

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. August 2009 (13.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/098248 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 19/00 (2006.01) H01L 35/16 (2006.01)
H01L 23/38 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/051298

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Februar 2009 (05.02.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08151149.5 7. Februar 2008 (07.02.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAASS, Frank
[DE/DE]; Hauptstrasse 77, 64390 Erzhausen (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Theodor-Heuss-Anlage
12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

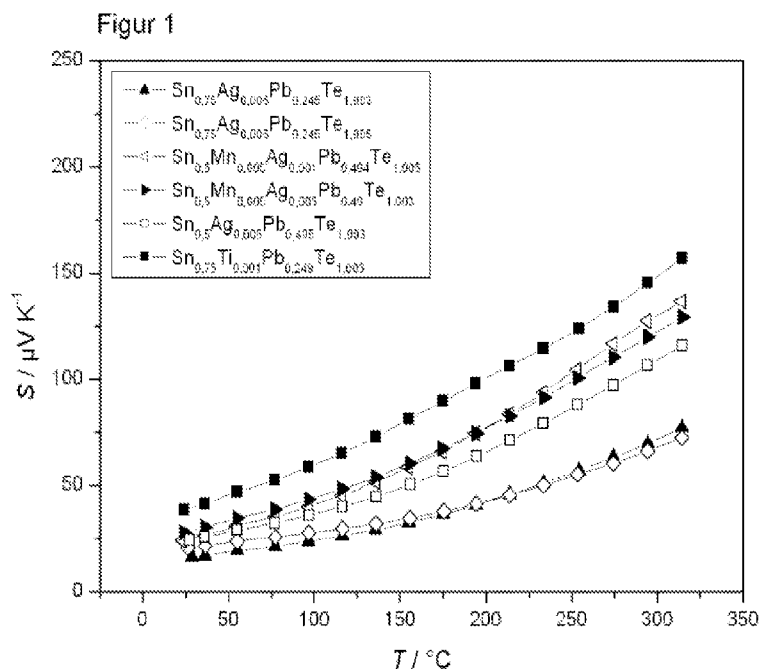
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: DOPED TIN TELLURIDES FOR THERMOELECTRIC APPLICATIONS

(54) Bezeichnung: DOTIERTE ZINNTELLURIDE FUER THERMOELEKTRISCHE ANWENDUNGEN



(57) Abstract: The p- or n-conductive semiconductor material contains a compound of general formula (I) $\text{Sn}_a\text{Pb}_{1-a-(x_1+\dots+x_n)}\text{A}^1_{x_1}\dots\text{A}^n_{x_n}(\text{Te}_{1-p-q-r}\text{Se}_p\text{S}_q\text{X}_r)_{1+z}$, in which $0.05 < a < 1$, $n \geq 1$, where n is a number of chemical elements that differ from Sn and Pb, and independently $1 \text{ ppm} \leq x_1 \dots x_n \leq 0.05$, $\text{A}^1 \dots \text{A}^n$ differ from one another and are selected from the group of elements Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Cu, Ag, Au, Ga, In, Tl, Ge, Sb, Bi X F, Cl, Br or I, $0 \leq p \leq 1$, $0 \leq q \leq 1$, $0 \leq r \leq 0.01$, $-0.01 \leq z \leq 0.01$, with the proviso that $p + q + r \leq 1$ and $a + x_1 + \dots + x_n \leq 1$.

(57) Zusammenfassung: Das p- oder n-leitende Halbleitermaterial enthält eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) $\text{Sn}_a\text{Pb}_{1-a-(x_1+\dots+x_n)}\text{A}^1_{x_1}\dots\text{A}^n_{x_n}(\text{Te}_{1-p-q-r}\text{Se}_p\text{S}_q\text{X}_r)_{1+z}$ (I) mit der Bedeutung $0,05 < a < 1$, $n \geq 1$ mit n Anzahl der von Sn und Pb unterschiedlichen chemischen Elemente jeweils unabhängig $1 \text{ ppm} \leq x_1 \dots x_n \leq 0,05$, $\text{A}^1 \dots \text{A}^n$ voneinander verschieden und ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Cu, Ag, Au, Ga, In, Tl, Ge, Sb, Bi X F, Cl, Br oder I $0 \leq p \leq 1$, $0 \leq q \leq 1$, $0 \leq r \leq 0,01$, $-0,01 \leq z \leq 0,01$ unter der Bedin-

gung, dass $p + q + r \leq 1$ und $a + x_1 + \dots + x_n \leq 1$.

Dotierte Zinntelluride für thermoelektrische Anwendungen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Halbleitermaterialien, enthaltend Zinn und in der Regel Tellur sowie mindestens einen oder zwei weitere Dopanden, sowie diese enthaltende thermoelektrische Generatoren und Peltier-Anordnungen.

10 Thermoelektrische Generatoren und Peltier-Anordnungen als solche sind seit langem bekannt. p- und n-dotierte Halbleiter, die auf einer Seite erhitzt und auf der anderen Seite gekühlt werden, transportieren elektrische Ladungen durch einen äußeren Stromkreis, wobei an einem Verbraucher im Stromkreis elektrische Arbeit verrichtet werden kann. Der dabei erzielte Wirkungsgrad der Konversion von Wärme in elektrische Energie wird thermodynamisch durch den Carnot-Wirkungsgrad limitiert. Somit
15 wäre bei einer Temperatur von 1000 K auf der heißen und 400 K auf der "kalten" Seite ein Wirkungsgrad von $(1000 - 400) : 1000 = 60 \%$ möglich. Bis heute werden jedoch nur Wirkungsgrade unterhalb 10 % erzielt.

