

Zusammenfassung der Doktorarbeit

Doktorarbeit an der Universität Tübingen, Institut für Angewandte Physik, Prof. Dr. Eibl

„Struktur, chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von Bi_2Te_3 Peltier-Materialien: Volumenmaterialien, Dünnschichten und Übergitterstrukturen“

“Structural, chemical, and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 Peltier materials: bulk, thin films, and superlattices”

Thermoelektrika werden zur Erzeugung elektrischer Energie aus Wärme und zur Peltierkühlung verwendet. In Peltierkühlern werden bei Raumtemperatur Bi_2Te_3 Volumenmaterialien eingesetzt, weil sie sich durch ihren großen Seebeck-Koeffizienten, ihre große elektrische Leitfähigkeit, ihre geringe Wärmeleitfähigkeit und damit einem hohen thermoelektrischen Gütefaktor $ZT = 1$ bei $T = 300$ K auszeichnen. Bei der durch festkörperphysikalische Ansätze bestimmten Materialforschung an Thermoelektrika stellt man fest, dass die Verbesserung einer Transportgröße sich leicht nachteilig auf die anderen auswirkt, weil sich die Transportgrößen aus den allen gemeinsamen fundamentalen Parametern des Elektronen- und Phononensystems ergeben.

Nanostrukturen sind ein neuer Ansatz zur Erhöhung des thermoelektrischen Gütefaktor. Thermoelektrische Quantentrog-Strukturen aus Bi_2Te_3 wurden von Hicks und Dresselhaus im Jahr 1993 vorgeschlagen. Im Jahr 1999 wurden von Venkatasubramanian $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ Übergitterstrukturen [künstliche Nanostruktur (ans)] mit spektakulären thermoelektrischen Gütefaktoren von $ZT > 2$ bei einer Periode von 6 nm hergestellt. Die ans zeigte im Vergleich zu den Volumenmaterialien eine geringere Gitterwärmeleitfähigkeit, was auf die durch die ans induzierte strukturelle Unordnung und damit einer Reduktion der mittleren freien Weglänge der Phononen zurückgeführt wurde. Die ans zeigte gegenüber den Volumenmaterialien einen deutlich größeren ZT -Wert und löste eine Entwicklung zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien für thermoelektrische Anwendungen aus.

In der Literatur finden sich zu Bi_2Te_3 viele Transportmessungen, nur wenige Strukturanalysen, jedoch keine kombinierten Messungen. Eine offene Frage ist, warum bei Bi_2Te_3 Volumenmaterialien die Gitterwärmeleitfähigkeit so gering ist. Bei Voruntersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde in Bi_2Te_3 Volumenmaterialien eine Strukturmodulation [natürliche Nanostruktur (nns)] mit einer Wellenlänge von 10 nm nachgewiesen. In dieser Arbeit wurde die nns auf ihre Natur hin untersucht und wird hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Transportgrößen, insbesondere der Gitterwärmeleitfähigkeit, diskutiert.

Die Transmissionselektronenmikroskopie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie ist wegen ihrer unerreichten Ortsauflösung und ihrer hervorragenden Empfindlichkeit und Genauigkeit zur Messung mechanischer Spannungen und chemischer Zusammensetzungen das Mittel der Wahl für die Untersuchung der Beziehung Struktur-chemische Zusammensetzung-physikalische Eigenschaften von thermoelektrischen Materialien. In dieser Arbeit werden erstmals methodische Arbeiten dargestellt, die eine

genaue Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung und der mechanischen Spannungsfelder in Bi_2Te_3 und strukturell und chemisch ähnlich beschaffenen Verbindungen liefern.

