikalische Kennwerte zur Keramik ohne Zweitphase aufwiesen, wurden für diese Proben auch gleiche thermoelektrische Gütezahlen zT ermittelt (Abb. 7.13d).

Hingegen zeigte sich bei dem konventionell gesinterten Komposit mit Silber eine Verschlechterung der thermophysikalischen Eigenschaften (Abb. 7.13): Die elektrische Leitfähigkeit σ und die Wärmeleitfähigkeit λ sanken drastisch (Abb. 7.13b, c). Dies führte zu einer reduzierten thermoelektrischen Gütezahl zT von $zT \approx 0,05$ bei $T = 400\text{ °C}$ (Abb. 7.13d).

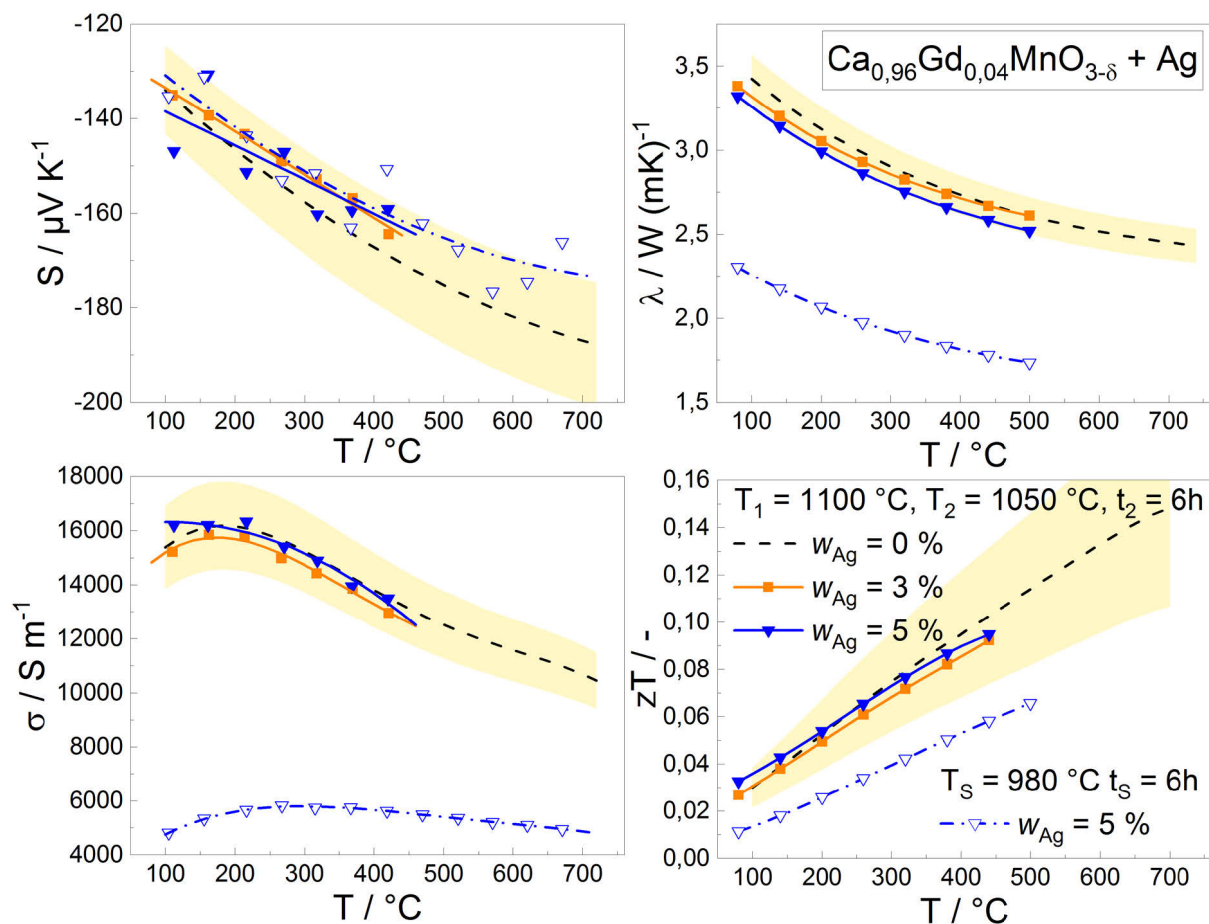


Abb. 7.13: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT des Komposites aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und Silber (Ag) nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1100\text{ °C}$ und $T_2 = 1050\text{ °C}$ 6 h oder nach dem konventionellen Sintern bei $T_S = 980\text{ °C}$ 6 h, für $w_{\text{Ag}} = 0\%$ wurde die Messunsicherheit als gelb hinterlegter Bereich eingezeichnet

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Ein feinkörniges Gefüge, welches entlang der Korngrenzen oder innerhalb der Körner Einschlüsse einer zweiten, nanoskaligen Phase aufweist, kann zur vermehrten Streuung von Phononen beitragen. Derartig strukturierte Komposite können dadurch eine geringere Wärmeleitfähigkeit λ aufweisen als die Hauptkomponente ohne Einschlüsse (vergleiche Kapitel 2.5.2, Abschnitt „Nanokomposite“). Dieses Konzept wurde bei der Herstellung der keramischen Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ und nanokristallinen Partikeln der Zusammensetzung ZrO_2 , SiO_2 , $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-6}$, $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-6}$ oder Silber verfolgt, um die thermoelektrische Gütezahl zT der Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ zu erhöhen.

Mikrostruktur der Komposite mit nanokristallinen ZrO_2 -Partikeln

Für die Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ und nanoskaligen ZrO_2 -Partikeln wurde nach der konventionellen Sinterung bei $T_S = 1100^\circ\text{C}$ 6 h die Bildung der Verbindungen CaZrO_3 und CaMn_2O_4 festgestellt (Abb. 7.1b). Das CaZrO_3 lag entlang der Korngrenzen der Matrixphase in Form von Einschlüssen mit $d_{\text{Korn}} \leq 0,2 \mu\text{m}$ vor (Abb. 7.4 gekennzeichnet durch Pfeil, Abb. 7.3). Das CaMn_2O_4 bildete jedoch Körner mit einer Größe bis $d_{\text{Korn}} \approx 1 \mu\text{m}$ (Abb. 7.4 eingekreister Bereich). Die schematische Skizze der erzielten Mikrostruktur in Abb. 7.14a zeigt, dass diese Komposite zwar (teilweise) nanokristalline Einschlüsse, aber auch eine weitere, gleichmäßig verteilte, mikrokristalline Fremdphase enthielten.

Mikrostruktur der Komposite mit nanokristallinen SiO_2 -Partikeln

Durch die Zugabe von SiO_2 -Nanopartikeln zum keramischen Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ wurde bei der konventionellen Sinterung bei $T_S = 1200^\circ\text{C}$ 2 h eine hohe Verdichtung der Komposite erzielt (Tab. 18). Allerdings konnte die zugegebene Phase SiO_2 mittels XRD nicht nachgewiesen werden und die Bildung der manganreichen Fremdphase CaMn_2O_4 wies auf einen Überschuss an Mangan hin (Abb. 7.1a). Hier kann von der Bildung einer amorphen, calcium- und siliciumhaltigen Korngrenzenphase ausgegangen werden. Die Fremdphase CaMn_2O_4 lag in Form von submikrokristallinen Körnern im Gefüge vor ($d_{\text{Korn}} \leq 0,6 \mu\text{m}$ für $w_{\text{SiO}_2} = 2\%$ oder $d_{\text{Korn}} \leq 0,8 \mu\text{m}$ für $w_{\text{SiO}_2} = 5\%$, Abb. 7.2). In Abb. 7.14b ist diese Mikrostruktur schematisch skizziert.

Mikrostruktur der Komposite mit nanokristallinen Silberpartikeln

Die Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ und nanokristallinen Silberpartikeln wiesen hingegen keine Fremdphasenbildung auf (Abb. 7.11). Die Silber-Nanopartikel lagen als Agglomerate vor, die zum Teil Durchmesser unter $d_{\text{Ag}} < 0,3 \mu\text{m}$ aufwiesen (Abb. 7.12). Diese Mikrostruktur ist schematisch in Abb. 7.14c skizziert. Zur Erzielung einer Mikrostruktur, in der die nanokristallinen Silberpartikel dispers vorliegen, muss die Homogenisierung der Silberpartikel mit dem keramischen Pulver optimiert werden (bessere Desagglomeration, gleichmäßigere Verteilung der Silberpartikel notwendig) oder zu einer nasschemischen Synthese übergegangen werden, wie es zum Beispiel Ito *et al.* für keramische Komposite aus Na_xCoO_2 und Silber beschrieben (Ito 2010). Wie von Sotelo *et al.* berichtet, verblieb das Silber trotz der hohen Sintertemperatur ($\Delta T = 138 \text{ K}$ über der Schmelztemperatur von Silber) im keramischen Gefüge (Sotelo 2018b). Eine verbesserte Verdichtung durch das Flüssigphasensintern mit Silberschmelze konnte im Gegensatz zu den Berichten von Sotelo *et al.* jedoch nicht festgestellt werden, vielmehr wurde eine Verringerung der relativen Dichte im Vergleich zur Keramik ohne Zweitphase ermittelt (Tab. 21). Im Vergleich zu den Kompositen aus $\text{Ca}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{MnO}_{3-6}$ und Silber (Sotelo 2018b) wiesen die hier hergestellten Komposite kleinere Körner, eine höhere relative Dichte, eine homogene Verteilung des Substitutionselementes und keine Fremdphasenbildung auf.

Mikrostruktur der Komposite mit nanokristallinen Partikeln einer RP-Phase

Die Komposite aus dem Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ und dem nanokristallinen Pulver der Ruddlesden-Popper-Phase RPO oder RP10 zeigten nach dem Polieren in wässrigem Medium auffällige Oberflächenstrukturen: Die Oberflächen waren von nadelförmigen Materialfehlstellen gekennzeichnet, die in allen Körnern auftraten (Abb. 7.7, Abb. 7.8a, b). Es ist anzunehmen, dass während des Polierens Teile der CaO-Schichten der RP-Phasen an der Probenoberfläche durch das Wasser aufgelöst wurden. Weiteres Material konnte während des restlichen Polierprozesses aus der porösen Struktur ausbrechen. Die in den REM-Abbildungen sichtbaren Materialfehlstellen und parallelen Streifen kennzeichnen somit Bereiche mit RP-Phasen in den Keramiken. Die Zunahme dieser Strukturen mit größerem Zweitphasenanteil (Abb. 7.7, Abb. 7.8a, b) unterstützt diese Annahme. Ähnliche REM-Abbildungen wurden zum Beispiel von Jerič *et al.* für RP-Phasen-haltiges $\text{SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-6}$ veröffentlicht (Jerič 2016a; Jerič 2016b). Somit lag in den Körnern im Grenzfall die Zusammensetzung des Perowskits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ ($m_{OI} = \infty$) neben der Zusammensetzung der RP-Phasen ($m_{OI} = 1, 2, 3$) vor. In der Realität ist jedoch von einem Zusammensetzungsgradienten auszugehen (auch $m_{OI} > 3$). Die RP-Phasen erstreckten sich als bis zu 4 μm lange Bänder über den gesamten Kornquerschnitt. Mittels XRD wurden die RP-Phasen mit $m_{OI} = 2$ und $m_{OI} = 3$ nachgewiesen, die zugefügte Zweitphase $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-6}$ mit $m_{OI} = 1$ wurde nicht nachgewiesen, kann aber mit einem Massenanteil unterhalb der Nachweisgrenze des XRD vorliegen (Abb. 7.9a, c). Dies weist ebenso darauf hin, dass sich die nanokristallinen Partikel des substituierten Perowskits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ und der RP-Phase $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-6}$ während des Sinterns vereinigten. Das Gefüge ist schematisch in Abb. 7.14d skizziert. Die angestrebte Mikrostruktur aus nanokristallinen Einschlüssen an den Korngrenzen oder im Korninneren wurde hier nicht realisiert, jedoch können die Bereiche mit der Zusammensetzung der RP-Phasen beziehungsweise mit dem Zusammensetzungsgradienten als lokale Änderung der Struktur des Perowskit-Gitters angesehen werden.

Mikrostruktur der Komposite mit mikrokristallinen Partikeln einer RP-Phase

Bei der Herstellung eines Komposits aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ und einem mikrokristallinen Pulver der RP-Phase RP4 wurde der Ansatz von Jerič *et al.* verfolgt (Jerič 2016a). Diese stellten einen Komposit aus $\text{SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-6}$ und mikrokristallinen, plättchenförmigen Partikeln der RP-Phase $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($m_{OI} = 2$) mit einem Massenanteil von $w_{RP} = 10\%$ her. Die gesinterten Keramiken wiesen als Matrix mikroskalige Körner des Perowskits auf, zwischen denen anisotrope, bis zu 100 μm lange Körner der RP-Phase vorlagen (Jerič 2016a). In den hier hergestellten Kompositen mit einem Massenanteil von $w_{RP} = 2\%$ oder

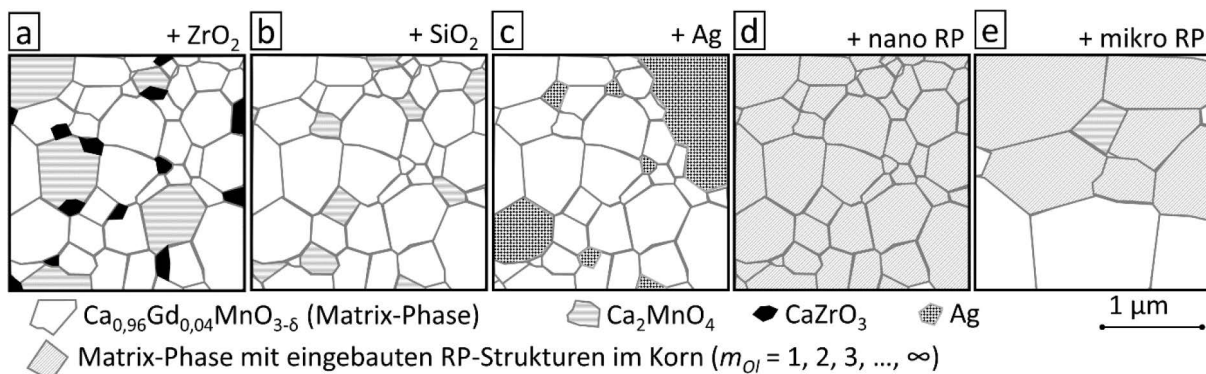


Abb. 7.14: Schematische Skizze der Mikrostrukturen von Kompositen aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ und (a) ZrO_2 , (b) SiO_2 , (c) Ag, einem (d) nanokristallinen Pulver der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-6}$ (RPO) oder $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-6}$ (RP10), (e) mikrokristallinen Pulver der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-6}$ (RP4)

$w_{RP} = 5\%$ des mikrokristallinen Pulvers RP4 konnte die RP-Phase jedoch nicht als Zweitphase nachgewiesen werden (Abb. 7.8c, Abb. 7.9b): Das abgebildete Gefüge war homogen und wies gegenüber der ebenso gesinterten Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ eine größere mittlere Korngröße auf. Für den Nachweis mittels XRD lag der Zweitphasengehalt unterhalb der Nachweisgrenze. Anhand der thermoelektrischen Eigenschaften (siehe unten) wurde jedoch auf eine Mikrostruktur geschlossen, welche aus der Matrix $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und einzelnen Körnern der Zusammensetzung $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ besteht, wobei letztere von Körnern der Matrix mit eingeschobenen RP-Strukturen umgeben sind. Diese Struktur ist schematisch in Abb. 7.14e dargestellt.

Thermophysikalische Eigenschaften von Kompositen mit nanokristallinen Partikeln einer RP-Phase

Bei der Sinterung von nanokristallinen keramischen Pulvern aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und der RP-Phase RPO oder RP10 bildeten sich Zusammensetzungsgradienten in den Körnern der Keramiken (siehe oben). Die beiden Grenzfälle der Zusammensetzung werden durch die RP-Phase mit $m_{OI} = 1$ (Ca_2MnO_4) und $m_{OI} = \infty$ (CaMnO_3) beschrieben. Der Komposit mit der undotierten RP-Phase RPO weist im Vergleich zur Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ eine verringerte mittlere Gadolinium-Konzentration in den Schichten mit Perowskitstruktur auf. Wird die höher substituierte RP-Phase RP10 als Zweitphase eingebracht, wird die mittlere Gadolinium-Konzentration in den Schichten mit Perowskitstruktur jedoch erhöht. Entsprechend konnte für den ersten Fall ein vergleichbarer oder geringfügig höherer Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S und für den zweiten Fall eine Verringerung des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S gegenüber dem Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ beobachtet werden (Abb. 7.10a, c). Da die RP-Strukturen über die Körner verteilt auftraten, wurde auch die Streuung von Elektronen an diesen Schichten in allen Körnern erhöht. Daraus ergibt sich die beobachtete geringere elektrische Leitfähigkeit σ der Komposite im Vergleich zum Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Abb. 7.10d, f). Die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit bei steigendem Zweitphasengehalt kann mit der Zunahme der RP-Strukturen im Gefüge erklärt werden. Dieses Verhalten entspricht der von Graff *et al.* berichteten Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der RP-Phasen mit abnehmendem m_{OI} (Graff 2016). Die bei gleichem Zweitphasengehalt bessere elektrische Leitfähigkeit der Komposite mit der substituierten RP-Phase RP10 gegenüber den Kompositen mit RPO (Abb. 7.10d, f) lässt sich auf den Unterschied im Substitutionsgehalt zurückführen. Dieses Verhalten wurde bereits für einen ansteigenden Substitutionsgehalt in den RP-Phasen $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ festgestellt (vergleiche Kapitel 5.2) und auch von Kawashima *et al.* für $\text{Ca}_{2-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ bei steigendem Substitutionsgehalt x ($0 \leq x \leq 0,4$) beschrieben (Kawashima 2009). Der Einfluss der RP-Strukturen auf die Wärmeleitfähigkeit λ wurde erst bei höheren Zweitphasengehalten ($w_{RP} \geq 10\%$) erkennbar: Im Vergleich zur Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wiesen die Komposite eine verringerte Wärmeleitfähigkeit λ auf (Abb. 7.10g, j). Wie bereits beim Vergleich der Eigenschaften der RP-Phasen $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ und dem Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ festgestellt wurde (vergleiche Kapitel 5.2), trat durch die RP-Strukturen eine stärkere relative Abnahme (in Bezug auf die Kennwerte der Referenzprobe) der elektrischen Leitfähigkeit als der Wärmeleitfähigkeit auf. Daraus resultierten für die Komposite mit den RP-Phasen RPO oder RP10 geringere thermoelektrische Gütezahlen zT als für die Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Abb. 7.10k, m).

Thermophysikalische Eigenschaften von Kompositen mit mikrokristallinen Partikeln einer RP-Phase

Keramische Komposite, die mit dem mikrokristallinen Pulver RP4 als Zweitphase hergestellt wurden, wiesen ein homogenes Gefüge auf. Aufgrund des gleichen Substitutionsgehaltes von $x = 0,04$ des Perowskites und der zugefügten RP-Phase wurde die Anzahl der beweglichen Ladungsträger nur geringfügig gesenkt, sodass diese Komposite ähnliche absolute Seebeck-Koeffizienten S wie die Keramik

$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ aufwiesen (Abb. 7.10b). Ein geringer Zweitphasenanteil ($w_{RP4} = 2\%$) änderte die thermophysikalischen Eigenschaften im Vergleich zur Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nicht (Abb. 7.10e, h). Bei einem Massenanteil von $w_{RP4} = 5\%$ wurde hingegen sowohl für die elektrische Leitfähigkeit σ als auch für die Wärmeleitfähigkeit λ eine Verringerung festgestellt (Abb. 7.10e, h). Dies weist darauf hin, dass während der Sinterung RP-Strukturen der Zweitphase in die Matrix eingebaut wurden, an denen Elektronen und Phononen vermehrt gestreut werden. Hierbei zeigten die Komposite, die mit dem mikrokristallinen Pulver RP4 hergestellt wurden, gegenüber den Kompositen aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und dem nanokristallinen Pulver RPO bei gleichem Zweitphasengehalt ($w_{RP} = 5\%$) eine stärkere Verringerung der Wärmeleitfähigkeit und geringere Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 7.10d, e, g, h). Anhand dieser Beobachtungen und anhand der Größe der zugegebenen Pulverpartikel RP4 ($d_{BET} > 1\ \mu\text{m}$) kann angenommen werden, dass die RP-Strukturen im Komposit nur in lokal begrenzten Bereichen des Gefüges auftraten – und zwar in den Bereichen, in denen vor der Sinterung im Pressling die mikroskalige Zweitphase vorlag. Dieses Gefüge ist in Abb. 7.14e schematisch skizziert. Die defektarme Perowskit-Matrix bildet somit einen Perkolationspfad für die Ladungsträger, sodass eine höhere elektrische Leitfähigkeit als in den Kompositen mit gleichmäßig über alle Körner verteilten RP-Strukturen (Komposit mit RPO, RP10) vorliegt. In den Gefügebereichen mit RP-Strukturen werden Phononen und Elektronen gestreut. Zudem scheint es plausibel, dass diese Gefügebereiche eine graduelle Änderung des Abstands zwischen den CaO-Schichten, also des Betrags von m_{OI} , aufweisen: In dem Bereich, in dem ein mikroskaliger Partikel der Zusammensetzung RP4 im Pressling vorlag, sollte ein geringer Abstand zwischen den CaO-Schichten vorliegen ($m_{OI} = 1$). In den umliegenden Körnern, in die während der Sinterung durch Diffusion RP-Strukturen eingebaut wurden, sind die Abstände zwischen den CaO-Schichten größer ($m_{OI} > 1$). Diese graduelle Änderung kann die Ursache für eine effektivere Streuung der Phononen und damit geringere Wärmeleitfähigkeit des Komposits mit RP4 gegenüber dem Komposit mit RPO sein.

Jerič *et al.* stellten in ihren Kompositen aus $\text{SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ und der mikrokristallinen RP-Phase $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ebenso eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit, aber einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit fest (Jerič 2016a). Ursache für dieses gegensätzliche Verhalten kann die Größe der Körner mit RP-Strukturen in den Keramiken sein: Jerič *et al.* berichteten von anisotropen Körnern, die eine Länge bis $100\ \mu\text{m}$ parallel zu den Schichten der RP-Struktur aufwiesen. Dies ermöglicht die Fortbewegung der Ladungsträger entlang der Schichten über eine weite Strecke, da keine Streuung an Korngrenzen erfolgt. In den Gefügen der hergestellten Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und der RP-Phase RP4 wurden derartig anisotrope Körner nicht nachgewiesen, sodass von einer höheren Streuung der Elektronen an Korngrenzen ausgegangen werden muss. Im Gegensatz zu den Kompositen aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und den nanokristallinen Pulvern RPO oder RP10 kompensierten sich im Komposit mit dem mikrokristallinen Pulver RP4 die Verringerungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit: Es wurden ähnliche thermoelektrische Gütezahlen zT wie bei der Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ermittelt (Abb. 7.10l). Mit der realisierten Mikrostruktur konnte demnach eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit λ bei nur geringer Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit σ des $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ erzielt werden. Der Effekt war jedoch noch nicht ausreichend, dass eine Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl zT auftrat. Aufgrund der beobachteten Auswirkungen erscheint diese Mikrostrukturierung zur Verbesserung der thermoelektrischen Effizienz des Materials geeignet. Weitere Untersuchungen an diesem Komposit-System mit höheren Zweitphasengehalten und größeren Partikeln der RP-Phase sind anzustreben.

Thermophysikalische Eigenschaften von Kompositen mit nanokristallinen SiO₂- oder ZrO₂-Partikeln

In den Kompositen mit ZrO₂ erzeugten die mikro-, submikro- und nanokristallinen Einschlüsse der Fremdphasen Ca₂MnO₄ und CaZrO₃ eine geringere Wärmeleitfähigkeit λ der Komposite im Vergleich zur Keramik Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3- δ} (Abb. 7.6c). Ebenso wurden für die Komposite mit SiO₂, bei denen submikrokristalline Einschlüsse der Fremdphase Ca₂MnO₄ vorlagen und eine amorphe Korngrenzenphase angenommen wurde, niedrigere Wärmeleitfähigkeiten ermittelt (Abb. 7.5c). Dies kann auf die Phononenstreuung an den Phasengrenzen und in den amorphen Bereichen zurückgeführt werden. Für die Komposite mit ZrO₂ zeigte sich, dass bei zu hohem Massenanteil einer elektrisch isolierenden Zweitphase (hier: $w_{ZrO_2} = 5\%$) und aufgrund der geringeren Verdichtung die elektrische Leitfähigkeit σ des Komposits sinkt (Abb. 7.6b). Ein geringer Massenanteil von $w_{ZrO_2} = 1\%$ erwies sich bereits als effektiv, die Wärmeleitfähigkeit signifikant zu verringern, ohne die elektrische Leitfähigkeit zu verändern (Abb. 7.6b, c). Die Komposite mit ZrO₂ wiesen allerdings einen niedrigeren Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S als die Keramik Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3- δ} auf (Abb. 7.6a), sodass auch bei einem geringen Massenanteil von ZrO₂ ($w_{ZrO_2} = 1\%$) die thermoelektrische Gütezahl zT des Komposits geringer war als die der Keramik Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3- δ} (Abb. 7.6d). Die Komposite mit SiO₂ zeigten bereits bei geringem Zweitphasengehalt eine deutlich verringerte elektrische Leitfähigkeit (Abb. 7.5b). Ursache dafür kann die elektrisch isolierende, amorphe Korngrenzenphase sein. Diese Mikrostruktur führte zu einer Abnahme der thermoelektrischen Gütezahl zT gegenüber der Keramik Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3- δ} (Abb. 7.5d).

Thermophysikalische Eigenschaften von Kompositen mit nanokristallinen Silberpartikeln

Komposite aus Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3- δ} und Silber-Nanopartikeln wiesen nach der konventionellen Sinterung bei $T_5 = 980\text{ °C}$ eine geringe relative Dichte von $\rho \approx 74\%$ auf. Diese niedrige Verdichtung führte zur deutlichen Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit σ , der Wärmeleitfähigkeit λ und auch der thermoelektrischen Gütezahl zT der Proben im Vergleich zur Keramik Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3- δ} mit einer relativen Dichte von $\rho \approx 98\%$ (Abb. 7.13). Bei der Herstellung mit der Zwei-Stufen-Sinterung hingegen veränderte sich die elektrische Leitfähigkeit σ der Komposite trotz der geringeren relativen Dichte ($\rho \approx 94\%$) im Vergleich zu einer in gleicher Weise gesinterten Keramik Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3- δ} ($\rho \approx 98\%$) nicht. Ebenso war der absolute Seebeck-Koeffizient S vergleichbar (Abb. 7.13a, b, Tab. 21). Die metallische Leitfähigkeit der Einschlüsse im Gefüge war somit vorteilhaft für die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Komposite, da trotz der geringeren Verdichtung des Komposits ein vergleichbarer Leistungsfaktor $S^2\sigma$ ($0,30\text{ mW/mK}^2 < S^2\sigma < 0,36\text{ mW/mK}^2$) im untersuchten Temperaturbereich ($100\text{ °C} \leq T \leq 450\text{ °C}$) erzielt wurde. Bei den Kompositen, die eine halbleitende oder eine elektrisch isolierende, mikro-, oder submikrokristalline Zweitphase aufwiesen (Komposite mit ZrO₂, SiO₂, RP4), wurde bei vergleichbaren Massenanteilen der Zweitphase hingegen immer eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit σ beobachtet (Abb. 7.6b, Abb. 7.10e). Die Messergebnisse sind jedoch konträr zu den Ergebnissen von Sotelo *et al.* an Kompositen aus Ca_{0,9}Yb_{0,1}MnO_{3- δ} und Silber: Diese berichteten bei vergleichbaren Silber-Massenanteilen von einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zur Keramik ohne Silber. Dieser Anstieg wurde allerdings auch durch eine bessere Verdichtung bei Zugabe der Zweitphase hervorgerufen (Sotelo 2018b). In weiteren Materialsystemen wurde ebenfalls ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit σ , als auch des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S bei Zugabe von Silberpartikeln als Zweitphase beobachtet (Ito 2010; Liu 2012a; van Nong 2011; Qin 2018). Demnach wäre bei einer besseren Verdichtung des Komposits eine höhere elektrische Leitfähigkeit gegenüber der Keramik ohne Zweitphase zu erwarten. Die hier hergestellten Komposite wiesen im Vergleich zu den Kompositen von Sotelo *et al.* einen höheren Leistungsfaktor $S^2\sigma$ auf ($\Delta S^2\sigma > 0,1\text{ mW/mK}^2$). Weiterhin deutete sich bei den untersuchten Silber-Massenanteilen

($w_{Ag} = 3\%$, 5%) eine Absenkung der Wärmeleitfähigkeit λ mit steigendem Zweitphasengehalt an (Abb. 7.13c). Die Änderungen der Wärmeleitfähigkeit waren jedoch deutlich geringer als die Wirkung der elektrisch isolierenden oder halbleitenden Zweitphasen auf die Wärmeleitfähigkeit der Komposite mit ZrO_2 , SiO_2 oder RP4 (Abb. 7.5c, Abb. 7.6c, Abb. 7.10h). Dies kann durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Silbers ($\lambda = 429\text{ W/mK}$ bei $T = 27\text{ °C}$; Lide 2005) und die großen Agglomerate der Silber-Nanopartikel im Gefüge (Abb. 7.12) hervorgerufen worden sein. Ito *et al.* zeigten, dass durch die gleichmäßige Verteilung von Silberpartikeln mit geringem Durchmesser ($d_{TEM} \leq 0,3\text{ }\mu\text{m}$) der oftmals beobachtete Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei Zugabe einer metallischen Phase (zum Beispiel Liu 2012a; van Nong 2011; Qin 2018; Srivastava 2018) unterdrückt wurde (Ito 2010). Dies verdeutlicht nochmals die Notwendigkeit der besseren Desagglomeration der Silber-Nanopartikel bei der Herstellung der Komposite. Durch die nur geringen Änderungen der Wärmeleitfähigkeit λ der mittels Zwei-Stufen-Sinterung hergestellten Komposite mit Silber wiesen diese gleiche thermoelektrische Gütezahlen zT auf wie die ebenso gesinterte Keramik $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ (Abb. 7.13d). Anhand der bisherigen Ergebnisse und weiterer Berichte in der Fachliteratur (Ito 2010; Liu 2012a; Qin 2018) kann eine positive Wirkung einer besseren Verdichtung und einer homogeneren Verteilung und Desagglomeration der Nanopartikel auf die thermoelektrische Gütezahl zT der Komposite erwartet werden.

Schlussfolgerungen

Komposite aus $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ und nanokristallinen, oxidischen Pulvern (zum Beispiel SiO_2 , ZrO_2 , $Ca_{2-x}Gd_xMnO_{4-\delta}$) weisen die angestrebte geringere Wärmeleitfähigkeit λ im Vergleich zur Keramik $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ auf, überwiegend geht dies aber mit einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit σ und / oder des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S einher. Dadurch ist die thermoelektrische Gütezahl zT derartiger keramischer Komposite im Vergleich zur Keramik ohne Zweitphase geringer. Das Konzept der Herstellung keramischer Komposite mit einer feinkörnigen keramischen Matrix und einer nanokristallinen, oxidischen Zweitphase erwies sich damit als ungeeignet, die thermoelektrische Gütezahl zT der Keramik $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ zu verbessern.

Der Ansatz, Nanokomposite bestehend aus einer keramischen Matrix und gleichmäßig verteilten, nanokristallinen Metallpartikeln herzustellen, lässt eine Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl zT durch eine Erhöhung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ und der Absenkung der Wärmeleitfähigkeit λ im Vergleich zum Matrixmaterial erwarten, wenn eine ausreichende Verdichtung erzielt wird. Im Rahmen dieses Konzeptes sollte die Herstellung und der Zweitphasengehalt der Komposite mit Silber optimiert werden. Zudem stellt sich die Frage, ob andere Metalle zur Herstellung von Kompositen mit guten thermoelektrischen Eigenschaften geeignet sind.

Ein Gefüge mit feinkörniger Matrix und eingelagerten, mikroskaligen Körnern einer anisotropen Ca-Mn-Ruddlesden-Popper-Phase erscheint geeignet, die thermoelektrische Gütezahl zT der Keramik $Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$ zu optimieren. Weitere Untersuchungen zu Zusammensetzung, Massenanteil, Partikelform und -größe der Zweitphase sind notwendig, um einen Anstieg des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ gemäß Jerič 2016a zu erzielen. Eine Texturierung der Bereiche mit Ruddlesden-Popper-Struktur ließe zudem eine weitere Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl zT erwarten.

Allgemein ist eine Mikrostrukturierung anzustreben, bei der zugleich eine Erhöhung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ und eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ erzielt wird. Neben keramischen Kompositen mit nanokristallinen Metallpartikeln oder Keramiken mit mikrokristallinen Einschlüssen einer anisotropen Zweitphase erscheint eine Mikrostruktur aus großen Körnern (n-leitend) mit einer dünnen, aber nicht durchgängigen (p-leitenden) Korngrenzphase erstrebenswert (vergleiche Song 2018b).

8 Technische Verwendbarkeit

8.1 Stabilität der Gefüge unter thermischer Belastung

Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wiesen nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ 6 h eine mittlere Korngröße von $d_{\text{Korn}} = 0,33\text{ }\mu\text{m} \pm 0,01\text{ }\mu\text{m}$ und eine relative Dichte von $\rho = 98,1\% \pm 0,8\%$ auf. Die Keramiken wurden für sieben, 14 oder 21 Tage bei $T = 400\text{ °C}$ oder $T = 600\text{ °C}$ in Luft gelagert. Anschließend wurde die Mikrostruktur dieser Proben bewertet. Abb. 8.1 zeigt repräsentativ die Mikrostruktur einer Keramik nach der thermischen Behandlung bei $T = 600\text{ °C}$ für 21 Tage (Abb. 8.1b) im Vergleich zur Probe direkt nach der Sinterung (Abb. 8.1a). Sowohl nach der Auslagerung bei $T = 400\text{ °C}$ als auch nach der Auslagerung bei $T = 600\text{ °C}$ zeigten die Mikrostrukturen keine Veränderungen durch die thermische Behandlung. Die mittlere Korngröße änderte sich nicht, für alle Proben wurde eine mittlere Korngröße von $d_{\text{Korn}} \approx 0,3\text{ }\mu\text{m}$ ermittelt (Tab. 22).