20 Legt man andererseits einen Gleichstrom an eine derartige Anordnung an, so wird Wärme von einer Seite zur anderen Seite transportiert. Eine derartige Peltier-Anordnung arbeitet als Wärmepumpe und eignet sich deshalb zur Kühlung von Apparateteilen, Fahrzeugen oder Gebäuden. Auch die Heizung über das Peltier-Prinzip ist günstiger als eine herkömmliche Heizung, weil immer mehr Wärme transportiert wird als dem zugeführten Energieäquivalent entspricht.

25 Einen guten Überblick über Effekte und Materialien gibt z.B. Cronin B. Vining, ITS Short Course on Thermoelectricity, Nov. 8, 1993, Yokohama, Japan.

30 Gegenwärtig werden thermoelektrische Generatoren beispielsweise in Raumsonden zur Erzeugung von Gleichströmen, für den kathodischen Korrosionsschutz von Pipelines, zur Energieversorgung von Leucht- und Funkbojen und zum Betrieb von Radios und Fernsehapparaten eingesetzt. Die Vorteile der thermoelektrischen Generatoren liegen in ihrer äußersten Zuverlässigkeit. So arbeiten sie unabhängig von atmosphärischen Bedingungen wie Luftfeuchte; es erfolgt kein störungsanfälliger Stofftransport,
35 sondern nur ein Ladungstransport. Es sind beliebige Betriebsstoffe einsetzbar von Wasserstoff über Erdgas, Benzin, Kerosin, Dieselmotorkraftstoff bis zu biologisch erzeugten Kraftstoffen wie Rapsölmethylester.

Damit passt sich die thermoelektrische Energiewandlung äußerst flexibel in künftige Bedürfnisse wie Wasserstoffwirtschaft oder Energieerzeugung aus regenerativen Energien ein.

- 5 Eine besonders attraktive Anwendung ist der Einsatz zur Wandlung von (Ab)wärme in elektrische Energie in Kraftfahrzeugen, Heizungen oder Kraftwerken. Bisher ungenutzte Wärmeenergie kann durch thermoelektrische Generatoren zumindest zum Teil zwar auch schon heute zurückgewonnen werden, allerdings erzielen bisherige Technologien nur Wirkungsgrade von deutlich unter 10 %, so dass nach wie vor ein großer Teil der
- 10 Energie ungenutzt verloren geht. Bei der Abwärmenutzung werden daher auch deutlich höhere Wirkungsgrade angestrebt.

- Auch die Umwandlung solarer Energie direkt in elektrische Energie wäre sehr attraktiv. Konzentratoren wie Parabolrinnen können die Sonnenenergie auf thermoelektrische
- 15 Generatoren bündeln, wodurch elektrische Energie erzeugt wird.

Aber auch zur Nutzung als Wärmepumpe sind höhere Wirkungsgrade notwendig.

- Thermoelektrisch aktive Materialien werden im Wesentlichen anhand ihres Wirkungsgrades bewertet. Kennzeichnend für thermoelektrische Materialien ist diesbezüglich
- 20 der so genannte Z-Faktor (figure of merit):

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa}$$

- 25 mit dem Seebeck-Koeffizienten S , der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit κ . Bevorzugt sind thermoelektrische Materialien, die eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit, eine möglichst große elektrische Leitfähigkeit und einen möglichst großen Seebeck-Koeffizienten aufweisen, so dass der Z-Faktor einen möglichst hohen Wert annimmt.

- 30 Das Produkt $S^2\sigma$ wird als Powerfaktor bezeichnet und dient dem Vergleich der thermoelektrischen Materialien.

- Zu Vergleichszwecken wird darüber hinaus oftmals das dimensionslose Produkt $Z \cdot T$
- 35 angegeben. Bisher bekannte thermoelektrische Materialien weisen maximale Werte von $Z \cdot T$ von ungefähr 1 bei einer optimalen Temperatur auf. Jenseits dieser optimalen Temperatur sind die Werte von $Z \cdot T$ oft deutlich niedriger als 1.

Eine genauere Analyse ergibt, dass der Wirkungsgrad η sich ergibt aus

$$\eta = \frac{T_{hoch} - T_{niedrig}}{T_{hoch}} \cdot \frac{M - 1}{M + \frac{T_{niedrig}}{T_{hoch}}}$$

mit

$$M = \left[1 + \frac{Z}{2} (T_{hoch} + T_{niedrig}) \right]^{\frac{1}{2}}$$

(siehe auch Mat. Sci. and Eng. B29 (1995) 228).

