Fraunhofer
IKTS

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik Band 33

Publication Series
Competencies in Ceramics

Alexander Michaelis (Hrsg.)

Bing Feng

Herstellung, Modifizierung und Charakterisierung von borcarbidbasierten Keramiken als Thermoelektrikum

FRAUNHOFER VERLAG

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik

Publication Series
Competencies in Ceramics

Herausgegeben von
Prof. Alexander Michaelis

Band 33

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:
Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
Telefon 03 51 25 53 - 5 26
Telefax 03 51 25 53 - 6 06
E-Mail info@ikts.fraunhofer.de
URL www.ikts.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
ISBN: 978-3-8396-1007-7

D 14

Zugl.: Dresden, TU, Diss., 2016

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by FRAUNHOFER VERLAG, 2016
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70 - 25 00
Telefax 07 11 9 70 - 25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL http://verlag.fraunhofer.de

Alle Rechte vorbehalten
Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.
Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Herstellung, Modifizierung und Charakterisierung von borcarbidbasierten Keramiken als Thermoelektrikum

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

von Dipl.-Ing. Bing Feng
geboren am 08.02.1977 in Shandong, VR China

Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis
	Dr.-Ing. habil. Wolfgang Lippmann
Tag der Einreichung:	26.06.2015
Tag der Verteidigung:	12.01.2016
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr.-Ing. Bernd Kieback