Tab. 22: Mittlere Korngröße d_{Korn} von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ gesintert mit der Zwei-Stufen-Sinterung ($T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ $t_2 = 6\text{ h}$) nach der Auslagerung bei $T = 400\text{ °C}$ oder $T = 600\text{ °C}$

$T_{\text{Auslagerung}} / \text{°C}$	$d_{\text{Korn}} / \mu\text{m}$		
	7 Tage	14 Tage	21 Tage
400	$0,32 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$
600	$0,32 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,02$

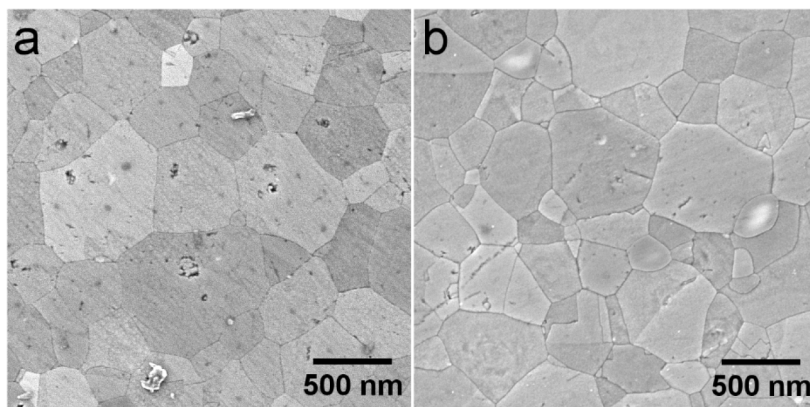


Abb. 8.1: REM(SE)-Gefügeaufnahmen von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (a) direkt nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ $t_2 = 6\text{ h}$ und (b) nach anschließender Auslagerung bei $T = 600\text{ °C}$ für 21 Tage

8.2 Simulation der Kennwerte eines TMLTEG

Beschreibung des Bauteils

Die Kennwerte eines transversalen Multilagen-thermoelektrischen Generators (TMLTEG) wurden mit der Finite Elemente Methode (FEM) unter Verwendung des Programms COMSOL Multiphysics (Version 5.3a) simuliert. Die Simulation wurde von Töpfer *et al.* und Teichert *et al.* erstellt und durch den Vergleich der berechneten Kennwerte mit den Eigenschaften realer Bauteile unterschiedlicher Werkstoffkombinationen verifiziert (Bochmann 2019; Töpfer 2017; Reimann 2017a; Teichert 2016; Dreßler 2015). Der simulierte TMLTEG besteht aus elf Schichten des substituierten $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$. Zehn dieser Schichten tragen parallele Metallstreifen, die in einem Winkel von $\varphi = 30^\circ$ zur Richtung des Temperaturgradienten ΔT im Bauteil verlaufen (Abb. 8.2a). Die Abmaße des Bauteils sind in Abb. 8.2b angegeben. Durch die Verkippung der Metallstreifen um den Winkel φ zur Richtung des Temperaturgradienten ΔT kann das Bauteil auf der Grundlage des transversalen thermoelektrischen Effekts

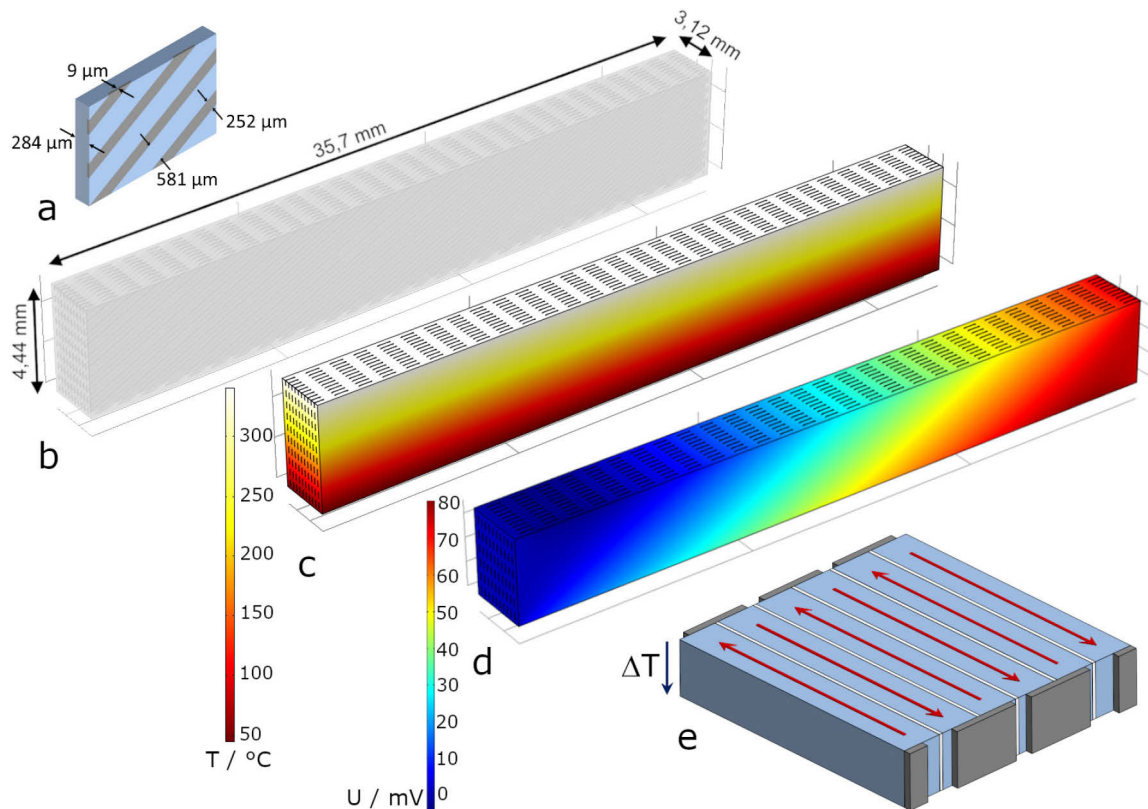


Abb. 8.2: Schematische Darstellung einer (a) einzelnen oxidkeramischen Schicht (blau) mit Metallstreifen (grau) und der (b) Bauteilgeometrie des simulierten TMLTEG, sowie der über das Bauteil auftretende (c) Temperaturgradient und (d) Spannungsverlauf, (e) schematischer Aufbau eines Moduls aus sechs TMLTEG (blau: TMLTEG, grau: Metallisierung, weiß: Isolator, Pfeile kennzeichnen Richtung des Stromflusses, Reimann 2017a, S. 5706)

zur Umwandlung von thermischer in elektrische Energie genutzt werden (vergleiche Kapitel 2.1.1). Liegt zwischen der Ober- und der Unterseite des Bauteils ein Temperaturgradient ΔT vor (Abb. 8.2c), entsteht zwischen einer oberen, „warmen“ Kante einer kontaktierten Stirnfläche und der unteren, „kalten“ Kante der gegenüberliegenden Stirnfläche die Thermospannung U_{tr} (Abb. 8.2d). Befindet sich das Bauteil mit einem elektrischen Verbraucher in einem geschlossenen Stromkreis, tritt in der Oxidkeramik Ladungstransport parallel zur Richtung des Temperaturgradienten auf. In den Metallschichten bewegen sich die Ladungsträger entlang der Schicht fort. In den Randbereichen des Bauteils weicht der Ladungstransport von diesen Richtungen ab (Dreßler 2015; Teichert 2015).

Materialkennwerte

Es wurden drei Simulationen eines TMLTEG mit verschiedenen Materialkombinationen durchgeführt („Sim1“, „Sim2“, „Sim3“, Tab. 23). Die verwendeten thermophysikalischen Kennwerte der Keramiken sind in Abb. 8.3 im Vergleich zu den Kennwerten der von Reimann *et al.* zur Herstellung eines TMLTEG verwendeten Keramik dargestellt ($\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, Reimann 2017a). Abb. 8.4 zeigt die

Tab. 23: In Simulationen eines TMLTEG verwendete Werkstoffkombinationen

Bezeichnung	Keramik	metallischer Werkstoff
Sim1	$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$)	Pt
Sim2	$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($T_S = 1050\text{ °C } 6\text{ h}$)	AgPd30
Sim3	$\text{Ca}_{0,97}\text{Yb}_{0,15}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$)	AgPd30
Reimann <i>et al.</i>	$\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta} + \text{CuO}$ ($w_{\text{CuO}} = 2\%$, $T_S = 1050\text{ °C } 6\text{ h}$)	AgPd30

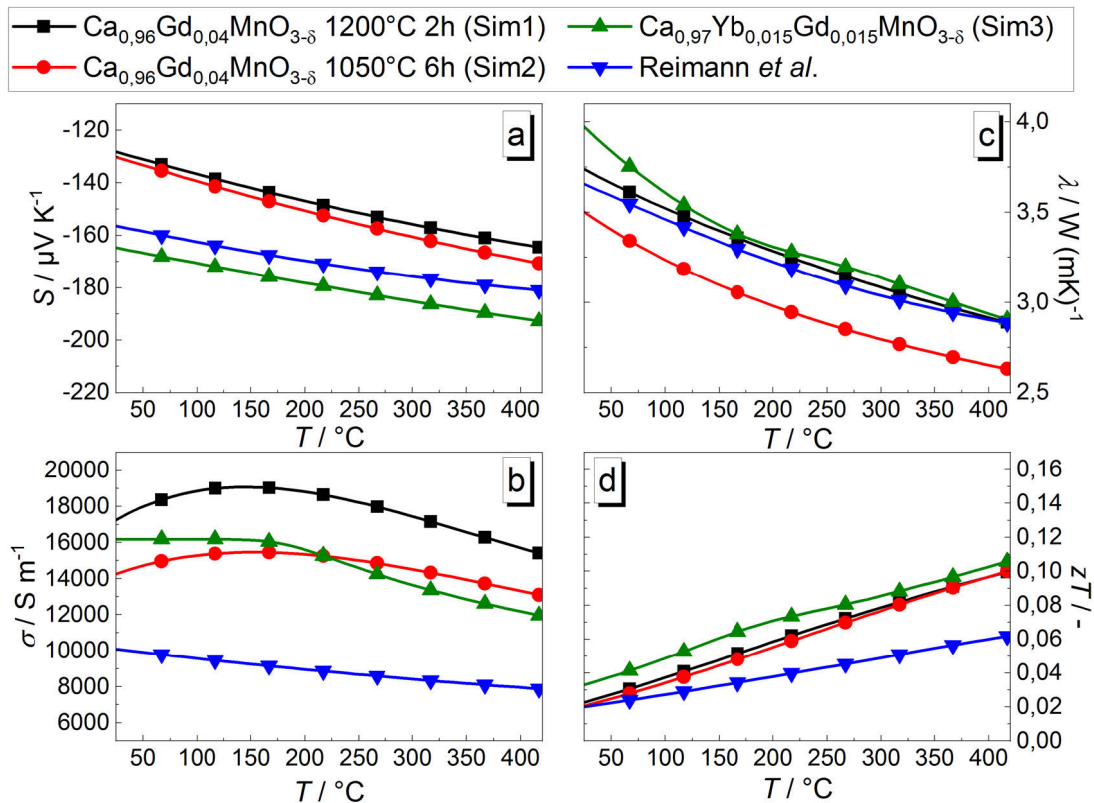


Abb. 8.3: Temperaturabhängige thermophysikalische Kennwerte (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_s = 1200^\circ\text{C}$ 2 h (aus Abb. 4.9 Probe „Nano“) oder $T_s = 1050^\circ\text{C}$ 6 h (aus Abb. 6.3), von $\text{Ca}_{0,97}\text{Yb}_{0,015}\text{Gd}_{0,015}\text{MnO}_{3-\delta}$ gesintert bei $T_s = 1200^\circ\text{C}$ 2 h (aus Abb. 5.7) und $\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta} + 2$ Gew.-% CuO gesintert bei $T_s = 1050^\circ\text{C}$ 6 h (Daten aus Reimann 2017a)

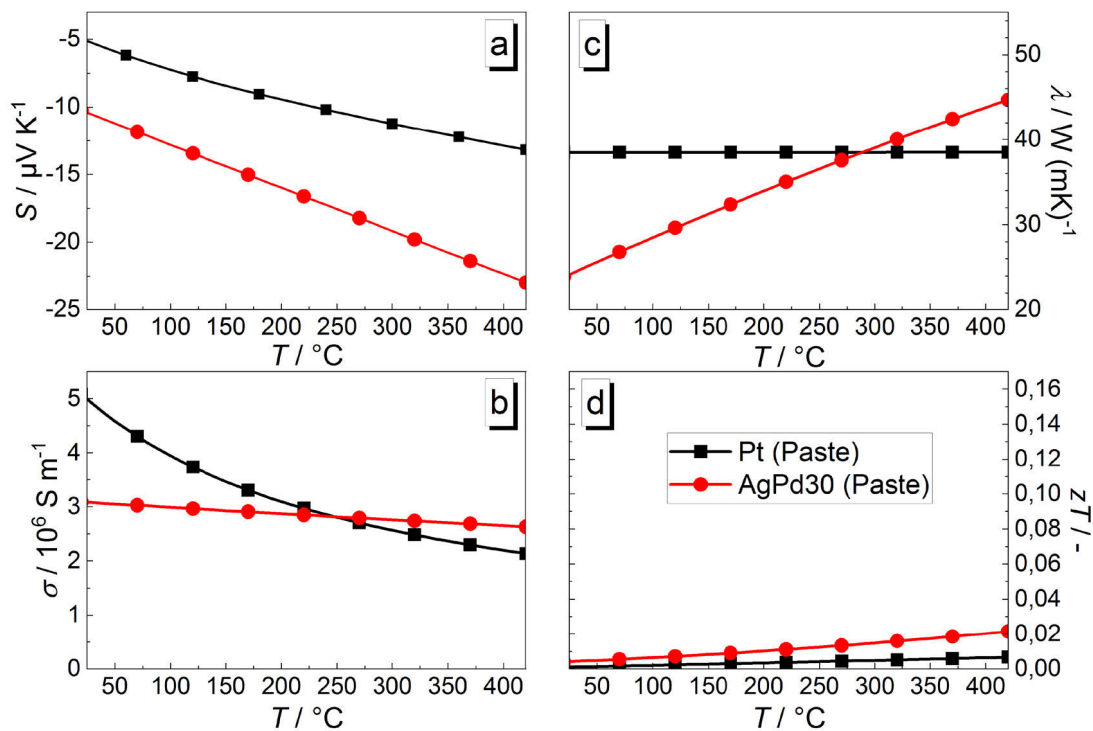


Abb. 8.4: Für die Simulation verwendete Kennwerte (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ und (c) Wärmeleitfähigkeit λ siebgedruckter, kogesinterteter Pasten aus Platin (zugrundeliegende Daten aus Cusack 1958; Flynn 1967) und aus AgPd30 (zugrundeliegende Daten aus Burkov 1995; Ho 1983; Ho 1978), sowie (d) die abgeleiteten thermoelektrischen Gütezahlen zT der metallischen Werkstoffe

Kennwerte der metallischen Werkstoffe im simulierten Bauteil. Die verwendeten absoluten Seebeck-Koeffizienten (Abb. 8.4a) basieren auf Angaben aus der Literatur (Cusack 1958; Burkov 1995). Das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten einer siebgedruckten, eingebrannten AgPd30-Paste (TC7302, Heraeus) bei Raumtemperatur ($\sigma_{RT} \approx 3,09 \cdot 10^6 \text{ S/m}$) und dem Raumtemperatur-Literaturwert (Ho 1983) betrug $\sigma_{Mess}/\sigma_{Lit} \approx 0,45$. Die Literaturwerte für den temperaturabhängigen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der Legierung AgPd30 (Ho 1983) und des Metalls Pt (Flynn 1967) wurden mit diesem Faktor reduziert (Abb. 8.4b), um die elektrische Leitfähigkeit der siebgedruckten Metallstreifen im realen Bauteil zu beschreiben. Die Wärmeleitfähigkeit der siebgedruckten Metallstreifen (Abb. 8.4c) wurde auf der Grundlage des Wiedemann-Franz-Gesetzes berechnet. Dabei wurde der Wert der Lorenzzahl aus den Literaturwerten der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit der Legierung AgPd30 (Ho 1983; Ho 1978) beziehungsweise des Metalls Pt (Flynn 1967) berechnet.

Kennwerte des Bauteils

Mithilfe der Simulationen wurden die am Bauteil auftretenden Leerlaufspannungen U_{OC} und Kurzschlussströme I_{SC} , sowie der Wärmestrom \dot{Q}_{in} in das Bauteil bei verschiedenen Temperaturen auf der warmen und der kalten Seite des TMLTEG ermittelt. Die angewendeten mittleren Temperaturen T_m und Temperaturgradienten ΔT am Bauteil beruhen auf den Messwerten der Untersuchung des TMLTEG von Reimann 2017a und wurden zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit übernommen. Aus den Ergebnissen der Simulationen wurden der Innenwiderstand R_{TEG} , die elektrische Leistung P_{TEG} bei Anpassung des Lastwiderstandes an den Innenwiderstand und der Wirkungsgrad des Bauteils η_{TEG} für eine Reihenschaltung aus sechs gleichartigen TMLTEG zu einem Modul (Abb. 8.2e) berechnet:

$$R_{TEG} = \frac{6U_{OC}}{I_{SC}}, \quad (8.1)$$

$$P_{TEG} = \frac{6U_{OC} \cdot I_{SC}}{4} = \frac{(6U_{OC})^2}{4R_{TEG}}, \quad (8.2)$$

$$\eta_{TEG} = \frac{P_{TEG}}{6\dot{Q}_{in}} \cdot \frac{T_h}{\Delta T}. \quad (8.3)$$

Simulationsergebnisse

In Tab. 24 sind beispielhaft die Leerlaufspannungen U_{OC} und die Kurzschlussströme I_{SC} der simulierten TMLTEG-Module für zwei unterschiedliche Bedingungen angegeben. Bei ähnlichen Werten des absoluten Seebeck-Koeffizienten S der Keramiken (Abb. 8.3a) wurden auch vergleichbare Leerlaufspannungen U_{OC} für die Bauteile aus diesen Keramiken berechnet (Sim1 & Sim2, Sim3 & Reimann *et al.*, Tab. 24). Die unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten σ der Keramiken spiegelten sich im Innenwiderstand R_{TEG} der Bauteile wider: Je geringer die elektrische Leitfähigkeit σ der Keramik war (Abb. 8.3b), desto höher war der Innenwiderstand R_{TEG} des Moduls (Tab. 24). Die berechneten elektrischen Leistungen P_{TEG} der thermoelektrischen Module sind in Abb. 8.5 und in Tab. 24 im Vergleich zu den berechneten Kennwerten des gleichartigen TMLTEG-Moduls von Reimann 2017a dargestellt. Bei einem Temperaturgradienten von $\Delta T = 60 \text{ K}$ kann mit diesen TMLTEGs bei einer mittleren Temperatur von $T_m = 69 \text{ °C}$ eine elektrische Leistung von $2,8 \text{ mW} \leq P_{TEG} \leq 4,8 \text{ mW}$ erzeugt werden (Vergrößerung in Abb. 8.5, Tab. 24). Bei einer mittleren Temperatur von $T_m = 253 \text{ °C}$ und einem Temperaturgradienten von $\Delta T = 255 \text{ K}$ über dem Bauteil können elektrische Leistungen im Bereich $60 \text{ mW} < P_{TEG} < 95 \text{ mW}$ erzeugt werden (Abb. 8.5, Tab. 24). Die höchste elektrische Leistung kann für das Bauteil der Simulation Sim3 erwartet werden (Abb. 8.5), da die Keramik den größten Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S und eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ aufwies (Abb. 8.3a, b). Hingegen erwies sich beim Vergleich der erzielbaren elektrischen Leistungen der simulierten Bauteile aus Sim2 und von Reimann

Tab. 24: Mittels Simulation berechnete Leerlaufspannungen U_{OC} , Kurzschlussströme I_{SC} , Wärmeströme \dot{Q}_{in} und daraus abgeleitete Bauteilwiderstände R_{TEG} , elektrische Leistungen P_{TEG} und Effizienzen des Bauteils η_{TEG} für zwei unterschiedliche Bedingungen im Vergleich zu den Daten aus Reimann 2017a („Rei“)

	$T_m = 69\text{ °C} (T_h = 99\text{ °C}, T_k = 39\text{ °C})$						$T_m = 253\text{ °C} (T_h = 381\text{ °C}, T_k = 125\text{ °C})$					
	$\Delta T = 60\text{ K}$						$\Delta T = 255\text{ K}$					
	$U_{OC} /$ mV	$I_{SC} /$ mA	$R_{TEG} /$ Ω	$\dot{Q}_{in} /$ W	$P_{TEG} /$ mW	$\eta_{TEG} /$ %	$U_{OC} /$ mV	$I_{SC} /$ mA	$R_{TEG} /$ Ω	$\dot{Q}_{in} /$ W	$P_{TEG} /$ mW	$\eta_{TEG} /$ %
Sim1	77,4	237,6	0,326	36	4,6	0,08	322,9	830,9	0,389	139	67,1	0,12
Sim2	69,5	163,7	0,424	32	2,8	0,05	337,7	769,2	0,439	127	64,9	0,13
Sim3	88,1	216,4	0,407	37	4,8	0,08	414,9	903,6	0,459	139	93,7	0,17
Rei	92,5	168,4	0,549	35	3,9	0,07	427,3	702,3	0,608	135	75,0	0,14

et al., dass eine Keramik mit hohem Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S in Kombination mit einer geringen elektrischen Leitfähigkeit σ (Reimann 2017a) für einen TMLTEG vorteilhafter ist. Das Bauteil der Simulation Sim2 würde trotz der hohen elektrischen Leitfähigkeit σ der Keramik eine geringere elektrische Leistung P_{TEG} aufgrund des niedrigen Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S erzeugen (Abb. 8.3a, b, Abb. 8.5, Tab. 24). Hierbei wurde auch ersichtlich, dass eine Keramik mit niedrigerem Leistungsfaktor $S^2\sigma$ (Reimann 2017a: $S^2\sigma \leq 260\text{ }\mu\text{W/mK}^2$; $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ $T_S = 1050\text{ °C}$ 6 h: $S^2\sigma \leq 425\text{ }\mu\text{W/mK}^2$) und geringerer thermoelektrischer Gütezahl zT (Abb. 8.3d) besser für die thermoelektrische Energieerzeugung im TMLTEG geeignet sein kann.

In der Simulation Sim1 wurden die angepassten Kennwerte von Platin (Abb. 8.4) für den metallischen Werkstoff verwendet. Mit diesem Metall ist die Sinterung des realen Bauteils bei $T_S = 1200\text{ °C}$ möglich. Anhand der Simulationsergebnisse wurde deutlich, dass der TMLTEG der Simulation Sim1 bei niedrigen

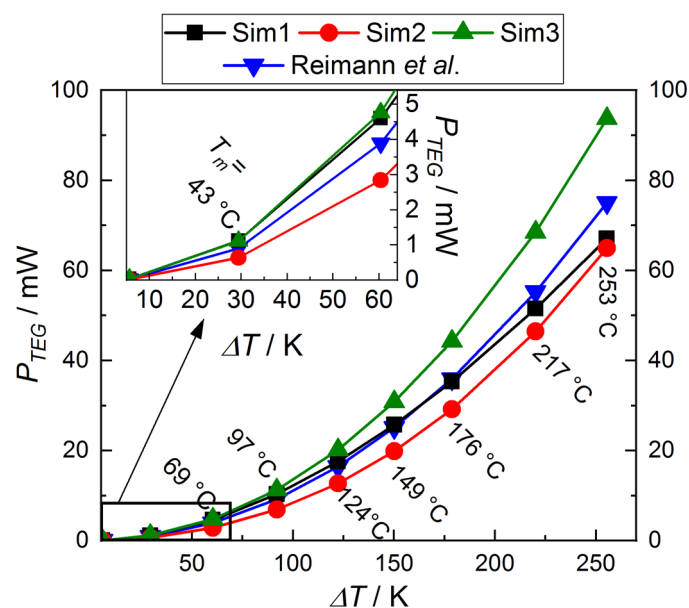


Abb. 8.5: Berechnete elektrische Leistung P_{TEG} der TMLTEG-Module für unterschiedliche Temperaturgradienten ΔT bei verschiedenen mittleren Temperaturen T_m ($T_m = (T_h + T_k)/2$, Angabe neben den Datenpunkten) im Vergleich zu den Daten aus Reimann 2017a

mittleren Temperaturen T_m und geringen Temperaturgradienten ΔT eine größere elektrische Leistung P_{TEG} erzeugen kann als das Bauteil der Simulation Sim2. Bei hohen mittleren Temperaturen T_m und größeren Temperaturgradienten ΔT können jedoch vergleichbare elektrische Leistungen P_{TEG} erzielt werden (Abb. 8.5, Tab. 24). Die absoluten Seebeck-Koeffizienten S der bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h (Sim1) oder bei $T_S = 1050\text{ °C}$ 6 h (Sim2) gesinterten Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ waren vergleichbar (Abb. 8.3a). Die bei $T_S = 1200\text{ °C}$ gesinterte Keramik (Sim1) wies zwar eine höhere elektrische Leitfähigkeit σ auf, der temperaturabhängige Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit war für die in Sim1 und Sim2 verwendeten Keramiken jedoch vergleichbar, sodass die Differenz zwischen den elektrischen Leitfähigkeiten im Temperaturbereich $50\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$ annähernd konstant blieb (Abb. 8.3b). Aufgrund dieser geringen Änderungen zwischen den Kennwerten der Keramiken wurde hier der Einfluss des metallischen Werkstoffes auf die Kennwerte des TMLTEG deutlich: Bei niedrigen Temperaturen ist die elektrische Leitfähigkeit σ in den siebgedruckten Platinstreifen deutlich höher als in den Metallstreifen aus der Legierung AgPd30 (Abb. 8.4b). Dies führt zu einer höheren elektrischen Leistung P_{TEG} des TMLTEG. Mit steigender Temperatur verringert sich die elektrische Leitfähigkeit von Platin stärker als die elektrische Leitfähigkeit der Legierung AgPd30. Beide metallische Werkstoffe weisen im Temperaturbereich von $T \approx 200\text{ °C}$ bis $T \approx 350\text{ °C}$ ähnliche elektrische Leitfähigkeiten σ auf (Abb. 8.4b), sodass die TMLTEGs der Simulationen Sim1 und Sim2 bei $T_m = 253\text{ °C}$ und $\Delta T = 255\text{ K}$ vergleichbare elektrische Leistungen P_{TEG} erzeugen können (Abb. 8.5, Tab. 24).

Der Wirkungsgrad der Bauteile η_{TEG} nahm mit steigender Temperatur zu, war jedoch mit $\eta_{TEG} \leq 0,17\%$ bei $T_m = 253\text{ °C}$ und $\Delta T = 255\text{ K}$ gering (Tab. 24). Zu beachten ist hierbei der, wenn auch geringe, Unterschied zwischen den Bauteil-Wirkungsgraden der Simulationen Sim1 und Sim2 bei $T_m = 253\text{ °C}$ und $\Delta T = 255\text{ K}$: Der TMLTEG der Simulation Sim2 erzeugt zwar eine geringfügig niedrigere elektrische Leistung P_{TEG} als das Bauteil der Simulation Sim1, hat aber einen höheren Wirkungsgrad η_{TEG} (Tab. 24). Dieser ergibt sich aus dem geringeren Wärmestrom \dot{Q}_{in} von der Wärmequelle in das Bauteil (Tab. 24). Ursache hierfür ist die geringe Wärmeleitfähigkeit λ der Keramik (Abb. 8.3c), die durch eine geringere Verdichtung und die Verringerung der mittleren Korngröße erzielt wurde (vergleiche Kapitel 6).

Kostenabschätzung

Die Kosten für die Herstellung eines TMLTEG-Moduls bestehend aus sechs einzelnen TMLTEG wurden für die Materialkombinationen der Simulation Sim1 ($\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$, Pt) und von Reimann *et al.* ($\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta} + 2\text{ Gew.-% CuO}$, AgPd30) betrachtet. Die zugrunde gelegten Daten und die Kalkulation wurden in Zusammenarbeit mit Frau Beate Capraro vom Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS) erarbeitet und sind in Anhang C aufgeführt. Hierbei wurden die Geometrie des simulierten TMLTEG (Abb. 8.2), aktuelle Rohstoffpreise, Randbedingungen für das Foliengießen, sowie die Verarbeitung der Grünfolien bis hin zur Nachbearbeitung der Bauteile berücksichtigt.

Die Kalkulation ergab, dass die Kosten zur Herstellung der keramischen Grünfolie und zur Prozessierung des Bauteils zum fertigen Modul etwa 32 € je Modul betragen (bei einer Stückzahl von 100 Modulen, inklusive Gemeinkosten). Die hohen Rohstoffpreise für das im TMLTEG verwendete Metall führen jedoch zu einem Anstieg der Gesamtkosten – die Herstellung eines TMLTEG-Moduls der Materialzusammensetzung von Reimann *et al.* würde etwa 45 € kosten, bei der Materialzusammensetzung gemäß der Simulation Sim1 würden Kosten von etwa 60 € je Modul anfallen (Anhang C).

8.3 Diskussion

Stabilität der Gefüge unter thermischer Belastung

Gut verdichtete Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit einer mittleren Korngröße $d_{\text{Korn}} \approx 0,3 \mu\text{m}$ zeigten bei der mehrtägigen Auslagerung bei Temperaturen bis $T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ keine Veränderung der Mikrostruktur (Abb. 8.1, Tab. 22). Dies ist ein Hinweis darauf, dass in Keramiken mit submikroskaliger Korngröße bei langfristigem Einsatz bei erhöhten Temperaturen ($T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$) nur begrenzt Kornwachstum auftritt. In der Fachliteratur finden sich wenige bis keine Aussagen bezüglich dieser Problematik (Maglia 2013). Diese Erkenntnis ist jedoch wichtig im Hinblick auf die Relevanz submikroskaliger Keramiken für die thermoelektrische Energieumwandlung, wie zum Beispiel den Kompositen aus submikroskaligem $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und Silber-Nanopartikeln mit vielversprechenden thermoelektrischen Eigenschaften (vergleiche Kapitel 7.3 und 7.4). Tritt in diesen Keramiken Kornwachstum während des Einsatzes auf, so ändert sich die gezielt hergestellte Mikrostruktur, sodass sich die thermoelektrischen Kennwerte der Keramik verschlechtern können. Für eine umfassende Aussage zur thermischen Stabilität der submikroskaligen, keramischen Gefüge sollten die Untersuchungen über einen längeren Zeitraum fortgeführt werden.

Kriterien für die Materialauswahl für einen TMLTEG

Die substituierten Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ wurden hinsichtlich ihres Potentials zum Einsatz in thermoelektrischen Generatoren untersucht. Für die Materialkombinationen der Simulationen Sim1, Sim2, Sim3, sowie der von Reimann *et al.* verwendeten Materialkombination (Reimann 2017a) wurde die maximal mögliche thermoelektrische Gütezahl eines transversalen thermoelektrischen Generators $Z_{\text{trans}}T_m$ mit Gleichung (2.13) berechnet (Tab. 25). Die Abstufung der thermoelektrischen Gütezahlen der Bauteile $Z_{\text{trans}}T_m$ entsprach den materialspezifischen thermoelektrischen Gütezahlen zT der Keramiken (Abb. 8.3d, Tab. 25). Bei Verwendung einer Keramik mit hoher thermoelektrischer Gütezahl zT im TMLTEG wird somit auch von einer hohen Gütezahl des Bauteils $Z_{\text{trans}}T_m$ ausgegangen. Die Keramik $\text{Ca}_{0,97}\text{Yb}_{0,015}\text{Gd}_{0,015}\text{MnO}_{3-\delta}$ wies den höchsten Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S und der thermoelektrischen Gütezahl zT unter den untersuchten Keramiken auf (Abb. 8.3). Das damit simulierte Bauteil Sim3 zeigte, der Erwartung gemäß, die höchste thermoelektrische Gütezahl $Z_{\text{trans}}T_m$ (Tab. 25), die größte generierte elektrische Leistung P_{TEG} und den höchsten Wirkungsgrad η_{TEG} (Tab. 24, Abb. 8.5). Hingegen war das von Reimann *et al.* untersuchte Calcium-Manganat $\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ besser im TMLTEG geeignet als der substituierte Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$, obwohl es nur einen höheren Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S und ansonsten geringere Werte der elektrischen Leitfähigkeit σ , des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ und der thermoelektrischen Gütezahl zT aufwies (Abb. 8.3): Das von Reimann *et al.* simulierte Bauteil kann eine größere elektrische Leistung P_{TEG} erzeugen und einen höheren Bauteil-Wirkungsgrad η_{TEG} erzielen als das Bauteil der Simulation Sim2 (Tab. 24). Bei der Auswahl von Substitutionselementen, der Festlegung des Substitutionsgehalts und der Herstellungsbedingungen zur gezielten Mikrostrukturierung der Keramik dürfen demnach nicht allein der Leistungsfaktor $S^2\sigma$ und die thermoelektrische Gütezahl zT betrachtet werden. Zusätzlich muss der Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S der Keramik möglichst groß sein. Dies entspricht der von Babin *et al.* beschriebenen Bedingung für die Materialien im transversalen thermoelektrischen Generator (Babin 1974).

Der Vergleich der Kennwerte der simulierten Bauteile aus Sim1 und Sim2 zeigte, dass die Eigenschaften des verwendeten metallischen Werkstoffs ebenso die elektrische Leistung P_{TEG} des TMLTEG beeinflussen. Um mit dem TMLTEG eine hohe elektrische Leistung zu erzeugen, sollte ein metallischer Werkstoff mit einer möglichst hohen elektrischen Leitfähigkeit verwendet werden. Dies war ebenso eine Bedingung von Babin *et al.* an das metallische Material im transversalen thermoelektrischen Generator (Babin 1974). Zudem sollte das Metall (hier) einen möglichst kleinen, negativen absoluten Seebeck-Koeffizienten S , oder einen positiven absoluten Seebeck-Koeffizienten S (zum Beispiel $Ni_{0,9}Mo_{0,1}$ (Funahashi 2011)) aufweisen, sodass das Quadrat der Differenz der absoluten Seebeck-Koeffizienten von Keramik und Metall, $(S_{Oxid} - S_{Metall})^2$, möglichst groß ist. Im TMLTEG entsteht dadurch eine größere Thermospannung.

Die thermoelektrische Energieumwandlung in einem TMLTEG ist besser und effizienter, wenn das halbleitende Material einen hohen Leistungsfaktor $S^2\sigma$ und eine hohe thermoelektrische Gütezahl zT aufweist. Gemäß Babin *et al.* muss bei der Auswahl der Werkstoffe für den TMLTEG zusätzlich ein möglichst hoher Betrag des absoluten Seebeck-Koeffizienten S des halbleitenden Materials vorliegen und das Verhältnis der Lorenzzahlen $\frac{L_{Metall}}{L_{Oxid}}$ der beiden Materialien möglichst gering sein (Babin 1974):

$$\frac{L_{Metall}}{L_{Oxid}} = \frac{\lambda_{Metall}}{\sigma_{Metall}} \cdot \frac{\sigma_{Oxid}}{\lambda_{Oxid}}. \quad (8.4)$$

In Tab. 25 sind die berechneten Verhältnisse der Lorenzzahlen für die untersuchten Materialkombinationen aufgelistet. Es zeigte sich, dass die Eigenschaften der von Reimann *et al.* kombinierten Materialien im TMLTEG besser zueinander passten als die Materialkombinationen von Sim1, Sim2 und Sim3, da das Verhältnis der Lorenzzahlen geringer ist (Tab. 25). Zusätzlich kann das Bauteil aufgrund der größeren Differenz zwischen den absoluten Seebeck-Koeffizienten von Keramik und Metall eine hohe Thermospannung erzeugen (Tab. 24, Tab. 25). Damit lassen sich die besseren Kennwerte des simulierten Bauteils gegenüber dem Bauteil Sim2 erklären. Da das Bauteil der Simulation Sim1 eine höhere thermoelektrische Gütezahl $Z_{trans}T_m$ erzielt, kann dieses ähnliche Kennwerte wie das von Reimann *et al.* beschriebene Bauteil aufweisen (Tab. 24, Tab. 25).

Tab. 25: Verhältnis der Lorenzzahlen $\frac{L_{Met}}{L_{Oxid}}$ und Quadrat der Differenz der absoluten Seebeck-Koeffizienten $(S_{Oxid} - S_{Metall})^2$ für die Materialkombinationen der simulierten TMLTEG, sowie deren maximal mögliche thermoelektrische Gütezahl $Z_{trans}T_m$ für $T_m = 100 \text{ °C}$

Bezeichnung	Thermoelektrische Materialien	$Z_{trans}T_m / 10^{-2}$	$\frac{L_{Met}}{L_{Oxid}} / 10^{-2}$	$(S_{Oxid} - S_{Metall})^2 / 10^{-8} \text{ (V/K)}^2$
Sim1	$Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$, Pt	2,19	5,25	1,66
Sim2	$Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO_{3-\delta}$, AgPd30	1,92	4,55	1,59
Sim3	$Ca_{0,97}Yb_{0,15}Gd_{0,15}MnO_{3-\delta}$, AgPd30	2,83	4,29	2,47
Reimann <i>et al.</i>	$Ca_{0,99}Gd_{0,01}Mn_{0,99}W_{0,01}O_{3-\delta}$ + 2 Gew.-% CuO, AgPd30	1,68	2,62	2,23

Generierte elektrische Leistung eines TMLTEG

Mittels Simulation wurde für ein einzelnes TMLTEG (kein Modul) aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit Platin (Sim1) die Generierung einer elektrischen Leistung von $P_{TEG} \approx 0,8 \text{ mW}$ bei niedrigen mittleren Temperaturen ($T_m \approx 69 \text{ }^\circ\text{C}$) und geringen Temperaturgradienten am Bauteil ($\Delta T \approx 60 \text{ K}$) berechnet (Tab. 26). Dies entspricht einer Leistungsdichte von $p_{TEG} \approx 0,7 \text{ mW/cm}^2$ (Tab. 26). Bei deutlich größeren Temperaturgradienten über dem Bauteil ($\Delta T \approx 200 \text{ K}$, $T_m = 200 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde mithilfe der Simulation Sim1 eine elektrische Leistung von $P_{TEG} = 9,4 \text{ mW}$ und eine Leistungsdichte von $p_{TEG} = 8,5 \text{ mW/cm}^2$ berechnet (Tab. 26). Die Kennwerte der simulierten TMLTEG sind vergleichbar zu den von Töpfer *et al.* hergestellten TMLTEG, welche elektrische Leistungen und Leistungsdichten im Bereich $0,1 \text{ mW} \leq P_{TEG} \leq 0,9 \text{ mW}$ und $0,1 \text{ mW/cm}^2 \leq p_{TEG} \leq 0,7 \text{ mW/cm}^2$ bei $T_m \approx 69 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T \approx 60 \text{ K}$, beziehungsweise $2,5 \text{ mW} \leq P_{TEG} \leq 7,8 \text{ mW}$ und $2,5 \text{ mW/cm}^2 \leq p_{TEG} \leq 6,2 \text{ mW/cm}^2$ bei $T_m \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T \approx 200 \text{ K}$ generierten (Tab. 26) (Bochmann 2019; Schulz 2018; Töpfer 2017; Reimann 2017a). Töpfer *et al.* beobachteten Abweichungen zwischen den am Bauteil gemessenen elektrischen Leistungen und den Bauteilkennwerten der Simulation. Deshalb ist für reale Bauteile aus den Materialkombinationen der Simulationen Sim1, Sim2 und Sim3 ebenso eine geringfügig reduzierte elektrische Leistung zu erwarten. Durch die Reihenschaltung mehrerer TMLTEG zu einem Modul kann die generierte Leistung erhöht werden, sodass von einem 6-fach Modul aus der Materialkombination der Simulation Sim1 oder Sim3 eine elektrische Leistung von $P_{TEG} > 4 \text{ mW}$ bei $T_m = 69 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\Delta T = 60 \text{ K}$ erwartet werden kann. Bei höheren mittleren Temperaturen und größeren Temperaturgradienten (zum Beispiel $T_m = 253 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\Delta T = 255 \text{ K}$) können elektrische Leistungen von $P_{TEG} > 65 \text{ mW}$ generiert werden (Tab. 24). Dies ist vergleichbar mit der Leistung, die kommerzielle, ROHS-konforme Energy Harvesting-Systeme erzeugen können (II-VI Marlow Industries a).