Das Ziel ist damit, ein thermoelektrisch aktives Material bereitzustellen, welches einen möglichst hohen Wert für Z und eine hohe realisierbare Temperaturdifferenz aufweist. Aus der Sicht der Festkörperphysik sind hierbei viele Probleme zu bewältigen:

Ein hohes σ bedingt eine hohe Elektronenbeweglichkeit im Material, d.h. Elektronen (oder Löcher bei p-leitenden Materialien) dürfen nicht stark an die Atomrümpfe gebunden sein. Materialien mit hoher elektrischer Leitfähigkeit σ weisen meist gleichzeitig eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf (Wiedemann - Franzsesches Gesetz), wodurch Z nicht günstig beeinflusst werden kann. Gegenwärtig eingesetzte Materialien wie Bi_2Te_3 stellen schon Kompromisse dar. So wird die elektrische Leitfähigkeit durch Legieren weniger herabgesetzt als die Wärmeleitfähigkeit. Deshalb setzt man vorzugsweise Legierungen ein wie z.B. $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ oder $\text{Bi}_{12}\text{Sb}_{23}\text{Te}_{65}$, wie sie in der US 5,448,109 beschrieben sind.

Für thermoelektrische Materialien mit hohem Wirkungsgrad sind vorzugsweise noch weitere Randbedingungen zu erfüllen. Vor allem müssen sie hinreichend temperaturstabil sein, um unter Betriebsbedingungen über Jahre hinweg ohne wesentlichen Wirkungsgradverlust arbeiten zu können. Dies bedingt eine hochtemperaturstabile Phase an sich, eine stabile Phasenzusammensetzung und eine zu vernachlässigende Diffusion von Legierungsbestandteilen in die anliegenden Kontaktmaterialien.

Dotierte Bleitelluride für thermoelektrische Anwendungen sind beispielsweise in der WO 2007/104601 beschrieben. Es handelt sich um Bleitelluride, die neben einer Hauptmenge Blei auch einen oder zwei weitere Dotierungsstoffe enthalten. Der jeweilige Anteil der Dotierungsstoffe, bezogen auf die in der WO angegebenen Formel (I), beträgt 1 ppm bis 0,05. Beispiel 5 offenbart $\text{Pb}_{0,987}\text{Ge}_{0,01}\text{Sn}_{0,003}\text{Te}_{1,001}$. In diesem Material liegt auch der niedrigste Bleianteil der beispielhaften Verbindungen vor. Damit weisen die Materialien sehr hohe Bleianteile und, wenn überhaupt, nur sehr niedrige Zinnanteile auf.

Die WO 2007/104603 betrifft Blei-Germanium-Telluride für thermoelektrische Anwendungen. Es handelt sich um ternäre Verbindungen aus Blei, Germanium und Tellur, in denen wiederum sehr hohe Bleianteile vorliegen.

5

Für die Herstellung eines thermoelektrischen Moduls sind stets n- und p-Leiter notwendig. Um zu einer möglichst hohen Effizienz der Module zu gelangen, das heißt zu einer möglichst hohen Kühlleistung bei einer Peltier-Anordnung bzw. einer möglichst hohen Generatorleistung bei einer Seebeck-Anordnung, müssen p-leitendes und n-leitendes Material so gut wie möglich aufeinander abgestimmt sein. Dies betrifft vor allem die Parameter Seebeck-Koeffizient (ideal $S(n) = -S(p)$), elektrische Leitfähigkeit (ideal $\sigma(n) = \sigma(p)$), Wärmeleitfähigkeit (ideal $\lambda(n) = \lambda(p)$) und thermischer Ausdehnungskoeffizient (ideal $\alpha(n) = \alpha(p)$).

10

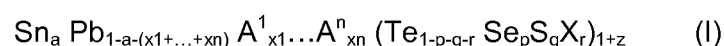
Ausgehend von diesem Stand der Technik sowie den genannten Materialanforderungen ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, thermoelektrisch aktive Materialien, die einen hohen thermoelektrischen Wirkungsgrad aufweisen und für unterschiedliche Anwendungsbereiche ein geeignetes Eigenschaftsprofil zeigen, bereitzustellen. Bevorzugt sollen dabei Materialien sein, die im Temperaturintervall unter Anwendungsbedingungen (üblicherweise zwischen Umgebungstemperatur und mindestens 150°C) keinen Wechsel des Leitungsmechanismus durchlaufen.

20

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein

25

p- oder n-leitendes Halbleitermaterial, enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



30

mit der Bedeutung

$$0,05 < a < 1$$

35

$n \geq 1$ mit n Anzahl der von Sn und Pb unterschiedlichen chemischen Elemente

jeweils unabhängig

$$1 \text{ ppm} \leq x_1 \dots x_n \leq 0,05$$

40

$A^1 \dots A^n$ voneinander verschieden und ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Cu, Ag, Au, Ga, In, Tl, Ge, Sb, Bi

5 X F, Cl, Br oder I

$$0 \leq p \leq 1$$

$$0 \leq q \leq 1$$

10

$$0 \leq r \leq 0,01$$

$$-0,01 \leq z \leq 0,01$$

15

unter der Bedingung, dass $p + q + r \leq 1$ und $a + x_1 + \dots + x_n \leq 1$.

20 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass Zinntelluride mit einem Zinnanteil von mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 10 Gew.-%, insbesondere von mindestens 20 Gew.-% sehr gute thermoelektrische Eigenschaften aufweisen, wenn sie mit mindestens einem zusätzlichen Dopanden versetzt sind.