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Grundlagen 3

2.1 Thermoelektrische Effekte 3

2.1.1 Seebeck-Effekt 3

2.1.2 Peltier-Effekt 5

2.1.3 Thomson-Effekt 6

2.2 Thermoelektrische Materialien 6

2.2.1 Thermoelektrischer Gütefaktor und Wirkungsgrad 6

2.2.2 Entwicklung thermoelektrischer Materialien 9

2.3 Der Werkstoff Borcarbid 11

2.3.1 Phasendiagramm und kristallographische Struktur 11

2.3.2 Allgemeine physikalische Eigenschaften 14

2.3.2 Herstellungsverfahren von Borcarbid 16

2.3.3 Borcarbid als thermoelektrisches Material 19

2.4 Sintern von keramischen Materialien 24

2.4.1 Sintermechanismen 25

2.4.2 Sinterverfahren für Borcarbid 26

2.5 Strategien zur Erhöhung des thermoelektrischen Gütefaktors 29

3. Experimentelle Methoden 31

3.1 Probenpräparation 31

3.1.1 Herstellung borreicher Borcarbide 32

3.1.2 Herstellung Borcarbid-basierter Komposite 34

3.1.3 Synthese von nanoskaligen Borcarbid-Pulvern 36

3.1.4 Nanostrukturierung von Borcarbiden 40

3.2 Untersuchungsmethoden 43

3.2.1 Dichtebestimmung 43

3.2.2 Röntgendiffraktometrie 43

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie 44

3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie 45

3.2.5 Thermische Analyse 46

3.2.6 Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit 47

3.2.7 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit 49

4. Ergebnisse und Diskussion 51

4.1 Borcarbide mit unterschiedlichem Borgehalt 51

4.1.1 Sinterverhalten und Dichte 51

4.1.2 Phasenzusammensetzung 52

4.1.3 Mikrostruktur 53

4.1.4 Thermoelektrische Eigenschaften 57

4.2 Borcarbid-basierte Komposite 60

4.2.1 B_4C_{1-x}-SiC-Komposite 60

4.2.1.1 Thermische Analyse des Granulats B_4C mit 10 Gew.% Si 61

4.2.1.2 Phasenzusammensetzung 61

4.2.1.3 Mikrostruktur 63

4.2.1.4 Thermoelektrische Eigenschaften 65

4.2.2 B_4C_{1-x}-TiB_2-Komposite 67

4.2.2.1 Thermische Analyse und Phasenzusammensetzung 67

4.2.2.2 Mikrostruktur 70

4.2.2.3 Thermoelektrische Eigenschaften 71

4.3 Synthese von nanoskaligen Borcarbid-Pulvern 73

4.3.1 Carbothermische Reduktion von Borsäure mit Kohlenstoff-Precursor 73

4.3.1.1 Thermische Analyse 74

4.3.1.2 Einfluss der Wärmebehandlung auf die Synthese von Borcarbid-Pulvern 75

4.3.1.3 Einfluss der Wärmebehandlungstemperatur auf die Morphologie der synthetisierten Borcarbidpulver 76

4.3.1.4 Einfluss der Ausgangszusammensetzung auf die Stöchiometrie der synthetisierten Borcarbidpulver 77

4.3.1.5 Einfluss der Ausgangszusammensetzung auf die Morphologie der synthetisierten Borcarbidpulver ... 79

4.3.1.6 Bildungsmechanismus ... 80

4.3.2 Carbothermische Reduktion vom gasförmigen B_2O_3/B_2O_2 mit Kohlenstoff ... 81

4.3.2.1 Thermodynamische Analyse ... 81

4.3.2.2 Reaktion mit Mikro-Kohlenstoff-Pulver ... 83

4.3.2.3 Reaktion mit Nano-Kohlenstoff-Pulver ... 87

4.3.3 Reaktion von elementarem Bor und Kohlenstoff ... 88

4.3.3.1 Thermische Analyse ... 88

4.3.3.2 Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur ... 89

4.3.3.3 Bildungsmechanismus ... 91

4.4 Nanostrukturierung von Borcarbiden ... 91

4.4.1 Sinterverhalten von Nano-B_4C-Pulver ... 92

4.4.2 Mikrostruktur der gesinterten Nano-B_4C-Proben ... 92

4.4.3 Sintermechanismen von Nano-B_4C ... 94

4.4.4 Verdichtung von B_xC aus amorphem Bor und Nano-Kohlenstoff ... 97

4.4.4.1 Sinterverhalten und Dichte der B_xC-Proben ... 97

4.4.4.2 Phasenzusammensetzung ... 98

4.4.4.3 Mikrostruktur ... 99

4.4.4.4 Thermoelektrische Eigenschaften ... 101

4.5 Modulaufbau und Charakterisierung ... 105

5. Zusammenfassung und Ausblick ... 109

Anhang ... 113

Literaturverzeichnis ... 121

Abbildungsverzeichnis ... 135

Tabellenverzeichnis ... 142

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis ... 143

1. Einleitung

Für die menschliche Zivilisation und die Entwicklung der Gesellschaft spielt die Energieversorgung eine entscheidende Rolle. Mit der ständig wachsenden Weltbevölkerung nimmt der Energiebedarf in der Zukunft ebenfalls kontinuierlich zu. Nach Schätzungen der internationalen Energieagentur steigt der Energieverbrauch bis 2040 um ca. 56% gegenüber dem Jahr 2010 [1]. Trotz der Anstrengungen beim Ausbau der erneuerbaren Energien wird die Energie dazu weltweit überwiegend aus den konventionellen Energieträgern wie Erdöl, Erdgas und Kohle gewonnen. Der extensive Verbrauch fossiler Brennstoffe verstärkt jedoch die Umwelt- und Klimaprobleme, die mit dem Treibhauseffekt verbunden sind. Andererseits ist die Effizienz der Energienutzung durch Verbrennung von fossilen Rohstoffen niedrig. Bei industriellen Prozessen, Automobilmotoren und Stromerzeugung in Kraftwerken kann nur etwa ein Drittel der Primärenergie verwendet werden, und der Rest geht in Form von Wärme an die Umgebung verloren. Daher ist die Entwicklung nachhaltiger Technologien zur weiteren Steigerung der Energieeffizienz von besonderer Bedeutung.

Thermoelektrische Generatoren (TEGs) können die Wärme direkt in elektrische Energie mittels thermoelektrischer Materialien umwandeln. Sie bieten die Möglichkeiten, die heutigen Anforderungen für effizientere Energienutzung zu verbessern und damit zur Verringerung schädlicher Emissionen beizutragen [2]. Ein vielversprechendes Einsatzpotential der TEGs stellt die Energiegewinnung von Abgaswärme in Fahrzeugen dar. Schon in den 90er Jahren wurde der erste TEG mit einer maximalen Leistung von 1 KW in Diesel-Lastwagen entwickelt [3]. Theoretische Betrachtung zufolge ist es möglich, den Kraftstoffverbrauch um etwa 10% zu reduzieren, wenn 6% der Abgaswärme in elektrische Energie umgewandelt wird [4]. Ebenso können TEGs zur Nutzung von Industrieabwärme eingesetzt werden, beispielsweise wurden thermoelektrische Generatoren bei der Stromerzeugung aus Abwärme in Stahlwerken erfolgreich verwendet [5]. Weiterhin spielt die thermoelektrische Energieerzeugung eine Rolle in der Raumfahrt. Bei der Apollo-, Voyager- und Galileo-Mission wurden TEGs für die Energieversorgung von Satelliten zuverlässig eingesetzt. Darüber hinaus haben die thermoelektrischen Generatoren das Potenzial, als eine alternative Energiequelle durch Wärmenutzung von Holz- und Brennstoff-Ofen direkt Strom für die Regionen ohne Stromversorgung zu liefern.