Tab. 26: Vergleich der erzeugten elektrischen Leistung P_{TEG} und Leistungsdichte p_{TEG} transversaler thermoelektrischer Generatoren (kein Modul) unterschiedlicher Materialkombinationen bei verschiedenen mittleren Temperaturen T_m und anliegenden Temperaturgradienten ΔT

Thermoelektrische Materialien	Bauart	ΔT / K	T_m / $^\circ\text{C}$	P_{TEG} / mW	p_{TEG} / mW cm ⁻²	Referenz
$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$, Pt	TMLTEG	60	69	0,8 ^{§§§}	0,7 ^{§§§}	diese Arbeit
		200	200	9,4 ^{§§§}	8,5 ^{§§§}	
		350	225	20 ^{§§§}	18,1 ^{§§§}	
$\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, AgPd7	TMLTEG	60	69	0,5	0,3	Bochmann 2019
		200	200	7,8	4,1	
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, AgPd7	TMLTEG	60	69	0,3	0,2	Schulz 2018
		200	200	3,1	2,5	
$\text{La}_{1,97}\text{Sr}_{0,03}\text{CuO}_4$, AgPd7	TMLTEG	60	69	0,9	0,7	Töpfer 2017
		200	200	7,8	6,2	
$\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ + 2 Gew.-% CuO, AgPd30	TMLTEG	60	69	0,1	0,1	Reimann 2017a
		200	200	2,5	1,7	
$\text{La}_{1,97}\text{Sr}_{0,03}\text{CuO}_4$, Ag	TTEG	37	260	1,0	0,4	Dreßler 2015

^{§§§} Kennwerte aus Simulation

Für Kleinleistungsanwendungen ist die Verfügbarkeit eines Mindestbetrags an elektrischer Energie für die Funktion entscheidend. Hierbei werden elektrische Leistungen im Bereich $5 \mu\text{W} \leq P_{el} \leq 1 \text{ W}$ benötigt, um zum Beispiel kabellose Sensorsysteme betreiben zu können (Vullers 2009; Champier 2017; Twaha 2016; Shaikh 2016). Mithilfe eines TMLTEG-Moduls können somit einfache Anwendungen mit geringer Leistungsaufnahme mit elektrischer Energie versorgt werden. Dafür muss eine Abwärmequelle zur Verfügung stehen, dies kann zum Beispiel ein warmes Leitungsrohr, eine Klimaanlage, eine Heizung, ein Motor oder auch ein Industrieofen sein („Energy Harvesting“). Zum Beispiel demonstrieren Teichert *et al.* die Funktion eines Sensorsystems, bestehend aus einem Temperatursensor, einem Mikrocontroller, einem LC-Display und einem Energie-Management-System (DC-DC-Konverter, Kondensator zur Energiespeicherung), welches mit elektrischer Energie von einem TMLTEG-Modul bei einem Temperaturgradienten von $\Delta T = 40 \text{ K}$ versorgt wurde (Teichert 2016).

Die mit einem TMLTEG generierbare Leistung wird stark von der Auswahl der Werkstoffe (Oxidkeramik, Metall) beeinflusst. Eine zusätzliche Steigerung der vom TMLTEG erzeugten elektrischen Leistung kann durch die Optimierung der Bauteilgeometrie erzielt werden. Hier kann zum Beispiel die Anzahl der mit Metallstreifen bedruckten Keramiksichten verändert werden, ebenso kann die Schichtdicke der Keramik, die Breite der Metallstreifen, der Abstand zwischen den Metallstreifen, sowie der Winkel φ (Winkel zwischen Temperaturgradienten ΔT und Metallstreifen) angepasst werden (Bochmann 2019). Zugleich sollte auch berücksichtigt werden, dass die in Abb. 8.2b dargestellte Bauteilgeometrie die Kosten des Bauteils deutlich beeinflusst, da der Anteil an preisintensiven Edelmetallen (Pd, Pt) als Metallisierung die Herstellungskosten für das Bauteil ansteigen lässt (Anhang C). Eine Optimierung der Bauteilgeometrie hinsichtlich der Reduktion des Metallgehalts und der Erhöhung der erzeugten elektrischen Leistung ist daher anzustreben. FEM-Simulationen zur Bestimmung der optimalen Parameter sind hierbei unerlässlich.

Zusätzlich muss angestrebt werden, die Sintertemperatur der Keramik zu senken, damit eine Silberpaste oder eine Edelmetall-freie Metallisierung verwendet werden kann. Dadurch können die Herstellungskosten für ein TMLTEG-Modul basierend auf substituiertem Calcium-Manganat deutlich sinken. Ein kommerzieller Bi_2Te_3 -basierter TEG kann derzeit bereits für 25 US\$ erworben werden. Dieser erzeugt eine Leistungsdichte von $p_{TEG} \approx 55 \text{ mW/cm}^2$ bei einem Temperaturgradienten von $\Delta T \approx 60 \text{ K}$ und einer mittleren Temperatur von $T_m \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ****. Bei deutlich reduzierten Kosten und erhöhter Leistung könnten TMLTEG eine mögliche, deutlich umweltfreundlichere Alternative zu diesen kommerziellen TEG sein.

Schlussfolgerungen

Die gezielt hergestellten submikroskaligen Mikrostrukturen des $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3,5}$ zeigen auch bei längerer thermischer Belastung bis $T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ kein Kornwachstum. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die über die Mikrostruktur eingestellten thermoelektrischen Eigenschaften submikroskaliger Calcium-Manganat-Keramiken bei Einsatztemperaturen bis $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ unverändert bleiben. TMLTEG-Module auf Basis der untersuchten Calcium-Manganate könnten für die Energieversorgung von Niedrigleistungsanwendungen eingesetzt werden. Bei einem Temperaturgradienten und einer

**** TECTEG MFR. (Hrsg.): *Specifications TEC Module TEG1-1263-4.3*, Produktdatenblatt. Online verfügbar unter <https://tecteg.com/wp-content/uploads/2014/09/SpecTEG1-1263-4.3Thermoelectric-generator1.pdf>, zuletzt geprüft am 02.06.2020.

mittleren Temperatur von $\Delta T = 60$ K und $T_m = 69$ °C kann eine ausreichend hohe elektrische Leistung von $P_{TEG} > 4$ mW erzeugt werden. Im Rahmen des Energy Harvesting können Abwärmequellen zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden – ein Anwendungsbereich wäre die Energieversorgung von autarken, batterielosen Sensorsystemen, zum Beispiel für die Überwachung von Industrieanlagen. Mittels Simulation wurden geringe Effizienzen der TMLTEG für die thermoelektrische Energieumwandlung, η_{TEG} , ermittelt (Tab. 24). Eine Steigerung der thermoelektrischen Umwandlungseffizienz des Materials durch die gezielte Verringerung der Wärmeleitfähigkeit λ (Mikrostrukturierung) ist daher nur von Bedeutung, wenn die thermoelektrischen Kennwerte der Keramik (S , σ), und damit die elektrische Leistung P_{TEG} des TMLTEG, nicht verschlechtert werden. Zudem muss bei der Materialauswahl darauf geachtet werden, dass die Keramik neben einem hohen Leistungsfaktor $S^2\sigma$ und einer hohen thermoelektrischen Gütezahl zT auch einen möglichst hohen absoluten Seebeck-Koeffizienten S aufweist. Das Verhältnis der Lorenzzahlen von Metall und Keramik, $\frac{L_{Metall}}{L_{Oxid}}$, muss möglichst gering sein.

Der simple Aufbau des TMLTEG, die Skalierbarkeit der elektrischen Kennwerte über die Bauteilabmaße und Anzahl der TMLTEG in einem Modul (Reihenschaltung) sowie die Herstellung über die keramische Multilagentechnologie ermöglichen eine Anpassung des Bauteils an die jeweilige Anwendung. Wenn es gelingt, Metalle mit geringeren Rohstoffpreisen als Metallisierung zu verwenden, oder den Edelmetallgehalt im Bauteil zu verringern, ohne dabei deutliche Leistungsverluste zu erzeugen, könnten TMLTEG kostengünstig und in großer Stückzahl produziert werden und eine Alternative zu derzeit kommerziellen TEG darstellen.

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Strategien zur Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl zT am Beispiel des substituierten Perowskits $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_{3-\delta}$ oder $\text{CaMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($A = \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$, $M = \text{W}^{6+}$) angewendet und hinsichtlich ihrer Wirksamkeit für halbleitende Keramiken bewertet. Dafür wurden die thermophysikalischen Kennwerte von substituierten Calcium-Manganat-Keramiken systematisch in Abhängigkeit von der Präparation, der Zusammensetzung und der Mikrostruktur untersucht. Zusätzlich wurde die Eignung des substituierten Calcium-Manganats für die Verwendung in thermoelektrischen Generatoren betrachtet.

Einfluss der Präparation

Der Effekt der nasschemischen Synthese keramischer Pulver auf die thermophysikalischen Eigenschaften wurde im Vergleich zur Herstellung über die klassische oxidkeramische Route bewertet. Es wurden phasenreine, submikroskalige keramische Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mittels Kofällung, Citrat-Methode oder Sprühtrocknung und anschließender Kalzination bei $T_K = 900\text{ °C}$ präpariert. Wie in der Literatur bereits berichtet (Quetel-Weben 2013; Sanmathi 2010), wurden im Vergleich zum keramischen Pulver der klassischen oxidkeramischen Route homogenere keramische Pulver mit höherer Schwindungs- und Sinteraktivität durch die nasschemische Präparation erzielt (Löhnert 2017). Die daraus hergestellten Keramiken wiesen eine hohe Verdichtung auf ($\rho \geq 99\%$ nach $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h), die über der Dichte von Keramiken der klassischen oxidkeramischen Route lag und auch deutlich höher als in der Literatur berichtete relative Dichten nasschemisch präparierter Calcium-Manganate war (zum Beispiel Bocher 2008; Lan 2010; Muguerra 2011; Sanmathi 2010). Zusätzlich wurden bei der Anwendung nasschemischer Synthesemethoden eine homogenere Mikrostruktur und eine gleichmäßigere Verteilung des Substituenten in der Keramik erzielt. Daraus resultierten bessere Wärmeleitfähigkeiten λ , aber auch bessere thermoelektrische Eigenschaften der Keramiken (höherer Leistungsfaktor $S^2\sigma \geq 340\text{ }\mu\text{W}/\text{mK}^2$, höhere thermoelektrische Gütezahl $zT \geq 0,10$ bei $T = 550\text{ °C}$) als bei Herstellung über die klassische oxidkeramische Route. Die hier durchgeführten Untersuchungen ermöglichten erstmalig einen Vergleich der thermoelektrischen Kennwerte von substituiertem, über unterschiedliche nasschemische Synthesemethoden hergestelltem Calcium-Manganat. Es konnte festgestellt werden, dass mit verschiedenen nasschemischen Synthesemethoden vergleichbare Dichten, Mikrostrukturen, Wärmeleitfähigkeiten und thermoelektrische Eigenschaften der Keramiken erzielt werden (Löhnert 2017).

Einfluss der Zusammensetzung

Anhand der systematischen Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften des substituierten Perowskits $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_{3-\delta}$ oder $\text{CaMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit vom Substituenten und vom Substitutionsgrad z wurde der Bereich des optimalen Substitutionsgrades zur Erzielung einer hohen thermoelektrischen Gütezahl zT auf $0,02 \leq z \leq 0,06$ eingegrenzt. Zudem zeigte eine Literaturrecherche und eigene Untersuchungen, dass die Doppelsubstitution eine Verringerung der Materialkosten ermöglichen kann, indem bei gleichbleibenden thermoelektrischen Kennwerten der Keramik ein Anteil teurer Substituenten (Seltene Erden) durch Substituenten mit niedrigeren Rohstoffpreisen ersetzt werden. Zur Herstellung der substituierten Keramiken $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_{3-\delta}$ mit $A = \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ oder $\text{CaMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ mit $M = \text{W}^{6+}$ und unterschiedlichen Substitutionsgraden z wurden nasschemische Synthesemethoden verwendet. Wie bereits vielfach in der Literatur beschrieben (zum Beispiel Bocher 2008; Kabir 2014b; Lan 2010; Reimann 2017b; Thiel 2013), wurde mit steigendem Substitutionsgrad z

eine Vergrößerung der Gitterparameter, eine Abnahme des Betrags des absoluten Seebeck-Koeffizienten S , eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit σ und für $T < 500\text{ °C}$ eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit λ festgestellt. Bei Substitutionsgraden $z \geq 0,04$ führte die Substitution mit Ionen mit möglichst kleinem Ionenradius zur geringeren Aufweitung der Elementarzelle des Perowskits und zur besseren elektrischen Leitfähigkeit der Verbindung. Vergleichbare systematische Betrachtungen zum Einfluss des Ionenradius des Substituenten wurden bereits für die Substitution mit Elementen der Lanthanreihe durchgeführt (Flahaut 2006; Wang 2008). Mit den Untersuchungen in dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass auch bei nicht-Lanthanoid-Substituenten ein möglichst geringer Ionenradius vorteilhaft für die thermoelektrische Gütezahl zT des Calcium-Manganats ist. Bei Substitutionsgraden im Bereich $0,02 \leq z \leq 0,06$ erzielten die hergestellten Keramiken hohe Leistungsfaktoren $S^2\sigma > 350\text{ }\mu\text{W/K}^2\text{m}$, diese Kennwerte sind vergleichbar mit den besten in der Literatur publizierten Werten für substituiertes Calcium-Manganat (Mishra 2017; Kabir 2015; Wang 2008). Die thermoelektrische Gütezahl zT der untersuchten Calcium-Manganate war höher, je größer der Leistungsfaktor $S^2\sigma$ der jeweiligen Keramik war. Die Keramiken wiesen gute thermoelektrische Gütezahlen zT auf ($0,11 \leq zT \leq 0,13$ bei $T = 550\text{ °C}$), diese konkurrierten aber nicht mit den publizierten höchsten thermoelektrischen Gütezahlen zT für substituiertes Calcium-Manganat von $zT > 0,15$ bei $T = 550\text{ °C}$ (Bocher 2008; Kabir 2015; Lan 2010; Wang 2008). Ursache hierfür waren die hohen Wärmeleitfähigkeiten λ der Keramiken, die aus der guten Verdichtung resultierten. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse zur Substitution wurde ein Katalog zu möglichen Kennwerten der Keramik $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ erarbeitet, welcher bei der Materialauswahl für einen thermoelektrischen Generator verwendet werden kann. Mit detaillierten thermogravimetrischen Untersuchungen konnte erstmals eine Korrelation zwischen der Sauerstoffnichtstöchiometrie δ des substituierten Calcium-Manganats $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und mechanischen Defekten in der Keramik, sowie dem elektrischen Leitfähigkeitsverhalten im Temperaturbereich $30\text{ °C} \leq T < 800\text{ °C}$ abgebildet werden. Dabei wurden wichtige Parameter bei der Herstellung und im Einsatz identifiziert (Abkühlgeschwindigkeit, maximale Einsatztemperatur, Atmosphäre), die die Leistungsfähigkeit der substituierten Calcium-Manganat-Keramiken beeinflussen.

Einfluss der Mikrostruktur

Weiterhin wurden die thermophysikalischen Eigenschaften von Keramiken der Verbindung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit mikro-, submikro- oder nanokristallinem Gefüge oder mit einer elektrisch isolierenden, oder halbleitenden, oder metallisch leitenden Zweitphase im Gefüge verglichen. Durch eine verringerte Korngröße oder eine zusätzliche Phase wird die Grenzflächendichte im Gefüge erhöht, dies soll die Wärmeleitfähigkeit λ senken und damit zum Anstieg der thermoelektrischen Gütezahl zT beitragen. Die mittlere Korngröße d_{Korn} in Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ wurde ausgehend von $d_{\text{Korn}} = 1,2\text{ }\mu\text{m}$ ($T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h) auf $0,4\text{ }\mu\text{m} \geq d_{\text{Korn}} \geq 0,2\text{ }\mu\text{m}$ verringert, indem das nasschemisch präparierte, keramische Pulver gemahlen und anschließend konventionell ($T_S \leq 1100\text{ °C}$) oder mit der Methode des Zwei-Stufen-Sinterns gesintert wurde. Vergleichbare Untersuchungen wurden in der Literatur noch nicht beschrieben. Die veränderten Sinterbedingungen führten zur geringeren Verdichtung der Keramiken ($98,6\% \geq p \geq 91\%$), einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit λ . Zusätzlich wurde die Änderung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_L bei Verringerung der mittleren Korngröße von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ theoretisch mit dem Callaway-Modell berechnet. Derartige Berechnungen wurden für Calcium-Manganate bisher nur von Amouyal *et al.* durchgeführt (Graff 2014; Baranovskiy 2018). Die zusammenhängende Analyse der Messwerte und der berechneten Werte zeigte, dass die mit abnehmender mittlerer Korngröße d_{Korn} sinkende Wärmeleitfähigkeit λ der Keramiken sowohl aus der

geringeren Dichte als auch aus der kleineren Korngröße resultierte. Durch die gleichzeitige Verringerung von elektrischer Leitfähigkeit σ und Wärmeleitfähigkeit λ wiesen die Keramiken mit einer mittleren Korngröße im Bereich $0,2 \mu\text{m} \leq d_{\text{korn}} \leq 0,4 \mu\text{m}$ vergleichbare thermoelektrische Gütezahlen zT wie die konventionell bei $T_5 = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h gesinterten Keramiken auf. Anhand der Berechnungen mittels Callaway-Modell wurde gezeigt, dass - wie es auch für andere Stoffsysteme berichtet wurde (Kinemuchi 2010; Lan 2012) - eine deutliche Absenkung der Wärmeleitfähigkeit λ erst bei wesentlich geringeren Korngrößen zu erwarten ist und dass der Einfluss auf die thermoelektrische Gütezahl zT dabei begrenzt ist: Für eine Keramik der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ mit mittlerer Korngröße von $d_{\text{korn}} < 35 \text{ nm}$ und guter Verdichtung ($\rho \geq 98 \%$) wurde nur ein moderater Anstieg der thermoelektrischen Gütezahl zT ermittelt ($zT = 0,07$ bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $zT = 0,17$ bei $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$).

Bei der gezielten Strukturierung des Gefüges mit einer Zweitphase zeigten sich die Einlagerung einer metallisch leitenden Zweitphase und die Herstellung von Kompositen mit einer feinkörnigen keramischen Matrix und mikroskaligen, elektrisch anisotropen Körnern als vielversprechende Methoden zur Optimierung der thermoelektrischen Kennwerte der Verbindung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$. Hier sind weiterführende Untersuchungen zu Verteilung, Größe und Gehalt der Zweitphase im Gefüge notwendig, um die angestrebte Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl zT zu realisieren.

Verwendung in thermoelektrischen Generatoren

Zudem wurde die Eignung des substituierten Calcium-Manganats für die thermoelektrische Energieerzeugung bewertet. Auf Basis der Veröffentlichungen von Töpfer *et al.* wurden die Kennwerte von transversalen Multilagen-thermoelektrischen Generatoren (TMLTEG) aus substituierten Calcium-Manganaten über FEM-Simulationen ermittelt (Töpfer 2017; Schulz 2018; Reimann 2017a). Hierbei wurden zum einen Empfehlungen zur Materialauswahl abgeleitet. Zum anderen wurde berechnet, dass ein TMLTEG-Modul aus den optimal hergestellten, submikroskaligen Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$ oder $\text{Ca}_{0,97}\text{Yb}_{0,015}\text{Gd}_{0,015}\text{MnO}_{3-6}$ eine elektrische Leistung von $P_{\text{TEG}} > 4 \text{ mW}$ bei $T_m = 69 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\Delta T = 60 \text{ K}$ erzeugen kann. Dies ist vergleichbar mit der Leistung, die mit TMLTEG auf Basis von Calcium-Cobaltiten erzielt wurde (Bochmann 2019) und die kommerzielle, ROHS-konforme Energy Harvesting-Systeme erzeugen können (II-VI Marlow Industries a). Auf der Grundlage von längerfristigen Untersuchungen bei hohen Temperaturen ($T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$) kann bei einer langen Einsatzdauer von stabilen Leistungsparametern eines TMLTEG basierend auf substituiertem Calcium-Manganat ausgegangen werden. Mithilfe eines TMLTEG-Moduls auf Basis der untersuchten Calcium-Manganate können somit einfache Anwendungen mit geringer Leistungsaufnahme, zum Beispiel energieautarke Sensorsysteme, bei Vorliegen eines Temperaturgradienten ($\Delta T > 30 \text{ K}$) mit elektrischer Energie versorgt werden.

Für die Erzeugung höherer Leistungen muss der TMLTEG unter Berücksichtigung der Empfehlungen zur Materialauswahl und hinsichtlich der Geometrie des Bauteils (vergleiche Bochmann 2019) angepasst werden. Außerdem müssen Metalle mit niedrigen Rohstoffpreisen als Metallisierung verwendet werden, oder der Edelmetallgehalt im Bauteil muss reduziert werden, um eine kostengünstige Herstellung des TMLTEG zu ermöglichen. Damit kann das Bauteil am Markt eine Alternative zu derzeit kommerziellen TEG darstellen. Zudem muss eine weitere Optimierung der thermoelektrischen Kennwerte des substituierten Calcium-Manganats erfolgen, wobei die gezielte Strukturierung des Gefüges mit den hier als vielversprechend eingestuften Methoden und auch mit der von Song *et al.* berichteten Strategie im Mittelpunkt stehen sollte (Song 2018b).

Die im Rahmen dieser Dissertation erarbeiteten Erkenntnisse zum Einfluss der Präparation, der Zusammensetzung und der Mikrostruktur auf die thermoelektrischen Eigenschaften von substituierten Calcium-Manganaten werden im Folgenden als Thesen formuliert:

- Homogene, submikroskalige keramische Pulver des substituierten Calcium-Manganats $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($A = \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ oder $M = \text{W}^{6+}$) werden über nasschemische Synthesemethoden und anschließende Kalzination bei $T_K = 900\text{ °C}$ hergestellt. Die Pulver zeichnen sich durch eine hohe Sinteraktivität aus. Nach der konventionellen Sinterung ($T_S = 1200\text{ °C}$) zeigen die substituierten Calcium-Manganat-Keramiken eine hohe Verdichtung ($\rho > 98,5\%$), homogene Mikrostrukturen, sehr hohe Leistungsfaktoren ($S^2\sigma \geq 350\text{ }\mu\text{W}/\text{mK}^2$) und gute thermoelektrische Gütezahlen ($0,11 \leq zT \leq 0,13$ bei $T = 550\text{ °C}$).
- Bei Verwendung unterschiedlicher nasschemischer Synthesemethoden (Kofällung, Citrat-Methode, Sprühtrocknung) zeigen substituierte Calcium-Manganat-Keramiken gleicher Zusammensetzung ähnliche Mikrostrukturen und vergleichbare thermophysikalische Kennwerte.
- Substituierte Calcium-Manganate $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{MnO}_{3-\delta}$ oder $\text{CaMn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$ weisen bei einem Substitutionsgrad im Bereich $0,02 \leq z \leq 0,06$ optimale thermoelektrische Eigenschaften auf.
- Je größer der Ionenradius des Substituenten gegenüber dem substituierten Gitterion ist, desto geringer ist die elektrische Leitfähigkeit der substituierten Calcium-Manganat-Keramik bei Substitutionsgraden $z \geq 0,04$.
- Die schnelle Abkühlung gesinterter Calcium-Manganate $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ bei $T > 850\text{ °C}$ erzeugt eine erhöhte Sauerstoffnichtstöchiometrie δ im Inneren der Keramik und kann zu Rissbildung führen.
- Schnell abgekühlte Calcium-Manganat-Keramiken mit erhöhter Sauerstoffnichtstöchiometrie im Inneren sind bei $T < 700\text{ °C}$ schlechter elektrisch leitfähig als Calcium-Manganate gleicher Zusammensetzung ohne, oder mit nur geringem Sauerstoffdefizit. Bei $T > 30\text{ °C}$ können sie einen Übergang von halbleitendem zu metallischem Leitfähigkeitsverhalten aufweisen.
- Calcium-Manganat-Keramiken mit Korngrößen im Bereich $0,2\text{ }\mu\text{m} < d_{\text{Korn}} < 0,4\text{ }\mu\text{m}$ werden mittels konventioneller Sinterung ($1050\text{ °C} \leq T_S \leq 1100\text{ °C}$) oder mit der Methode der Zwei-Stufen-Sinterung hergestellt. Die Keramiken zeigen eine niedrige Verdichtung ($98,6\% \geq \rho \geq 91\%$). Die Korngröße ändert sich bei langfristiger thermischer Belastung bei $T \leq 600\text{ °C}$ nicht.
- Gegenüber einer konventionell gesinterten, dichten Calcium-Manganat-Keramik weisen Keramiken gleicher Zusammensetzung, niedrigerer Dichte und geringerer Korngröße eine geringere Wärmeleitfähigkeit λ und eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit σ auf. Die thermoelektrische Gütezahl zT ist vergleichbar.
- Eine sehr geringe Korngröße von $d_{\text{Korn}} < 35\text{ nm}$ kann in substituierten, dichten Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ nur einen moderaten Anstieg der thermoelektrischen Gütezahl zT erzeugen ($zT \approx 0,07$ bei $T = 100\text{ °C}$ und $zT \approx 0,17$ bei $T = 550\text{ °C}$).
- Für Komposite des Calcium-Manganats mit nanoskaligen Silberpartikeln oder mit mikroskaligen Partikeln der elektrisch anisotropen Ca-Mn-Ruddlesden-Popper-Phasen können bei optimaler Zusammensetzung und Herstellung höhere thermoelektrische Gütezahlen zT als für die Calcium-Manganat-Keramik erwartet werden.
- Von einem TMLTEG-Modul aus $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und AgPd30 oder Pt kann bei Anliegen eines Temperaturgradienten von $\Delta T \geq 60\text{ K}$ die Generierung einer elektrischen Leistung von $P_{el} \geq 4\text{ mW}$ erwartet werden. Das Modul eignet sich für den Betrieb von Niedrigleistungsanwendungen, wie zum Beispiel energieautarken Sensorsystemen.

- Thermoelektrische Generatoren auf Basis von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ müssen nach der Sinterung mit einer moderaten Geschwindigkeit abgekühlt werden (zum Beispiel $dT/dt = 1 \text{ K/min}$ bei $T > 850 \text{ °C}$). Rissbildung und das Versagen des Bauteils werden durch die Begrenzung der Einsatztemperatur auf $T \leq 900 \text{ °C}$ und die Verwendung an Luft vermieden.

Literaturverzeichnis

Ahtee 1978

Ahtee, M.; Glazer, A. M.; Hewat, A. W.: *High-temperature phases of SrZrO₃*. In: *Acta Crystallographica Section B* 34, 1978, S. 752–758. DOI: 10.1107/S0567740878004008.

Amani 2013

Amani, M.; Tougas, I. M.; Gregory, O. J.; Fralick, G. C.: *High-Temperature Thermoelectric Properties of Compounds in the System Zn_xIn_yO_{x+1.5y}*. In: *Journal of Electronic Materials* 42, 2013, S. 114–120. DOI: 10.1007/s11664-012-2300-6.

Anatyčuk 1998

Anatyčuk, L. I.: *Physics of thermoelectricity*. Kiew: Institute of Thermoelectricity, 1998. - ISBN 966-738-00-1.

Austin 1969

Austin, I. G.; Mott, N. F.: *Polarons in crystalline and non-crystalline materials*. In: *Advances in Physics* 18, 1969, S. 41–102. DOI: 10.1080/00018736900101267.

Babin 1974

Babin, V. P.; Gutkin, T. S.; Dashevski, Z. M.; Dudkin, L. D.; Iordanishvilli, E. K.: *Anisotropic synthetic thermoelements and their maximum capabilities*. In: *Soviet Physics. Semiconductors* 8, 1974, S. 478–481.

Backhaus-Ricoult 2014

Backhaus-Ricoult, M.; Rustad, J.; Moore, L.; Smith, C.; Brown, J.: *Semiconducting large bandgap oxides as potential thermoelectric materials for high-temperature power generation?* In: *Applied Physics A* 116, 2014, S. 433–470. DOI: 10.1007/s00339-014-8515-z.

Bakken 2005

Bakken, E.; Norby, T.; Stolen, S.: *Nonstoichiometry and reductive decomposition of CaMnO_{3-δ}*. In: *Solid State Ionics* 176, 2005, S. 217–223. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.07.001.

Baranovskiy 2016

Baranovskiy, A.; Amouyal, Y.: *Structural stability of calcium-manganate based CaO(CaMnO₃)_m (m = 1, 2, 3, ∞) compounds for thermoelectric applications*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 687, 2016, S. 562–569. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.141.

Baranovskiy 2018

Baranovskiy, A.; Graff, A.; Klose, J.; Mayer, J.; Amouyal, Y.: *On the origin of vibrational properties of calcium manganate based thermoelectric compounds*. In: *Nano Energy* 47, 2018, S. 451–462. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.02.054.

Beretta 2019

Beretta, D.; Neophytou, N.; Hodges, J. M.; Kanatzidis, M. G.; Narducci, D.; Martin-Gonzalez, M.; Beekman, M.; Balke, B.; Cerretti, G.; Tremel, W.; Zevalkink, A.; Hofmann, A. I.; Müller, C.; Dörling, B.; Campoy-Quiles, M.; Caironi, M.: *Thermoelectrics: From history, a window to the future*. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 138, 2019, S. 210–255. DOI: 10.1016/j.mser.2018.09.001.

Beznosikov 2000

Beznosikov, B. V.; Aleksandrov, K. S.: *Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series*. In: *Crystallography Reports* 45, 2000, S. 792–798. DOI: 10.1134/1.1312923.

Bharti 2018

Bharti, M.; Singh, A.; Samanta, S.; Aswal, D. K.: *Conductive polymers for thermoelectric power generation*. In: *Progress in Materials Science* 93, 2018, S. 270–310. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.09.004.

Bhaskar 2012a

Bhaskar, A.; Liu, C.-J.; Yuan, J. J.: *Thermoelectric and Magnetic Properties of $Ca_{0.98}RE_{0.02}MnO_{3-\delta}$ ($RE = Sm, Gd, \text{ and } Dy$)*. In: *Journal of Electronic Materials* 41, 2012, S. 2338–2344. DOI: 10.1007/s11664-012-2159-6.

Bhaskar 2012b

Bhaskar, A.; Liu, C.-J.; Yuan, J. J.: *Thermoelectric Properties of $Ca_{1-x}Gd_xMnO_{3-\delta}$ (0.00, 0.02, and 0.05) Systems*. In: *The Scientific World Journal* 2012, 2012, S. 149670. DOI: 10.1100/2012/149670.

Bhaskar 2013

Bhaskar, A.; Yuan, J. J.; Liu, C.-J.: *Thermoelectric properties of n-type $Ca_{1-x}Bi_xMnO_{3-\delta}$ (0.00, 0.02, and 0.05) system*. In: *Journal of Electroceramics* 31, 2013, S. 124–128. DOI: 10.1007/s10832-013-9811-2.

Binner 2008

Binner, J.; Vaidhyanathan, B.: *Processing of bulk nanostructured ceramics*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 28, 2008, S. 1329–1339. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.024.

Bittner 2019

Bittner, M.; Kanas, N.; Hinterding, R.; Steinbach, F.; Groeneveld, D.; Wemhoff, P.; Wiik, K.; Einarsrud, M.-A.; Feldhoff, A.: *Triple-phase ceramic 2D nanocomposite with enhanced thermoelectric properties*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 39, 2019, S. 1237–1244. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2018.10.023.

Bocher 2008

Bocher, L.; Aguirre, M. H.; Logvinovich, D.; Shkabko, A.; Robert, R.; Trottmann, M.; Weidenkaff, A.: *$CaMn_{1-x}Nb_xO_3$ ($x < \text{ or } = 0.08$) perovskite-type phases as promising new high-temperature n-type thermoelectric materials*. In: *Inorganic chemistry* 47, 2008, S. 8077–8085. DOI: 10.1021/ic800463s.

Bocher 2009

Bocher, L.; Aguirre, M. H.; Robert, R.; Logvinovich, D.; Bakardjieva, S.; Hejtmanek, J.; Weidenkaff, A.: *High-temperature stability, structure and thermoelectric properties of $CaMn_{1-x}Nb_xO_3$ phases*. In: *Acta Materialia* 57, 2009, S. 5667–5680. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.07.062.

Bochmann 2019

Bochmann, A.; Reimann, T.; Schulz, T.; Teichert, S.; Töpfer, J.: *Transverse thermoelectric multilayer generator with bismuth-substituted calcium cobaltite: Design optimization through variation of tilt angle*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 39, 2019, S. 2923–2929. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2019.03.036.

Boor 2014

Boor, J. de; Zabrocki, K.; Frohring, J.; Müller, E.: *Electrical conductivity measurements on disk-shaped samples*. In: *The Review of scientific instruments* 85, 2014, S. 75104. DOI: 10.1063/1.4886812.

Bordeneuve 2009

Bordeneuve, H.: *Etude du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) sous forme de poudres et de céramiques. Structure, microstructure, propriétés magnétiques et électriques. Applications aux thermistances à Coefficient de Température Négatif (C.T.N.)*. Toulouse, Université Paul Sabatier, Institut Carnot - CIRI-MAT, Dissertation, 2009.

Boston 2016

Boston, R.; Schmidt, W. L.; Lewin, G. D.; Iyasara, A. C.; Lu, Z.; Zhang, H.; Sinclair, D. C.; Reaney, I. M.: *Protocols for the Fabrication, Characterization, and Optimization of n-Type Thermoelectric Ceramic Oxides*. In: *Chemistry of Materials* 29, 2016, S. 265–280. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03600.

Briático 1996

Briático, J.; Alascio, B.; Allub, R.; Butera, A.; Caneiro, A.; Causa, M. T.; Tovar, M.: *Double-exchange interaction in electron-doped $CaMnO_{3-\delta}$ perovskites*. In: *Physical Review B* 53, 1996, S. 14020–14023.

Buhr 1998

Buhr, J. d.; Riesen, R.; Widmann, J.; Jörimann, U.; Hg. v. Mettler Toledo GmbH: *Spezifische Wärmekapazität messen*. UserCom, 7. Schwerzenbach, 1998, Firmenschrift.

Bulfin 2017

Bulfin, B.; Vieten, J.; Starr, D. E.; Azarpira, A.; Zachäus, C.; Hävecker, M.; Skorupska, K.; Schmücker, M.; Roeb, M.; Sattler, C.: *Redox chemistry of $CaMnO_3$ and $Ca_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ oxygen storage perovskites*. In: *Journal of Materials Chemistry A* 5, 2017, S. 7912–7919. DOI: 10.1039/C7TA00822H.

Burkov 1995

Burkov, A. T.; Vedernikov, M. V.: *Thermoelectric Properties of Metallic Materials*. In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *CRC handbook of thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, 1995. - ISBN 0849301467, S. 387–400.

Buscaglia 2014

Buscaglia, M. T.; Maglia, F.; Anselmi-Tamburini, U.; Marré, D.; Pallecchi, I.; Ianculescu, A.; Canu, G.; Viviani, M.; Fabrizio, M.; Buscaglia, V.: *Effect of nanostructure on the thermal conductivity of La-doped $SrTiO_3$ ceramics*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 34, 2014, S. 307–316. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.009.

Bux 2010

Bux, S. K.; Fleurial, J.-P.; Kaner, R. B.: *Nanostructured materials for thermoelectric applications*. In: *Chemical communications* 46, 2010, S. 8311–8324. DOI: 10.1039/c0cc02627a.

Chaikin 1976

Chaikin, P. M.; Beni, G.: *Thermopower in the correlated hopping regime*. In: *Physical Review B* 13, 1976, S. 647–651.

Champier 2017

Champier, D.: *Thermoelectric generators: A review of applications*. In: *Energy Conversion and Management* 140, 2017, S. 167–181. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.02.070.

Chen 2014

Chen, C.; Zhang, T.; Donelson, R.; Chu, D.; Tian, R.; Tan, T. T.; Li, S.: *Thermopower and chemical stability of $\text{Na}_{0.77}\text{CoO}_2/\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ composites*. In: *Acta Materialia* 63, 2014, S. 99–106. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.10.011.

Chen 2000

Chen, I.-W.; Wang, X.-H.: *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*. In: *Nature* 404, 2000, S. 168–171. DOI: 10.1038/35004548.

Choi 2011

Choi, S.-M.; Lim, C.-H.; Seo, W.-S.: *Thermoelectric Properties of the $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ Perovskite System (R: Pr, Nd, Sm) for High-Temperature Applications*. In: *Journal of Electronic Materials* 40, 2011, S. 551–556. DOI: 10.1007/s11664-010-1446-3.

Coey 1999

Coey, J. M. D.; Viret, M.; Molnár, S. von: *Mixed-valence manganites*. In: *Advances in Physics* 48, 1999, S. 167–293. DOI: 10.1080/000187399243455.

Cong 2004

Cong, B. T.; Tsuji, T.; Thao, P. X.; Thanh, P. Q.; Yamamura, Y.: *High-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x < 1$)*. In: *Physica B: Condensed Matter* 352, 2004, S. 18–23. DOI: 10.1016/j.physb.2004.06.033.

Cox 1995

Cox, P. A.: *Transition metal oxides. An introduction to their electronic structure and properties*. Oxford: Clarendon Press, 1995. - ISBN 0-19-855925-9.

Cusack 1958

Cusack, N.; Kendall, P.: *The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature*. In: *Proceedings of the Physical Society* 72, 1958, S. 898–901. DOI: 10.1088/0370-1328/72/5/429.

Dames 2006

Dames, C.; Chen, G.: *Thermal Conductivity of Nanostructured Thermoelectric Materials*. In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *Thermoelectrics handbook. Macro to nano*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006b. - ISBN 0-8493-2264-2, 42 1-42 16.

DIN EN ISO 13383-1

DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 13383-1, April 2016: *Hochleistungskeramik – Mikrostrukturelle Charakterisierung – Teil 1: Bestimmung der Korngröße und der Korngrößenverteilung*.

DIN EN ISO 18757

DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 18757, Januar 2006: *Hochleistungskeramik - Bestimmung der spezifischen Oberfläche keramischer Pulver durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren*.

DIN ISO 9277

DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN ISO 9277, Januar 2014: *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren*.

Doumerc 1994

Doumerc, J.-P.: *Thermoelectric Power for Carriers in Localized States: Generalization of Heikes and Chaikin-Beni Formulae*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 110, 1994, S. 419–420.

Dresselhaus 2007

Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F.; Fleurial, J.-P.; Gogna, P.: *New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials*. In: *Advanced Materials* 19, 2007, S. 1043–1053. DOI: 10.1002/adma.200600527.

Dreßler 2015

Dreßler, C.; Bochmann, A.; Schulz, T.; Reimann, T.; Töpfer, J.; Teichert, S.: *Transversal Oxide-Metal Thermoelectric Device for Low-Power Energy Harvesting*. In: *Energy Harvesting and Systems* 2, 2015, S. 509. DOI: 10.1515/ehs-2014-0056.