25 Es wurde zudem erfindungsgemäß gefunden, dass ein Wechsel im Leitungsmechanismus, z. B. von p-Leitung zur n-Leitung mit steigender Temperatur in den Sn-reichen Materialien unterdrückt werden konnte. Dieser Wechsel ist bei den Pb-reichen Systemen häufig ein Problem, da die p-leitenden Proben trotz guter Startwerte bei Raumtemperatur spätestens bei 300°C reversibel in den n-leitenden Bereich wechseln und daher für eine Anwendung bei höheren Temperaturen nicht von Nutzen sind. Dieses
30 Problem kann durch Einsatz der erfindungsgemäßen Sn-reichen Materialien vermieden werden.

In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gibt n die Anzahl der von SnPb unterschiedlichen chemischen Elemente an, wobei Te, Se, S und X nicht betrachtet werden.
35 Bei den Materialien kann es sich um reine Telluride handeln. In diesem Fall ist $p = q = r = 0$. Tellur kann auch ganz oder teilweise durch Selen, Schwefel oder, in geringen Mengen, Halogenid ersetzt werden. Bevorzugt ist $0 \leq p \leq 0,2$, besonders bevorzugt $0 \leq p \leq 0,05$. Bevorzugt ist $0 \leq q \leq 0,2$, besonders bevorzugt $0 \leq q \leq 0,05$. Besonders bevorzugt sind $p = q = r = 0$.

40

n ist eine ganze Zahl von mindestens 1. Bevorzugt hat n einen Wert < 10 , besonders bevorzugt < 5 . Insbesondere hat n den Wert 1 oder 2.

Der Anteil an Zinn beträgt erfindungsgemäß $0,05 < a < 1$. Bevorzugt ist $0,1 \leq a \leq 0,9$,
5 besonders bevorzugt $0,15 \leq a \leq 0,8$. Insbesondere ist $0,2 \leq a \leq 0,75$.

Jedes der voneinander verschiedenen zusätzlichen Elemente A^1 bis A^n liegt in einer Menge von $1 \text{ ppm} \leq x_1 \dots x_n \leq 0,05$ vor. Dabei beträgt die Summe von $x_1 \dots x_n$ vorzugsweise $0,0005$ bis $0,1$, besonders bevorzugt $0,001$ bis $0,08$. Die Einzelwerte betragen
10 ebenfalls vorzugsweise $0,0005$ bis $0,1$, besonders bevorzugt $0,001$ bis $0,08$.

Beispielsweise bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit $a = 0,2$ bis $0,75$, wobei die Summe $x_1 \dots x_n$ $0,001$ bis $0,08$ beträgt und n den Wert 1 oder 2 hat und $p = q = r = 0$ sowie $z = \pm 0,01$. Die Verbindungen enthalten somit Sn, Pb und Te.

15 Die Dopanden $A^1 \dots A^n$ können beliebig ausgewählt sein aus der Gruppe der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Cu, Ag, Au, Ga, In, Tl, Ge, Sb, Bi. Besonders bevorzugt sind $A^1 \dots A^n$ ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Li, Na, K, Mg, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mn, Ag, Ga, In, Ge. Insbesondere sind $A^1 \dots A^n$ voneinander
20 verschieden und ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Ag, Mn, Na, Ti, Zr, Ge, Hf.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß p-leitende Systeme, die auch mit steigender Temperatur nicht von der p-Leitung zur n-Leitung wechseln.

25 Für die erfindungsgemäßen Materialien wurden für die p-leitenden Systeme Seebeck-Koeffizienten beispielsweise im Bereich von 70 bis $202 \text{ } \mu\text{V/K}$ bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit lag beispielsweise im Bereich von 1000 bis 5350 S/cm . Die sich beispielhaft ergebenden Power-Faktoren betrugen 18 bis $54 \text{ } \mu\text{W/K}^2\text{cm}$.

30 Die erfindungsgemäßen Materialien werden im Allgemeinen durch Reaktivmahlen oder bevorzugt durch Zusammenschmelzen und Reaktion von Mischungen der jeweiligen Elementbestandteile oder deren Legierungen hergestellt. Dabei hat sich im Allgemeinen eine Reaktionszeit des Reaktivmahlens oder bevorzugt Zusammenschmelzens
35 von mindestens einer Stunde als vorteilhaft herausgestellt.

Das Zusammenschmelzen und Reagieren erfolgt vorzugsweise während eines Zeitraumes von mindestens 1 Stunde, besonders bevorzugt mindestens 6 Stunden, insbesondere mindestens 10 Stunden. Der Schmelzprozess kann mit oder ohne Vermischung der Ausgangsmischung erfolgen. Wenn die Ausgangsmischung vermischt wird,
40

so eignet sich hierfür insbesondere ein Dreh- oder Kippofen, um die Homogenität der Mischung zu gewährleisten.

5 Falls keine Mischung vorgenommen wird, so sind im Allgemeinen längere Schmelzzeiten erforderlich, um ein homogenes Material zu erhalten. Falls eine Mischung vorgenommen wird, so wird die Homogenität in der Mischung bereits früher erhalten.

10 Ohne zusätzliches Mischen der Ausgangsmischungen beträgt die Schmelzzeit im Allgemeinen 2 bis 50 Stunden, insbesondere 30 bis 50 Stunden.