Um elektrische Energie aus den verschiedenen Wärmequellen zu gewinnen, sind Materialien mit optimalen thermoelektrischen (TE) Eigenschaften für die Energiewandlung in einem weiten Temperaturbereich erforderlich. Die bisher kommerziell verfügbaren thermoelektrischen Materialien basieren hauptsächlich auf Tellurid-Verbindungen wie Bi_2Te_3, jedoch sind sie wegen der geringen Temperaturstabilität nur eingeschränkt einsetzbar. Außerdem enthalten die Halbleiter seltene, teure und toxische Elemente. Bei der Suche nach neuen effizienten thermoelektrischen Materialien wurden verschiedenen Materialgruppen identifiziert, z. B. Skutterudite, Clathrate, Half-Heusler-Verbindungen Zintl-Phasen, Oxide und Silizide.

Keramische thermoelektrische Materialien werden aufgrund ihrer thermischen Stabilität bei hoher Temperatur, guter Verfügbarkeit, geringen Kosten sowie Umweltfreundlichkeit in den letzten Jahren zunehmendes Interesse erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurden borcarbidbasierte Keramiken hergestellt und charakterisiert. Ziel ist es, durch Änderung der Stöchiometrie und Modifikation der Mikrostruktur die thermoelektrischen Eigenschaften zu optimieren und Herstellungstechnologie von nanoskaligen Borcarbiden zu entwickeln. Mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse sollen thermoelektrische Module aufgebaut und charakterisiert werden.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden zuerst die wichtigen thermoelektrischen Begriffe, die für das Verständnis der Thermoelektrizität notwendig sind, erläutert. Anschließend wird ein Überblick über zurzeit bekannte thermoelektrische Materialien gegeben. Als nächstes werden die wesentlichen Charakteristika des in dieser Arbeit untersuchten Borcarbids in Bezug auf die allgemeinen Eigenschaften, die Herstellungsmethoden und als thermoelektrisches Material vorgestellt. Des Weiteren werden die verschiedenen Sintermethoden zur Verdichtung von Borcarbid beschrieben, und abschließend befasst sich das Kapitel mit den Strategien zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften der Materialien, die für die Entwicklung der Borcarbide-basierten thermoelektrischen Keramiken dienen.

2.1 Thermoelektrische Effekte

2.1.1 Seebeck-Effekt [6-11]

Die direkte Umwandlung von Wärme in Strom durch thermoelektrischen Materialien basiert auf dem sogenannten Seebeck-Effekt, der von Thomas Johann Seebeck 1823 entdeckt wurde. Seebeck beobachtete eine Ablenkung einer Kompassnadel in der Nähe zweier unterschiedlicher miteinander verbundener metallischer Leiter, wenn eine der Verbindungsstellen erhitzt wurde [6]. Die Ursache für dieses Phänomen wurde später als Folge des elektrischen Stroms erkannt, der in der geschlossenen Leiterschleife fließt, wodurch ein magnetisches Feld erzeugt wird. Der physikalische Hintergrund dafür kann mit Hilfe der **Abbildung 2.1** näher erläutert werden. Herrschen an den beiden Enden eines Metalls unterschiedliche Temperaturen, besitzen die Elektronen auf der heißen Seite mehr thermische Energie als die Elektronen auf der kalten Seite, demzufolge gibt es eine Nettodiffusion von den Elektronen zur kalten Region des Leiters, diese inhomogene Verteilung der Ladungsträger führt zur Bildung eines elektrischen Feldes, das der Diffusion der Elektronen entgegensetzt ist. Somit entsteht eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Enden des Metalls, die einen Stromfluss in dem Schaltkreis erzeugt. Die Potentialdifferenz ΔU ist proportional zu der Temperaturdifferenz ΔT zwischen der heißen und kalten Seite des Leiters und wird als thermoelektrische Spannung bezeichnet [7]. Der Faktor für diese Proportionalität ist durch den Seebeck-Koeffizienten bzw. Thermokraft S gegeben. Es gilt:

$$\Delta U = S \cdot \Delta T. \tag{2.1}$$

Die lineare Beziehung von **Gleichung 2.1** gilt nur bei sehr geringem Temperaturgradienten, da der Seebeck-Koeffizient temperaturabhängig ist [8]. Im Allgemeinen ist die Thermospannung durch folgende Gleichung gegeben,

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} S(T) \cdot dT, \tag{2.2}$$

wobei T_1 , T_2 die Kalt- bzw Warmtemperatur der Leiterenden sind.