Diese Arbeit lässt sich wie folgt unterteilen: (I) *N*-leitende $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.91}\text{Se}_{0.09})_3$ und *p*-leitende $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_{1.98}(\text{Te}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_{3.02}$ Volumenmaterialien, die durch das Bridgman Verfahren synthetisiert wurden und in kommerziell erhältlichen Peltierelementen verwendet werden. (II) Bi_2Te_3 Dünnschichten und $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.88}\text{Se}_{0.12})_3$ Übergitterstrukturen, die mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf BaF_2 mit einer Periode von 6-12 nm am Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik (IPM) abgeschieden wurden. (III) Methodische Arbeiten zur TEM Probenpräparation, zur quantitativen chemischen Analyse mit hoher Genauigkeit durch EDX im TEM und zur Bildsimulation von Versetzungen und der nns im Rahmen der dynamischen Beugungstheorie.

Das besondere Merkmal der Mikrostruktur ist eine Strukturmodulation (nns), die in *n*- und *p*-leitenden Bi_2Te_3 Volumenmaterialien, in Bi_2Te_3 Dünnschichten und in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ Übergitterstrukturen nachgewiesen wurde. Die nns ist daher ein allgemeines Charakteristikum für Bi_2Te_3 Materialien. Die nns wurde mittels Stereomikroskopie und Bildsimulation detailliert untersucht. Die nns erwies sich als ein reines, sinusförmiges Verschiebungsfeld mit (i) einem Verschiebungsfeldvektor in Richtung von $\langle 5, -5, 1 \rangle$ mit einer Amplitude von etwa 10 pm und (ii) einem Wellenvektor in Richtung von $\{1, 0, 10\}$ mit einer Wellenlänge von 10 nm. Die hier erhaltenen Ergebnisse zeigen vielfältige mechanische Spannungen infolge der nns in den Proben auf, die bisher nicht erkannt und identifiziert wurden. Sie haben vor allem auf die Gitterwärmeleitfähigkeit einen unmittelbaren Einfluss.

Künstliche (ans) als auch natürliche (nns) Nanostrukturen führten bei thermoelektrischen Materialien zu einer geringen Gitterwärmeleitfähigkeit und einem hohen thermoelektrischen Gütefaktor ZT . Die Ursache ist die durch die ans und nns induzierte strukturelle Unordnung und damit eine Reduktion der mittleren freien Weglänge der Phononen. Die ans und die nns sind der Schlüssel zur Erhöhung der ZT -Werte nach Jahrzehnten der Stagnation und stehen daher aktuell bei der Forschung und bei den Anwendungen im Mittelpunkt.

Lebenslauf

von



Nicola Peranio

Dr. rer. nat.

Eberhard Karls Universität Tübingen
Institut für Angewandte Physik
Auf der Morgenstelle 10
D-72076 Tübingen

Telefon: 07071 / 29 76331
E-Mail: nicola.peranio@uni-tuebingen.de

Lebenslauf

Persönliche Daten

Nicola Peranio
geboren am 15.01.1973 in Rottweil, ledig, italienische Staatsbürgerschaft

Schulbildung

Sept. 1979 - Mai 1992 Grundschule und Realschule in Dunningen, Technisches Gymnasium in Rottweil, Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulbildung

Sept. 1992 - Okt. 2000 Studium der Physik an der Universität in Karlsruhe, Abschluß: Diplom-Physiker

Okt. 1997 - Juni 1999 Diplomarbeit am Laboratorium für Elektronenmikroskopie bei Prof. Dr. D. Gerthsen und Prof. Dr. C. Klingshirn
Fachgebiet: Halbleiter-Heterostrukturen, Nanostrukturen
„Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung von CdSe/CdS- und CdSe/ZnSe-Quantenpunktstrukturen“

Dissertation

Okt. 2002 - Mai 2008 Doktorarbeit an der Universität Tübingen, Institut für Angewandte Physik, Prof. Dr. Eibl, Abschluß: Doktor der Naturwissenschaften
Fachgebiet: Thermoelektrik, Nanostrukturen
„Struktur, chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von Bi₂Te₃ Peltier-Materialien: Volumenmaterialien, Dünnschichten und Übergitterstrukturen“

„Structural, chemical, and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ Peltier materials: bulk, thin film, and superlattices“