Das Zusammenschmelzen erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur, bei der mindestens ein Bestandteil der Mischung bereits geschmolzen ist. Im Allgemeinen beträgt die Schmelztemperatur mindestens 800 °C, vorzugsweise mindestens 950 °C. Üblicherweise liegt die Schmelztemperatur in einem Temperaturbereich von 800 bis 1100
15 °C, vorzugsweise 950 bis 1050 °C.

Nach dem Abkühlen der geschmolzenen Mischung ist es vorteilhaft, das Material bei einer Temperatur von im Allgemeinen mindestens 100 °C, vorzugsweise mindestens 200 °C, niedriger als der Schmelzpunkt des resultierenden Halbleitermaterials zu tempern. Üblicherweise beträgt die Temperatur 450 bis 750 °C, vorzugsweise 550 bis 700
20 °C.

Das Tempern wird während eines Zeitraumes von vorzugsweise mindestens 1 Stunde, besonders bevorzugt mindestens 2 Stunden, insbesondere mindestens 4 Stunden, durchgeführt. Üblicherweise beträgt die Temperzeit 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 6
25 bis 8 Stunden. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Tempern bei einer Temperatur durchgeführt, welche 100 bis 500 °C niedriger ist, als die Schmelztemperatur des resultierenden Halbleitermaterials. Ein bevorzugter Temperaturbereich ist 150 bis 350 °C niedriger als der Schmelzpunkt des resultierenden Halbleitermaterials.
30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoelektrischen Materialien erfolgt im Allgemeinen in einem evakuierten und verschlossenen Quarzrohr. Eine Vermischung der beteiligten Komponenten kann durch Verwendung eines dreh- und/oder kippbaren Ofens gewährleistet werden. Nach Vervollständigung der Umsetzung wird der Ofen abgekühlt. Im Anschluss wird das Quarzrohr aus dem Ofen entnommen, und das in Form von Blöcken vorliegende Halbleitermaterial wird in Scheiben geschnitten. Diese Scheiben werden nunmehr in Stücke von ungefähr 1 bis 5 mm Länge geschnitten, woraus thermoelektrischen Module erzeugt werden können.
35

40

Anstelle eines Quarzrohres können auch Rohre oder Ampullen aus anderen gegenüber dem Halbleitermaterial inerten Materialien, beispielsweise aus Tantal, verwendet werden.

- 5 Anstelle von Rohren können auch andere Behälter geeigneter Form verwendet werden. Auch andere Materialien, beispielsweise Graphit, können als Behältermaterial verwendet werden, sofern sie inert gegenüber dem Halbleitermaterial sind. Eine Synthese der Materialien kann auch durch Aufschmelzen/Zusammenschmelzen in einem Induktionsofen, beispielsweise in Tiegeln aus Graphit, erfolgen.

10

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das abgekühlte Material bei geeigneter Temperatur nass, trocken oder in anderer geeigneter Weise gemahlen werden, so dass das erfindungsgemäße Halbleitermaterial in üblichen Partikelgrößen kleiner als 10 μm erhalten wird. Das gemahlene erfindungsgemäße Material wird dann
15 heiß oder kalt extrudiert oder vorzugsweise zu Formteilen heiß oder kalt verpresst, welche die gewünschte Form haben. Die Rohdichte der dergestalt gepressten Formteile sollte vorzugsweise größer als 50 %, besonders bevorzugt größer als 80 %, als die Rohdichte des Rohmaterials im ungepressten Zustand sein. Verbindungen, welche die Verdichtung des erfindungsgemäßen Materials verbessern, können in Mengen von
20 vorzugsweise 0,1 bis 5 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Vol.-%, jeweils bezogen auf das gepulverte erfindungsgemäße Material, hinzu gegeben werden. Additive, welche zu den erfindungsgemäßen Materialien zugegeben werden, sollten vorzugsweise inert gegenüber dem Halbleitermaterial sein und vorzugsweise während dem Erwärmen auf Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur der erfindungsgemäßen Materialien, gegebenenfalls unter inerten Bedingungen und/oder Vakuum, sich aus dem erfindungsgemäßen Material herauslösen. Nach dem Pressen werden die gepressten Teile vorzugsweise in einen Sinterofen gegeben, in dem sie auf eine Temperatur von vorzugsweise maximal 20 °C unterhalb des Schmelzpunktes erwärmt werden.

- 30 Die gepressten Teile werden bei einer Temperatur von im Allgemeinen mindestens 100 °C, vorzugsweise mindestens 200 °C, niedriger als der Schmelzpunkt des resultierenden Halbleitermaterials gesintert. Üblicherweise beträgt die Sintertemperatur 350 bis 750 °C, vorzugsweise 600 bis 700 °C. Es kann auch ein Spark-Plasma-Sintern (SPS) oder Mikrowellensintern durchgeführt werden.