Dreßler 2016

Dreßler, C.; Löhnert, R.; Gonzalez-Julian, J.; Guillon, O.; Töpfer, J.; Teichert, S.: *Effect of Carbon Nanotubes on Thermoelectric Properties in $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$* . In: *Journal of Electronic Materials* 45, 2016, S. 1459–1463. DOI: 10.1007/s11664-015-4070-4.

Dreßler 2017

Dreßler, C.: *Herstellung, Simulation und Charakterisierung thermoelektrischer Generatoren auf Basis anisotroper Oxidmaterialien*. Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Fakultät für Chemie und Physik, Dissertation, 2017.

Du 2018

Du, Y.; Xu, J.; Paul, B.; Eklund, P.: *Flexible thermoelectric materials and devices*. In: *Applied Materials Today* 12, 2018, S. 366–388. DOI: 10.1016/j.apmt.2018.07.004.

Emin 2013

Emin, D.: *Polarons*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. - ISBN 978-0-521-51906-9.

Fawcett 1998

Fawcett, I. D.; Sunstrom; Greenblatt, M.; Croft, M.; Ramanujachary, K. V.: *Structure, Magnetism, and Properties of Ruddlesden–Popper Calcium Manganates Prepared from Citrate Gels*. In: *Chemistry of Materials* 10, 1998, S. 3643–3651. DOI: 10.1021/cm980380b.

Feldhoff 2014

Feldhoff, A.; Geppert, B.: *A High-Temperature Thermoelectric Generator Based on Oxides*. In: *Energy Harvesting and Systems* 1, 2014. DOI: 10.1515/ehs-2014-0003.

Feng 2018

Feng, N.; Liao, Y. W.; Lu, Y.; He, Y.; Jin, Y. R.; Liu, X. R.: *Effects of addition of $Bi_2Ca_2Co_2O_7$ on the thermoelectric properties of $Ca_3Co_4O_9$ polycrystalline ceramics*. In: *Applied Physics A* 124, 2018, S. 42. DOI: 10.1007/s00339-018-1860-6.

Fergus 2012

Fergus, J. W.: *Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2012, S. 525–540. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.007.

Flahaut 2006

Flahaut, D.; Mihara, T.; Funahashi, R.; Nabeshima, N.; Lee, K.; Ohta, H.; Koumoto, K.: *Thermoelectrical properties of A-site substituted $Ca_{1-x}Re_xMnO_3$ system*. In: *Journal of Applied Physics* 100, 2006, S. 84911. DOI: 10.1063/1.2362922.

Flahaut 2016

Flahaut, D.; Allouche, J.; Sotelo, A.; Rasekh, S.; Torres, M. A.; Madre, M. A.; Diez, J. C.: *Role of Ag in textured-annealed $Bi_2Ca_2Co_{1.7}O_x$ thermoelectric ceramic*. In: *Acta Materialia* 102, 2016, S. 273–283. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.09.036.

Flynn 1967

Flynn, D. R.; O'Hagan, M. E.: *Measurements of the Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Platinum from 100 to 900 °C*. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards - C. Engineering and Instrumentation* 71C, 1967, S. 255–284.

Fukui 2014

Fukui, T.; Matsuzawa, M.; Funahashi, R.; Kosuga, A.: *Effect of Mixed Grain Sizes on the Thermoelectric Properties of $Ca_{0.9}Yb_{0.1}MnO_3$* . In: *Journal of Electronic Materials* 43, 2014, S. 1548–1553. DOI: 10.1007/s11664-013-2778-6.

Funahashi 2007

Funahashi, R.; Urata, S.: *Fabrication and Application of an Oxide Thermoelectric System*. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 4, 2007, S. 297–307. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2007.02144.x.

Funahashi 2008

Funahashi, R.; Kosuga, A.; Miyasou, N.; Takeuchi, E.; Urata, S.; Lee, K.; Ohta, H.; Koumoto, K.: *Thermoelectric properties of $CaMnO_3$ system*. In: Lee, H.-W., Kim, I.-H. (Hrsg.): *ICT 2007 Proceedings*. 26th International Conference on Thermoelectrics, June 3-5, 2007. Jeju, Korea. Piscataway: IEEE, 2008, S. 124–128.

Funahashi 2011

Funahashi, S.; Nakamura, T.; Kageyama, K.; Ieki, H.: *Monolithic oxide–metal composite thermoelectric generators for energy harvesting*. In: *Journal of Applied Physics* 109, 2011, S. 124509. DOI: 10.1063/1.3599890.

Funahashi 2017

Funahashi, S.; Guo, H.; Guo, J.; Baker, A. L.; Wang, K.; Shiratsuyu, K.; Randall, C. A.: *Cold sintering and co-firing of a multilayer device with thermoelectric materials*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 100, 2017, S. 3488–3496. DOI: 10.1111/jace.14852.

Gayner 2016

Gayner, C.; Kar, K. K.: *Recent advances in thermoelectric materials*. In: *Progress in Materials Science* 83, 2016, S. 330–382. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.07.002.

Goldschmidt 1926

Goldschmidt, V. M.: *Die Gesetze der Krystallochemie*. In: *Die Naturwissenschaften* 14, 1926, S. 477–485. DOI: 10.1007/BF01507527.

Goldsmid 1964

Goldsmid, H. J.: *Thermoelectric Refrigeration*. New York: Springer Science+Business Media, 1964. - ISBN 978-1-4899-5723-8.

Goldsmid 1995

Goldsmid, H. J.: *Conversion Efficiency and Figure-of-Merit*. In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *CRC handbook of thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, 1995. - ISBN 0849301467, S. 19–25.

Goldsmid 2001

Goldsmid, H. J.: *Introduction. I. The Thermoelectric Effects*. In: Tritt, T. M. (Hrsg.): *Recent trends in thermoelectric materials research*. San Diego: Academic Press, 2001. - ISBN 0-12-752178-X, S. 1–9.

Goldsmid 2010

Goldsmid, H. J.: *Introduction to Thermoelectricity*. Berlin: Springer, 2010. - ISBN 978-3-642-00715-6.

Goldsmid 2011

Goldsmid, H. J.: *Application of the Transverse Thermoelectric Effects*. In: *Journal of Electronic Materials* 40, 2011, S. 1254–1259. DOI: 10.1007/s11664-010-1357-3.

Goldsmid 2012

Goldsmid, H. J.: *Transverse Thermoelectric Effects and Their Application*. In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *Thermoelectrics and its energy harvesting. Materials, preparation, and characterization in thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, 2012. - ISBN 987-1-4398-7471-4, 1-1 - 1-12.

Goldsmith 1957

Goldsmith, J. R.; Graf, D. L.: *The system CaO-MnO-CO₂: Solid-solution and decomposition relations*. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 11, 1957, S. 310–334. DOI: 10.1016/0016-7037(57)90101-1.

Goldyreva 2013

Goldyreva, E. I.; Leonidov, I. A.; Patrakeev, M. V.; Kozhevnikov, V. L.: *Electron transport in CaMnO_{3-δ} at elevated temperatures: A mobility analysis*. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 17, 2013, S. 1449–1454. DOI: 10.1007/s10008-013-2013-7.

Graff 2014

Graff, A.; Amouyal, Y.: *Reduced thermal conductivity in niobium-doped calcium-manganate compounds for thermoelectric applications*. In: *Applied Physics Letters* 105, 2014, S. 181906. DOI: 10.1063/1.4901269.

Graff 2016

Graff, A.; Amouyal, Y.: *Effects of Lattice Defects and Niobium Doping on Thermoelectric Properties of Calcium Manganate Compounds for Energy Harvesting Applications*. In: *Journal of Electronic Materials* 45, 2016, S. 1508–1516. DOI: 10.1007/s11664-015-4089-6.

Hayashi 2010

Hayashi, S. F.; Nakamura, T.; Kageyama, K.; Takagi, H.: *Monolithic Thermoelectric Devices Prepared with Multilayer Cofired Ceramics Technology*. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 49, 2010, S. 96505. DOI: 10.1143/JJAP.49.096505.

He 2011

He, J.; Liu, Y.; Funahashi, R.: *Oxide thermoelectrics. The challenges, progress, and outlook*. In: *Journal of Materials Research* 26, 2011, S. 1762–1772. DOI: 10.1557/jmr.2011.108.

Ho 1983

Ho, C. Y.; Ackerman, M. W.; Wu, K. Y.; Havill, T. N.; Bogaard, R. H.; Matula, R. A.; Oh, S. G.; James, H. M.: *Electrical Resistivity of Ten Selected Binary Alloy Systems*. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 12, 1983, S. 183–322. DOI: 10.1063/1.555684.

Ho 1978

Ho, C. Y.; Ackerman, M. W.; Wu, K. Y.; Oh, S. G.; Havill, T. N.: *Thermal conductivity of ten selected binary alloy systems*. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 7, 1978, S. 959–1178. DOI: 10.1063/1.555583.

Holleman 2007

Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Berlin: de Gruyter, 2007. - ISBN 978-3-11-017770-1.

Horowitz 1978

Horowitz, H. S.; Longo, J. M.: *Phase relations in the Ca-Mn-O system*. In: *Materials Research Bulletin* 13, 1978, S. 1359–1369. DOI: 10.1016/0025-5408(78)90127-7.

Hu 2018

Hu, Q.; Wang, K.; Zhang, Y.; Li, X.; Song, H.: *Enhanced thermoelectric properties of nano SiC dispersed $Bi_2Sr_2Co_2O_7$ Ceramics*. In: *Materials Research Express* 5, 2018, S. 45510. DOI: 10.1088/2053-1591/aabca8.

Huang 2008

Huang, X. Y.; Miyazaki, Y.; Kajitani, T.: *High temperature thermoelectric properties of $Ca_{1-x}Bi_xMn_{1-y}V_yO_{3-\delta}$ ($0 \leq x = y \leq 0.08$)*. In: *Solid State Communications* 145, 2008, S. 132–136. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.10.012.

Hull 2001

Hull, R.; Osgood, R. M.; Sakaki, H.; Zunger, A.; Nolas, G. S.; Sharp, J.; Goldsmid, H. J.: *Thermoelectrics*. Berlin: Springer, 2001. - ISBN 978-3-642-07451-6.

II-VI Marlow Industries_a

II-VI Marlow Industries (Hrsg.): *Technical Data Sheet EHA-PA1AN1-R03. Mini-Harvester Thermal Energy Generator, Solid to Air*, Produktdatenblatt. Online verfügbar unter https://cdn2.hubspot.net/hubfs/547732/Data_Sheets/EHA-PA1AN1-R03.pdf, zuletzt geprüft am 05.12.2019.

Ioffe 1957

Ioffe, A. F.: *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. London: Infosearch Limited, 1957.

Ito 2010

Ito, M.; Sumiyoshi, J.: *Enhancement of thermoelectric performance of $Na_xCo_2O_4$ with Ag dispersion by precipitation from Ag^+ aqueous solution*. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 55, 2010, S. 354–359. DOI: 10.1007/s10971-010-2261-2.

Jarosch 1987

Jarosch, D.: *Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite, Mn_3O_4* . In: *Mineralogy and Petrology* 37, 1987, S. 15–23. DOI: 10.1007/BF01163155.

Jerič 2016a

Jerič, M.; Boor, J. de; Jančar, B.; Čeh, M.: *An enhanced thermoelectric figure of merit for $Sr(Ti_{0.8}Nb_{0.2})O_3$ based on a Ruddlesden–Popper-polytype-induced microstructure*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 36, 2016, S. 1177–1182. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.001.

Jerič 2016b

Jerič, M.; Boor, J. de; Zavašnik, J.; Čeh, M.: *Lowering the thermal conductivity of $Sr(Ti_{0.8}Nb_{0.2})O_3$ by SrO and CaO doping. Microstructure and thermoelectric properties*. In: *Journal of Materials Science* 51, 2016, S. 7660–7668. DOI: 10.1007/s10853-016-0048-8.

Jia 1991

Jia, Y. Q.: *Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 95, 1991, S. 184–187. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90388-X.

Jiang 2016

Jiang, Q.; Yang, J.; Liu, Y.; He, H.: *Microstructure tailoring in nanostructured thermoelectric materials*. In: *Journal of Advanced Dielectrics* 06, 2016, S. 1630002. DOI: 10.1142/S2010135X16300024.

Jood 2011

Jood, P.; Mehta, R. J.; Zhang, Y.; Peleckis, G.; Wang, X.; Siegel, R. W.; Borca-Tasciuc, T.; Dou, S. X.; Ramanath, G.: *Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties*. In: *Nano letters* 11, 2011, S. 4337–4342. DOI: 10.1021/nl202439h.

Jood 2012

Jood, P.: *Novel thermoelectric oxides for high temperature power generation*. Wollongong, University of Wollongong, Institute for Superconducting & Electronic Materials, Dissertation, 2012.

Jung 1997

Jung, J. H.; Kim, K. H.; Eom, D. J.; Noh, T. W.; Choi, E. J.; Yu, J.; Kwon, Y. S.; Chung, Y.: *Determination of electronic band structures of $CaMnO_3$ and $LaMnO_3$ using optical-conductivity analyses*. In: *Physical Review B* 55, 1997, S. 15489–15493. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.15489.

Kabir 2014a

Kabir, R.; Wang, D.; Zhang, T.; Tian, R.; Donelson, R.; Teck Tan, T.; Li, S.: *Tunable thermoelectric properties of $Ca_{0.9}Yb_{0.1}MnO_3$ through controlling the particle size via ball mill processing*. In: *Ceramics International* 40, 2014, S. 16701–16706. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.033.

Kabir 2014b

Kabir, R.; Zhang, T.; Wang, D.; Donelson, R.; Tian, R.; Tan, T. T.; Li, S.: *Improvement in the thermoelectric properties of $CaMnO_3$ perovskites by W doping*. In: *Journal of Materials Science* 49, 2014, S. 7522–7528. DOI: 10.1007/s10853-014-8459-x.

Kabir 2015

Kabir, R.; Tian, R.; Zhang, T.; Donelson, R.; Tan, T. T.; Li, S.: *Role of Bi doping in thermoelectric properties of $CaMnO_3$* . In: *Journal of Alloys and Compounds* 628, 2015, S. 347–351. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.141.

Kanas 2018

Kanas, N.; Bittner, M.; Desissa, T. D.; Singh, S. P.; Norby, T.; Feldhoff, A.; Grande, T.; Wiik, K.; Einarsrud, M.-A.: *All-Oxide Thermoelectric Module with in Situ Formed Non-Rectifying Complex p-p-n Junction and Transverse Thermoelectric Effect*. In: *ACS Omega* 3, 2018, S. 9899–9906. DOI: 10.1021/acsomega.8b01357.

Kanno 2009

Kanno, T.; Yotsuhashi, S.; Sakai, A.; Takahashi, K.; Adachi, H.: *Enhancement of transverse thermoelectric power factor in tilted Bi/Cu multilayer*. In: *Applied Physics Letters* 94, 2009, S. 61917. DOI: 10.1063/1.3081411.

Kawashima 2009

Kawashima, F.; Huang, X. Y.; Hayashi, K.; Miyazaki, Y.; Kajitani, T.: *Structure and High-Temperature Thermoelectric Properties of the n-Type Layered Oxide $\text{Ca}_{2-x}\text{Bi}_{x-\delta}\text{MnO}_{4-y}$* . In: *Journal of Electronic Materials* 38, 2009, S. 1159–1162. DOI: 10.1007/s11664-009-0700-z.

Keer 1993

Keer, H. V.: *Principles of the solid state*. New York: Wiley, 1993. - ISBN 8122404669.

Kim 2020

Kim, C. M.; Kim, D. H.; Hong, H. Y.; Park, K.: *Thermoelectric properties of La^{3+} and Ce^{3+} co-doped CaMnO_3 prepared by tape casting*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 40, 2020, S. 735–741. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.021.

Kinemuchi 2010

Kinemuchi, Y.; Mikami, M.; Kobayashi, K.; Watari, K.; Hotta, Y.: *Thermoelectric Properties of Nanograined ZnO*. In: *Journal of Electronic Materials* 39, 2010, S. 2059–2063. DOI: 10.1007/s11664-009-1009-7.

Kobayashi 1991

Kobayashi, T.; Takizawa, H.; Endo, T.; Sato, T.; Shimada, M.; Taguchi, H.; Nagao, M.: *Metal-insulator transition and thermoelectric properties in the system $(\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ (R: Tb, Ho, Y)*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 92, 1991, S. 116–129. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90248-G.

Kosuga 2009

Kosuga, A.; Isse, Y.; Wang, Y.; Koumoto, K.; Funahashi, R.: *High-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.9-x}\text{Sr}_x\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)*. In: *Journal of Applied Physics* 105, 2009, S. 93717. DOI: 10.1063/1.3125450.

Koumoto 2010

Koumoto, K.; Wang, Y.; Zhang, R.; Kosuga, A.; Funahashi, R.: *Oxide Thermoelectric Materials. A Nanostructuring Approach*. In: *Annual Review of Materials Research* 40, 2010, S. 363–394. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104521.

Koumoto 2013

Koumoto, K.; Funahashi, R.; Guilmeau, E.; Miyazaki, Y.; Weidenkaff, A.; Wang, Y.; Wan, C.; Zhou, X.-D.: *Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 96, 2013, S. 1–23. DOI: 10.1111/jace.12076.

Lan 2010

Lan, J.; Lin, Y.-H.; Fang, H.; Mei, A.; Nan, C.-W.; Liu, Y.; Xu, S.; Peters, M.: *High-Temperature Thermoelectric Behaviors of Fine-Grained Gd-Doped CaMnO₃ Ceramics*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 93, 2010, S. 2121–2124. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03673.x.

Lan 2012

Lan, J.; Lin, Y.-H.; Liu, Y.; Xu, S.; Nan, C.-W.; Hopper, M.: *High Thermoelectric Performance of Nanostructured In₂O₃-Based Ceramics*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 95, 2012, S. 2465–2469. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05284.x.

LeBlanc 2014

LeBlanc, S.: *Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications*. In: *Sustainable Materials and Technologies* 1-2, 2014, S. 26–35. DOI: 10.1016/j.susmat.2014.11.002.

Lee 2006

Lee, K. H.; Kim, S. W.; Ohta, H.; Koumoto, K.: *Ruddlesden-Popper phases as thermoelectric oxides: Nb-doped SrO(SrTiO₃)_n (n = 1, 2)*. In: *Journal of Applied Physics* 100, 2006, S. 63717. DOI: 10.1063/1.2349559.

Lemonnier 2008

Lemonnier, S.; Goupil, C.; Noudem, J.; Guilmeau, E.: *Four-leg Ca_{0.95}Sm_{0.05}MnO₃ unileg thermoelectric device*. In: *Journal of Applied Physics* 104, 2008, S. 14505. DOI: 10.1063/1.2951796.

Leonidova 2011

Leonidova, E. I.; Leonidov, I. A.; Patrakeev, M. V.; Kozhevnikov, V. L.: *Oxygen non-stoichiometry, high-temperature properties, and phase diagram of CaMnO_{3-δ}*. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 15, 2011, S. 1071–1075. DOI: 10.1007/s10008-010-1288-1.

Li 2018a

Li, C.; Chen, Q.; Yan, Y.: *Effects of Pr and Yb Dual Doping on the Thermoelectric Properties of CaMnO₃*. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 11, 2018. DOI: 10.3390/ma11101807.

Li 2018b

Li, C.; Chen, Q.; Yan, Y.; Li, Y.; Zhao, Y.: *High-temperature thermoelectric properties of Ca_{0.92}La_{0.04}RE_{0.04}MnO₃ (RE = Sm, Dy and Yb) prepared by coprecipitation*. In: *Materials Research Express* 5, 2018, S. 25510. DOI: 10.1088/2053-1591/aaa802.

Li 2010

Li, J.-F.; Liu, W.-S.; Zhao, L.-D.; Zhou, M.: *High-performance nanostructured thermoelectric materials*. In: *NPG Asia Materials* 2, 2010, S. 152–158. DOI: 10.1038/asiamat.2010.138.

Lide 2005

Lide, D. R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics. Internet Version 2005*, CRC Press. Boca Raton, 2005.

Limarga 2011

Limarga, A. M.; Clarke, D. R.: *The grain size and temperature dependence of the thermal conductivity of polycrystalline, tetragonal yttria-stabilized zirconia*. In: *Applied Physics Letters* 98, 2011, S. 211906. DOI: 10.1063/1.3593383.

Lin 2015

Lin, Y.; Norman, C.; Srivastava, D.; Azough, F.; Wang, L.; Robbins, M.; Simpson, K.; Freer, R.; Kinloch, I. A.: *Thermoelectric Power Generation from Lanthanum Strontium Titanium Oxide at Room Temperature through the Addition of Graphene*. In: *ACS applied materials & interfaces* 7, 2015, S. 15898–15908. DOI: 10.1021/acsami.5b03522.

Linseis Messgeräte GmbH

Linseis Messgeräte GmbH (Hrsg.): *Instruction Manual LFA 1250 LFA1600. Laser Flash Thermal Constant Analyzer*. Selb, Firmenschrift.

Liu 2009

Liu, Y.; Lin, Y.-H.; Zhang, B.-P.; Zhu, H.-M.; Nan, C.-W.; Lan, J.; Li, J.-F.: *High-Temperature Thermoelectric Properties in the $La_{2-x}R_xCuO_4$ (R: Pr, Y, Nb) Ceramics*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92, 2009, S. 934–937. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.02952.x.

Liu 2011

Liu, C.-J.; Bhaskar, A.; Yuan, J. J.: *High-temperature transport properties of $Ca_{0.98}RE_{0.02}MnO_{3-\delta}$ (RE = Sm, Gd, and Dy)*. In: *Applied Physics Letters* 98, 2011, S. 214101. DOI: 10.1063/1.3593962.

Liu 2012a

Liu, C.; Miao, L.; Zhou, J.; Huang, R.; Tanemura, S.: *Bottom-up assembly to Ag nanoparticles embedded Nb-doped TiO_2 nanobulks with improved n-type thermoelectric properties*. In: *Journal of Materials Chemistry* 22, 2012, S. 14180. DOI: 10.1039/c2jm31469j.

Liu 2012b

Liu, S.; Wang, J.; Jia, J.; Hu, X.; Liu, S.: *Synthesis and thermoelectric performance of Li-doped NiO ceramics*. In: *Ceramics International* 38, 2012, S. 5023–5026. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.02.099.

Liu 2012c

Liu, W.; Yan, X.; Chen, G.; Ren, Z.: *Recent advances in thermoelectric nanocomposites*. In: *Nano Energy* 1, 2012, S. 42–56. DOI: 10.1016/j.nanoen.2011.10.001.

Löhnert 2017

Löhnert, R.; Stelter, M.; Töpfer, J.: *Evaluation of soft chemistry methods to synthesize Gd-doped $CaMnO_{3-\delta}$ with improved thermoelectric properties*. In: *Materials Science and Engineering: B* 223, 2017, S. 185–193. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.06.014.

Lu 2016

Lu, Z.; Sinclair, D. C.; Reaney, I. M.; Tan, X.: *The Influence of La Doping and Heterogeneity on the Thermoelectric Properties of $Sr_3Ti_2O_7$ Ceramics*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 99, 2016, S. 515–522. DOI: 10.1111/jace.13998.

Ma 2013

Ma, Y.; Heijl, R.; Palmqvist, A. E. C.: *Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles*. In: *Journal of Materials Science* 48, 2013, S. 2767–2778. DOI: 10.1007/s10853-012-6976-z.

Madre 2016

Madre, M. A.; Costa, F. M.; Ferreira, N. M.; Costa, S.I.R.; Rasekh, S.; Torres, M. A.; Diez, J. C.; Amaral, V. S.; Amaral, J. S.; Sotelo, A.: *High thermoelectric performance in $Bi_{2-x}Pb_xBa_2Co_2O_y$ promoted by directional growth and annealing*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 36, 2016, S. 67–74. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.034.

Maglia 2013

Maglia, F.; Tredici, I. G.; Anselmi-Tamburini, U.: *Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50 nm*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 33, 2013, S. 1045–1066. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.004.

Masood 2018

Masood, K. B.; Kumar, P.; Singh, R. A.; Singh, J.: *Odyssey of thermoelectric materials. Foundation of the complex structure*. In: *Journal of Physics Communications* 2, 2018, S. 62001. DOI: 10.1088/2399-6528/aab64f.

Matos 2011

Matos, I.; Sérgio, S.; Lopes, M. E.; Nunes, M. R.; Jorge, M. M.: *Effect of the sintering temperature on the properties of nanocrystalline $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) powders*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509, 2011, S. 9617–9626. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.032.

Matsubara 2001

Matsubara, I.; Funahashi, R.; Takeuchi, T.; Sodeoka, S.; Shimizu, T.; Ueno, K.: *Fabrication of an all-oxide thermoelectric power generator*. In: *Applied Physics Letters* 78, 2001, S. 3627–3629. DOI: 10.1063/1.1376155.

Medlin 2009

Medlin, D. L.; Snyder, G. J.: *Interfaces in bulk thermoelectric materials*. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 14, 2009, S. 226–235. DOI: 10.1016/j.cocis.2009.05.001.

Meng 2012

Meng, X.; Hao, S.; Li, J.; Fu, Q.; Fu, D.: *Preparation of $Ca_{0.8}Sm_{0.2}MnO_3$ powders and effects of calcination temperature on structure and electrical property*. In: *Powder Technology* 224, 2012, S. 96–100. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.02.034.

Miclau 2007

Miclau, M.; Hejtmanek, J.; Retoux, R.; Knizek, K.; Jirak, Z.; Frésard, R.; Maignan, A.; Hébert, S.; Hervieu, M.; Martin, C.: *Structural and Magnetic Transitions in $CaMn_{1-x}W_xO_3$* . In: *Chemistry of Materials* 19, 2007, S. 4243–4251. DOI: 10.1021/cm0710958.

Mishra 2017

Mishra, A.; Bhattacharjee, S.: *Effect of A- or B-site doping of perovskite calcium manganite on structure, resistivity, and thermoelectric properties*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 100, 2017, S. 4945–4953. DOI: 10.1111/jace.15015.

Mitchell 2002

Mitchell, R. H.: *Perovskites. Modern and ancient*. Ontario: Almaz Press, 2002. - ISBN 0-9689411-0-9.

Momma 2011

Momma, K.; Izumi, F.: *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. In: *J. Appl. Crystallogr.* 44, 2011, S. 1272–1276.

Mori 2017

Mori, T.: *Novel Principles and Nanostructuring Methods for Enhanced Thermoelectrics*. In: *Small* 13, 2017, S. 1702013. DOI: 10.1002/smll.201702013.

Mott 1969

Mott, N. F.: *Conduction in non-crystalline materials*. In: *Philosophical Magazine* 19, 1969, S. 835–852. DOI: 10.1080/14786436908216338.

Mouyane 2014

Mouyane, M.; Itaalit, B.; Bernard, J.; Houivet, D.; Noudem, J. G.: *Flash combustion synthesis of electron doped-CaMnO₃ thermoelectric oxides*. In: *Powder Technology* 264, 2014, S. 71–77. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.05.022.

Muguerra 2011

Muguerra, H.; Rivas-Murias, B.; Traianidis, M.; Marchal, C.; Vanderbemden, P.; Vertruyen, B.; Henrist, C.; Cloots, R.: *Thermoelectric properties of n-type Ca_{1-x}Dy_xMn_{1-y}Nb_yO_{3-δ} compounds (x = 0, 0.02, 0.1 and y = 0, 0.02) prepared by spray-drying method*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509, 2011, S. 7710–7716. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.04.056.

Murashov 2004

Murashov, V.; White, M. A.: *Thermal Conductivity of Insulators and Glasses*. In: Tritt, T. M. (Hrsg.): *Thermal conductivity. Theory, properties, and applications*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2004. - ISBN 0-306-48327-0, S. 92–104.

Nag 2015

Nag, A.; D'Sa, F.; Shubha, V.: *Doping induced high temperature transport properties of Ca_{1-x}Gd_xMn_{1-x}Nb_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.1)*. In: *Materials Chemistry and Physics* 151, 2015, S. 119–125. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.045.

Nell 1989

Nell, J.; Wood, B. J.; Dorris, S. E.; Mason, T. O.: *Jonker-type analysis of small polaron conductors*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 82, 1989, S. 247–254. DOI: 10.1016/0022-4596(89)90289-2.

Nolas 2004

Nolas, G. S.; Goldsmid, H. J.: *Thermal Conductivity of Semiconductors*. In: Tritt, T. M. (Hrsg.): *Thermal conductivity. Theory, properties, and applications*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2004. - ISBN 0-306-48327-0, S. 105–121.

Nölte 2002

Nölte, J.: *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*: Wiley, 2002. - ISBN 9783527303519.

Noudem 2011

Noudem, J. G.; Kenfaui, D.; Quetel-Weben, S.; Sanmathi, C. S.; Retoux, R.; Gomina, M.: *Spark Plasma Sintering of n-Type Thermoelectric Ca_{0.95}Sm_{0.05}MnO₃*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 94, 2011, S. 2608–2612. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04465.x.

Noudem 2013

Noudem, J. G.; Quetel-Weben, S.; Retoux, R.; Chevallier, G.; Estournès, C.: *Thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_{3-x}$ prepared by spark plasma sintering in air atmosphere*. In: *Scripta Materialia* 68, 2013, S. 949–952. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.02.059.

Noudem 2016

Noudem, J. G.; Retoux, R.; Lanfredi, S.: *Spark plasma texturing (SPT) of p-type $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ thermoelectric oxide*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 676, 2016, S. 499–504. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.063.

Ohtaki 1995

Ohtaki, M.; Koga, H.; Tokunaga, T.; Eguchi, K.; Arai, H.: *Electrical Transport Properties and High-Temperature Thermoelectric Performance of $(\text{Ca}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{MnO}_3$ ($M = \text{Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb, Bi}$)*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 120, 1995, S. 105–111. DOI: 10.1006/jssc.1995.1384.

Ohtaki 2009

Ohtaki, M.; Araki, K.; Yamamoto, K.: *High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics*. In: *Journal of Electronic Materials* 38, 2009, S. 1234–1238. DOI: 10.1007/s11664-009-0816-1.

Ohtaki 2011

Ohtaki, M.: *Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source*. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 119, 2011, S. 770–775. DOI: 10.2109/jcersj2.119.770.

Park 2009

Park, J. W.; Kwak, D. H.; Yoon, S. H.; Choi, S. C.: *Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO_3 at high temperature*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 487, 2009, S. 550–555. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.08.012.

Park 2011

Park, K.; Lee, G. W.: *Thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{MnO}_3$ synthesized by solution combustion process*. In: *Nanoscale research letters* 6, 2011, S. 548. DOI: 10.1186/1556-276X-6-548.

Peacor 1987

Peacor, D. R.; Essene, E. J.; Gaines, A. M.: *Petrologic and crystal-chemical implications of cation order-disorder in kutnahorite $[\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2]$* . In: *American Mineralogist* 72, 1987, S. 319–328.

Pichanusakorn 2010

Pichanusakorn, P.; Bandaru, P.: *Nanostructured thermoelectrics*. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 67, 2010, S. 19–63. DOI: 10.1016/j.mser.2009.10.001.

Poeppelmeier 1982

Poeppelmeier, K. R.; Leonowicz, M. E.; Scanlon, J. C.; Longo, J. M.; Yelon, W. B.: *Structure determination of CaMnO_3 and $\text{CaMnO}_{2.5}$ by X-ray and neutron methods*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 45, 1982, S. 71–79. DOI: 10.1016/0022-4596(82)90292-4.

Pollock 1995

Pollock, D. D.: *Thermoelectric Phenomena*. In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *CRC handbook of thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, 1995. - ISBN 0849301467, S. 7–14.

Populoh 2011

Populoh, S.; Trottmann, M.; Aguire, M. H.; Weidenkaff, A.: *Nanostructured Nb-substituted CaMnO₃ n-type thermoelectric material prepared in a continuous process by ultrasonic spray combustion*. In: *Journal of Materials Research* 26, 2011, S. 1947–1952. DOI: 10.1557/jmr.2011.140.

Qin 2018

Qin, M.; Gao, F.; Dong, G.; Xu, J.; Fu, M.; Wang, Y.; Reece, M.; Yan, H.: *Microstructure characterization and thermoelectric properties of Sr_{0.9}La_{0.1}TiO₃ ceramics with nano-sized Ag as additive*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 762, 2018, S. 80–89. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.202.

Quetel-Weben 2013

Quetel-Weben, S.; Retoux, R.; Noudem, J. G.: *Thermoelectric Ca_{0.9}Yb_{0.1}MnO_{3-δ} grain growth controlled by spark plasma sintering*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 33, 2013, S. 1755–1762. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.003.

Rao 1997

Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J.: *New Directions in Solid State Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. - ISBN 9780511623141.

Raveau 1999

Raveau, B.; Maignan, A.; Martin, C.; Hervieu, M.: *Recent Trends in the Research and Optimization of Electron Doped CMR Manganites*. In: *Journal of Superconductivity* 12, 1999, S. 247–256. DOI: 10.1023/A:1007708106157.

Raveau 2000

Raveau, B.; Zhao, Y. M.; Martin, C.; Hervieu, M.; Maignan, A.: *Mn-Site Doped CaMnO₃: Creation of the CMR Effect*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 149, 2000, S. 203–207. DOI: 10.1006/jssc.1999.8517.

Reimann 2017a

Reimann, T.; Bochmann, A.; Vogel, A.; Capraro, B.; Teichert, S.; Töpfer, J.: *Fabrication of a transversal multilayer thermoelectric generator with substituted calcium manganite*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 100, 2017, S. 5700–5708. DOI: 10.1111/jace.15119.

Reimann 2017b

Reimann, T.; Töpfer, J.: *Thermoelectric properties of Gd/W double substituted calcium manganite*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 699, 2017, S. 788–795. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.359.

Reitmaier 2011

Reitmaier, C.: *Transversaler Seebeck- und Peltier-Effekt in verkippten Metall-Halbleiter-Multilagenseukturen*. Regensburg, Universität Regensburg, Fakultät für Physik, Dissertation, 2011.

Rørmark 2002

Rørmark, L.; Wiik, K.; Stølen, S.; Grande, T.: *Oxygen stoichiometry and structural properties of La_{1-x}A_xMnO_{3±δ} (A = Ca or Sr and 0 ≤ x ≤ 1)*. In: *Journal of Materials Chemistry* 12, 2002, S. 1058–1067. DOI: 10.1039/b103510j.

Rosić 2015

Rosić, M.; Kljaljević, L.; Jordanov, D.; Stoiljković, M.; Kusigerski, V.; Spasojević, V.; Matović, B.: *Effects of sintering on the structural, microstructural and magnetic properties of nanoparticle manganite $Ca_{1-x}Gd_xMnO_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)*. In: *Ceramics International* 41, 2015, S. 14964–14972. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.041.

Rowe 2006a

Rowe, D. M.: *General Principles and Basic Considerations*. In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *Thermoelectrics handbook. Macro to nano*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006b. - ISBN 0-8493-2264-2, S. 1 1–14.

Rowe 2006b

Rowe, D. M. (Hrsg.): *Thermoelectrics handbook. Macro to nano*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006.

Ruddlesden 1957

Ruddlesden, S. N.; Popper, P.: *New compounds of the K_2NiF_4 type*. In: *Acta Cryst.* 10, 1957, S. 538.

Saini 2017

Saini, S.; Yaddanapudi, H. S.; Tian, K.; Yin, Y.; Magginietti, D.; Tiwari, A.: *Terbium Ion Doping in $Ca_3Co_4O_9$: A Step towards High-Performance Thermoelectric Materials*. In: *Scientific reports* 7, 2017, S. 44621. DOI: 10.1038/srep44621.

Salmang 2007

Salmang, H.; Scholze, H.; Telle, R.: *Keramik*. Berlin: Springer, 2007. - ISBN 978-3-540-63273-3.

Sanmathi 2010

Sanmathi, C. S.; Takahashi, Y.; Sawaki, D.; Klein, Y.; Retoux, R.; Terasaki, I.; Noudem, J. G.: *Microstructure control on thermoelectric properties of $Ca_{0.96}Sm_{0.04}MnO_3$ synthesised by co-precipitation technique*. In: *Materials Research Bulletin* 45, 2010, S. 558–563. DOI: 10.1016/j.materres-bull.2010.01.023.

Sartorius AG 1999

Sartorius AG (Hrsg.): *Dichte. Handbuch wägetechnische Applikationen Teil 1*. Göttingen, 1999, Firmenschrift.

Schrade 2014

Schrade, M.; Kabir, R.; Li, S.; Norby, T.; Finstad, T. G.: *High temperature transport properties of thermoelectric $CaMnO_{3-\delta}$ — Indication of strongly interacting small polarons*. In: *Journal of Applied Physics* 115, 2014, S. 103705. DOI: 10.1063/1.4868321.

Schulz 2018

Schulz, T.; Reimann, T.; Bochmann, A.; Vogel, A.; Capraro, B.; Mieller, B.; Teichert, S.; Töpfer, J.: *Sintering behavior, microstructure and thermoelectric properties of calcium cobaltite thick films for transversal thermoelectric multilayer generators*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 38, 2018, S. 1600–1607. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.017.

Schwedt 2017

Schwedt, G.; Schmidt, T. C.; Schmitz, O. J.: *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*. Weinheim: WILEY-VCH, 2017. - ISBN 978-3-527-34082-8.

Seebeck 1826

Seebeck, T. J.: *Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz*. In: *Annalen der Physik* 82, 1826, S. 253–286. DOI: 10.1002/andp.18260820302.

Segal 1997

Segal, D.: *Chemical synthesis of ceramic materials*. In: *Journal of Materials Chemistry* 7, 1997, S. 1297–1305. DOI: 10.1039/a700881c.

Shaikh 2016

Shaikh, F. K.; Zeadally, S.: *Energy harvesting in wireless sensor networks: A comprehensive review*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55, 2016, S. 1041–1054. DOI: 10.1016/j.rser.2015.11.010.

Shannon 1976

Shannon, R. D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. In: *Acta Crystallographica Section A* 32, 1976, S. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.

Shin 1999

Shin, W.; Murayama, N.: *Li-Doped Nickel Oxide as a Thermoelectric Material*. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 38, 1999, L1336-L1338.