Post-Doc

Okt. 2007 - Juli 2009 Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, Institut für Mikrostrukturphysik und Umformtechnik, Prof. Dr. Raabe
Fachgebiet: Rekristallisation in Dualphasenstählen

seit Aug. 2009 Universität Tübingen, Institut für Angewandte Physik, Prof. Dr. Eibl, Fachgebiet: Thermoelektrik, Nanostrukturen

Publikationen

Diplom- und Doktorarbeit

- [1] N. Peranio, „Structural, chemical, and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ Peltier materials: bulk, thin film, and superlattices”, (URL:<http://tobias-lib.uni-tuebingen.de/volltexte/2008/3395>, URN:nbn:de:bsz:21-opus-33952, Universität Tübingen, 2008).
- [2] N. Peranio, „Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung von CdSe/CdS- und CdSe/ZnSe-Quantenpunktstrukturen“, (Universität Karlsruhe, 1999).

Publikationen in wissenschaftlichen Journalen

- [1] N. Peranio and O. Eibl, „Gliding dislocations in Bi₂Te₃ materials“, *Phys. Status Solidi A* **206**, 42 (2009).
- [2] B. Birajdar, N. Peranio, and O. Eibl, „Quantitative electron microscopy and spectroscopy of MgB₂ wires and tapes“, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 073001 (2008).
- [3] N. Peranio and O. Eibl, „Structural modulations in Bi₂Te₃“, *J. Appl. Phys.* **103**, 024314 (2008).
- [4] N. Peranio and O. Eibl, „Quantitative EDX microanalysis of Bi₂Te₃ in the TEM, *Phys. Status Solidi A* **204**, 3243 (2007).
- [5] N. Peranio, O. Eibl, and J. Nurnus, „Structural and thermoelectric properties of epitaxially grown Bi₂Te₃ thin films and superlattices“, *J. Appl. Phys.* **100**, 114306 (2006).
- [6] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, and S.V. Ivanov, „Structural and chemical analysis of CdSe/ZnSe nanostructures by transmission electron microscopy“, *Physical Review B* **61**, 16015 (2000).
- [7] D. Gerthsen, A. Rosenauer, D. Litvinov, and N. Peranio, „Structural and chemical analysis of CdSe islands in a ZnSe matrix by transmission electron microscopy“, *Journal of Crystal Growth* **214/215**, 707 (2000).

Publikationen in Konferenzbänden

- [1] N. Peranio, O. Eibl, and J. Nurnus, „Bi₂Te₃: Structural modulations in epitaxially grown superlattices and bulk materials“, In: *Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion*, Boston, USA, 2005, ed. by J. Yang, T. P. Hogan, R. Funahashi, and G.S. Nolas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **886**, 135 (2006).
- [2] N. Peranio and O. Eibl, „TEM preparation of Bi₂Te₃ thin films epitaxially grown on BaF₂ substrates“, In: *Proceedings of the 23th International Conference on Thermoelectrics (ICT2004)*, Adelaide, Australia, 2004, (IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2005, ISBN 1424401283(CDROM)), paper No. 72.
- [3] N. Peranio and O. Eibl, „Quantitative EDX analysis of Bi₂Te₃ in the TEM, In: *Proceedings of the 23th International Conference on Thermoelectrics (ICT2004)*, Adelaide, Australia, 2004, (IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2005, ISBN 1424401283(CDROM)), Paper No. 73.
- [4] N. Peranio, O. Eibl, and J. Nurnus, „Structural analysis of Bi₂Te₃ superlattices epitaxially grown on BaF₂ by transmission electron microscopy“, In: *Proceedings of the 23th International Conference on Thermoelectrics (ICT2004)*, Adelaide, Australia, 2004, (IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2005, ISBN 1424401283(CDROM)), Paper No. 105.
- [5] A. Rosenauer, N. Peranio, and D. Gerthsen, „Investigation of CdSe/ZnSe quantum dot structures by composition evaluation by lattice fringe analysis“, In: *Microscopy of semiconducting materials 1999*, Oxford, UK, 1999, (Bristol: Institute of Physics Publishing, 1999, ISBN 0-7503-0650-5), pp. 117-120.