35

- Das Sintern wird während einem Zeitraum von vorzugsweise mindestens 0,5 Stunden, besonders bevorzugt mindestens 1 Stunde, insbesondere mindestens 2 Stunden, durchgeführt. Üblicherweise beträgt die Sinterzeit 0,5 bis 5 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Sintern bei
40 einer Temperatur durchgeführt, welche 100 bis 600 °C niedriger ist als die Schmelztemperatur des resultierenden Halbleitermaterials. Ein bevorzugter Temperaturbereich

ist 150 bis 350 °C niedriger als der Schmelzpunkt des resultierenden Halbleitermaterials. Bevorzugt wird das Sintern in einer reduzierenden Atmosphäre, beispielsweise unter Wasserstoff, oder einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise aus Argon, durchgeführt.

5

Somit werden die gepressten Teile vorzugsweise auf 95 bis 100 % ihrer theoretischen Bulkdicke gesintert.

10 Insgesamt ergibt sich damit als bevorzugte Ausführungsform des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens ein Verfahren, welches durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- 15 (1) Zusammenschmelzen von Mischungen der jeweiligen Elementbestandteile oder deren Legierungen der mindestens quaternären bzw. ternären Verbindung;
- (2) Mahlen des in Verfahrensschritt (1) erhaltenen Materials;
- (3) Pressen oder Extrudieren des in Verfahrensschritt (2) erhaltenen Materials zu Formkörpern und
- 20 (4) Sintern der in Verfahrensschritt (3) erhaltenen Formkörper.

20

Die Erfindung betrifft auch nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche oder erhaltene, bzw. hergestellte Halbleitermaterialien.

25 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des zuvor beschriebenen Halbleitermaterials und des nach dem zuvor beschriebenen Verfahren erhältlichen Halbleitermaterials als thermoelektrischer Generator oder Peltier-Anordnung.

30 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoelektrische Generatoren oder Peltier-Anordnungen, welche das zuvor beschriebene Halbleitermaterial und/oder das nach dem zuvor beschriebenen Verfahren erhältliche Halbleitermaterial enthalten.

35 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung thermoelektrischer Generatoren oder Peltier-Anordnungen, bei denen in Reihe geschaltete thermoelektrisch aktive Bausteine („legs“) mit dünnen Schichten der zuvor beschriebenen thermoelektrischen Materialien verwendet werden.

40 Die erfindungsgemäßen Halbleitermaterialien können nach Methoden zu thermoelektrischen Generatoren oder Peltier-Anordnungen zusammengefügt werden, welche dem Fachmann an sich bekannt sind und beispielsweise in WO 98/44562, US 5,448,109, EP-A- 1 102 334 oder US 5,439,528 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen thermoelektrischen Generatoren oder Peltier-Anordnungen erweitern im Allgemeinen die vorhandene Bandbreite an thermoelektrischen Generatoren und Peltier-Anordnungen. Durch Variation der chemischen Zusammensetzung der thermoelektrischen Generatoren oder Peltier-Anordnungen ist es möglich, unterschiedliche Systeme bereitzustellen, welche unterschiedlichen Anforderungen in einer Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten gerecht werden. Damit erweitern die erfindungsgemäßen thermoelektrischen Generatoren oder Peltier-Anordnungen das Anwendungsspektrum dieser Systeme.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen thermoelektrischen Generators oder einer erfindungsgemäßen Peltier-Anordnung.

- als Wärmepumpe
- zur Klimatisierung von Sitzmöbeln, Fahrzeugen und Gebäuden
- in Kühlschränken und (Wäsche)trocknern
- zur simultanen Heizung und Kühlung von Stoffströmen bei Verfahren der Stofftrennung wie
 - Absorption
 - Trocknung
 - Kristallisation
 - Verdampfung
 - Destillation
- als Generator zur Nutzung von Wärmequellen wie
 - solarer Energie
 - Erdwärme
 - Verbrennungswärme fossiler Brennstoffe
 - von Abwärmequellen in Fahrzeugen und stationären Anlagen
 - von Wärmesenken beim Verdampfen flüssiger Stoffe
 - biologischer Wärmequellen
- zur Kühlung elektronischer Bauteile
- als Generator zur Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie, z. B. in Kraftfahrzeugen, Heizungen oder Kraftwerken

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Wärmepumpe, einen Kühler, einen Kühlschrank, einen (Wäsche)trockner, einen Generator zur Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie, oder einen Generator zur Nutzung von Wärmequellen, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen thermoelektrischen Generator oder eine erfindungsgemäße Peltier-Anordnung.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgend beschriebenen Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

5

Die Synthese der Materialien nachstehender Zusammensetzungen erfolgte stets aus den Elementen oder den Elementtelluriden. Die Reinheit der verwendeten Materialien war stets $\geq 99,99\%$. Die Edukte wurden jeweils im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis in eine gereinigte Quarzampulle mit einem Innendurchmesser von 10 mm eingewogen. Die Probenmenge betrug jeweils 20 g. Die Ampulle wurde evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle im Ofen mit maximal 500 K h^{-1} auf 1050°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 8 Stunden gehalten. Währenddessen wurde der Inhalt der Ampulle durch Kippbewegungen des Ofens kontinuierlich vermisch-
10 t. Nach der Reaktionszeit wurde die Ampulle mit maximal 100 K h^{-1} in aufrechter
15 Ofenposition auf 600°C abgekühlt und das Material wurde bei dieser Temperatur für 24 h getempert. Danach wurde das Material auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Proben waren stets kompakte, silberglänzende Reguli, die den Ampullen entnommen und mit einer Diamantdrahtsäge in ca. 1,5 mm dicke Scheiben geschnitten wurden. An diesen Scheiben wurden die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient gemessen.
20

