

# Lattice dynamics in thermoelectric Zintl phases

## Kurzbeschreibung

In dieser Arbeit wurde die Gitterdynamik in thermoelektrischen Zintl Phasen mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung, der inelastischen Kernresonanzabsorption und verschiedener makroskopischen Methoden untersucht. Durch diese Messungen wurde ein tiefer Einblick in die Gitterdynamik dieser Materialien erzielt und es wurde geklärt, welche grundlegenden Mechanismen zu einer niedrigen thermischen Leitfähigkeit in thermoelektrischen 'Bulk' Materialien führen. Dieses Wissen kann nun verwendet werden, um gezielt neue thermoelektrische Materialien zu finden oder bestehende Materialien zu verbessern.

Es gibt mehrere grundlegende Mechanismen, die für die niedrige thermische Leitfähigkeit in den untersuchten Materialien verantwortlich sind. Zum einen kann die Phononenlebensdauer und die Phononengeschwindigkeit durch den Einbau von Gastatomen reduziert werden. Diese Mechanismen wurden in Materialien mit Käfigstrukturen, wie den Clathraten und den gefüllten Skutteruditen, gefunden. Zum anderen kann durch eine komplexe Gitterstruktur eine niedrige Schallgeschwindigkeit und ein niedriger Beitrag der Wärmekapazität zum Wärmetransport erzielt werden, was z. B. in der Zintl Phase  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  beobachtet wurde. In den folgenden Absätzen werden die Ergebnisse bzw. die gefundenen Mechanismen zu den unterschiedlichen Materialklassen zusammengefasst.

Die Gitterdynamik wurde in den ungefüllten und gefüllten Skutteruditen  $\text{FeSb}_3$ ,  $\text{CoSb}_3$  und  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  untersucht und verglichen. Diese Untersuchungen zeigen, dass  $\text{FeSb}_3$  weichere Sb Bindungen aufweist als  $\text{CoSb}_3$ . Die Phononenzustandsdichte ist zu niedrigeren Energien hin verschoben und die Schallgeschwindigkeit ist in  $\text{FeSb}_3$  niedriger als in  $\text{CoSb}_3$ . Daher spielt die Dynamik der  $[\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}]$  Grundstruktur eine wichtige Rolle für die thermoelektrischen Eigenschaften in gefüllten Skutteruditen. Darüber hinaus wurde der anomale Temperaturverlauf der elastischen Konstanten und die Umordnung der Yb Phononenzustände in der Phononenzustandsdichte von  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  untersucht und können durch die temperaturabhängige Änderung des Yb Valenzzustandes erklärt werden.

Im Clathrat  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  wurde die Phononendispersion durch inelastische Neutronenbeugung an einem Einkristall gemessen. Es wurden verschiedene Mechanismen

gefunden, die für die niedrige thermische Leitfähigkeit in diesem System verantwortlich sind. Die Reduzierung des Wärmekapazitätsbeitrages zu der thermischen Leitfähigkeit ist neben der Reduzierung der Phononenlebensdauer und der Phononengruppengeschwindigkeit durch die Gastatome ein weiterer wichtiger Faktor für eine niedrige thermische Leitfähigkeit.

Die Gitterdynamik der Zintl Phase  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  wurde durch inelastische Neutronenstreuung und inelastische Kernresonanzabsorption untersucht. Alle Phononenmoden dieses komplexen Kristallsystems liegen in einem Energiebereich unterhalb von 25 meV. Die Debyetemperatur, die Schallgeschwindigkeit und die mittleren Kraftkonstanten sind niedrig im Vergleich zu anderen thermoelektrischen Materialien wie z.B.  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . Durch den Vergleich der Gitterdynamik in  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  zu der in  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  wurden die unterschiedlichen Mechanismen, welche zu den niedrigen thermischen Leitfähigkeiten in diesen beiden Zintl Phasen führen, bestimmt. Während in  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  die niedrige Phononenlebensdauer die Hauptursache für die niedrige thermische Leitfähigkeit ist, sind in  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  ein niedriger Beitrag der spezifischen Wärmekapazität zum Wärmetransport und eine geringe Schallgeschwindigkeit die Ursachen. Des Weiteren wurde in den temperaturabhängigen inelastischen Neutronenstreuungsmessungen für  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  keine Erniedrigung der Schallgeschwindigkeit zwischen 300 und 1200 K festgestellt, was in guter Übereinstimmung mit der hohen Schmelztemperatur ist.

Ferner wurde in dieser Arbeit die Berechnung der thermischen Leitfähigkeit am Beispiel der Clathrate diskutiert und gezeigt, dass einfache Modelle in diesem Fall nicht geeignet sind. Es wurde eine Lösungsansatz für dieses Problem gefunden und es wurde gezeigt, dass durch den Einbau einer niedrigen optischen Phononengruppengeschwindigkeit, bzw. eines reduzierten Beitrages der spezifischen Wärmekapazität zum Wärmetransport, in das Modell ein realistisches Ergebnis für die thermische Leitfähigkeit berechnet werden kann. Dieser Ansatz wird in Zukunft weiter betrachtet und verfeinert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es keinen 'Hauptmechanismus' für eine niedrige thermische Leitfähigkeit in 'Bulk' Materialien gibt und dass immer mehrere Mechanismen eine Rolle spielen. Diese Studien zeigen, dass in Käfigstrukturen die niedrige thermischen Leitfähigkeit nicht, wie bisher vermutet, allein durch den Einbau von Gastatomen zustande kommt, sondern auch durch die Struktur an sich, und dass besonders Materialien mit komplexen Kristallstrukturen für thermoelektrische Materialien geeignet sind. Die gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluss der verschiedenen Mechanismen auf die thermische Leitfähigkeit sind essenziell bei der gezielten Suche nach neuen, effizienteren thermoelektrischen Materialien.