Shin 2000

Shin, W.; Murayama, N.; Ikeda, K.; Sago, S.: *Fabrication of Oxide Thermoelectric Generator Element*. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 39, 2000, S. 1254–1255.

Slack 1995

Slack, G. A.: *New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling*. In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *CRC handbook of thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, 1995. - ISBN 0849301467, S. 407–440.

Snarskii 1997

Snarskii, A. A.; Pal'ti, A. M.; Ashcheulov, A. A.: *Anisotropic thermocouples article*. In: *Semiconductors* 31, 1997, S. 1101–1117.

Snarskii 2006

Snarskii, A. A.; Bulat, L. P.: *Anisotropic Thermoelements*. In: Rowe, D. M. (Hrsg.): *Thermoelectrics handbook. Macro to nano*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006b. - ISBN 0-8493-2264-2, 45-1 - 45-11.

Snyder 2008

Snyder, G. J.; Toberer, E. S.: *Complex thermoelectric materials*. In: *Nature materials* 7, 2008, S. 105–114. DOI: 10.1038/nmat2090.

Song 2018a

Song, X.; Chen, Y. (2018): *Compositions and methods for thermoelectric ceramics*. Angemeldet durch West Virginia University am 16.03.2018. Anmeldenr: 15922982. Veröffentlichungsnr: US20180269370A1. H01L 35/22; C04B 35/01; C04B 35/624; C04B 35/626; C04B 35/64.

Song 2018b

Song, X.; Paredes Navia, S. A.; Liang, L.; Boyle, C.; Romo-De-La-Cruz, C.-O.; Jackson, B.; Hinerman, A.; Wilt, M.; Prucz, J.; Chen, Y.: *Grain Boundary Phase Segregation for Dramatic Improvement of the Thermoelectric Performance of Oxide Ceramics*. In: *ACS applied materials & interfaces* 10, 2018, S. 39018–39024. DOI: 10.1021/acsami.8b12710.

Sootsman 2009

Sootsman, J. R.; Chung, D. Y.; Kanatzidis, M. G.: *Alte und neue Konzepte für thermoelektrische Materialien*. In: *Angewandte Chemie* 121, 2009, S. 8768–8792. DOI: 10.1002/ange.200900598.

Sotelo 2012

Sotelo, A.; Torres, M. A.; Constantinescu, G.; Rasekh, S.; Diez, J. C.; Madre, M. A.: *Effect of Ag addition on the mechanical and thermoelectric performances of annealed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ textured ceramics*. In: *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2012, S. 3745–3751. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2012.05.035.

Sotelo 2017

Sotelo, A.; Torres, M.; Madre, M.; Diez, J.: *Effect of synthesis process on the densification, microstructure, and electrical properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ ceramics*. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 14, 2017, S. 1190–1196. DOI: 10.1111/ijac.12711.

Sotelo 2018a

Sotelo, A.; Depriester, M.; Torres, M. A.; Sahraoui, A. H.; Madre, M. A.; Diez, J. C.: *Effect of simultaneous K, and Yb substitution for Ca on the microstructural and thermoelectric characteristics of CaMnO_3 ceramics*. In: *Ceramics International* 44, 2018, S. 12697–12701. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.071.

Sotelo 2018b

Sotelo, A.; Torres, M. A.; Madre, M. A.; Diez, J. C.: *Influence of Ag on the Properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ Sintered Ceramics*. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 11, 2018. DOI: 10.3390/ma11122503.

Srivastava 2015

Srivastava, D.; Azough, F.; Freer, R.; Combe, E.; Funahashi, R.; Kepaptsoglou, D. M.; Ramasse, Q. M.; Molinari, M.; Yeandel, S. R.; Baran, J. D.; Parker, S. C.: *Crystal structure and thermoelectric properties of Sr-Mo substituted CaMnO_3 : A combined experimental and computational study*. In: *Journal of materials chemistry. C* 3, 2015, S. 12245–12259. DOI: 10.1039/c5tc02318a.

Srivastava 2018

Srivastava, D.; Norman, C.; Azough, F.; Schäfer, M. C.; Guilmeau, E.; Freer, R.: *Improving the thermoelectric properties of SrTiO_3 -based ceramics with metallic inclusions*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 731, 2018, S. 723–730. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.033.

Su 2011

Su, H.; Jiang, Y.; Lan, X.; Liu, X.; Zhong, H.; Yu, D.: *$\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{Ca}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_3$ thermoelectric materials and their power-generation devices*. In: *physica status solidi (a)* 208, 2011, S. 147–155. DOI: 10.1002/pssa.201026347.

Taguchi 1989a

Taguchi, H.; Nagao, M.; Sato, T.; Shimada, M.: *High-temperature phase transition of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$* . In: *Journal of Solid State Chemistry* 78, 1989, S. 312–315. DOI: 10.1016/0022-4596(89)90113-8.

Taguchi 1989b

Taguchi, H.; Nagao, M.; Shimada, M.: *Metal-insulator transition in the system $(Gd_{1-x}Ca_x)MnO_{2.98}$* . In: *Journal of Solid State Chemistry* 82, 1989, S. 8–13. DOI: 10.1016/0022-4596(89)90215-6.

Tan 2016

Tan, G.; Zhao, L.-D.; Kanatzidis, M. G.: *Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials*. In: *Chemical reviews* 116, 2016, S. 12123–12149. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00255.

Teichert 2015

Teichert, S.; Bochmann, A.; Reimann, T.; Schulz, T.; Dreßler, C.; Töpfer, J.: *An oxide-based thermoelectric generator: Transversal thermoelectric strip-device*. In: *AIP Advances* 5, 2015, S. 77105. DOI: 10.1063/1.4926384.

Teichert 2016

Teichert, S.; Bochmann, A.; Reimann, T.; Schulz, T.; Dreßler, C.; Udich, S.; Töpfer, J.: *A Monolithic Oxide-Based Transversal Thermoelectric Energy Harvester*. In: *Journal of Electronic Materials* 45, 2016, S. 1966–1969. DOI: 10.1007/s11664-016-4335-6.

Terasaki 1997

Terasaki, I.; Sasago, Y.; Uchinokura, K.: *Large thermoelectric power in $NaCo_2O_4$ single crystals*. In: *Physical Review B* 56, 1997, R12685-R12687. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.R12685.

Thiel 2013

Thiel, P.; Eilertsen, J.; Populoh, S.; Saucke, G.; Döbeli, M.; Shkabko, A.; Sagarna, L.; Karvonen, L.; Weidenkaff, A.: *Influence of tungsten substitution and oxygen deficiency on the thermoelectric properties of $CaMnO_{3-\delta}$* . In: *Journal of Applied Physics* 114, 2013, S. 243707. DOI: 10.1063/1.4854475.

Thiel 2015

Thiel, P.; Populoh, S.; Yoon, S.; Weidenkaff, A.: *Enhancement of redox- and phase-stability of thermoelectric $CaMnO_{3-\delta}$ by substitution*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 229, 2015, S. 62–67. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.05.013.

Tilley 2016

Tilley, R. J. D.: *Perovskites. Structure-property relationships*. Chichester: Wiley, 2016. - ISBN 9781118935651.

Tomeš 2010

Tomeš, P.; Robert, R.; Trottmann, M.; Bocher, L.; Aguirre, M. H.; Bitschi, A.; Hejtmánek, J.; Weidenkaff, A.: *Synthesis and Characterization of New Ceramic Thermoelectrics Implemented in a Thermoelectric Oxide Module*. In: *Journal of Electronic Materials* 39, 2010, S. 1696–1703. DOI: 10.1007/s11664-010-1214-4.

Töpfer 2017

Töpfer, J.; Reimann, T.; Schulz, T.; Bochmann, A.; Capraro, B.; Barth, S.; Vogel, A.; Teichert, S.: *Oxide multilayer thermoelectric generators*. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 15, 2017, S. 716–722. DOI: 10.1111/ijac.12822.

Torrance 1991

Torrance, J. B.; Lacro, P.; Asavaroengchai, C.; Metzger, R. M.: *Simple and perovskite oxides of transition-metals: Why some are metallic, while most are insulating*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 90, 1991, S. 168–172. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90182-H.

Toyoda 2011

Toyoda, T.; Sasaki, N.; Shimada, K.; Okube, M.; Sasaki, S.: *High-Temperature Thermoelectric Property of Layered $La_{2-2x}Ca_{1+2x}Mn_2O_7$ Manganites ($0.75 \leq x \leq 1.0$)*. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 50, 2011, S. 41101. DOI: 10.1143/JJAP.50.041101.

Tuller 1977

Tuller, H. L.; Nowick, A. S.: *Small polaron electron transport in reduced CeO_2 single crystals*. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 38, 1977, S. 859–867. DOI: 10.1016/0022-3697(77)90124-X.

Twaha 2016

Twaha, S.; Zhu, J.; Yan, Y.; Li, B.: *A comprehensive review of thermoelectric technology. Materials, applications, modelling and performance improvement*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65, 2016, S. 698–726. DOI: 10.1016/j.rser.2016.07.034.

Uher 2004

Uher, C.: *Thermal Conductivity of Metals*. In: Tritt, T. M. (Hrsg.): *Thermal conductivity. Theory, properties, and applications*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2004. - ISBN 0-306-48327-0, S. 21–91.

Urata 2007

Urata, S.; Funahashi, R.; Mihara, T.; Kosuga, A.; Sodeoka, S.; Tanaka, T.: *Power generation of a p-Type $Ca_3Co_4O_9$ /n-Type $CaMnO_3$ module*. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 4, 2007, S. 535–540.

Van 2013

Van, N. N.; Pryds, N.: *Nanostructured oxide materials and modules for high-temperature power generation from waste heat*. In: *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 4, 2013, S. 23002. DOI: 10.1088/2043-6262/4/2/023002.

van Nong 2011

van Nong, N.; Pryds, N.; Linderoth, S.; Ohtaki, M.: *Enhancement of the thermoelectric performance of p-type layered oxide $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ through heavy doping and metallic nano-inclusions*. In: *Advanced Materials* 23, 2011, S. 2484–2490. DOI: 10.1002/adma.201004782.

Vegard 1921

Vegard, L.: *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*. In: *Zeitschrift für Physik* 5, 1921, S. 17–26. DOI: 10.1007/BF01349680.

Vogel 1997

Vogel, H.: *Gerthsen Physik*. Berlin: Springer, 1997. - ISBN 9783540995890.

Vullers 2009

Vullers, R.J.M.; van Schaijk, R.; Doms, I.; van Hoof, C.; Mertens, R.: *Micropower energy harvesting*. In: *Solid-State Electronics* 53, 2009, S. 684–693. DOI: 10.1016/j.sse.2008.12.011.

Walia 2013

Walia, S.; Balendhran, S.; Nili, H.; Zhuiykov, S.; Rosengarten, G.; Wang, Q. H.; Bhaskaran, M.; Sriram, S.; Strano, M. S.; Kalantar-zadeh, K.: *Transition metal oxides – Thermoelectric properties*. In: *Progress in Materials Science* 58, 2013, S. 1443–1489. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.06.003.

Wang 2006a

Wang, X.-H.; Chen, P.-L.; Chen, I.-W.: *Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y_2O_3* . In: *Journal of the American Ceramic Society* 89, 2006, S. 431–437. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00763.x.

Wang 2006b

Wang, X.-H.; Deng, X.-Y.; Bai, H.-L.; Zhou, H.; Qu, W.-G.; Li, L.-T.; Chen, I.-W.: *Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, II: $BaTiO_3$ and Ni-Cu-Zn Ferrite*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89, 2006, S. 438–443. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00728.x.

Wang 2008

Wang, Y.; Sui, Y.; Su, W.: *High temperature thermoelectric characteristics of $Ca_{0.9}R_{0.1}MnO_3$ ($R=La, Pr, \dots, Yb$)*. In: *Journal of Applied Physics* 104, 2008, S. 93703. DOI: 10.1063/1.3003065.

Wang 2009a

Wang, Y.; Lee, K. H.; Ohta, H.; Koumoto, K.: *Thermoelectric properties of electron doped $SrO(SrTiO_3)_n$ ($n=1,2$) ceramics*. In: *Journal of Applied Physics* 105, 2009, S. 103701. DOI: 10.1063/1.3117943.

Wang 2009b

Wang, Y.; Sui, Y.; Cheng, J.; Wang, X.; Su, W.: *Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added $Ca_3Co_4O_9$* . In: *Journal of Alloys and Compounds* 477, 2009, S. 817–821. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.10.162.

Wang 2009c

Wang, Y.; Sui, Y.; Fan, H.; Wang, X.; Su, Y.; Su, W.; Liu, X.: *High Temperature Thermoelectric Response of Electron-Doped $CaMnO_3$* . In: *Chemistry of Materials* 21, 2009, S. 4653–4660. DOI: 10.1021/cm901766y.

Wang 2009d

Wang, Y.; Sui, Y.; Wang, X.; Su, W.: *Effects of substituting La^{3+} , Y^{3+} and Ce^{4+} for Ca^{2+} on the high temperature transport and thermoelectric properties of $CaMnO_3$* . In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, 2009, S. 55010. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/055010.

Wang 2010a

Wang, N.; Han, L.; He, H.; Ba, Y.; Koumoto, K.: *Effects of mesoporous silica addition on thermoelectric properties of Nb-doped $SrTiO_3$* . In: *Journal of Alloys and Compounds* 497, 2010, S. 308–311. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.049.

Wang 2010b

Wang, N.; He, H.; Ba, Y.; Wan, C.; Koumoto, K.: *Thermoelectric properties of Nb-doped $SrTiO_3$ ceramics enhanced by potassium titanate nanowires addition*. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 118, 2010, S. 1098–1101. DOI: 10.2109/jcersj2.118.1098.

Wang 2010c

Wang, Y.; Fujinami, K.; Zhang, R.; Wan, C.; Wang, N.; Ba, Y.; Koumoto, K.: *Interfacial Thermal Resistance and Thermal Conductivity in Nanograined SrTiO₃*. In: *Applied Physics Express* 3, 2010, S. 31101. DOI: 10.1143/APEX.3.031101.

Wang 2010d

Wang, Y.; Sui, Y.; Wang, X.; Su, W.: *Enhancement of thermoelectric efficiency in (Ca,Dy)MnO₃–(Ca,Yb)MnO₃ solid solutions*. In: *Applied Physics Letters* 97, 2010, S. 52109. DOI: 10.1063/1.3477959.

Wang 2010e

Wang, Y.; Sui, Y.; Wang, X.; Su, W.; Liu, X.; Fan, H. J.: *Thermal conductivity of electron-doped CaMnO₃ perovskites. Local lattice distortions and optical phonon thermal excitation*. In: *Acta Materialia* 58, 2010, S. 6306–6316. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.07.052.

Wang 2011

Wang, Y.; Fan, H. J.: *Sr_{1-x}La_xTiO₃ nanoparticles: Synthesis, characterization and enhanced thermoelectric response*. In: *Scripta Materialia* 65, 2011, S. 190–193. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.037.

Wang 2012

Wang, H.; Wang, C.: *Synthesis of Dy doped Yb_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃ ceramics with a high relative density and their thermoelectric properties*. In: *Materials Research Bulletin* 47, 2012, S. 2252–2256. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.05.061.

Wang 2013

Wang, N.; Chen, H.; He, H.; Norimatsu, W.; Kusunoki, M.; Koumoto, K.: *Enhanced thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO₃ by nano-inclusion with low thermal conductivity*. In: *Scientific reports* 3, 2013, S. 3449. DOI: 10.1038/srep03449.

Wang 2016

Wang, H.; Su, W.; Liu, J.; Wang, C.: *Recent development of n-type perovskite thermoelectrics*. In: *Journal of Materiomics* 2, 2016, S. 225–236. DOI: 10.1016/j.jmat.2016.06.005.

Wang 2017

Wang, J.; Zhang, B.-Y.; Kang, H.-J.; Li, Y.; Yaer, X.; Li, J.-F.; Tan, Q.; Zhang, S.; Fan, G.-H.; Liu, C.-Y.; Miao, L.; Nan, D.; Wang, T.-M.; Zhao, L.-D.: *Record high thermoelectric performance in bulk SrTiO₃ via nano-scale modulation doping*. In: *Nano Energy* 35, 2017, S. 387–395. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.04.003.

Waser 1994

Waser, R.: *Lineare und nicht-lineare Widerstände*. In: Schaumburg, H. (Hrsg.): *Keramik*. Stuttgart: Teubner, 1994. - ISBN 3-519-06127-9, S. 129–160.

Weber 1987

Weber, W. J.; Griffin, C. W.; Bates, J. L.: *Effects of Cation Substitution on Electrical and Thermal Transport Properties of YCrO₃ and LaCrO₃*. In: *Journal of American Ceramic Society* 70, 1987, S. 265–270.

Wu 2018

Wu, T.; Gao, P.: *Development of Perovskite-Type Materials for Thermoelectric Application*. In: *Materials* 11, 2018. DOI: 10.3390/ma11060999.

Wyckoff 1920

Wyckoff, R. W. G.: *The crystal structures of some carbonates of the calcite group*. In: *American Journal of Science* s4-50, 1920, S. 317–360. DOI: 10.2475/ajs.s4-50.299.317.

Xu 2004

Xu, G.; Funahashi, R.; Pu, Q.; Liu, B.; Tao, R.; Wang, G.; Ding, Z.: *High-temperature transport properties of Nb and Ta substituted CaMnO₃ system*. In: *Solid State Ionics* 171, 2004, S. 147–151. DOI: 10.1016/S0167-2738(03)00108-5.

Yang 2004

Yang, J.: *Theory of Thermal Conductivity*. In: Tritt, T. M. (Hrsg.): *Thermal conductivity. Theory, properties, and applications*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2004. - ISBN 0-306-48327-0, S. 1–20.

Yin 2017

Yin, Y.; Tudu, B.; Tiwari, A.: *Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules*. In: *Vacuum* 146, 2017, S. 356–374. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.04.015.

Zahner 1998

Zahner, T.; Förg, R.; Lengfellner, H.: *Transverse thermoelectric response of a tilted metallic multilayer structure*. In: *Applied Physics Letters* 73, 1998, S. 1364–1366. DOI: 10.1063/1.122376.

Zeng 1999

Zeng, Z.; Greenblatt, M.; Croft, M.: *Large magnetoresistance in antiferromagnetic CaMnO_{3-δ}*. In: *Physical Review B* 59, 1999, S. 8784–8788. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8784.

Zhan 2014

Zhan, B.; Lan, J.; Liu, Y.; Lin, Y.; Shen, Y.; Nan, C.: *High Temperature Thermoelectric Properties of Dy-doped CaMnO₃ Ceramics*. In: *Journal of Materials Science & Technology* 30, 2014, S. 821–825. DOI: 10.1016/j.jmst.2014.01.002.

Zhang 2011

Zhang, F. P.; Zhang, X.; Lu, Q. M.; Zhang, J. X.; Liu, Y. Q.: *Electronic structure and thermal properties of doped CaMnO₃ systems*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509, 2011, S. 4171–4175. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.032.

Zhang 2015

Zhang, X. H.; Li, J. C.; Du, Y. L.; Wang, F. N.; Liu, H. Z.; Zhu, Y. H.; Liu, J.; Su, W. B.; Wang, C. L.; Mei, L. M.: *Thermoelectric properties of A-site substituted Lanthanide Ca_{0.75}R_{0.25}MnO₃*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 634, 2015, S. 1–5. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.074.

Zhang 2019

Zhang, W.; Zhu, K.; Liu, J.; Wang, J.; Yan, K.; Liu, P.; Wang, Y.: *Enhanced thermoelectric properties of nano-SiC dispersed NaCo₂O₄ composites*. In: *Functional Materials Letters* 12, 2019, S. 1950009. DOI: 10.1142/S1793604719500097.

Zhu 2014a

Zhu, Y.; Wang, C.; Su, W.; Li, J.; Liu, J.; Du, Y.; Mei, L.: *High-temperature thermoelectric performance of Ca_{0.96}Dy_{0.02}RE_{0.02}MnO₃ ceramics (RE = Ho, Er, Tm)*. In: *Ceramics International* 40, 2014, S. 15531–15536. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.028.

Zhu 2014b

Zhu, Y.; Wang, C.; Wang, H.; Su, W.; Liu, J.; Li, J.: *Influence of Dy/Bi dual doping on thermoelectric performance of CaMnO_3 ceramics*. In: *Materials Chemistry and Physics* 144, 2014, S. 385–389. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.01.006.

Zhu 2015a

Zhu, Y.; Wang, C.; Su, W.; Liu, J.; Li, J.; Du, Y.; Zhang, X.; Qin, Y.; Mei, L.: *Enhanced Thermoelectric Response of $\text{Ca}_{0.96}\text{Dy}_{0.02}\text{Re}_{0.02}\text{MnO}_3$ Ceramics (Re = La, Nd, Sm) at High Temperature*. In: *Journal of Electronic Materials* 44, 2015, S. 414–419. DOI: 10.1007/s11664-014-3450-5.

Zhu 2015b

Zhu, Y.; Wang, C.; Su, W.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, X.; Mei, L.: *Influence of rare-earth elements doping on thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{MnO}_3$ at high temperature*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 225, 2015, S. 105–109. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.12.010.

Zhu 2015c

Zhu, Y.-H.; Su, W.-B.; Liu, J.; Zhou, Y.-C.; Li, J.; Zhang, X.; Du, Y.; Wang, C.-L.: *Effects of Dy and Yb co-doping on thermoelectric properties of CaMnO_3 ceramics*. In: *Ceramics International* 41, 2015, S. 1535–1539. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.089.

Zhou 2018

Zhou, X.; Yan, Y.; Lu, X.; Zhu, H.; Han, X.; Chen, G.; Ren, Z.: *Routes for high-performance thermoelectric materials*. In: *Materials Today* 21, 2018, S. 974–988. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.03.039.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung (a) des Seebeck-Effektes bei Vorliegen einer Temperaturdifferenz ΔT und (b) des Peltier-Effektes bei Durchfluss eines Stroms I zwischen den Kontaktpunkten der Materialien A und B in einem Stromkreis.....	4
Abb. 2.2: Lage der kristallographischen Achsen x_2, y_2 beim transversalen thermoelektrischen Effekt	5
Abb. 2.3: (a) Schema eines einfachen thermoelektrischen Generators bestehend aus einem Thermopaar der Materialien A und B, mit der Temperatur T_h an der heißen Seite und T_k an der kalten Seite (nach Ioffe 1957, S. 36), (b) Schema eines Moduls mit TEG im klassischen π -Design (nach Snyder 2008, S. 106)	5
Abb. 2.4: Schematischer Aufbau (a) eines MLTEG mit Geometrie in Anlehnung an das klassische π -Design und (b) eines TMLTEG; hierbei stehen die Farben der Schichten für: blau – n-leitendes Material, rot – p-leitendes Material, weiß – isolierendes Material, grau – Metall, T_h bezeichnet die Temperatur der Wärmequelle, T_k die Temperatur der Wärmesenke (nach Töpfer 2017, S. 719 und S. 721)	6
Abb. 2.5: Konversionseffizienz η eines thermoelektrischen Generators im klassischen π -Design für unterschiedliche thermoelektrische Gütezahlen $Z_{long}T_m$ mit der Temperatur der Wärmequelle T_h und der Wärmesenke mit einer Temperatur von $T_k = 300$ K (nach Goldsmid 2001, S. 5).....	8
Abb. 2.6: Abhängigkeit des absoluten Seebeck-Koeffizienten S , der elektrischen Leitfähigkeit σ , der thermischen Leitfähigkeit λ , des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ und der thermoelektrischen Gütezahl zT von der Ladungsträgerkonzentration n_L (Abbildung aus Snyder 2008, S. 107).....	9
Abb. 2.7: Temperaturabhängige thermoelektrische Gütezahl zT von Halbleitern unterschieden nach p-leitenden (links) oder n-leitenden (rechts) Verbindungen und gruppiert nach dem Temperaturbereich der optimalen Kennwerte: blau – niedrige Einsatztemperatur, braun – mittlere Einsatztemperatur, grün – hohe Einsatztemperatur (Abbildung aus Beretta 2019, S. 242).....	10
Abb. 2.8: Temperaturabhängige thermoelektrische Gütezahl zT p-leitender (links) und n-leitender (rechts) Oxide (Referenzen: Na_xCoO_2 : Fergus 2012; $\text{Ca}_{2,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Co}_4\text{O}_9$: Saini 2017; $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_y$: Madre 2016; $\text{La}_{1,98}\text{Y}_{0,02}\text{CuO}_4$: Liu 2009; $\text{Sr}_{0,775}\text{La}_{0,15}\text{TiO}_{3-\delta}$: Boston 2016; $\text{Ca}_{0,97}\text{Bi}_{0,03}\text{MnO}_{3-\delta}$: Kabir 2015; $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$: Backhaus-Ricoult 2014; $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,02}\text{O}$: Ohtaki 2009)	11
Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Energieniveaus (a) freier Ionen in der Gasphase, (b) der Ionen eines Übergangsmetalloxids MO im Kristallfeld, (c) der Energiebänder des Übergangsmetalloxids MO im Hubbard-Modell bei zunehmender Überlappung der Atomorbitale, der Bloch-Wilson-Energiebänder eines (d) metallisch leitenden Übergangsmetalloxids MO und (e) des Isolators MgO (nach Waser 1994, S. 133; Cox 1995, S. 48, S. 51, S. 83)	17
Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Energieniveaus (a) freier Ionen in der Gasphase, (b) der Ionen eines Übergangsmetalloxids MO im Kristallfeld, (c) der Energiebänder des Übergangsmetalloxids MO im Ladungstransfermodell bei zunehmender Überlappung der Atomorbitale, (d) der Überlagerung des oberen Hubbard-Teilbandes ($M\ 3d\ e_g$) mit dem $O\ 2p$ -Energieband; Unterschied zwischen der Hubbard-Energie U' und der Ladungstransferenergie Δ bei einem (e) Ladungstransfer-Isolator und einem (f) Mott-Hubbard-Isolator (Abb. e und f aus Torrance 1991, S. 170).....	17
Abb. 2.11: Schematische Darstellung (a) der Bandstruktur eines undotierten Halbleiters, der elektronischen Ladungskompensation (b) eines Donator-dotierten Halbleiters und (c) eines Akzeptor-dotierten Halbleiters, sowie der Ladungsausgleich (d) einer Donatordotierung durch eine Kationenvakanz und einer Akzeptordotierung durch (e) eine Sauerstoffvakanz oder durch (f) ein Zwischengitterion (nach Rao 1997, S. 284).....	19
Abb. 2.12: Abhängigkeit des elektrischen Anteils λ_e und des Gitteranteils λ_L der Wärmeleitfähigkeit λ von der freien Ladungsträgerdichte n_L (Abbildung aus Ohtaki 2011, S. 771)	23

- Abb. 2.13: (a) Schematische Darstellung einer Gitterschwingung mit minimaler Wellenlänge $\lambda_{w,min} = 2d$ und einer Welle mit geringerer Wellenlänge λ_w (nach Vogel 1997, S. 779), (b) schematische Darstellung der Dispersionsrelation $\omega(k)$ eines zweiatomigen Gitters in eine Richtung k des (reziproken) Gitters und der Gruppengeschwindigkeit v_g eines akustischen Zweiges (nach Yang 2004, S. 10 und Vogel 1997, S. 781) .. 25
- Abb. 2.14: Schematische Darstellung des temperaturabhängigen Verlaufs der Wärmeleitfähigkeit λ und der mittleren freien Weglänge der Phononen l_{ph} eines einfachen, elektrisch isolierenden, kristallinen Festkörpers (Abbildung aus Murashov 2004, S. 97) 28
- Abb. 2.15: Darstellung der verzerrten Perowskitstruktur von CaMnO_3 mit orthorhombischer Elementarzelle (links) und der gegeneinander verkippten MnO_6 -Oktaeder (rechts)..... 30
- Abb. 2.16: (a) Zusammenstellung veröffentlichter, sehr guter thermoelektrischer Gütezahlen zT für die einzelnen Substituenten von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und (b) die zugehörigen Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und Wärmeleitfähigkeiten λ bei $T = 550^\circ\text{C}$ (Referenzen: *CMO* ($\text{CaMnO}_{3-\delta}$): Ohtaki 1995; *Y, Ce*: Wang 2009d; *Nb*: Bocher 2008; *Mo, La*: Mishra 2017; *Pr*: Cong 2004; *Nd* ($S^2\sigma$): Choi 2011 ; *Nd* (λ, zT), *Tb, Lu*: Funahashi 2008; *Sm*: Su 2011; *Gd*: Lan 2010; *Dy*: Wang 2009c; *Ho, Er, Yb*: Wang 2008; *Ta*: Xu 2004; *W*: Kabir 2014b; *Bi*: Kabir 2015)..... 37
- Abb. 2.17 Zusammenstellung veröffentlichter, sehr guter thermoelektrischer Gütezahlen zT für doppelsubstituiertes $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, der schraffierte Bereich stellt die erzielten thermoelektrischen Gütezahlen zT aus Abb. 2.16a dar (Referenzen: *Dy/Yb*: Zhu 2015c; *La/Yb*: Li 2018b; *Pr/Yb*: Li 2018a; *Dy/Ho*: Zhu 2014a; *Ce/La*: Kim 2020; *Bi/V*: Huang 2008; *Gd/Nb*: Nag 2015; *Gd/W*: Reimann 2017b; *Bi/Nb*: Park 2009; *Sr/Yb*: Kosuga 2009; *Sr/Mo*: Srivastava 2015; *K/Yb*: Sotelo 2018a) 38
- Abb. 2.18: Strukturen der Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{Ca}_{m_{OI}+1}\text{Mn}_{m_{OI}}\text{O}_{3m_{OI}+1}$ mit $m_{OI} = 1, 2, 3, \infty$; die Perowskit-artigen Schichten sind mit einer Klammer rechts neben der jeweiligen Struktur gekennzeichnet 40
- Abb. 3.1: (a) Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung thermoelektrischer Materialkennwerte, schematische Darstellung (b) der Temperaturbestimmung, (c) der Bestimmung der Seebeck-Spannung, (d) der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Vier-Punkt-Methode..... 55
- Abb. 3.2: Temperatur-Zeit-Verlauf der thermogravimetrischen Untersuchungen von keramischen Probekörpern (A, B, C) und Pulvern (5 K/min, 30 K/min) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ bei unterschiedlichen Abkühlregimen..... 57
- Abb. 3.3: Bezeichnung der Massen m_A und Masseänderungen Δm_A im Abkühlregime A..... 58
- Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Nullpunktverschiebung der relativen Masseänderungen $\Delta m_T/m_0$ auf den Referenzpunkt bei $T = 1180^\circ\text{C}$ nach der isothermen Haltezeit..... 59
- Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen der relativen Massezunahme nach der Abkühlung, $(\Delta m/m)_{\text{Abk},T}$ (rechte y-Achse), mit Regime B oder A und der thermogravimetrisch gemessenen relativen Masseänderung bei Abkühlung mit Regime A, $\Delta m_{A,T}/m_{A,30^\circ\text{C}}$ (linke y-Achse)..... 60
- Abb. 4.1: Röntgendiffraktogramme der mittels nasschemischer Synthesemethoden (a) Kofällung, (b) Sprühtrocknung und (c) Citrat-Methode hergestellten (as prepared), bei $T = 400^\circ\text{C}$ für eine Stunde zersetzten oder bei unterschiedlichen Temperaturen für zwei Stunden kalzinierten Pulver, sowie (d) des für fünf Stunden kalzinierten Pulvers aus der klassischen oxidkeramischen Route (SSR) (Löhnert 2017)... 68
- Abb. 4.2: DTA/TG-Messungen der thermischen Zersetzung nasschemisch hergestellter Präkursoren (Löhnert 2017)..... 68
- Abb. 4.3: REM-Aufnahmen von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Partikeln hergestellt über (a) die Kofällung, (b) die Citrat-Methode, (c) das Sprühtrocknen (kalziniert bei $T_K = 900^\circ\text{C}$ 2 h) und (d) die klassische oxidkeramische Route (kalziniert bei $T_K = 1100^\circ\text{C}$ 5 h, gemahlen) (Löhnert 2017) 69
- Abb. 4.4: Schwindung dL/L_0 und Schwindungsrate dL/dT von Presslingen hergestellt aus Pulvern der nasschemischen Synthesemethoden ($T_K = 900^\circ\text{C}$ 2 h) und aus Pulver der klassischen oxidkeramischen Route ($T_K = 1100^\circ\text{C}$ 5 h, gemahlen) (Löhnert 2017) 70

- Abb. 4.5: REM (SE)-Aufnahmen der polierten, thermisch geätzten Keramiken, gesintert bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h, hergestellt über die (a) Citrat-Methode, (b) die Kofällung, (c) das Sprühtrocknen und (d) die klassische oxidkeramische Route, sowie die REM (BSE)-Aufnahmen der Keramiken der (e) Citrat-Methode und der (f) klassischen oxidkeramischen Route (Löhnert 2017) 71
- Abb. 4.6: (a) Absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT der nasschemisch hergestellten, oder über die klassische oxidkeramische Route präparierten Keramiken, gesintert bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h (Löhnert 2017)..... 71
- Abb. 4.7: (a) Röntgendiffraktogramme des kogefällten Pulvers nach der Kalzination bei $T = 900\text{ °C}$ 20 min und nach der Mahlung und Sinterung dieses Pulvers bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h; (b) Vergleich der Schwindung dL/L_0 und der Schwindungsrate dL/dT von Presslingen hergestellt aus bei $T = 900\text{ °C}$ 2 h kalziniertem (Sub- μ) oder bei $T = 900\text{ °C}$ 20 min kalziniertem, gemahlenem (Nano) Pulver 73
- Abb. 4.8: REM-Aufnahmen von kogefällten Partikeln nach der Kalzination bei (a) $T = 900\text{ °C}$ 2 h (Sub- μ) und (b) nach der Mahlung des bei $T = 900\text{ °C}$ 20 min kalzinierten (Nano) Pulvers; REM-Gefügebildungen nach der Sinterung bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h aus dem (c) bei $T = 900\text{ °C}$ 2 h kalzinierten (Sub- μ) und dem (d) bei $T = 900\text{ °C}$ 20 min kalzinierten und gemahlenem (Nano) Pulver 73
- Abb. 4.9: (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT von gesinterten Keramiken ($T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h) aus kogefälltem Pulver, das bei 900 °C 2 h kalziniert (Sub- μ) oder bei 900 °C 20 min kalziniert und anschließend gemahlen (Nano) wurde..... 74
- Abb. 4.10: Relative Masseänderung $\Delta m/m_0$ und Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ während der Erwärmung, isothermen Haltezeit und langsamen Abkühlung einer gesinterten Keramik ($T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Abkühlregime A) 76
- Abb. 4.11: Relative Masseänderung $\Delta m/m_0$ und Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ einer gesinterten Probe ($T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ während der Erwärmung, isothermen Haltezeit und Abkühlung gemäß dem Sinterregime (Abkühlregime B)..... 77
- Abb. 4.12: Relative Masseänderung $\Delta m/m_0$ und Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ einer gesinterten Keramik ($T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ während der Erwärmung, isothermen Haltezeit und Abkühlung vergleichbar zur Abkühlung im Ofen ohne Regelung der Temperatur 78
- Abb. 4.13: Vergleich der (a) relativen Massezunahmen $(\Delta m/m)_{\text{Abk}}$, (b) der Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ und (c) der relativen Masseänderung pro Temperaturintervall $d(\Delta m)/dT$ der gesinterten Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ bei der Abkühlung nach den Regimen A, B oder C (die Maxima in $d(\Delta m)/dT$ bei der Abkühlung mit Regime C entstehen bei Änderung der Abkühlrate); Fotografien der angeschliffenen Proben nach der Abkühlung mit Regime A, B oder C 79
- Abb. 4.14: Vergleich (a) der relativen Massezunahmen $(\Delta m/m)_{\text{Abk}}$ und (b) der Geschwindigkeiten der relativen Masseänderungen $d(\Delta m)/dt$ von zu Pulver gemörserten Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ bei der Abkühlung von 1180 °C mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, zusätzlich wurden in (a) die relativen Massezunahmen der mit Regime A, B oder C abgekühlten Keramiken abgebildet..... 80
- Abb. 4.15: DTA-Signal und Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ bestimmt aus der simultanen DTA/TG-Messung einer zu Pulver gemörserten Keramik der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ 82