Der Seebeck-Koeffizient wurde dadurch bestimmt, dass das zu untersuchende Material zwischen einen heißen und einen kalten Kontakt gelegt wurde, wobei der heiße Kontakt eine Temperatur um 300°C aufwies und die kalte Seite auf Raumtemperatur gehalten wurde. Die gemessene Spannung bei der jeweiligen Temperaturdifferenz zwischen heißem und kaltem Kontakt lieferte den jeweils angegebenen Seebeck-Koeffizienten.
25

Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei Raumtemperatur durch eine Vierpunkt-Messung bestimmt. Das Verfahren ist dem Fachmann bekannt.
30

Nachstehende Tabelle 1 gibt für unterschiedliche Zusammensetzungen die Seebeck-Koeffizienten S , die elektrische Leitfähigkeit σ sowie den sich daraus ergebenden Powerfaktor $S^2 \sigma$ an.

Tabelle 1

Beispiel	Formel	$S / \mu V K^{-1}$	$\sigma / S cm^{-1}$	$S^2 \sigma / \mu W K^{-2} cm^{-1}$
1	$Sn_{0,2}Ag_{0,001}Mn_{0,005}Pb_{0,794}Te_{1,003}$	201,8	1064,7	43,4
2	$Sn_{0,5}Ag_{0,001}Mn_{0,005}Pb_{0,494}Te_{1,005}$	92,6	2812,8	24,1
3	$Sn_{0,25}Ag_{0,001}Mn_{0,005}Pb_{0,744}Te_{1,005}$	176,4	1582,6	49,3
4	$Sn_{0,54}Mn_{0,07}Na_{0,01}Pb_{0,38}Te_{0,99}$	131,9	1027,8	17,9
5	$Sn_{0,35}Ti_{0,003}Pb_{0,647}Te_{1,006}$	150,1	2155,7	48,6
6	$Sn_{0,75}Zr_{0,001}Ge_{0,01}Pb_{0,489}Te_{1,005}$	70,2	5340,7	26,4
7	$Sn_{0,5}Zr_{0,001}Ge_{0,01}Pb_{0,489}Te_{1,005}$	108,6	2925,9	34,5
8	$Sn_{0,75}Zr_{0,001}Pb_{0,249}Te_{1,005}$	119,8	1430,0	20,5
9	$Sn_{0,75}Zr_{0,01}Ge_{0,01}Pb_{0,23}Te_{1,005}$	141,7	2655,8	53,3
10	$Sn_{0,75}Ag_{0,005}Pb_{0,245}Te_{1,003}$	84,3	4514,4	32,1

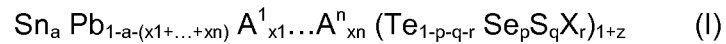
- 5 Es wurden darüber hinaus auch temperaturlöste Messungen des Seebeck-Koeffizienten bis 300°C durchgeführt, die in Figur 1 dargestellt sind. Der jeweilige Seebeck-Koeffizient ist gegenüber der Temperatur aufgetragen. Die Messungen bestätigen, dass die Sn-reichen Materialien im untersuchten Temperaturbereich keinen Wechsel vom p-leitenden zum n-leitenden Typ durchlaufen. Vermessen wurden einzelne Probenscheiben. Zur Durchführung wurden die Temperaturen von kalter und heißer Seite bis auf ein kleines Intervall ($\Delta T < 2 K$) angeglichen und auf diese Weise der Seebeck-Koeffizient bei einer mittleren Temperatur $((T_{kalt} + T_{heiß})/2)$ gemessen.

- 15 Zu Vergleichszwecken wurden Bleitelluride mit hohem Bleianteil hergestellt, und die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten wurde bestimmt. In Figur 2 sind die entsprechenden Ergebnisse für unterschiedliche Materialien dargestellt. Der jeweilige Seebeck-Koeffizient ist gegenüber der Temperatur aufgetragen. Die Messungen bestätigen, dass Materialien mit sehr hohem Bleianteil einen Wechsel von p-Leitung nach n-Leitung mit steigender Temperatur zeigen. Damit genügen die Systeme nicht den Anforderungen hinsichtlich der Temperaturstabilität, und der Seebeck-Koeffizient weist, je nach Temperatur, sehr niedrige Werte auf. In Figur 2 bedeutet p-L p-Leitung und n-L n-Leitung.

Patentansprüche

1. p- oder n-leitendes Halbleitermaterial, enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

5



mit der Bedeutung

10

$$0,05 < a < 1$$

$n \geq 1$ mit n Anzahl der von Sn und Pb unterschiedlichen chemischen Elemente

jeweils unabhängig

15

$$1 \text{ ppm} \leq x_1 \dots x_n \leq 0,05$$

$\text{A}^1 \dots \text{A}^n$ voneinander verschieden und ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Cu, Ag, Au, Ga, In, Tl, Ge, Sb, Bi

20

X F, Cl, Br oder I

$$0 \leq p \leq 1$$

25

$$0 \leq q \leq 1$$

$$0 \leq r \leq 0,01$$

30

$$-0,01 \leq z \leq 0,01$$

unter der Bedingung, dass $p + q + r \leq 1$ und $a + x_1 + \dots + x_n \leq 1$.