Der Seebeck-Koeffizient ist eine materialspezifische Eigenschaft und steht in engem Zusammenhang mit den Transporteigenschaften der elektronischen Ladungsträger. Nach dem Bändermodell [9] befinden sich die Ladungsträger eines Materials in unterschiedlichen Energiezuständen mit einer bestimmten Besetzungswahrscheinlichkeit *f(E)* (Fermi-Dirac-Verteilung) [9],

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_f}{k_B T}\right)+1}. \tag{2.3}$$

Hierbei ist *E* die Energie der Ladungsträger, k_B die Boltzmann-Konstante, und *T* die absolute Temperatur. E_f ist die Fermienergie und stellt das höchste Energieniveau des Ladungsträgers bei 0 K dar. Bei Anlegen einer Temperaturdifferenz ändert sich auch die Besetzungswahrscheinlichkeit der Ladungsträger auf der heißen und kalten Seite des Materials, diese Nichtgleichgewichtsverteilung von *f(E)* in den Energiezuständen ist die Triebkraft für die Nettodiffusion der Elektronen in **Abbildung 2.1**. Basierend auf der Fermi-Statistik ist der allgemeinen Ausdruck für den Seebeck-Koeffizient gegeben durch [10]

$$S = -\frac{k_B}{e}\int\left(\frac{E-E_f}{k_B T}\right)\frac{\sigma(E)}{\sigma}dE, \tag{2.4}$$

wobei *e* die Elementarladung, σ die elektrische Leitfähigkeit und $\sigma(E)dE$ der Beitrag der Zustände im Energieintervall $E + dE$ zur Gesamtleitfähigkeit ist. Das Vorzeichen der Thermokraft ist nach Fritzsche [10] dadurch bestimmt, ob der dominierende Leitungsmechanismus des Materials oberhalb oder unterhalb des Fermi-Niveaus stattfindet. Bei n-leitenden Halbleitern erfolgt die Leitung von Elektronen im Leitungsband ($E > E_f$), der Seebeck-Koeffizient weist somit einen negativen Wert auf; der Seebeck-Koeffizient von p-leitenden Halbleitern ist dagegen positiv, da die für die Leitung verantwortlichen Ladungsträger (Löcher) hauptsächlich in dem Valenzband ($E < E_f$) bewegen. In den Metallen hängt *S* von der Asymmetrie der Leitungsbeiträge oberhalb und unterhalb E_f ab, weshalb Metalle negative oder positive Thermokraft besitzen können.

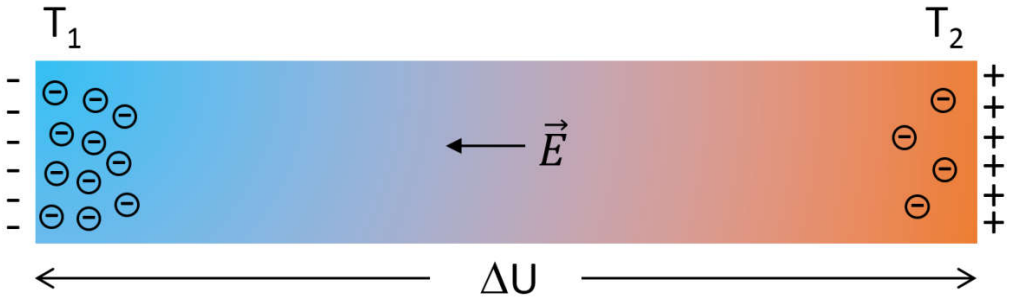


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Seebeck-Effekts, eine Temperaturdifferenz ($T_2 > T_1$) erzeugt eine Thermospannung ΔU aufgrund der inhomogenen Verteilung der Ladungsträger (Elektronen Θ) eines Leiters.