- Abb. 4.16: (a) HT-Röntgendiffraktogramme einer gesinterten Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$), als Referenzen wurden die Reflexe des $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ in der orthorhombischen ($Pnma$) und in der kubischen ($Pm-3m$) Perowskitstruktur eingezeichnet (Taguchi 1989a), * kennzeichnet die Fremdreﬂexe der Platin-Unterlage; (b) gemessene Intensitäten und (c) mittels Fourier-Analyse bearbeitete Daten im Messbereich $34,7^\circ \leq 2\theta \leq 35,8^\circ$ zwischen $694\text{ °C} \leq T \leq 1021\text{ °C}$, (d) daraus abgeleitete 2D-Konturabbildung, (e) Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ beim Abkühlen der Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (aus Abb. 4.13b) 83
- Abb. 4.17: Temperaturabhängige thermoelektrische Kennwerte (a) elektrische Leitfähigkeit σ und (b) absoluter Seebeck-Koeffizient S der mit den Regimen A, B oder C abgekühlten Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ 84
- Abb. 4.18: (a) Lineare Regression von $\ln(\sigma T)$ als Funktion der inversen Temperatur T^{-1} der mittels Regime A, B oder C abgekühlten Keramiken $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und von $\ln(\sigma)$ als Funktion der inversen Temperatur T^{-1} der mittels Regime A abgekühlten Keramik, sowie (b) die lineare Regression des absoluten Seebeck-Koeffizienten S als Funktion der inversen Temperatur T^{-1} der mittels Regime A abgekühlten Keramik $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ 85
- Abb. 4.19: Temperaturabhängige thermoelektrische Kennwerte (a) elektrische Leitfähigkeit σ und (b) absoluter Seebeck-Koeffizient S von Keramiken der Zusammensetzung $\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ nach der Sinterung ($T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$) und Abkühlung mit $dT/dt = 0,3\text{ K/min}$ bis $T = 400\text{ °C}$, mit Regime B, sowie nach der Reoxidation ($T = 600\text{ °C } 60\text{ h}$ in Luft) der mit Regime B abgekühlten Probe 86
- Abb. 4.20: Elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Temperatur T und der mittleren Nichtstöchiometrie δ von Gd^{3+} - oder W^{6+} -substituiertem $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$; T_{IM} ist die Isolator-Metall-Übergangstemperatur; A, B und C stellen schematisch den Materialanteil mit erhöhter Nichtstöchiometrie δ und niedrigerer elektrischer Leitfähigkeit σ in der Probe nach der Abkühlung mit Regime A, B oder C dar; zum Vergleich wurde die elektrische Leitfähigkeit von undotiertem $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ unterschiedlicher Nichtstöchiometrie δ und von Gd^{3+} -substituiertem $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ mit unterschiedlichem Substitutionsgrad aus Raveau 2000; Leonidova 2011; Taguchi 1989b abgebildet..... 97
- Abb. 5.1: (a) Röntgendiffraktogramme kalzinierter Pulver der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, (b) mittlere Partikelgröße d_{BET} kalzinierter Pulver $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt x oder y , (c) gibt die Daten von (b) in einem breiteren Messbereich wieder, Kalzination bei $T_K = 900\text{ °C } 2\text{ h}$ 100
- Abb. 5.2: Schwindung dL/L_0 und Schwindungsrate dL/dT von Presslingen der Zusammensetzung (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{0,5x}\text{Gd}_{0,5x}\text{MnO}_{3-\delta}$, (d) $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$ hergestellt über die Citrat-Methode und (c) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ hergestellt über die Kofällung 101
- Abb. 5.3: (a) Röntgendiffraktogramme gesintertter Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, (b) mittlere Korngröße d_{Korn} und relative Dichte ρ der gesinterten Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt x oder y , Sinterung bei $T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$ 102
- Abb. 5.4: SE-Aufnahmen der Gefüge von (a) $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ und von $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ dotiert mit Gadolinium ((b) $x = 0,02$, (c) $x = 0,04$, (d) $x = 0,06$), mit Ytterbium und Gadolinium ((e) $x = 0,02$, (f) $x = 0,03$, (g) $x = 0,04$, (h) $x = 0,05$), mit Wolfram ((i) $y = 0,01$, (j) $y = 0,02$, (k) $y = 0,03$, (l) $y = 0,04$), oder mit Bismut ((m) $x = 0,02$, (n) $x = 0,04$, (o) $x = 0,06$, (p) $x = 0,08$) 103
- Abb. 5.5: (a) Gitterparameter, (b) Volumen der Elementarzelle und Beginn der Phasenumwandlung (DTA Onset), (c) mittlerer Toleranzfaktor t_G und (d) mittlere Mn-O-Bindungslänge und mittlere Mn-O-Mn-Bindungswinkel in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad z in $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$; der mittlere Toleranzfaktor wurde für die Bi^{3+} -Substitution mit zwei unterschiedlichen Ionenradien $r_{\text{Bi}^{3+}}$ berechnet..... 104
- Abb. 5.6: DTA- und TG-Messungen von $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ beim Aufheizen ($dT/dt = 10\text{ K/min}$)..... 105
- Abb. 5.7: Temperaturabhängige thermophysikalische Kennwerte (a-d) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (e-h) elektrische Leitfähigkeit σ , (i-m) Leistungsfaktor $S^2\sigma$, (n-r) Wärmeleitfähigkeit λ und (s-w) thermoelektrische Gütezahl zT der undotierten ($x = y = 0$) und der mit $A = \text{Gd}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, Bi^{3+} oder $M = \text{W}^{6+}$ substituierten Verbindung $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ 107

- Abb. 5.8: (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S und (b) elektrische Leitfähigkeit σ der substituierten Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ für die Substitutionsgrade $z = 0,02$ (volle Symbole), $z = 0,04$ (offene Symbole) und $z = 0,06$ (halboffene Symbole) mit $z = x$ oder $z = 2y$ 107
- Abb. 5.9: (a) Änderung des elektrischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit λ_e mit der Temperatur T für unterschiedliche Substitutionsgrade z ($z = x$ oder $z = 2y$) in $\text{Ca}_{1-z}\text{A}_z\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$; Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_L bei $T = 100$ °C und bei $T = 550$ °C in Abhängigkeit (b) vom Substitutionsgehalt x oder y oder (c) von der mittleren Korngröße d_{Korn} der substituierten Keramiken $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$; gestrichelte Linien sollen die Änderung von λ_L in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt x oder y oder der mittleren Korngröße andeuten 108
- Abb. 5.10: Röntgendiffraktogramme von (a) Pulvern und (b) Keramiken der Zusammensetzungen $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP0, $x = 0$), $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4, $x = 0,04$) und $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10, $x = 0,1$) nach der (a) Kalzination bei $T_K = 900$ °C 2 h beziehungsweise nach der (b) Sinterung bei $T_S = 1300$ °C 2 h; (c) Schwindung dL/L_0 und Schwindungsrate dL/dT von Pulverpresslingen, (d) Gitterparameter der gesinterten Keramiken 117
- Abb. 5.11: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT der Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP0), $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4) und $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10) nach der Sinterung bei $T_S = 1300$ °C 2 h und der Referenzprobe $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1200$ °C 2 h 118
- Abb. 6.1: SE-Aufnahmen der Gefüge von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ gesintert bei (a) 1000 °C 0 h, (b) 1050 °C 0 h, (c) 1050 °C 2 h, (d) 1050 °C 6 h, (e) 1050 °C 12 h, (f) 1100 °C 0 h, (g) 1100 °C 2 h, (h) 1100 °C 6 h, (j) 1100 °C 12 h, (k) 1200 °C 0 h und (l) 1200 °C 2 h 121
- Abb. 6.2: Mittlere Korngröße d_{Korn} und relative Dichte ρ nach der Sinterung bei $T_S = 1050$ °C, 1100 °C, 1200 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten t_S von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$; die Haltezeit t_S der Proben ist im Diagramm neben dem Datenpunkt angegeben (Einheit: Stunden) 122
- Abb. 6.3: Temperaturabhängige thermophysikalische Kennwerte (a, b) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (c, d) elektrische Leitfähigkeit σ , (e, f) Wärmeleitfähigkeit λ und (g, h) thermoelektrische Gütezahl zT von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1050$ °C (a, c, e, g) oder $T_S = 1100$ °C (b, d, f, h) mit unterschiedlichen Haltezeiten; vergleichend wurden die Kennwerte der bei $T_S = 1200$ °C für zwei Stunden gesinterten Keramik eingezeichnet („Vergleichsprobe“ mit gelb hinterlegtem Bereich der Messunsicherheit) 123
- Abb. 6.4: Elektrische Leitfähigkeit σ bei $T = 550$ °C als Funktion der (a) relativen Dichte ρ oder der (b) mittleren Korngröße d_{Korn} von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1050$ °C, 1100 °C, 1200 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten (Angabe neben dem Datenpunkt, Einheit: Stunden); die gepunkteten Linien sollen die Änderungen mit zunehmender relativer Dichte beziehungsweise mittlerer Korngröße verdeutlichen 124
- Abb. 6.5: Temperaturabhängiger (a) elektrischer Anteil λ_e und (b) Gitteranteil λ_L der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1050$ °C, 1100 °C, 1200 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten 125
- Abb. 6.6: Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit bezogen auf den Kennwert der Vergleichsprobe ($T_S = 1200$ °C 2 h), $\lambda_{L,rel,Mess}$, bei $T = 100$ °C und bei $T = 550$ °C in Abhängigkeit von (a) der relativen Dichte ρ oder (b) der mittleren Korngröße d_{Korn} von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1050$ °C, 1100 °C, 1200 °C mit unterschiedlichen Haltezeiten (Angabe neben dem Datenpunkt, Einheit: Stunden); die gepunkteten Linien sollen die Änderung mit zunehmender relativer Dichte beziehungsweise mittlerer Korngröße verdeutlichen 125

- Abb. 6.7: Mittlere Korngröße d_{Korn} und relative Dichte ρ von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach dem Zwei-Stufen-Sintern mit (a) $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ oder (b) $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ bei unterschiedlichen Haltezeiten t_2 ; T_2 ist neben dem Datenpunkt angegeben, vergleichend sind die Kennwerte konventionell gesinterter Proben eingezeichnet ($T_5 = T_1$, Haltezeit in Stunden neben dem Datenpunkt, vgl. Abb. 6.2) 126
- Abb. 6.8: SE-Aufnahmen der Gefüge von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ gesintert mit der Zwei-Stufen-Methode bei (a) $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 = 960^\circ\text{C}$ 12 h, (b) $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ 12 h, (c) $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 = 1020^\circ\text{C}$ 12 h, (d) $T_1 = 1050^\circ\text{C}$, $T_2 = 1020^\circ\text{C}$ 24 h, (e) $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 960^\circ\text{C}$ 12 h, (f) $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ 12 h, (g) $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 1050^\circ\text{C}$ 6 h, (h) $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 1050^\circ\text{C}$ 12 h..... 127
- Abb. 6.9: Temperaturabhängige thermophysikalische Kennwerte (a, b) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (c, d) elektrische Leitfähigkeit σ , (e, f) Wärmeleitfähigkeit λ und (g, h) thermoelektrische Gütezahl zT von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ (a, c, e, g) oder $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ (b, d, f, h) mit unterschiedlichen Temperaturen T_2 und Haltezeiten t_2 der zweiten Stufe; vergleichend wurden die Kennwerte der bei $T_5 = 1200^\circ\text{C}$ für zwei Stunden konventionell gesinterten Keramik eingezeichnet („Vergleichsprobe“ mit gelb hinterlegtem Bereich der Messunsicherheit) 128
- Abb. 6.10: Elektrische Leitfähigkeit σ bei $T = 550^\circ\text{C}$ als Funktion der (a) relativen Dichte ρ oder der (b) mittleren Korngröße d_{Korn} von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Temperaturen T_2 (angegeben neben dem Datenpunkt, Haltezeit $t_2 = 12$ h oder entsprechend Beschriftung)..... 129
- Abb. 6.11: Temperaturabhängiger (a) elektrischer Anteil λ_e und (b) Gitteranteil λ_l der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Temperaturen T_2 und Haltezeiten t_2 der zweiten Stufe 129
- Abb. 6.12: Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit bezogen auf den Kennwert der Vergleichsprobe ($T_5 = 1200^\circ\text{C}$ 2 h), $\lambda_{L,rel,Mess}$, bei $T = 100^\circ\text{C}$ und bei $T = 550^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von (a) der relativen Dichte ρ oder (b) der mittleren Korngröße d_{Korn} von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ oder $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Temperaturen T_2 (angegeben neben dem Datenpunkt, Haltezeit $t_2 = 12$ h oder entsprechend Beschriftung) 129
- Abb. 6.13: Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit λ_l von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ mit unterschiedlichen mittleren Korngrößen berechnet mit dem Callaway-Modell unter Berücksichtigung der Phononenstreuung an den Substituenten, an Korngrenzen und durch Umklapp-Prozesse..... 130
- Abb. 6.14: (a) Schematische Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufs bei der Zwei-Stufen-Sinterung, (b) Darstellung nach (Chen 2000): erzielte Dichte ρ und mittlere Korngröße d_{Korn} bei der Zwei-Stufen-Sinterung von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (Angabe der Haltezeit t_2 neben dem Datenpunkt) im Vergleich zu konventionell gesinterten Proben bei der Sintertemperatur T_5 ohne Haltezeit ($t_5 = 0$ h) 132
- Abb. 6.15: Berechneter relativer Anteil des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit bezogen auf den Kennwert bei einer Korngröße von $d_{Korn} = 0,8 \mu\text{m}$, $\lambda_{L,rel,CW}$, (Linien) und relativer Anteil des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit der Keramiken der konventionellen Sinterung und der Zwei-Stufen-Sinterung bezogen auf den Kennwert der Vergleichsprobe, $\lambda_{L,rel,Mess}$, in Abhängigkeit von der Korngröße bei $T = 100^\circ\text{C}$ und bei $T = 550^\circ\text{C}$ 135
- Abb. 7.1: Röntgendiffraktogramme gesinterner Komposite der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit (a) SiO_2 als Zweitkomponente, gesintert bei $T_5 = 1200^\circ\text{C}$ für zwei Stunden, oder mit (b) ZrO_2 als Zweitkomponente, gesintert bei $T_5 = 1100^\circ\text{C}$ für sechs Stunden 139
- Abb. 7.2: SE-Gefügaufnahmen der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit einem SiO_2 -Massenanteil von (a) $w_{\text{SiO}_2} = 2\%$ oder (b) $w_{\text{SiO}_2} = 5\%$, gesintert bei $T_5 = 1200^\circ\text{C}$ für zwei Stunden 139
- Abb. 7.3: SE-Gefügaufnahmen der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit einem ZrO_2 -Massenanteil von (a) $w_{\text{ZrO}_2} = 1\%$, (b) $w_{\text{ZrO}_2} = 2\%$ oder (c) $w_{\text{ZrO}_2} = 5\%$, gesintert bei $T_5 = 1100^\circ\text{C}$ für sechs Stunden 141

- Abb. 7.4: EDX-Mapping des Komposits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + 5\% \text{ZrO}_2$, die Pfeile kennzeichnen einen Zr-reichen Bereich, die Kreise einen Mn-reichen Bereich in den Darstellungen der Elementverteilung von Calcium (rot), Mangan (grün), Gadolinium (türkis) oder Zirconium (lila) und in der SE-Gefügeaufnahme (grau) .. 141
- Abb. 7.5: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT der keramischen Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und SiO_2 , für $w_{\text{SiO}_2} = 0\%$ wurde die Messunsicherheit als gelb hinterlegter Bereich eingezeichnet..... 142
- Abb. 7.6: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT der keramischen Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und ZrO_2 , für $w_{\text{ZrO}_2} = 0\%$ wurde die Messunsicherheit als gelb hinterlegter Bereich eingezeichnet..... 142
- Abb. 7.7: SE-Aufnahmen der Gefüge der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RPO) mit einem Massenanteil von (a) $w_{\text{RP}} = 5\%$, (b) $w_{\text{RP}} = 10\%$ oder (c) $w_{\text{RP}} = 20\%$, gesintert bei $T_5 = 1200\text{ °C}$ für zwei Stunden..... 144
- Abb. 7.8: SE-Aufnahmen der Gefüge der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10) mit einem Massenanteil von (a) $w_{\text{RP}} = 10\%$ oder (b) $w_{\text{RP}} = 20\%$ und SE-Gefügeaufnahmen des Komposits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4) mit einem Massenanteil von $w_{\text{RP}} = 5\%$, jeweils gesintert bei $T_5 = 1200\text{ °C}$ für zwei Stunden..... 144
- Abb. 7.9: Röntgendiffraktogramme gesintertter Komposite ($T_5 = 1200\text{ °C}$ 2 h) der Zusammensetzung (a) $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RPO), (b) $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4), (c) $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10) und (d) die Lage der Hauptbeugungsreflexe der RP-Phasen 145
- Abb. 7.10: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a-c) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (d-f) elektrische Leitfähigkeit σ , (g-j) Wärmeleitfähigkeit λ und (k-m) thermoelektrische Gütezahl zT der keramischen Komposite mit dem Perowskit $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ als Hauptphase und der Ruddlesden-Popper-Phase (a, d, g, k) $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RPO), (b, e, h, l) $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4) oder (c, f, j, m) $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10) als Zweitphase, für $w_{\text{RP}} = 0\%$ wurde die Messunsicherheit als gelb hinterlegter Bereich eingezeichnet..... 146
- Abb. 7.11: Röntgendiffraktogramme der gesinterten Komposite ($T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ $t_2 = 6\text{ h}$) bestehend aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ gemischt mit Silber-Nanopartikeln (Ag)..... 148
- Abb. 7.12: EDX-Mapping des Komposits $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + 5\% \text{Ag}$ ($T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ $t_2 = 6\text{ h}$) mit der SE-Gefügeaufnahme (grau) und der Darstellung der Elementverteilung von Calcium (rot), Mangan (grün) und Silber (lila) 148
- Abb. 7.13: Temperaturabhängige thermophysikalische Eigenschaften (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT des Komposits aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und Silber (Ag) nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1100\text{ °C}$ und $T_2 = 1050\text{ °C}$ für sechs Stunden oder nach dem konventionellen Sintern bei $T_5 = 980\text{ °C}$ für sechs Stunden, für $w_{\text{Ag}} = 0\%$ wurde die Messunsicherheit als gelb hinterlegter Bereich eingezeichnet..... 149
- Abb. 7.14: Schematische Skizze der Mikrostrukturen von Kompositen aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und (a) ZrO_2 , (b) SiO_2 , (c) Ag, einem (d) nanokristallinen Pulver der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$ (RPO) oder $\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP10), (e) mikrokristallinen Pulver der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{4-\delta}$ (RP4) 151
- Abb. 8.1: SE-Gefügeaufnahmen von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ (a) direkt nach der Zwei-Stufen-Sinterung bei $T_1 = 1100\text{ °C}$, $T_2 = 1050\text{ °C}$ $t_2 = 6\text{ h}$ und (b) nach anschließender Auslagerung bei $T = 600\text{ °C}$ für 21 Tage..... 156
- Abb. 8.2: Schematische Darstellung einer (a) einzelnen oxidkeramischen Schicht (blau) mit Metallstreifen (grau) und der (b) Bauteilgeometrie des simulierten TMLTEG, sowie der über das Bauteil auftretende (c)

Temperaturgradient und (d) Spannungsverlauf, (e) schematischer Aufbau eines Moduls aus sechs TMLTEG (blau: TMLTEG, grau: Metallisierung, weiß: Isolator, Pfeile kennzeichnen Richtung des Stromflusses, Reimann 2017a, S. 5706) 157

Abb. 8.3: Temperaturabhängige thermophysikalische Kennwerte (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ , (c) Wärmeleitfähigkeit λ und (d) thermoelektrische Gütezahl zT von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach der Sinterung bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h (aus Abb. 4.9 Probe „Nano“) oder $T_S = 1050\text{ °C}$ 6 h (aus Abb. 6.3), von $\text{Ca}_{0,97}\text{Yb}_{0,015}\text{Gd}_{0,015}\text{MnO}_{3-\delta}$ gesintert bei $T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h (aus Abb. 5.7) und $\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta} + 2\text{ Gew.-% CuO}$ gesintert bei $T_S = 1050\text{ °C}$ 6 h (Daten aus Reimann 2017a) .. 158

Abb. 8.4: Für die Simulation verwendete Kennwerte (a) absoluter Seebeck-Koeffizient S , (b) elektrische Leitfähigkeit σ und (c) Wärmeleitfähigkeit λ siebgedruckter, kogesinterter Pasten aus Platin (zugrundeliegende Daten aus Cusack 1958; Flynn 1967) und aus AgPd30 (zugrundeliegende Daten aus Burkov 1995; Ho 1983; Ho 1978), sowie (d) die abgeleiteten thermoelektrischen Gütezahlen zT der metallischen Werkstoffe..... 158

Abb. 8.5: Berechnete elektrische Leistung P_{TEG} der TMLTEG-Module für unterschiedliche Temperaturgradienten ΔT bei verschiedenen mittleren Temperaturen T_m ($T_m = (T_h + T_k)/2$, Angabe neben den Datenpunkten) im Vergleich zu den Daten aus Reimann 2017a..... 160

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Zusammensetzung und Massenanteil w der Zweitphase keramischer Komposite, für die eine signifikante Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften im Vergleich zur Keramik ohne Zweitphase berichtet wurde; die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit σ , des absoluten Seebeck-Koeffizienten S und der Wärmeleitfähigkeit λ im Vergleich zur Oxidkeramik ohne Zweitphase sind gekennzeichnet durch: \uparrow (steigt), $-$ (unverändert), \downarrow (sinkt); sofern in der Veröffentlichung angegeben, wird die maximal erzielte thermoelektrische Gütezahl zT aufgelistet	44
Tab. 2: Übersicht über die verwendeten Substituenten und Substitutionsgehalte in den Verbindungen $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_{4-\delta}$	51
Tab. 3: Verwendete Komposit-Zweitkomponenten, deren mittlere Partikelgröße, Masseanteile w in den Kompositen und das genutzte Homogenisierungsverfahren zur Herstellung der Komposit-Pulver	52
Tab. 4: Abkühlregime für die thermogravimetrische Untersuchung des Abkühlverhaltens von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit unterschiedlichen Abkühlraten dT/dt (für nicht konstante Abkühlraten siehe Anhang A, Abb. A 1) mit und ohne isothermen Haltezeiten	57
Tab. 5: Zur Berechnung der Aktivierungsenergien für den elektrischen Ladungstransport (E_o), für den Hoppingprozess (E_H) und für die Bildung frei beweglicher Ladungsträger (E_S) verwendete Messgrößen und deren graphische Darstellung, die die Anwendung der linearen Regression ermöglicht	63
Tab. 6: Mittlere Kristallitgröße d_{XRD} der im Präkursor-Pulver vorliegenden Phasen direkt nach der Kofällung, beziehungsweise nach der Zersetzung ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 h) in der Citrat-Methode und dem Sprühtrocknen ...	67
Tab. 7: Spezifische Oberfläche A_{BET} , mittlerer Partikeldurchmesser d_{BET} und mittlere Kristallitgröße d_{XRD} der nasschemisch hergestellten Pulver nach der Kalzination ($T_K = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h) und des Pulvers der oxidkeramischen Route ($T_K = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 5 h, gemahlen), sowie die relative Dichte ρ und die mittlere Korngröße d_{Korn} der daraus gesinterten Keramiken ($T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h)	69
Tab. 8: Leistungsfaktoren $S^2\sigma$ und thermoelektrische Gütezahlen zT der nasschemisch hergestellten oder über die klassische oxidkeramische Route präparierten Keramiken bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$	72
Tab. 9: Spezifische Oberfläche A_{BET} , mittlere Partikelgröße d_{BET} , mittlere Kristallitgröße d_{XRD} von kogefälltem Pulver nach der Kalzination bei $T_K = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h oder bei $T_K = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 20 min ohne und mit anschließender Mahlung; relative Dichte ρ und mittlere Korngröße d_{Korn} der aus den Pulvern hergestellten Keramiken nach der Sinterung bei $T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h	72
Tab. 10: Relative Massezunahme $(\Delta m/m)_{Abk}$ von gesinterten Keramiken ($T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ bei der Abkühlung von $T = 1180 \text{ }^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (A: 0,5 K/min; B: 1 K/min, $< 830 \text{ }^\circ\text{C}$ variabel; C: analog Ofenabkühlung ohne Regelung der Temperatur) auf $T = 830 \text{ }^\circ\text{C}$, $580 \text{ }^\circ\text{C}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und die auftretende Geschwindigkeit der relativen Masseänderung $d(\Delta m)/dt$ bei $T = 1143 \text{ }^\circ\text{C}$	78
Tab. 11: Berechnete mittlere Nichtstöchiometrie δ der mittels Regime A abgekühlten Keramik bei unterschiedlichen Temperaturen und der unterschiedlich abgekühlten Keramiken und Pulverproben $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$	81
Tab. 12: Ergebnis der linearen Regressionen aus Abb. 4.18 und daraus berechnete Aktivierungsenergien für die Hopping-Leitung (E_H) der mit Regime A, B oder C abgekühlten Keramiken, sowie für den Ladungstransport (E_o) und für die Bildung freier Ladungsträger (E_S) der mit Regime A abgekühlten Keramik der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$	85
Tab. 13: Relative Masseänderung bei der Substitution von Ca^{2+} mit Gd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ oder Bi^{3+} oder bei der Substitution von Mn^{4+} mit W^{6+}	114
Tab. 14: Mittlerer Partikeldurchmesser d_{BET} und mittlere Kristallitgröße d_{XRD} substituierter Ruddlesden-Popper-Phasen $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ nach der Kalzination bei $T_K = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h, sowie die relative Dichte ρ der Keramiken nach der Sinterung bei $T_S = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h	116

Tab. 15: Relativer Anteil $\lambda_{L,rel,CW}$ des berechneten Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit bei abnehmender mittlerer Korngröße d_{Korn} bezogen auf den Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit bei einer mittleren Korngröße von $d_{Korn} = 0,8 \mu\text{m}$ von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$	130
Tab. 16: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten σ bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ von Keramiken ähnlicher relativer Dichte ρ und unterschiedlicher mittlerer Korngröße d_{Korn}	133
Tab. 17: Vergleich der Gitteranteile der Wärmeleitfähigkeit λ_L von Keramiken ähnlicher relativer Dichte ρ und unterschiedlicher mittlerer Korngröße d_{Korn} und des berechneten relativen Anteils des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{L,rel,CW}$ bei der verringerten Korngröße	134
Tab. 18: Relative Dichte ρ der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und SiO_2 nach der Sinterung bei $T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h oder mit ZrO_2 als Zweitphase nach der Sinterung bei $T_S = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 6 h.....	138
Tab. 19: Theoretisches Ca/Mn-Stoffmengenverhältnis in $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ und Analyse der EDX-Punktmessungen der Matrix und eines erhobenen Kornes im Komposit der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + 2 \text{ } \% \text{ SiO}_2$	140
Tab. 20: Relative Dichte ρ der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und einer Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_{4-\delta}$ als Zweitkomponente nach der Sinterung bei $T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h	143
Tab. 21: Relative Dichte ρ der Komposite aus $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ und Silber-Nanopartikeln (Ag) nach der Sinterung mit dem angegebenen Zwei-Stufen-Sinterregime (T_1, T_2, t_2) oder konventionellem Sinterregime (T_S, t_S).....	148
Tab. 22: Mittlere Korngröße d_{Korn} von Keramiken der Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}$ gesintert mit der Zwei-Stufen-Sinterung ($T_1 = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_2 = 6 \text{ h}$) nach der Auslagerung bei $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ oder $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$	156
Tab. 23: In Simulationen eines TMLTEG verwendete Werkstoffkombinationen.....	157
Tab. 24: Mittels Simulation berechnete Leerlaufspannungen U_{OC} , Kurzschlussströme I_{SC} , Wärmeströme Q_{in} und daraus abgeleitete Bauteilwiderstände R_{TEG} , elektrische Leistungen P_{TEG} und Effizienzen des Bauteils η_{TEG} für zwei unterschiedliche Bedingungen im Vergleich zu den Daten aus Reimann 2017a („Rei“)	160
Tab. 25: Verhältnis der Lorenzzahlen L_{Met}/L_{Oxid} und Quadrat der Differenz der absoluten Seebeck-Koeffizienten $(S_{Oxid} - S_{Metall})^2$ für die Materialkombinationen der simulierten TMLTEG, sowie deren maximal mögliche thermoelektrische Gütezahl $Z_{trans}T_m$ für $T_m = 100 \text{ }^\circ\text{C}$	163
Tab. 26: Vergleich der erzeugten elektrischen Leistung P_{TEG} und Leistungsdichte p_{TEG} transversaler thermoelektrischer Generatoren (kein Modul) unterschiedlicher Materialkombinationen bei verschiedenen mittleren Temperaturen T_m und anliegenden Temperaturgradienten ΔT	164

Verzeichnis der verwendeten Symbole

a	Gitterkonstante
A	Fläche
A_{spez}	spezifische Oberfläche eines Pulvers
$A^{\varepsilon+}$	Metallion mit elektrischer Ladung ε
A'	Konstante
α	Wärmediffusivität
α_L	thermischer Ausdehnungskoeffizient
b	Gitterkonstante
B	Konstante
β	Entartungsgrad
c	Gitterkonstante
c_H	Anteil der Plätze mit beweglichen Ladungsträgern
$C(\dots)$	Konzentration
c_P	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$C_{m,e}, C_{m,k}, C_{m,v}$	molare Wärmekapazität
d	Abstand zwischen zwei Gitterbausteinen, bzw. Netzebenenabstand
d_{Ag}	Agglomerat-Durchmesser
d_B	Bindungslänge
d_{BET}	mittlere Partikelgröße, bestimmt mittels BET-Verfahren
$d_{\text{Domäne}}$	mittlere Domänengröße
d_H	Abstand zwischen geeigneten Gitterplätzen beim Hopping-Prozess
d_{Korn}	mittlere Korngröße
d_{Pore}	mittlere Porengröße
d_{REM}	mittlere Partikelgröße abgeschätzt aus REM-Abbildungen
d_{TEM}	mittlere Partikelgröße bestimmt aus TEM-Abbildungen
d_{XRD}	mittlere Kristallitgröße
δ	Sauerstoffnichtstöchiometrie
Δ	Energie zur Ladungsübertragung im Ladungstransfer-Modell
Δm	Masseänderung
$\frac{\Delta m}{m}$	relative Masseänderung
ΔM	Masseverhältnis zwischen Punktdefekten und regulären Gitteratomen
$\Delta T, \frac{dT}{d\vec{r}}, \frac{dT}{dx_1}, \frac{dT}{dy_1}$	Temperaturgradient
ΔQ	Wärmemenge
$\frac{d(\Delta m)}{dt}$	Geschwindigkeit der Masseänderung
$\frac{d(\Delta m)}{dT}$	Masseänderung pro Temperaturintervall
$\frac{dL}{dT}$	Längenänderung in Bezug auf die Änderung der Temperatur
$\frac{dL}{L_0}$	Längenänderung der Probe in Bezug auf ihre Ausgangslänge
$\frac{d\dot{Q}}{dx_1}$	Wärmestrom entlang der Richtung x_1
$\frac{dT}{dt}$	Heizrate / Abkühlrate

e	Elementarladung
e_g	energetischer Zustand im d -Orbital eines Übergangsmetalls
\exp	Exponentialfunktion mit der Eulerschen Zahl als Basis
$E, \vec{E}, E_{x_1}, E_{y_1}$	elektrisches Feld
E_A, E_H, E_S, E_σ	Aktivierungsenergie
E_B	Bandbreite eines Energiebandes
E_F	Fermienergie
E_G	Bandlücke
E_L	Energie der unteren Leitungsbandkante
E_{ph}	Energie eines Phonons
E_V	Energie der oberen Kante des Valenzbandes
ε	Ladungszahl
η	Konversionseffizienz
η_{Carnot}	Carnot-Wirkungsgrad
η_{max}	maximal erzielbare Konversionseffizienz
η_{TEG}	Wirkungsgrad des thermoelektrischen Generators
g	Fallbeschleunigung
γ	Grüneisen-Konstante
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
i, ii	Ortspunkte
I	elektrischer Stromfluss
I_{SC}	Kurzschlussstrom
j	Wärmestromdichte
\vec{k}	Wellenvektor
k_B	Boltzmann Konstante
l	Abstand, beziehungsweise Höhe
l_e, l_k, l_{ph}	mittlere freie Weglänge
\ln	natürlicher Logarithmus
$L_O, L_{Oxid}, L_{Metall}$	Lorenz-Zahl
$\lambda, \lambda_A, \lambda_B, \lambda_{Oxid}, \lambda_{Metall}$	Wärmeleitfähigkeit
λ_e	elektrischer Anteil der Wärmeleitfähigkeit
λ_L	Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_W, \lambda_{W,min}$	Wellenlänge
m	Masse
m_{OI}	Anzahl der Oktaederlagen in Perowskit-artigen Schichten der RP-Struktur
m^*	effektive Masse der Ladungsträger
M	mittlere Atommasse
M_{Verb}	mittlere Atommasse der Verbindung
$M^{\varepsilon+}, M^{(\varepsilon+1)+}, M^{(\varepsilon-1)+}$	Metallion mit elektrischer Ladung $\varepsilon, \varepsilon+1, \varepsilon-1$
$[M^{\varepsilon+}], [M^{(\varepsilon+1)+}]$	Konzentration der am Ladungstransport teilnehmenden Metallionen
μ, μ_e, μ_p	Ladungsträgerbeweglichkeit
μ_c	chemisches Potenzial
μ_T	Thomson-Koeffizient

n	Stoffmenge
n_L, n_e, n_p	Ladungsträgerkonzentration
N	Anzahl der Teilchen
N_A	Avogadro-Konstante
N_H	für den Hopping-Prozess zur Verfügung stehende Plätze je Volumeneinheit
ω	Kreisfrequenz
ω_D	Debye-Grenzfrequenz
ρ	Anzahl der unterschiedlichen Gitterbausteine in der Elementarzelle
ρ_{TEG}	Leistungsdichte des TEG
P_{el}	elektrische Leistung
P_{TEG}	elektrische Leistung des TEG
φ	Kippwinkel
Π, Π_A, Π_B	absoluter Peltier-Koeffizient
$\Pi_{A,B}$	relativer Peltier-Koeffizient
q	Ladungsmenge
Q, Q_{in}	thermische Energie
\dot{Q}, \dot{Q}_{in}	Wärmestrom
r, r_A, r_B, r_x	Ionenradius
R_L	Lastwiderstand
R_{TEG}	Innenwiderstand des TEG
ρ	Dichte
ρ_{theo}	theoretische Dichte
$S, S_A, S_B, \hat{S}, S_{Oxid}, S_{Metall}$	absoluter Seebeck-Koeffizient
$S_{A,B}, S_{rel}$	relativer Seebeck-Koeffizient
$S_{\epsilon+}, S_{(\epsilon+1)+}$	Spinquantenzahlen
$S^2\sigma$	Leistungsfaktor
$\frac{S_T^*}{k_B}$	Vibrationsentropie
$\sigma, \sigma_A, \sigma_B, \sigma_{Oxid}, \sigma_{Metall}$	elektrische Leitfähigkeit
t	Zeit
$t_{1/2}$	Halbzeit bei der Laser-Flash-Methode
t_2	Haltezeit der zweiten Stufe beim Zwei-Stufen-Sintern
t_G	Toleranzfaktor
t_K	Kalzinationsdauer
t_{2g}	energetischer Zustand im d -Orbital eines Übergangsmetalls
T, T_1, T_2, T_{Ofen}	Temperatur
T_h	Temperatur der Wärmequelle
T_{IM}	Temperatur des Isolator-Metall-Übergangs
T_{ka}	Temperatur der Wärmesenke
T_K	Kalzinationstemperatur
T_m	mittlere Temperatur
T_{MSR}	Temperatur der maximalen Schwindungsrate
T_0	Konstante
T_S	Sintertemperatur bei der konventionellen Sinterung
$\tau_e, \tau_i, \tau_{KG}, \tau_{PD}, \tau_{ph}, \tau_U$	Relaxationszeit / mittlere Zeit zwischen zwei Streuprozessen

$\theta, \theta_{Mn-O-Mn,kub}$	Bindungswinkel
θ_D	Debye-Temperatur
θ	Beugungswinkel
u	Unsicherheit
$U, U_{th}, U_{thA}, U_{thB}$	Spannung
$U_{A,B}, U_{tr}$	Thermospannung
U_{OC}	Leerlaufspannung
U'	Hubbard-Energie
$v_e, v_k, v_{ph}, \vec{v}$	Geschwindigkeit
v_G	Gruppengeschwindigkeit
v_o	Frequenz der anregenden Gitterschwingung
v_s	Schallgeschwindigkeit
V_{EZ}	Volumen der Elementarzelle
V_o	Volumen der Punktdefekte
$V_{\ddot{O}}$	Sauerstoffvakanz
w	Massenanteil
W_{el}	elektrische Arbeit
x	Substitutionsgehalt
x_1	x_1 -Richtung
x_2	kristallographische Achse
y	Substitutionsgehalt
y_1	y_1 -Richtung
y_2	kristallographische Achse
z	Substitutionsgrad
Z, Z_{long}	thermoelektrische Güte eines thermoelektrischen Generators
$ZT_m, Z_{long}T_m, Z_{trans}T_m$	dimensionslose thermoelektrische Gütezahl
zT	materialspezifische dimensionslose thermoelektrische Gütezahl
\emptyset	Durchmesser
\propto	proportional zu

Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme

BET-Gleichung	Gleichung nach Brunauer, Emmett und Teller
BSE	Rückstreuelektronen (back scattered electrons)
D	Dimension
DC	Gleichstrom (direct current)
DDK	dynamischen Differenz-Kalorimetrie
DSC	differential scanning calorimetry
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDX	energie dispersive Röntgenstrahlanalyse
FEM	Finite Elemente Methode
HT-XRD	Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-AES	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LC-Display	Flüssigkristall-Anzeige (liquid crystal-display)
Med	Mahlmedium
MK	Mahlkugeln
MLTEG	Multilagen-thermoelektrische Generatoren
P	Pulver
PDF	Powder Diffraction File
POM	Polyoxymethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RP	Ruddlesden-Popper
SE	Sekundärelektronen
SPS/FAST	Spark-Plasma-Sintern beziehungsweise feldunterstütztes Sintern
TEG	thermoelektrischer Generator
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TMLTEG	transversaler Multilagen-thermoelektrischer Generator
TTEG	transversaler thermoelektrischer Generator
XRD	Röntgendiffraktometrie

Anhang A

Tab. A 1: Auflistung der für die Präparation der keramischen Pulver genutzten Chemikalien, deren Reinheit und Hersteller, sowie Hinweise bezüglich Vorbehandlung und Einwaage