35

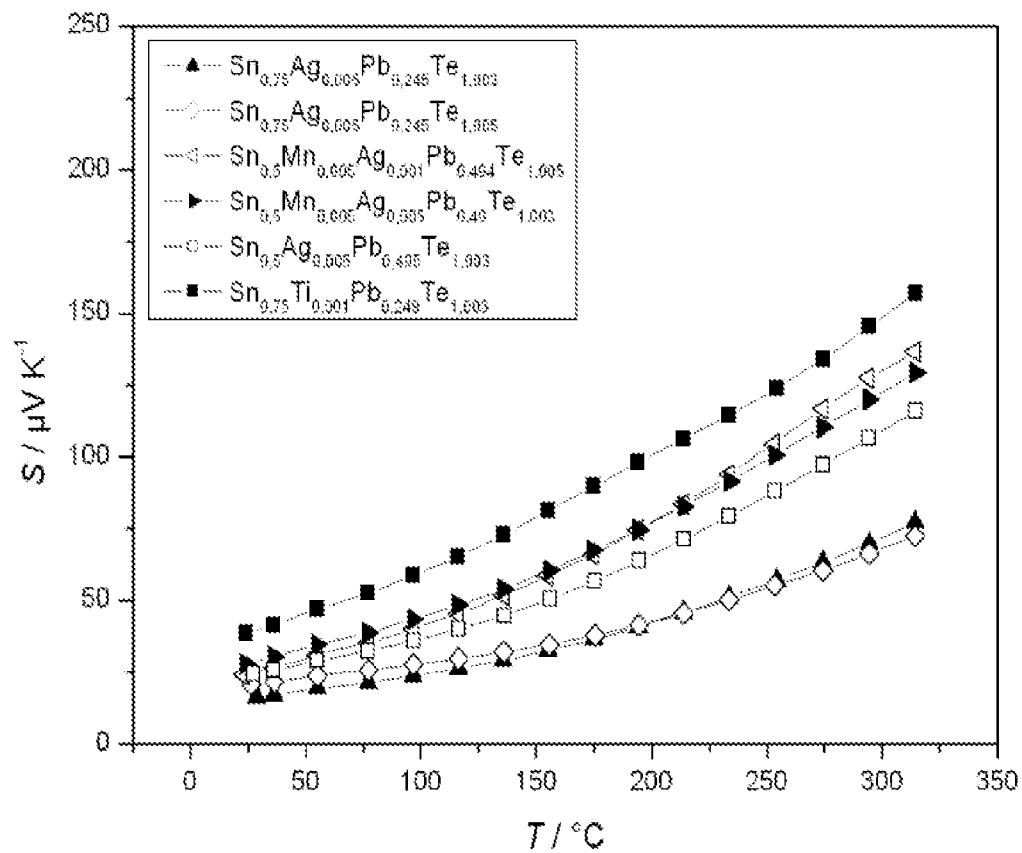
2. Halbleitermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $\text{A}^1 \dots \text{A}^n$ voneinander verschieden und ausgewählt aus der Gruppe der Elemente Li, Na, K, Mg, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mn, Ag, Ga, In, Ge sind.

3. Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass n den Wert 1 oder 2 hat und $p = q = r = 0$ ist.

40

4. Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass $0,1 \leq a \leq 0,9$ ist und/oder dass die Summe von $x_1 \dots x_n$ 0,0005 bis 0,1 beträgt.
- 5 5. Verfahren zur Herstellung eines Halbleitermaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Material durch Reaktivmahlen oder Zusammenschmelzen von Mischungen der jeweiligen Elementbestandteile oder deren Legierungen hergestellt wird.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusammenschmelzen in einem Induktionsofen erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Verfahrensschritte aufweist:
15
 - (1) Zusammenschmelzen von Mischungen der jeweiligen Elementbestandteile oder deren Legierungen der mindestens quaternären bzw. ternären Verbindung;
 - (2) Mahlen des in Verfahrensschritt (1) erhaltenen Materials;
 - 20 (3) Pressen oder Extrudieren des in Verfahrensschritt (2) erhaltenen Materials zu Formkörpern und
 - (4) Sintern der in Verfahrensschritt (3) erhaltenen Formkörper.
8. Thermoelektrischer Generator oder Peltier-Anordnung, enthaltend ein Halbleitermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
25
9. Verwendung eines thermoelektrischen Generators oder einer Peltier-Anordnung gemäß Anspruch 8 als Wärmepumpe, zur Klimatisierung von Sitzmöbeln, Fahrzeugen und Gebäuden, in Kühlschränken und (Wäsche)trocknern, zur simultanen Heizung und Kühlung von Stoffströmen bei Verfahren der Stofftrennung, als Generator zur Nutzung von Wärmequellen oder zur Kühlung elektronischer Bauteile.
30
10. Wärmepumpe, Kühler, Kühlschrank, (Wäsche)trockner, Generator zur Nutzung von Wärmequellen, Generator zur Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie, enthaltend mindestens einen thermoelektrischen Generator oder eine Peltier-Anordnung gemäß Anspruch 8.
35

Figur 1



5

10