Die typischen Werte von *S* für die meisten Metalle liegen in dem Bereich von 10 μV/K im Bereich der Raumtemperatur, während die Halbleiter Seebeck-Koeffizienten bis zu einigen 100 μV/K besitzen können. Isolatoren sind durch sehr hohe *S* von einigen 1000 μV/K charakterisiert [11]. Für eine praktische Anwendung zur Energieumwandlung aus Wärme, werden üblicherweise p- und n-Halbleiter in einem thermoelektrischen Modul verbunden, wodurch eine höhere Spannung erzeugt werden kann. In **Abbildung 2.2a** ist ein einfacher thermoelektrischer Generator (TEG) schematisch dargestellt.

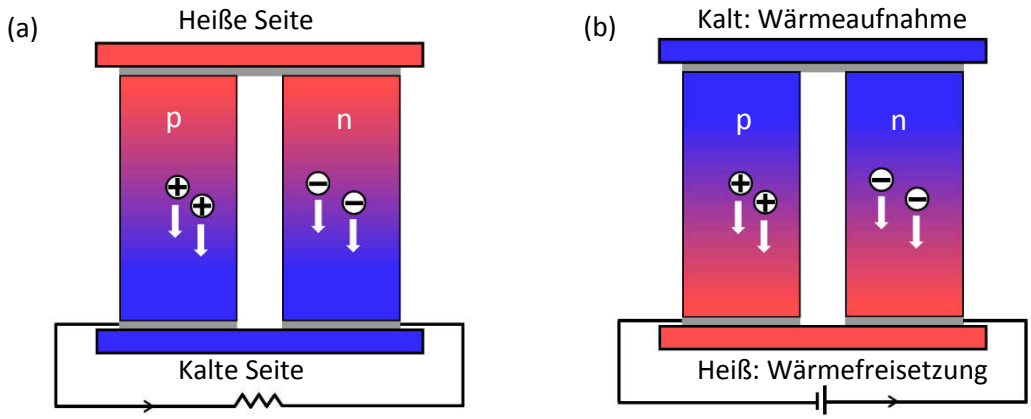


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines thermoelektrischen Generators (a) und thermoelektrischen Kühlers (b), ⊕ und ⊖ sind jeweilige Ladungsträger für p- und n-leitenden Halbleiter, Bild nach [7].

2.1.2 Peltier-Effekt

Der Peltier-Effekt stellt eine Umkehrung des Seebeck-Effekts dar und wurde im Jahr 1834 von Jean Charles Athanase Peltier entdeckt [6, 12]. Wenn ein elektrischer Strom durch einen Stromkreis aus zwei unterschiedlichen Materialien wie Metalle oder Halbleiter fließt, so kühlt sich eine Verbindungsstelle ab, während die andere sich erwärmt. Die Ursache für diesen Effekt liegt an dem Unterschied der Bandstruktur der beiden Materialien und damit der Enegieniveaus am Materialübergang [13]. In **Abbildung 2.3** ist eine Kombination für Metall/n-Halbleiter/Metall zur Erklärung des Peltier-Effekts dargestellt.

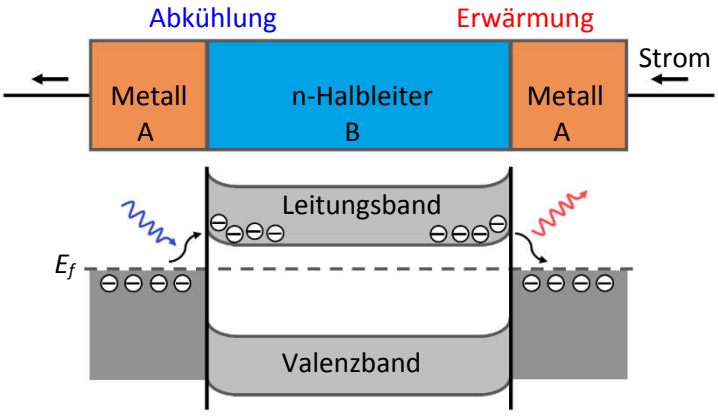


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Peltier-Effekts für eine Metall/n-Halbleiter/Metall-Kombination, Bild nach [13].