Chemikalie	Summenformel	Hersteller	Reinheit	Bemerkungen
Ammoniak	NH ₃	VWR BDH Prolabo	zur Analyse	konzentriert, Gehalt 25 %
Ammonium-hydro- gencarbonat	NH ₄ HCO ₃	Fluka / Sigma Aldrich	99,5 %	
Bismut(III)-oxid	Bi ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,99 %	vor der Einwaage ge- trocknet (250 °C 12 h)
Calciumcarbonat (Alfa Aesar)	CaCO ₃	Alfa Aesar	99,0 %	vor der Einwaage ge- trocknet (250 °C 12 h)
Calciumcarbonat (Merck)	CaCO ₃	Merck	98 %	vor der Einwaage ge- trocknet (250 °C 12 h)
Citronensäure Mo- nohydrat	C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	VWR BDH Prolabo	zur Analyse	
Essigsäure	CH ₃ COOH	Applichem	zur Synthese	Gehalt 99 % - 100 %
Ethylenglycol	C ₂ H ₆ O ₂	VWR BDH Prolabo	zur Analyse	
Gadoliniumoxid	Gd ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9 %	Lagerung im Exsikkator
Mangan(II)-acetat Tetrahydrat	Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O	Sigma Aldrich	99,0 %	Einwaage-Korrektur mit Glühfaktor
Mangan(II,III)-oxid	Mn ₃ O ₄	Erachem	99,92 %	Einwaage-Korrektur mit Glühfaktor
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	VWR BDH Prolabo	zur Analyse	Gehalt 100 %
Salpetersäure	HNO ₃	VWR BDH Prolabo	zur Analyse	Gehalt 65 %
Siliciumdioxid, Aerosil 200	SiO ₂	Evonik Industries	99,8 %	
Silber	Ag	Sigma Aldrich	99,5 %	nanokristallines Pulver
Wasserstoff-per- oxid	H ₂ O ₂	Applichem	reinst	Gehalt 35 %
Wolfram	W	Alfa Aesar	99,9 %	
Ytterbium(III)-oxid	Yb ₂ O ₃	Merck	99,0 %	Lagerung im Exsikkator
Zirconiumdioxid	ZrO ₂	Sigma Aldrich	> 99,0 %	Lagerung im Exsikkator, Nanopulver

Tab. A 2: Ansatzberechnungen zur Herstellung von 10 g der Zielverbindung mittels Carbonat-Kofällung

Zielverbindung	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Ansatzgröße / g	Stoffmenge / mol	Konzentration Kationen / mol·l ⁻¹
CaMnO ₃	143,0142	10	69,92312651·10 ⁻³	$c_{Ca^{2+}} = c_{Mn^{2+}} = 0,4$
Rohstoff	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Masse oder Volumen	Faktor / -	Einwaage oder effektives Volumen
CaCO ₃ (Alfa Aesar)	100,0872	6,9984 g	-	6,9984 g
Mn ₃ O ₄	228,8116	5,33307 g		
Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O			3,19317	17,0294 g
CH ₃ COOH ^{****}	60,0524	8,04 ml	1,4	11,26 ml
H ₂ O (Kationen)		175 ml	-	175 ml
NH ₄ HCO ₃	79,0554	11,0556 g	1,1	12,16 g
NH ₃ 25%ig		28,74 ml	-	28,74 ml
H ₂ O (Fällmittel)		125 ml	-	125 ml

Zielverbindung	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Ansatzgröße / g	Stoffmenge / mol	Konzentration Kationen / mol·l ⁻¹
Ca ₂ MnO ₄	199,0916	10	50,22813619·10 ⁻³	$c_{Ca^{2+}} = 2c_{Mn^{2+}} = 0,4$
Rohstoff	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Masse oder Volumen	Faktor / -	Einwaage oder effektives Volumen
CaCO ₃ (Alfa Aesar)	100,0872	10,0544 g	-	10,0544 g
Mn ₃ O ₄	228,8116	3,83093 g		
Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O			3,19317	12,2328 g
CH ₃ COOH	60,0524	11,55 ml	1,4	16,17 ml
H ₂ O (Kationen)		251 ml	-	251 ml
NH ₄ HCO ₃	79,0554	11,9124 g	1,1	13,10 g
NH ₃ 25%ig		30,97 ml	-	30,97 ml
H ₂ O (Fällmittel)		135 ml	-	135 ml

^{****} $\rho = 1,0446 \text{ g/cm}^3$ bei 20 °C (Lide 2005, S. 3-4)

Fortsetzung Tab. A 2

Zielverbindung	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Ansatzgröße / g	Stoffmenge / mol	Konzentration Kationen / mol·l ⁻¹
Ca_{0,96}Gd_{0,04}MnO₃	147,7011	10	67,70431198·10 ⁻³	$c_{Ca^{2+}} = c_{Mn^{2+}} = 0,4$
Rohstoff	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Masse oder Volumen	Faktor / -	Einwaage oder effektives Volumen
CaCO ₃ (Alfa Aesar)	100,0872	6,5053 g	-	6,5053 g
Mn ₃ O ₄	228,8116	5,16385 g		
Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O			3,22242	16,6401 g
Gd ₂ O ₃	362,4982	0,49085 g	-	0,49085 g
CH ₃ COOH	60,0524	7,89 ml	1,4	11,05 ml
H ₂ O (Kationen)		170 ml	-	170 ml
NH ₄ HCO ₃	79,0554	10,8118 g	1,1	11,89 g
NH ₃ 25%ig		28,11 ml	-	28,11 ml
H ₂ O (Fällmittel)		125 ml	-	125 ml

Tab. A 3: Ansatzberechnungen zur Herstellung von 10 g der Zielverbindung mittels Citrat-Methode

Zielverbindung	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Ansatzgröße / g	Stoffmenge <i>n</i> / mol	<i>n</i> _{Kationen} / <i>n</i> _{C₆H₈O₇}
CaMnO ₃	143,0142	10	69,92312651·10 ⁻³	1 : 2
Rohstoff	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Masse oder Volumen	Faktor / -	Einwaage oder effektives Volumen
CaCO ₃ (Alfa Aesar)	100,0872	6,9984 g	-	6,9984 g
Mn ₃ O ₄	228,8116	5,3331 g	1,01655	5,4214 g
C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	210,1402	88,16 g	-	88,16 g
H ₂ O		500 ml	-	500 ml
C ₂ H ₆ O ₂ ****			0,6006	52,95 ml

Zielverbindung	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Ansatzgröße / g	Stoffmenge <i>n</i> / mol	<i>n</i> _{Kationen} / <i>n</i> _{C₆H₈O₇}
Ca _{0,96} Gd _{0,04} MnO ₃	147,7011	10	67,70431198·10 ⁻³	1 : 2
Rohstoff	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Masse oder Volumen	Faktor / -	Einwaage oder effektives Volumen
CaCO ₃ (Alfa Aesar)	100,0872	6,5053 g	-	6,5053 g
Mn ₃ O ₄	228,8116	5,1638 g	1,01655	5,2493 g
Gd ₂ O ₃	362,4982	0,49085 g	-	0,49085 g
C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	210,1402	85,36 g	-	85,36 g
H ₂ O		500 ml	-	500 ml
C ₂ H ₆ O ₂			0,6006	51,27 ml

**** $\rho = 1,1135 \text{ g/cm}^3$ bei 20 °C (Lide 2005, S. 3-254); Masseverhältnis $m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} / m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2:3$

Tab. A 4: Ansatzberechnungen zur Herstellung von 10 g der Zielverbindung mittels Sprühtrocknung

Zielverbindung	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Ansatzgröße / g	Stoffmenge <i>n</i> / mol	Konzentration Kationen / mol·l ⁻¹
CaMnO ₃	143,0142	10	69,92312651·10 ⁻³	$c_{Ca^{2+}} = c_{Mn^{2+}} = 0,3$
Rohstoff	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Masse oder Volumen	Faktor / -	Einwaage oder effektives Volumen
CaCO ₃ (Alfa Aesar)	100,0872	6,9984 g	-	6,9984 g
Mn ₃ O ₄	228,8116	5,3331 g		
Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O			3,19317	17,0294 g
CH ₃ COOH	60,0524	8,00 ml	1,05	8,40 ml
H ₂ O		233 ml	-	233 ml

Zielverbindung	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Ansatzgröße / g	Stoffmenge <i>n</i> / mol	Konzentration Kationen / mol·l ⁻¹
Ca _{0,96} Gd _{0,04} MnO ₃	147,7011	10	67,70431198·10 ⁻³	$c_{Ca^{2+}} = c_{Mn^{2+}} = 0,3$
Rohstoff	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Masse oder Volumen	Faktor / -	Einwaage oder effektives Volumen
CaCO ₃ (Alfa Aesar)	100,0872	6,5053 g	-	6,5053 g
Gd ₂ O ₃	362,4982	0,49085 g	-	0,49085 g
Mn ₃ O ₄	228,8116	5,16384 g		
Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4 H ₂ O			3,19317	16,4891 g
CH ₃ COOH	60,0524	7,89 ml	1,05	8,29 ml
H ₂ O		226 ml	-	226 ml

Tab. A 5: Ionenradien nach (Shannon 1976) und nach (Jia 1991)

Ion	Ionenradius nach Shannon / Å		Ionenradius nach Jia / Å	
	Koordinationszahl			
	6	12	6	12
O ²⁻	1,40			
Ca ²⁺	1,00	1,340		
Mn ⁴⁺	0,530			
Mn ³⁺	0,645			
Gd ³⁺	0,938		0,938	1,27
Yb ³⁺	0,868		0,868	1,20
W ⁶⁺	0,600			
Bi ³⁺	1,030	1,30 ... 1,40 *		

* extrapoliert aus (Shannon 1976)

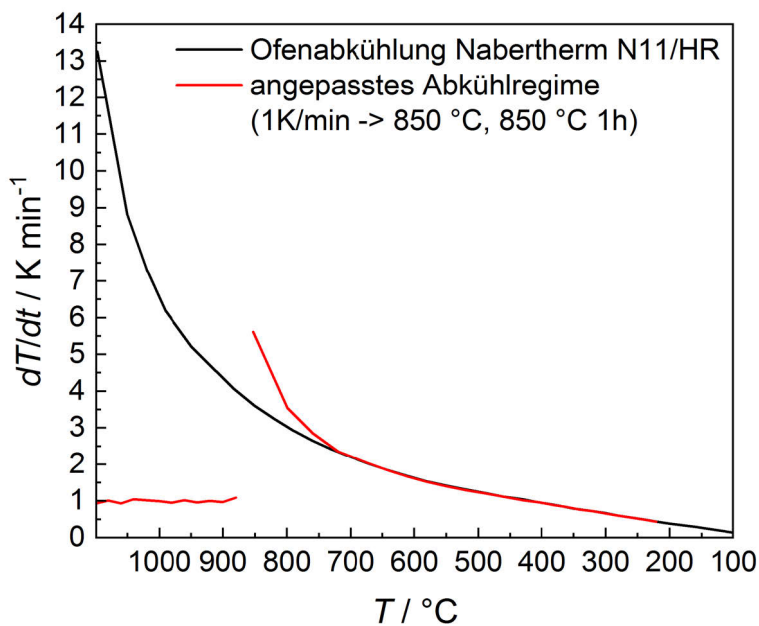


Abb. A 1: Abkühlrate dT/dt als Funktion der Ofentemperatur (N11/HR, Nabertherm) für die Abkühlung ohne Regelung der Ofentemperatur (schwarz, Abkühlregime C) und für die Abkühlung mit $dT/dt = 1 \text{ K/min}$ bis $T = 850 \text{ °C}$, einer isothermen Haltezeit von einer Stunde bei $T = 850 \text{ °C}$ und der anschließenden Abkühlung ohne Regelung der Ofentemperatur (rot, Abkühlregime B)

Tab. A 6: Messunsicherheit u der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (u_σ), des Seebeck-Koeffizienten (u_S), der Wärmediffusivität (u_α) und der Wärmekapazität (u_{c_p}) laut Herstellerangaben, sowie die Herleitung der Unsicherheit der abgeleiteten Größen Leistungsfaktor ($u_{S^2\sigma}$), Wärmeleitfähigkeit (u_λ), elektrischer Anteil der Wärmeleitfähigkeit (u_{λ_e}), Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit (u_{λ_L}) und thermoelektrische Gütezahl (u_{zT})

u	Fehlerrechnung
u_σ	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \pm 10 \%$
u_S	$\frac{\Delta S}{S} = \pm 7 \%$
$u_{S^2\sigma}$	$\Delta(S^2\sigma) = \left \frac{d(S^2\sigma)}{dS} \right \Delta S + \left \frac{d(S^2\sigma)}{d\sigma} \right \Delta\sigma = \frac{d(S^2\sigma)}{dS} \cdot 0,07S + \frac{d(S^2\sigma)}{d\sigma} \cdot 0,1\sigma$ $= 0,14S^2\sigma + 0,1S^2\sigma = 0,24S^2\sigma$ $\frac{\Delta(S^2\sigma)}{S^2\sigma} = \pm 24 \%$
u_α	$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \pm 2,2 \%$
u_ρ	$\frac{\Delta\rho}{\rho} \leq \pm 1 \%$
u_{c_p}	$\frac{\Delta c_p}{c_p} = \pm 1 \%$
u_λ	$\lambda = \alpha\rho c_p$ $\Delta\lambda = \left \frac{d\lambda}{d\alpha} \right \Delta\alpha + \left \frac{d\lambda}{d\rho} \right \Delta\rho + \left \frac{d\lambda}{dc_p} \right \Delta c_p = (0,022 + 0,01 + 0,01)\alpha\rho c_p = 0,042\alpha\rho c_p$ $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \pm 4,2 \%$
u_{λ_e}	$\lambda_e = \sigma LT$ $\Delta\lambda_e = \left \frac{d\lambda_e}{d\sigma} \right \Delta\sigma = 0,1\sigma LT$ $\frac{\Delta\lambda_e}{\lambda_e} = \pm 10 \%$
u_{λ_L}	$\lambda_L = \lambda - \lambda_e$ $\Delta\lambda_L = \left \frac{d\lambda_L}{d\lambda} \right \Delta\lambda + \left \frac{d\lambda_L}{d\lambda_e} \right \Delta\lambda_e = \Delta\lambda + \Delta\lambda_e = 0,042\lambda + 0,1\lambda_e$
u_{zT}	$zT = \frac{S^2\sigma}{\lambda} T$ $\Delta zT = \left \frac{dzT}{dS} \right \Delta S + \left \frac{dzT}{d\sigma} \right \Delta\sigma + \left \frac{dzT}{d\lambda} \right \Delta\lambda = \frac{2\sigma ST}{\lambda} 0,07S + \frac{S^2 T}{\lambda} 0,1\sigma + \frac{S^2\sigma T}{\lambda} 0,042$ $= 0,282 \frac{S^2\sigma}{\lambda} T$ $\frac{\Delta zT}{zT} = \pm 28,2 \%$

Tab. A 7: Für die qualitative Phasenanalyse genutzte Pattern der ICDD PDF-Datenbank

Verbindung	ICDD PDF-Nummer	Raumgruppe
CaCO ₃	24-0027	R $\bar{3}$ c (167)
CaMn(CO ₃) ₂	84-1290	R $\bar{3}$ (148)
Mn ₃ O ₄	24-0734	I41/amd (141)
Ca ₂ Mn ₃ O ₈	73-2290	C2/m (12)
Ca ₂ MnO ₄	89-5425; 82-0351	I41/acd (142)
Ca ₃ Mn ₂ O ₇	89-5426	I4/mmm (139)
Ca ₄ Mn ₃ O ₁₀	18-0298	I4/mmm (139)
CaMnO ₃	89-5424	Pnma (62)
CaMn ₂ O ₄	74-2293	Pmab (57)
Ag	03-065-2871	Fm $\bar{3}$ m (225)
CaZrO ₃	75-0358	Pm $\bar{3}$ m (221)

Tab. A 8: Referenzen der für die Rietveld-Methode, sowie für die Berechnung theoretischer Diffraktogramme und Darstellung der Kristallstrukturen zugrunde gelegten Strukturdaten

Verbindung	ICSD-Nummer	Referenz
CaMnO ₃	35218	Poeppelmeier 1982
Ca ₂ MnO ₄	86646	Fawcett 1998
Ca ₃ Mn ₂ O ₇	86647	Fawcett 1998
Ca ₄ Mn ₃ O ₁₀	86648	Fawcett 1998
CaCO ₃	37241	Wyckoff 1920
CaMn(CO ₃) ₂	202247	Peacor 1987
Mn ₃ O ₄	68174	Jarosch 1987

Abb. A 2: Rietveld-Analyse-Report für die Strukturverfeinerung des
Diffraktogramms einer Keramik der Zusammensetzung



R-Values

R_{exp}: 1.13 R_{wp}: 1.54 R_p: 1.14 GOF: 1.37
R_{exp}: 6.82 R_{wp}: 9.33 R_p: 19.39 DW: 1.07

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1: CaMnO₃ 100.000 %

Background

Chebyshev polynomial, Coefficient

0	7450.6(12)
1	163.6(20)
2	10.3(19)
3	14.7(16)
4	19.7(16)

Instrument

Primary radius (mm) 300
Secondary radius (mm) 300
Receiving slit width (mm) 0.1
FDS angle (°) 0.1
Full Axial Convolution
Filament length (mm) 12
Sample length (mm) 15
Receiving Slit length (mm) 12
Primary Soller (°) 4.744341
Secondary Soller (°) 2.5

Tube_Tails

Source Width (mm) 0.3197819
Z1 (mm) -0.08611225
Z2 (mm) 0.5057322
Fraction 0.05829998

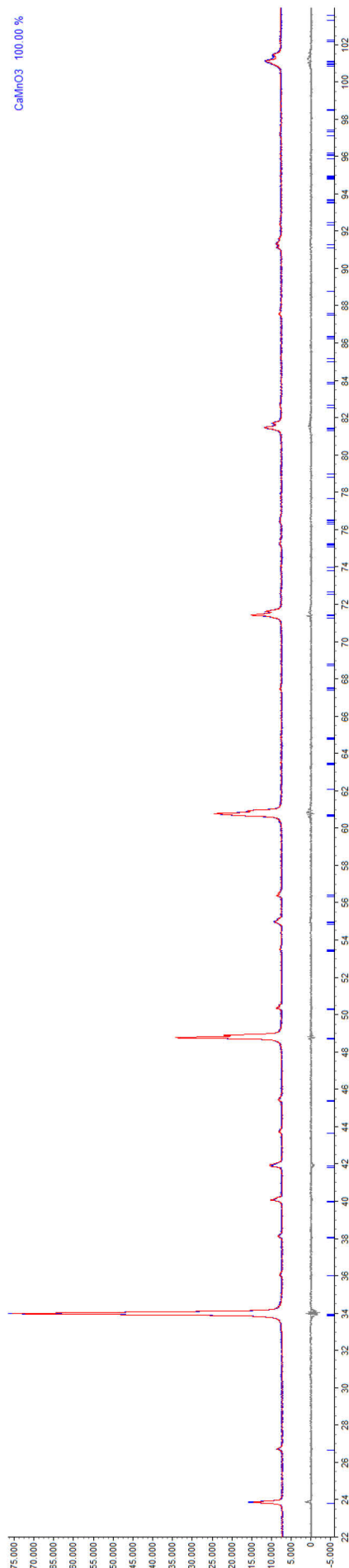
Corrections

Specimen displacement -0.17323(51)
LP Factor 0

Structure 1

Phase name CaMnO₃
R-Bragg 1.435
Spacegroup Pnma
Scale 0.0043987(40)
Cell Mass 590.802
Cell Volume (Å³) 208.5274(23)
Wt% - Rietveld 100.000
Crystallite Size
Cry size Lorentzian (nm) 257.1(13)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 780.4924(85)
Crystal Density (g/cm³) 4.704663(51)
Lattice parameters
a (Å) 5.290529(37)
b (Å) 7.467898(45)
c (Å) 5.277955(30)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ca1	4	0.03331	0.25000	-0.00569	Ca+2	0.96	1
Gd	4	0.03331	0.25000	-0.00569	Gd+3	0.04	1
Mn1	4	0.00000	0.00000	0.50000	Mn+4	1	1
O1	4	0.48986	0.25000	0.06593	O-2	1	1
O2	8	0.28728	0.03358	-0.28789	O-2	1	1



Tab. A 9: Mittels Rietveld-Analyse der Diffraktogramme gesinterter Keramiken ermittelte theoretische Dichte ρ_{theo} von Calcium-Manganaten verschiedener Zusammensetzung

Zusammensetzung	Sinterbedingungen	R_{exp}	R_{wp}	$\rho_{theo} / \text{g cm}^{-3}$
CaMnO_3	1200 °C 2h	1,16	1,67	4,575653(47)
$\text{Ca}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,06	1,52	4,640240(49)
$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,13	1,54	4,704663(51)
$\text{Ca}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,08	1,61	4,769705(62)
$\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,26	1,72	4,612807(82)
$\text{Ca}_{0,975}\text{Yb}_{0,015}\text{Gd}_{0,015}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,28	1,80	4,648187(84)
$\text{Ca}_{0,96}\text{Yb}_{0,02}\text{Gd}_{0,02}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,26	1,78	4,684933(91)
$\text{Ca}_{0,95}\text{Yb}_{0,025}\text{Gd}_{0,025}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,23	1,73	4,754373(74)
$\text{Ca}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,36	1,86	4,673235(50)
$\text{Ca}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,37	1,96	4,766915(53)
$\text{Ca}_{0,94}\text{Bi}_{0,06}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,41	1,97	4,860175(57)
$\text{Ca}_{0,92}\text{Bi}_{0,08}\text{MnO}_3$	1200 °C 2h	1,43	2,12	4,951295(59)
$\text{CaMn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_3$	1200 °C 2h	1,31	1,83	4,603400(82)
$\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_3$	1200 °C 2h	1,34	1,81	4,630350(82)
$\text{CaMn}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{O}_3$	1200 °C 2h	1,32	1,82	4,661505(96)
$\text{CaMn}_{0,96}\text{W}_{0,04}\text{O}_3$	1200 °C 2h	1,40	1,94	4,686183(57)
Ca_2MnO_4	1300 °C 2h	1,84	3,26	4,071512(69)
$\text{Ca}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_4$	1300 °C 2h	1,52	3,42	4,15542(23)
$\text{Ca}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_4$	1300 °C 2h	1,83	3,61	4,27460(20)

Tab. A 10: Parameter zum Schleifen und Polieren dichter Calcium-Manganat-Keramiken mit automatischer Poliermaschine

	Schleifen		Polieren			
	1	2	1	2	3	
Unterlage	MD Piano 220	MD Allegro	MD Dac	MD Nap	MD Nap	MD Nap
Körnung	220					
Korngröße Diamant / μm		9	3	1	0,25	0,25
Schmiermittel	H_2O	Lubrikant blau	Lubrikant blau	Lubrikant blau	Lubrikant blau	Lubrikant blau
Drehzahl / min^{-1}	200	80	80	80	80	80
Drehrichtung	><	>>	>>	>>	>>	>>
Anpresskraft / N	30	15	15	15	15	5
Zeit / min	2,5 ... 5	5	10	10	5	10

Tab. A 11: Materialparameter zur Berechnung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ mithilfe des Callaway-Modells

Materialparameter		Wert	Einheit	Referenz
Grüneisen-Konstante	γ	1,4	-	Annahme
mittlere Schallgeschwindigkeit CaMnO_3	v_{ph}	4549	m/s	Graff 2014
Debye-Temperatur CaMnO_3	θ_D	627	K	Graff 2014
Debye-Grenzfrequenz CaMnO_3	ω_D	$8,209 \cdot 10^{13}$	1/s	berechnet mit Gleichung (2.40)
Mittlere Atommasse der Verbindung	M_{Verb}	$0,96m_{Ca} \cdot u_A +$ $0,04m_{Gd} \cdot u_A + m_{Mn} \cdot u_A +$ $3m_O \cdot u_A$ $=$ $147,70108 \cdot u_A$ $=$ $147,70108 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}$	kg	berechnet aus der Summe der mittleren Atommassen der Elemente entsprechend der Anteile in der Verbindung $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ und der atomaren Masseneinheit u_A ($u_A = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg)
Masseverhältnis zwischen Gitterplätzen mit und ohne Defekt	$\frac{\Delta M}{M}$	$\frac{x \cdot m_{Gd} + (1 - x) \cdot m_{Ca}}{m_{Ca}}$ $= 1,1169$	-	berechnet, $x = 0,04$
Volumen eines Punktdefektes	V_0	$\frac{4}{3}\pi r_{Gd^{3+}}^3$	m^3	berechnet mit $r_{Gd^{3+}} = 1,27 \text{ \AA}$

Abb. A 3: Matlab-Skript zur Berechnung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit λ_L von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_3$ unter Berücksichtigung von Umklapp-Prozessen, Streuung der Phononen an Gd^{3+} -Ionen und an Korngrenzen bei einer mittleren Korngröße von $d_{\text{korn}} = 1 \mu\text{m}$

```

% Berechnung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit mit Callaway-Modell
% mit Berücksichtigung der Punktdefekt-Streuung
% für Ca0,96Gd0,04MnO3

% Konstanten definieren
k = 1.380658e-23;           % Boltzmann-Konstante [J/K]
h = 6.6260755e-34;        % Plancksches Wirkungsquantum [Js]

% Materialkennwerte CaMnO3
v = 4549;                  % Phononengeschwindigkeit bzw. mittlere
                           % Schallgeschwindigkeit [m/s]
tauD = 627;               % Debye-Temperatur [K]
omegaD = (2*pi*tauD*k)/h; % Debye-Grenzfrequenz [1/s]
M = 147.70108*1.66e-27;   % mittleres Atomgewicht der Verbindung [kg]
Mca = 40.078;             % Atomgewicht Calcium [u]
MGd = 0.04*157.25+0.96*Mca; % mittleres Atomgewicht von Calcium und Gadolinium [u]
VDef = (4*pi*(0.127e-10)^3)/3; % Volumen des Punktdefektes = Kugelvolumen mit
                           % Ionenradius Gd3+ (KZ 12) [m^3]
dkorn = 1e-6;            % mittlere Korngröße der Keramik [m]
gamma = 1.4;             % Grüneisen-Parameter - Annahme [-]

% Parameter festlegen
A = (k^4*4*pi)/(v*h^3);
B = dkorn*M*v^3*4*pi;
C = v^4*M*4*pi+dkorn*M*VDef*( (MGd-Mca)/Mca )^2*omegaD^4;
D = (dkorn*v^4*pi*h*gamma^2*omegaD^2)/(2*pi);

% TStart, TEnde, DeltaT angeben [K]
TStart = 20;
TEnde = 1000;
DeltaT = 20;

% Anzahl der Messpunkte m berechnen
m = (TEnde-TStart)/DeltaT+1;

% Zeilenvektor T mit Messpunkten erzeugen
T = TStart:DeltaT:TEnde;

% 2 x m-Matrix L für Ergebnisse erzeugen
L = zeros(m,2);

% Berechnung
fun = @(x) ((B./(C+D./(x.*exp(x./3)))) .* ((x.^4.*exp(x))./((exp(x)-1).^2)));
fd = @(x) ((A.*tauD^3)./x.^3);

o = 1;
while o<m+1
x = tauD/T(1,o);

y = fd(x).*integral(fun,0,x);

L(o,1) = T(1,o);
L(o,2) = y;
o = o+1;

end

disp(L)
save('Gd04+dkorn1.txt','L','-ascii')

```

Anhang B

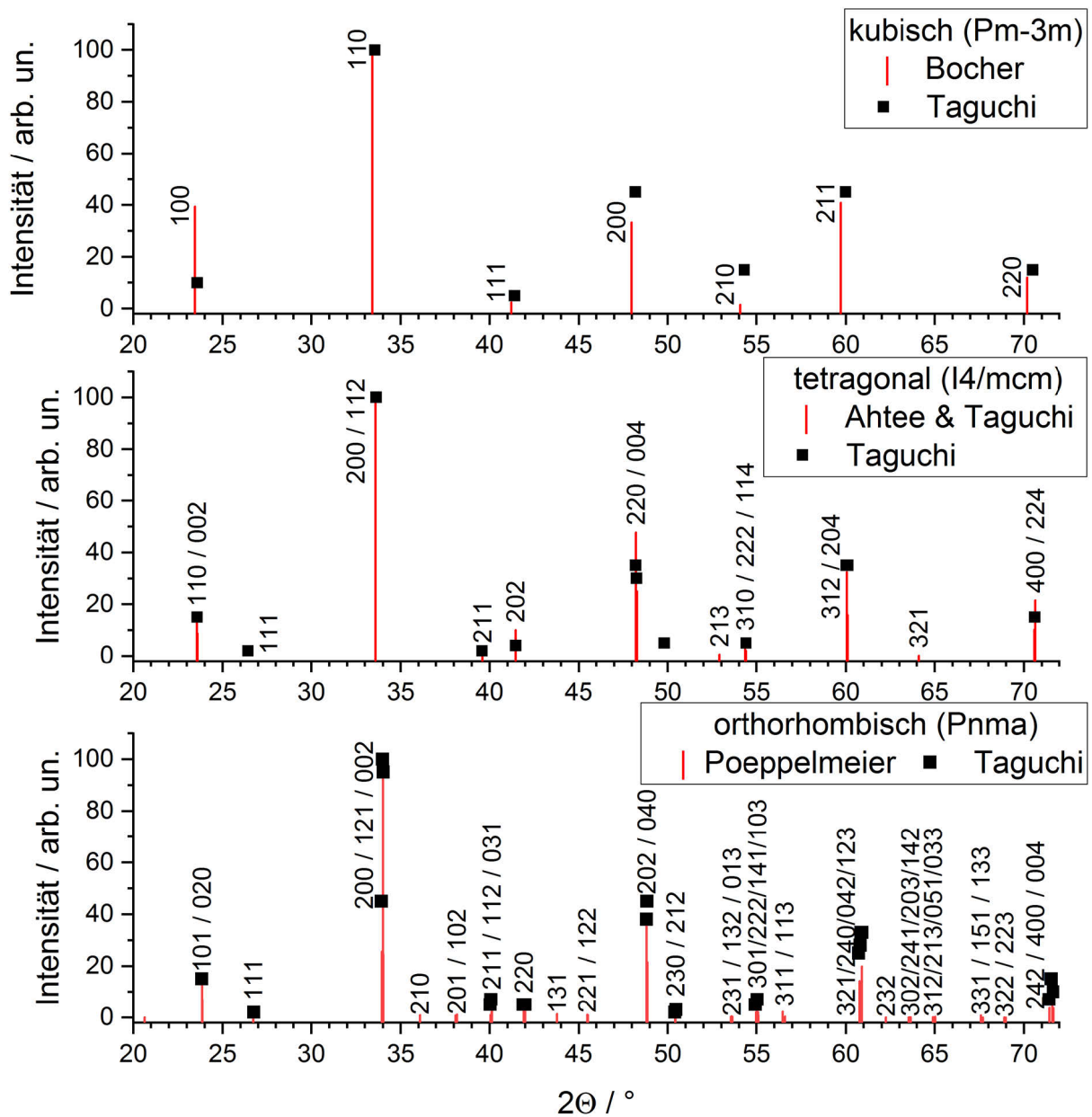


Abb. B 1: Berechnete Lage der XRD-Reflexe von $\text{CaMnO}_{3.5}$ in der orthorhombisch verzerrten (Raumtemperatur), der tetragonal verzerrten ($T = 900\text{ °C}$) und der kubischen ($T = 920\text{ °C}$) Perowskitstruktur (Referenzen: Poepplmeier 1982; Taguchi 1989a; Ahtee 1978; Bocher 2009)

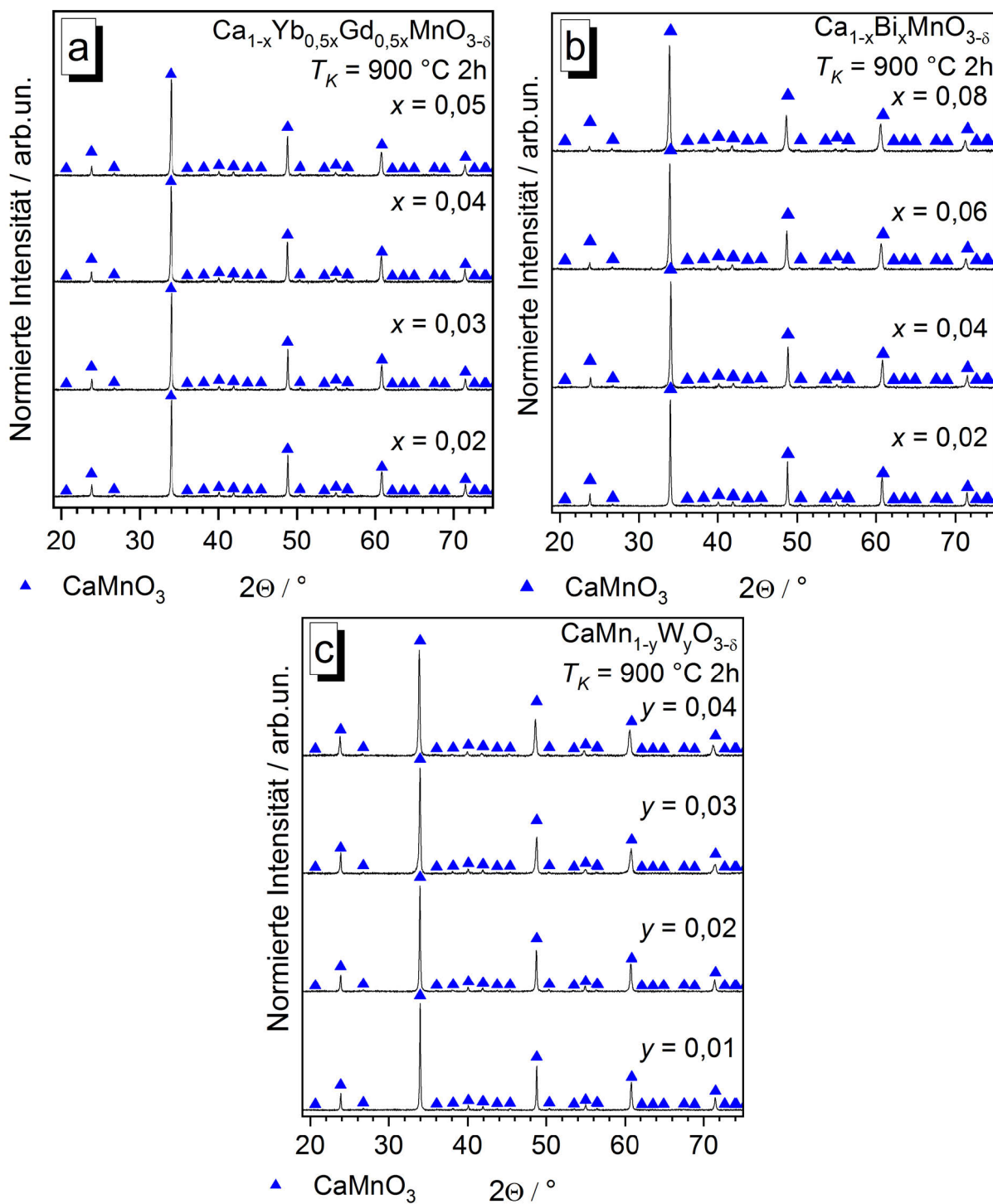


Abb. B 2: Röntgendiffraktogramme der kalzinierten Pulver ($T_K = 900\text{ }^\circ\text{C 2 h}$) der Zusammensetzung (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{0.5x}\text{Gd}_{0.5x}\text{MnO}_{3-\delta}$, (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, (c) $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$

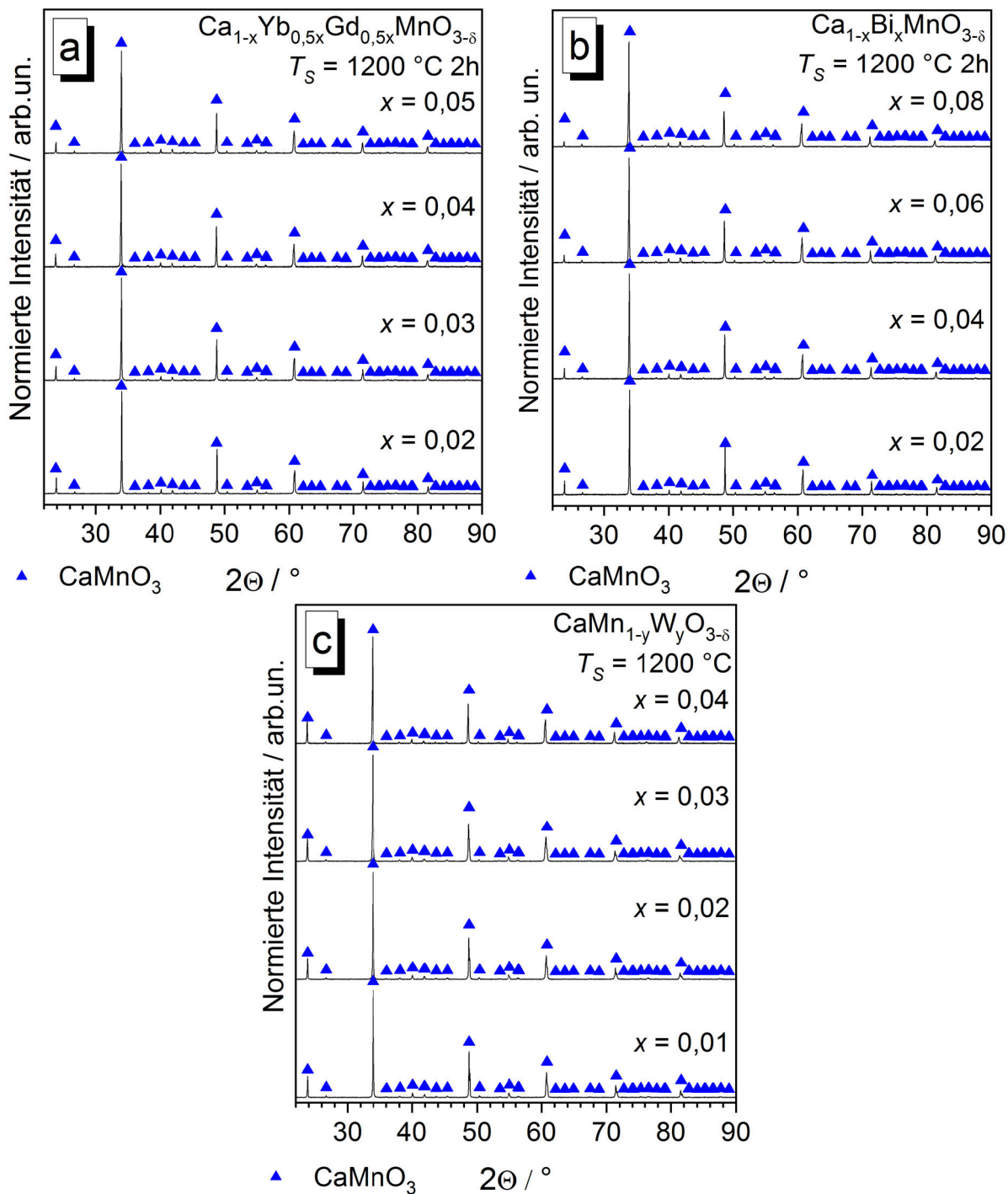


Abb. B 3: Röntgendiffraktogramme der gesinterten Keramiken ($T_S = 1200\text{ °C}$ 2 h) der Zusammensetzung (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{0.5x}\text{Gd}_{0.5x}\text{MnO}_{3-\delta}$, (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, (c) $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$

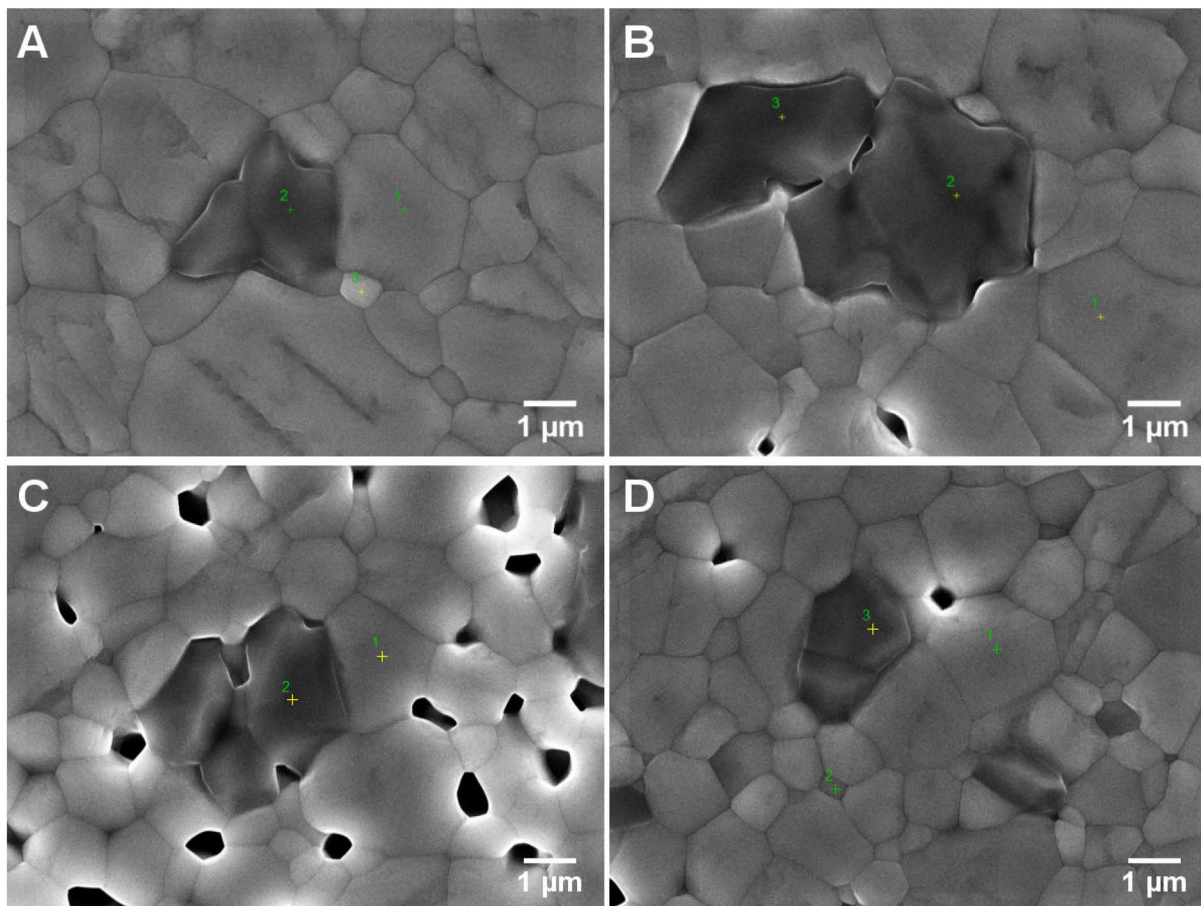


Abb. B 4: REM (SE)-Aufnahmen von gesinterten Keramiken ($T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$) der formalen Zusammensetzung $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit (A) $y = 0,01$, (B) $y = 0,02$, (C) $y = 0,03$ und (D) $y = 0,04$, die markierten Stellen wurden mittels EDX analysiert

Tab. B 1: Theoretische Stoffmengenverhältnisse und Analyse der EDX-Punktscans von gesinterten Proben ($T_S = 1200\text{ °C } 2\text{ h}$) der formalen Zusammensetzung $\text{CaMn}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{3-\delta}$, die Punktscan-Nummer entspricht den markierten Stellen in Abb. B 4

y	Punktscan	Massenanteile normiert / %				Stoffmengenverhältnis / -	
		O	Ca	Mn	W	$\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Mn})}$	$\frac{n(\text{Ca})}{n(\text{W})}$
0,01	$\text{CaMn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_3$					1,01	100
	1 (Matrix)	29,7	29,5	39,8	0,9	1,02	149
	2	31,5	24,2	44,2	0,1	0,75	1853
	3 (Matrix)	35,2	29,6	34,6	0,6	1,17	234
0,02	$\text{CaMn}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_3$					1,02	50
	1 (Matrix)	32,2	29,2	36,8	1,9	1,09	71
	2	32,1	25,3	42,0	0,6	0,83	197
	3	35,2	23,6	40,9	0,3	0,79	319
0,03	$\text{CaMn}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{O}_3$					1,03	33,33
	1 (Matrix)	30,3	29,2	36,8	3,7	1,09	36
	2	30,3	25,1	42,7	1,9	0,81	61
0,04	$\text{CaMn}_{0,96}\text{W}_{0,04}\text{O}_3$					1,04	25
	1 (Matrix)	31,6	29,4	35,5	3,6	1,14	37
	2 (Matrix)	29,2	29,9	37,7	3,3	1,09	42
	3	31,9	25,5	41,1	1,5	0,85	78

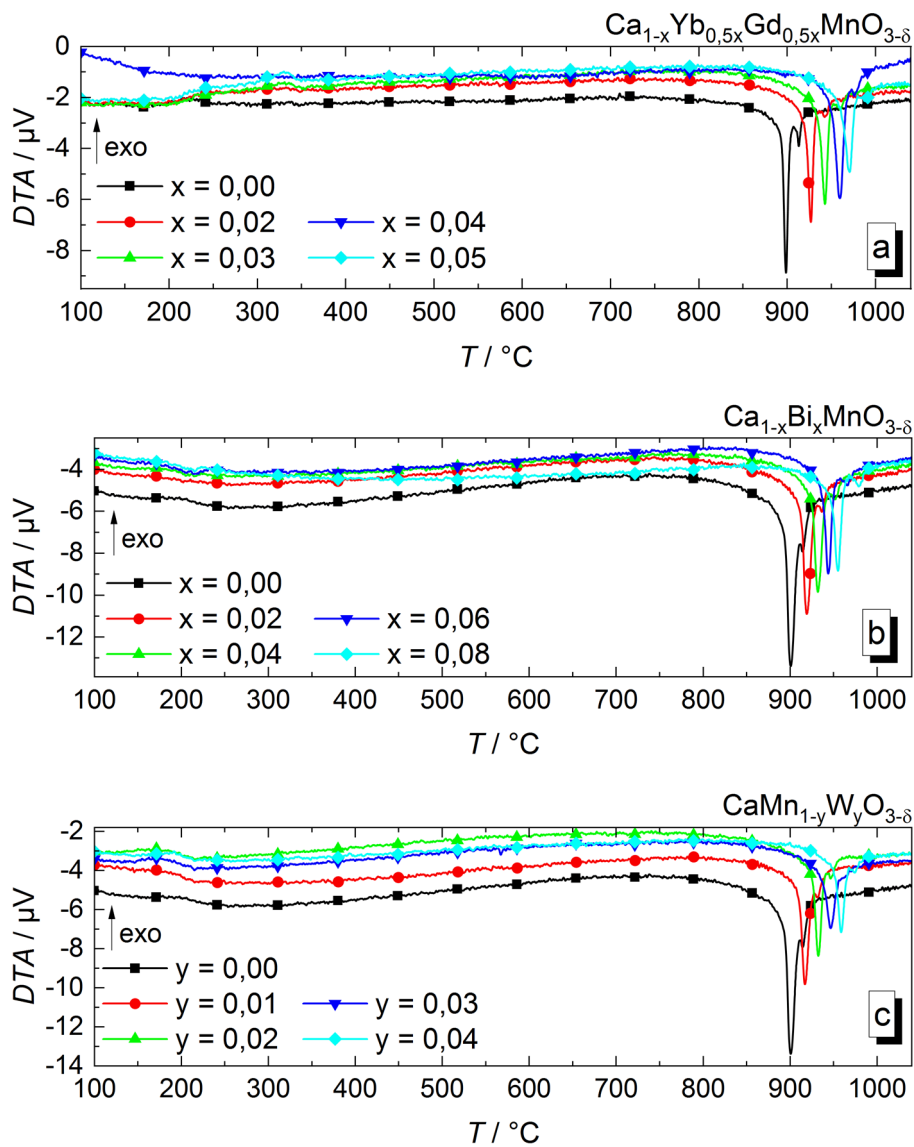


Abb. B 5: DTA-Messungen von (a) $\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -, (b) Bi^{3+} - und (c) W^{6+} -substituiertem $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ beim Aufheizen ($dT/dt = 10 \text{ K/min}$)

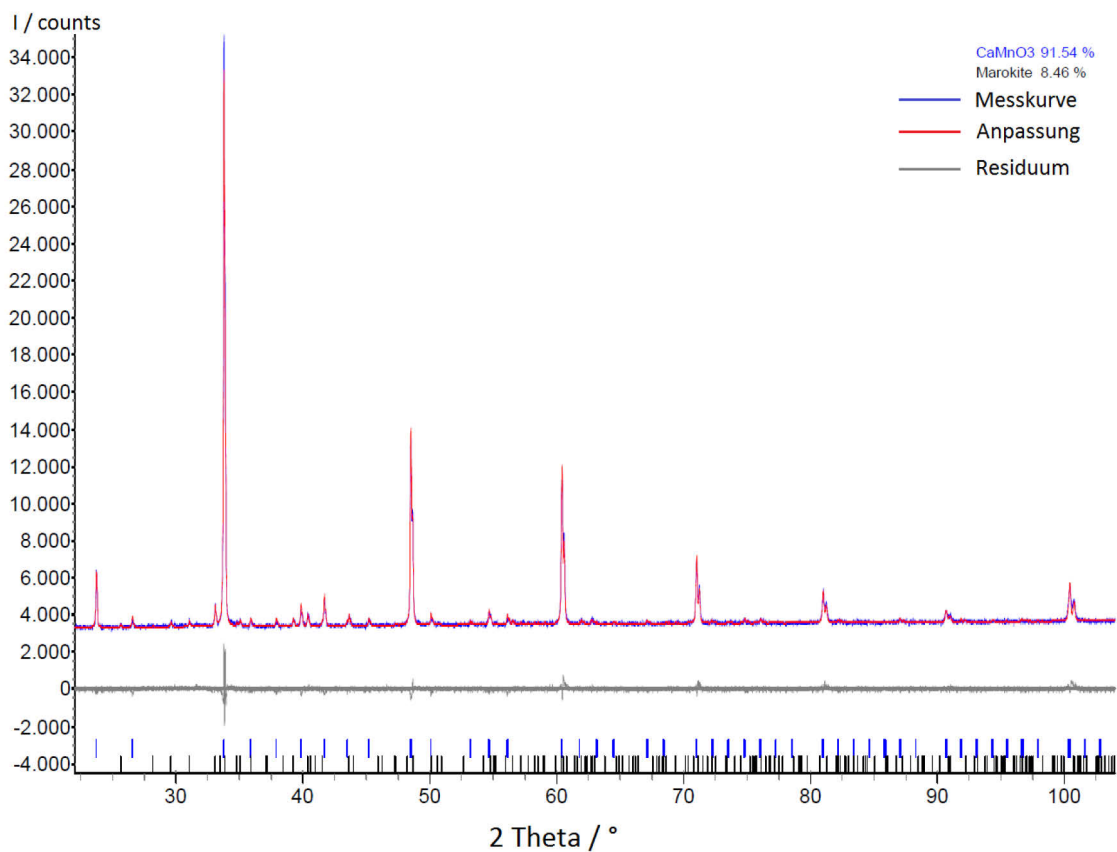


Abb. B 6: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + 2\% \text{SiO}_2$

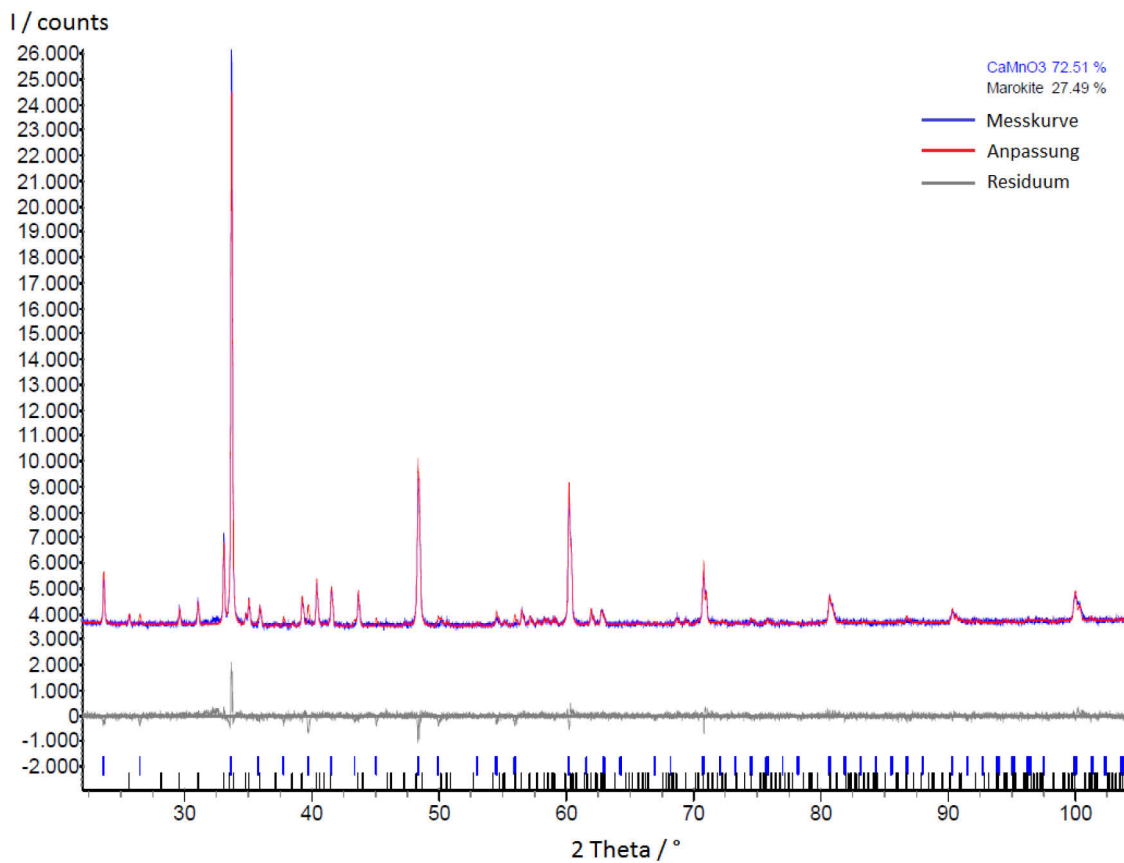


Abb. B 7: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms von $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + 5\% \text{SiO}_2$

Anhang C

Kalkulation der Rohstoffpreise und Abschätzung der Kosten zur Herstellung eines sechsfach TMLTEG-Moduls aus substituiertem Calcium-Manganat

- Aufbau des Bauteils

11 Schichten zweifach Lamine aus $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$, Höhe einzelne Grünfolie: 0,17 mm

10 Siebdruckschichten Metallpaste

Kippwinkel $\varphi = 30^\circ$, Abstand zwischen Metallstreifen im grünen Zustand: 0,6 mm

→ 22 Metallstreifen mit Abmaßen (Länge x Breite x Höhe): 11 mm x 0,3 mm x 0,01 mm

(vergleiche Abb. C 1 unten)

Abmaße TMLTEG gesintert (L x B x H): 35,7 mm x 3,12 mm x 4,44 mm

→ Abmaße TMLTEG grün bei 20 % Schwindung (L x B x H): 43 mm x 3,8 mm x 5,5 mm

- Parameter Foliengießen:

Gießbreite: 180 mm

Breite bearbeitbare Folie: 150 mm

→ Abmaße der Folienstücke (Länge x Breite): 150 mm x 150 mm

Folienhöhe: 0,17 mm

Länge Endstück-Abfälle (Annahme): 1 m

- Zielmenge: **100 Stück 6-fach-TMLTEG-Module**

= benötigte Anzahl TMLTEG: 600 Stück

Es werden je zwei 150 mm x 150 mm-Folienstücke zu einem zweifach-Laminat verarbeitet, anschließend wird Metallpaste mittels Siebdruck nach Siebdruckschema in Abb. C 1 aufgebracht, danach werden zehn bedruckte zweifach-Lamine und ein unbedrucktes zweifach-Laminat gestapelt und laminiert. Mittels Laser wird der Nutzen im grünen Zustand in 57 TMLTEG vereinzelt.

Mit der Herstellung und Verarbeitung von 11 Nutzen können 627 TMLTEG hergestellt werden.

→ benötigte Länge Folie:

11 Schichten * 2 (2-fach-Laminat) * 11 Nutzen * 0,150 m = 36,3 m

- Benötigte Masse Pulver substituiertes Calcium-Manganat

Abmaße Grünfolie (L x B x H): (36,3 + 1) m x 0,18 m x 0,00017 m

Volumen Grünfolie: 1142 cm³

Pulvervolumen bei 80 % Feststoffgehalt: 914 cm³

Pulvermasse ($\rho_{\text{theo}} = 4,75 \text{ g/cm}^3$): 4342 g \approx 4,5 kg

- Benötigtes Volumen Metallpaste / Metall

Metallstreifen pro Folienstück: 57 Einzelschichten * 22 Streifen = 1254 Stück
(vergleiche Abb. C 1)

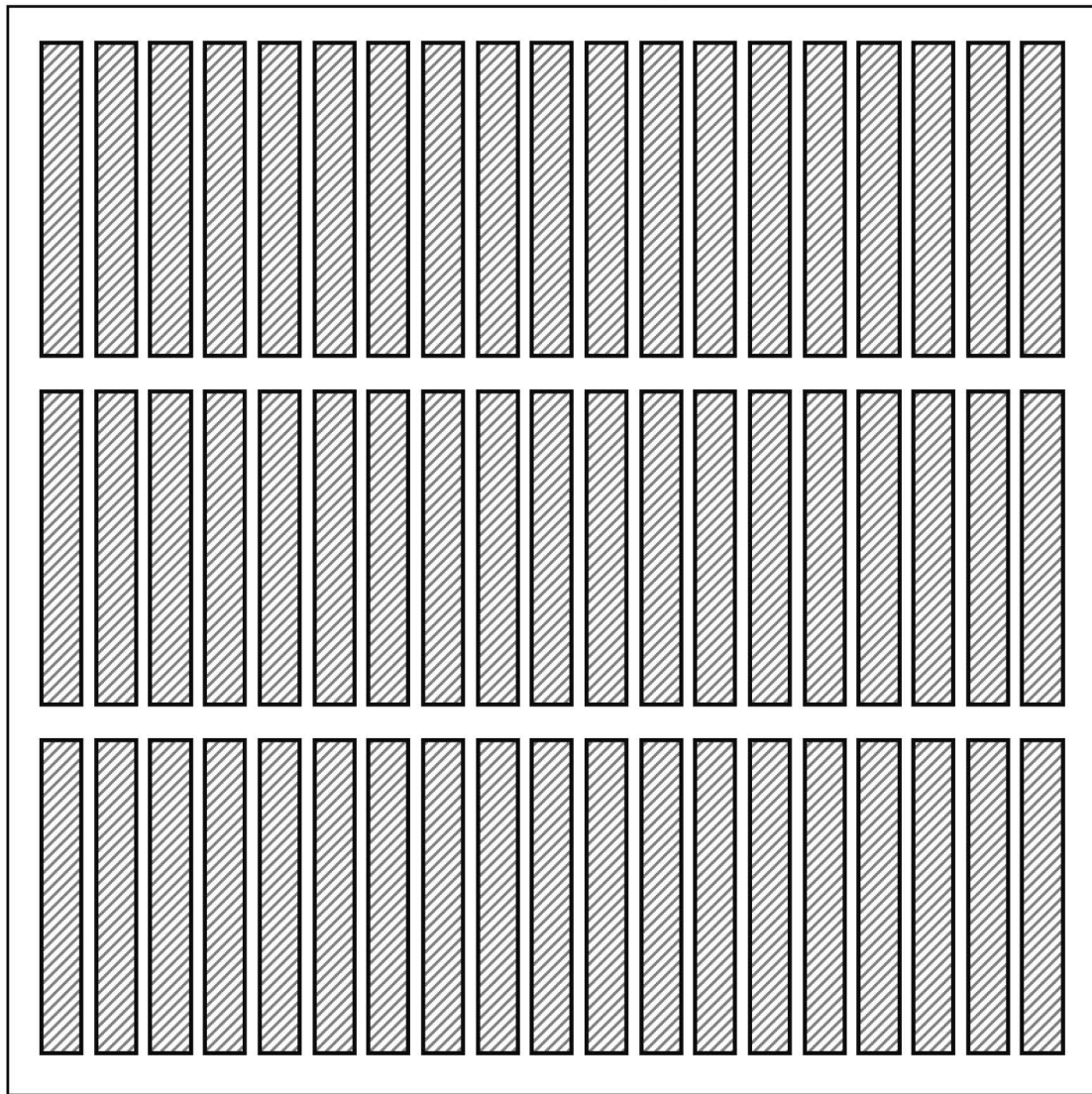
Metallstreifen für 627 TMLTEG: 1254 Stück * 10 Schichten * 11 Nutzen = 137.940 Stück

Volumen eines gedruckten Metallstreifens: 0,033 mm³ (ungesintertter Zustand)

Volumen Metallpaste für 627 TMLTEG: 0,033 mm³ * 137.940 Stück = 4,552 cm³

Metallvolumen bei 80 % Feststoffgehalt: 3,6416 cm³

3*19 = 57 CMO-Schichten je Folienstück



Abmaße Folienstück: 150 mm x 150 mm

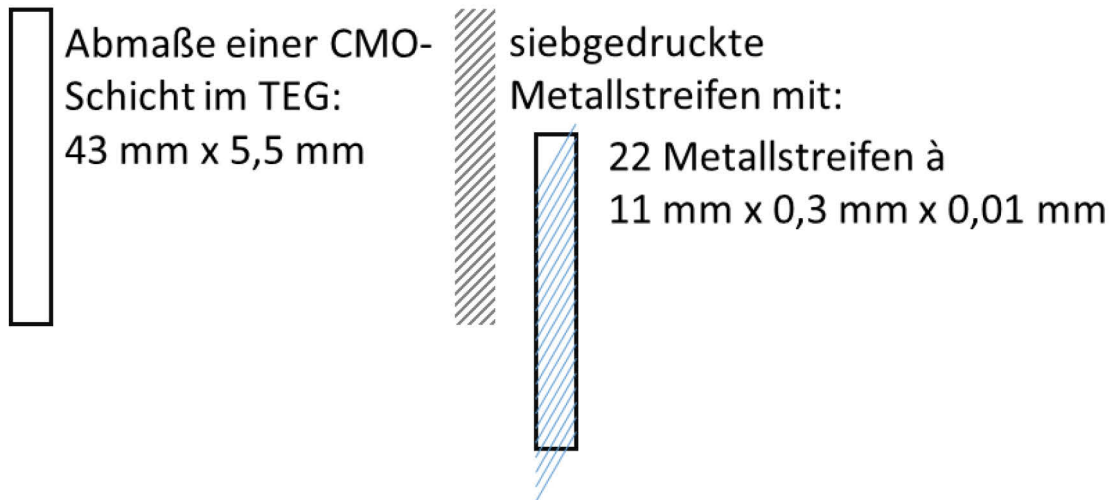


Abb. C 1: Darstellung des Druckbildes für den Siebdruck der Metallstreifen auf die Calcium-Manganat-Grünfolie

- Rohstoffkosten für 627 TMLTEG

Anmerkung: Die zur Berechnung verwendeten Rohstoffpreise bilden nicht die kostengünstigste Herstellung ab, die bei genauer Produktspezifikation und gegebenenfalls durch Mengenrabatte möglich wären.

Tab. C 1: Berechnung der Rohstoffkosten für 627 TMLTEG der Werkstoffkombination 1:
nach Reimann *et al.* (Reimann 2017a)
 $\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta} + 2 \text{ Gew.-% CuO, AgPd30}$ (Paste TC6401 Heraeus)

	CaCO₃ §§§§	Mn₂O₃ *****	WO₃ +++++	Gd₂O₃ ++++	CuO §§§§§	Ag +*****	Pd +++++
Masse / kg	3,07	1,61	0,07	0,056	0,09	0,02677	0,01311
Preis / € kg⁻¹	28	238	203	475	72	490	56.007
Kosten / €	86	384	15	27	7	13,12	734,25

Tab. C 2: Berechnung der Rohstoffkosten für 627 TMLTEG der Werkstoffkombination 2:
 $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-6}$, Pt

	CaCO₃	Mn₂O₃	Gd₂O₃	Pt +*****
Masse / kg	2,93	1,60	0,221	0,07793
Preis / € kg⁻¹	28	238	475	26.812
Kosten / €	83	381	105	2089,46

§§§§ Rohstoff CaCO₃: z.B. 25 kg von Avantor Performance Materials für 690,03 €;
https://de.vwr.com/store/catalog/product.jsp?catalog_number=P104-38; Zugriff am 19.12.2019

***** Rohstoff Mn₂O₃: z.B. 2 kg von Alfa Aesar (≥ 98 %) für 474,30 €;
<https://de.vwr.com/store/product/2384518/mangan-iii-oxid-98>; Zugriff am 19.12.2019

++++ Rohstoff WO₃: z.B. 2 kg von Alfa Aesar (≥ 99,8 %) für 405,00 €;
<https://de.vwr.com/store/product/2384444/wolframtrioxid-99-8-metals-basis>; Zugriff am 19.12.2019

++++ Rohstoff Gd₂O₃: z.B. 1 kg von Alfa Aesar (≥ 99,99 %) für 474,30 €;
<https://de.vwr.com/store/product/2382696/digadoliniumtrioxid-99-99-reo-rare-earth-oxide-basis-reacton>; Zugriff am 19.12.2019

§§§§§ Rohstoff CuO: z.B. 12 kg von Sigma-Aldrich für 856,00 €;
<https://de.vwr.com/store/product/2383416/kupfer-ii-oxid-98-pulver-60-10-mm-sigma-aldrich>; Zugriff am 19.12.2019

***** Rohstoff Ag mit $\rho = 10,5 \text{ g/cm}^3$: <https://www.goldpreis.de/silberpreis/>, Zugriff am 19.12.2019

+++++ Rohstoff Pd mit $\rho = 12,0 \text{ g/cm}^3$: <https://www.goldpreis.de/palladiumpreis/>, Zugriff am 19.12.2019

+++++ Rohstoff Pt mit $\rho = 21,4 \text{ g/cm}^3$: <https://www.goldpreis.de/platinpreis/>, Zugriff am 19.12.2019

- Rohstoffkosten für ein sechsfach TMLTEG-Modul
Annahme: 3 TMLTEG Ausschuss
624 TMLTEG ergeben 104 Stk. 6-fach TMLTEG-Module
→ Teiler für Rohstoffkosten für 627 TMLTEG: 104

Tab. C 3: Berechnung der Rohstoffkosten für ein sechsfach TMLTEG-Modul der Werkstoffkombination 1:
nach Reimann *et al.* (Reimann 2017a)

$\text{Ca}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{Mn}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_{3-\delta} + 2 \text{ Gew.-% CuO, AgPd30 (Paste TC6401 Heraeus)}$

	CaCO₃	Mn₂O₃	WO₃	Gd₂O₃	CuO	Ag	Pd
Kosten / €	0,83	3,67	0,15	0,26	0,07	0,126	7,06
Kosten / €	4,98					7,19	
	Keramik					Metall	

Tab. C 4: Berechnung der Rohstoffkosten ein sechsfach TMLTEG-Modul der Werkstoffkombination 2:

$\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta}, \text{Pt}$

	CaCO₃	Mn₂O₃	Gd₂O₃	Pt
Kosten / €	0,80	3,67	1,01	20,09
Kosten / €	5,48			20,09
	Keramik			Metall

- Abschätzung der Selbstkosten für ein sechsfach TMLTEG-Modul

Die Kalkulation der notwendigen Arbeitszeit zur Herstellung des keramischen Pulvers basiert auf persönlichen Erfahrungen und Annahmen. Die Kalkulation der Kosten für Rohstoffe, Hilfsstoffe und notwendige Arbeitszeiten für die Prozesse des Foliengießens und für die Prozessierung der Bauteile wurden in enger Zusammenarbeit mit Fr. Beate Capraro vom Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS) erarbeitet. Die Arbeitszeit wurde für die Herstellung von 100 Modulen kalkuliert und wird entsprechend in der Auflistung angegeben. Für die Arbeitskosten wurde ein Satz von 50 €/h angenommen. Als Kosten für die Pastenherstellung wurden 30 % des Materialpreises der Legierung AgPd30 veranschlagt. Den Material- und Fertigungskosten für ein Modul werden Gemeinkosten in Höhe von 20 % beaufschlagt. Damit werden zum Beispiel Abschreibungen, Stromkosten, weitere Betriebskosten berücksichtigt.

Die angegebenen Kosten können allenfalls als grobe Abschätzung betrachtet werden.

Tab. C 5: Abschätzung der möglichen Kosten für die Herstellung eines sechsfach TMLTEG-Moduls unter Berücksichtigung der Kosten für Rohstoffe, Hilfsstoffe, Löhne und Gemeinkosten

	Werkstoffkombination 1	Werkstoffkombination 2
Materialkosten Keramik	5 €	5,50 €
Arbeitszeit Herstellung keram. Pulver	10 h / 100 Stk.	10 h / 100 Stk.
Fertigungskosten Herstellung keram. Pulver	5 €	5 €
Materialkosten Metalle	7,19 €	20,09 €
Kosten für Paste (Einkauf)	2,16 €	2,16 €
Materialkosten Foliengießen	1,15 €	1,15 €
Arbeitszeit Foliengießen	10 h / 100 Stk.	10 h / 100 Stk.
Fertigungskosten Foliengießen	5 €	5 €
Materialkosten Bauteil prozessieren	3,70 €	3,70 €
Arbeitszeit Bauteil prozessieren	13 h / 100 Stk.	13 h / 100 Stk.
Fertigungskosten Bauteil prozessieren	6,50 €	6,50 €
Material- und Fertigungskosten	35,70 €	49,10 €
Gemeinkosten (20 %)	7,14 €	9,82 €
Summe Selbstkosten je Modul (aufgerundet)	45 €	60 €

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die mich während der Entstehung dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Ich danke besonders meinem Betreuer Prof. Dr. Jörg Töpfer von der Ernst-Abbe-Hochschule Jena für seine stete Unterstützung, Förderung und Motivation, für die vielen fachlichen Diskussionen, das mir entgegengebrachte Vertrauen und den mir gewährten großen Gestaltungsspielraum, für seine Geduld und für sein Verständnis bei persönlichen Angelegenheiten.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Stelter von der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Betreuung während der Promotion, die fachlichen Diskussionen, seine Motivation und Unterstützung bedanken, sowie für seinen Einsatz zum Erhalt und der Verlängerung des mir gewährten Stipendiums.

Mein Dank gilt der Studienstiftung des deutschen Volkes für die finanzielle Förderung mit einem Promotionsstipendium und die ideelle Förderung durch die Veranstaltungen, an denen ich teilnehmen konnte. Insbesondere möchte ich mich bei meinen Ansprechpartnern Herrn Dr. Peter Antes und Frau Kerstin Mönch für die Betreuung bedanken.

Ebenfalls danke ich meinem langjährigen Kollegen Timmy Reimann für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, die Mithilfe bei vielen kleinen und größeren messtechnischen Problemen und Gerätedefekten, für die Unterstützung bei Laborarbeiten während meiner Schwangerschaft, die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der HT-XRD-Messungen, für seine Motivation und das herzliche Miteinander.

Ebenso möchte ich mich bei meinem Kollegen Arne Bochmann für die sehr hilfreichen fachlichen Diskussionen und die Erstellung der FEM-Simulation des TMLTEG bedanken.

Ich danke Nahima Wared, die im Rahmen ihrer Bachelorarbeit einen Teil der Komposit-Keramiken ($\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{ZrO}_2$, $\text{Ca}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{RP4}$) hergestellt und charakterisiert hat, Reinhard Schipfel für die Unterstützung bei der Gefügepräparation während meiner Schwangerschaft und Thomas Friedrich für die Unterstützung bei der Anfertigung und Auswertung von REM-Aufnahmen. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Jesus Gonzalez vom Forschungszentrum Jülich für die Einweisung und Unterstützung bei SPS/Flash-Sinterungen meiner keramischen Pulver bedanken. Frau Beate Capraro danke ich für die umfangreiche Unterstützung bei der Kostenabschätzung für ein TMLTEG-Modul.

Mein Dank gilt meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe von Prof. Töpfer und der Fachgruppe Werkstofftechnik an der Ernst-Abbe-Hochschule Jena - vielen Dank für die gute Zusammenarbeit, die motivierende Arbeitsatmosphäre und die vielen hilfreichen Diskussionen. Zusätzlich möchte ich mich bei Dr. Carmen Bohlender für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Lebensgefährten Marko für seine Ermutigungen, sein Verständnis und seine Unterstützung während der Arbeit an dieser Dissertation.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge

Beiträge in Fachzeitschriften

1. Bora, D. K.; Braun, A.; Erat, S.; Ariffin, A. K.; Löhnert, R.; Sivula, K.; Töpfer, J.; Grätzel, M.; Manzke, R.; Graule, T.; Constable, E. C.: Evolution of an Oxygen Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Transition in the Upper Hubbard Band in α -Fe₂O₃ upon Electrochemical Oxidation. In: *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), Nr. 13, S. 5619-5625.
2. Braun, A.; Erat, S.; Zhang, X.; Chen, Q.; Huang, T.; Aksoy, F.; Löhnert, R.; Liu, Z.; Mao, S. S.; Graule, T.: Surface and Bulk Oxygen Vacancy Defect States near the Fermi Level in 125 nm WO_{3- δ} /TiO₂ (110) Films: A Resonant Valence Band Photoemission Spectroscopy Study. In: *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), Nr. 33, S. 16411-16417.
3. Löhnert, R.; Bartsch, H.; Schmidt, R.; Capraro, B.; Töpfer, J.: Microstructure and Electric Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ Multilayer Capacitors. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015), Nr. 1, S. 141-147.
4. Löhnert, R.; Schmidt, R.; Töpfer, J.: Effect of sintering conditions on microstructure and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) ceramics. In: *J. Electroceram.* 34 (2015) S. 241 - 248.
5. Löhnert, R.; Capraro, B.; Barth, S.; Töpfer, J.: Integration of CaCu₃Ti₄O₁₂ capacitors into LTCC multilayer modules. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015). S. 3043 – 3049.
6. Dreßler, C.; Löhnert, R.; Gonzalez-Julian, J.; Guillon, O.; Töpfer, J.; Teichert, S.: Effect of Carbon Nanotubes on Thermoelectric Properties in Zn_{0.98}Al_{0.02}O. In: *J. Electron. Mater.* 45 (2016), Nr. 3, S. 1459 - 1463.
7. Löhnert, R.; Stelter, M.; Töpfer, J.: Evaluation of soft chemistry methods to synthesize Gd-doped CaMnO_{3- δ} with improved thermoelectric properties. In: *Mater. Sci. Eng. B* 223 (2017) S. 185 – 193.

Posterbeiträge auf wissenschaftlichen Konferenzen

1. Löhnert, R.; Reimann, T.; Teichert, S.; Töpfer, J.: Effect of synthesis route on thermoelectric properties of doped CaMnO_{3- δ} ceramics. *34th Annual International Conference on Thermoelectrics and 13th European Conference on Thermoelectrics (ICT&ECT2015)*, 28.06.-02.07.2015 in Dresden
2. Löhnert, R.; Reimann, T.; Teichert, S.; Töpfer, J.: Microstructure and thermoelectric properties of n-type doped CaMnO_{3- δ} . *14th European Conference on Thermoelectrics (ECT2016)*, 20.09.-23.09.2016 in Lissabon

Fachvorträge

1. Löhnert, R.; Bartsch-de-Torres, H.; Barth, S.; Schmidt, R.; Müller, J.; Töpfer, J.: Multilayerkondensatoren auf Basis von CaCu₃Ti₄O₁₂. *88. Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 18.03.-20.03.2013 in Weimar
2. Löhnert, R.; Reimann, T.; Teichert, S.; Töpfer, J.: Microstructure and thermoelectric properties of n-type doped CaMnO_{3- δ} . *92. Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 20.03.-22.03.2017 in Berlin
3. Löhnert, R.; Bochmann, A.; Teichert, S.; Dreßler, C.; Reimann, T.; Schulz, T.; Töpfer, J.: Characterization of thermoelectric properties of oxide ceramics. *Deutsche Keramische Gesellschaft: Fachausschusssitzung "Messverfahren zur Bestimmung elektrischer und dielektrischer Kennwerte an keramischen Werkstoffen"*, 15.11.2018 Bundesanstalt für Materialwissenschaften in Berlin

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 20.08.2021



Romy Löhnert