Fließt ein Strom von rechts nach links, so bewegen sich die Elektronen in entgegengesetzter Richtung. Auf der linken Kontaktstelle vom Metall zum Halbleiter müssen die Elektronen im Metall Wärmeenergie aufnehmen und eine Energieschwelle überwinden, damit sie in das energetisch höhere Leitungsband des Halbleiters gelangen können, wodurch eine Abkühlung an dieser Verbindungsstelle auftritt. Auf der rechten Kontaktstelle vom Halbleiter zum Metall fallen die Elektronen von einem höheren Energieniveau auf ein niedrigeres Niveau, wobei die Wärme der Elektronen freigesetzt wird. Die an der

Kontaktstelle pro Zeiteinheit aufgenommene oder freigesetzte Wärmemenge $\dot{Q}$ (Wärmestrom) ist proportional zu dem Strom *I*:

$$\dot{Q} = \Pi_{A,B} \cdot I = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I, \tag{2.5}$$

wobei Π_A, Π_B die Peltier-Koeffizienten der Materialien A und B sind. Analog zum Seebeck-Koeffizienten ist der Peltier-Koeffizient ebenfalls eine intrinsische Kenngröße des Materials und weist negative Werte für n-leitende Halbleiter und positive Werte für p-leitende Halbleiter auf. Die Abkühlung oder Erwärmung an der Kontaktstelle von zwei Werkstoffen ist reversibel und hängt von der Stromrichtung ab. Daher wird der Peltier-Effekt ausgenutzt, die Temperatur eines Gerätes zu kontrollieren. Ein typischer Aufbau eines thermoelektrischen Kühlers ist in **Abbildung 2.2b** dargestellt.

2.1.3 Thomson-Effekt

Wenn ein elektrischer Strom durch einen homogenen Leiter fließt, der einem Temperaturgradienten unterliegt, wird Wärme entlang des Leiters absorbiert oder freigesetzt. Dieser Effekt wurde von William Thomson entdeckt [14]. Die Wärmeabsorption oder Wärmefreisetzung ist abhängig von Stromrichtung und Temperaturgradienten, und die dabei entwickelte Thomson-Wärme $\dot{Q}$ (Wärmestrom) ist gegeben durch

$$\dot{Q} = \int_{T_1}^{T_2} \tau \cdot I \cdot dT, \tag{2.6}$$

wobei τ den Thomson-Koeffizienten bezeichnet. Die oben geschriebenen drei thermoelektrischen Koeffizienten hängen miteinander zusammen, die sich durch die Thomson-Relationen [15] untereinander verknüpfen lassen:

$$\Pi = S \cdot T, \tag{2.7}$$

$$\tau = T \cdot \frac{dS}{dT}. \tag{2.8}$$

Der Thomson-Effekt kann experimentell nachgewiesen werden, jedoch hat er für technische Anwendungen bisher keine Bedeutung.

2.2 Thermoelektrische Materialien

2.2.1 Thermoelektrischer Gütefaktor und Wirkungsgrad

Um die Effizienz eines thermoelektrischen Materials zu charakterisieren, wurde das Konzept Güterfaktor, auch „figure of merit“ genannt, von Altenkirch [16, 17] eingeführt. Er zeigte, dass gute thermoelektrische Materialien einen großen Seebeck-Koeffizienten *S*, eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ und niedrige Wärmeleitfähigkeit κ besitzen sollten. Ein großer Seebeck-Koeffizient ist erforderlich, um

eine große Leerlaufspannung des thermoelektrischen Generators zu erzeugen (**Gleichung 2.1**), und eine große elektrische Leitfähigkeit hilft infolge des Stromflusses die Joulesche Wärme zu minimieren. Die niedrige Wärmeleitfähigkeit wird dazu beitragen, die Temperaturgradienten zwischen den Enden der Materialen aufrechtzuhalten. Aus den drei Eigenschaften ist der thermoelektrische Güterfaktor des Materials definiert als [18]

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa}. \tag{2.9}$$

Auch *ZT* ändert sich mit der Temperatur, üblicherweise wird der dimensionslose Güterfaktor $ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa}$ zur Quantifizierung der thermoelektrischen Effizienz verwendet. Der Term $S^2\sigma$ bezeichnet man als thermoelektrischen Powerfakor, der die elektrischen Größen des Materials zusammenfasst. Die Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$, wobei κ_e die thermische Leitfähigkeit durch den Beitrag der Ladungsträger (Elektronen und Löcher) und κ_{ph} die Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Gitterschwingung (Phononen) ist.

Die Effizienz eines thermoelektrischen Moduls hängt unmittelbar mit *ZT* zusammen. Für die Energieumwandlung aus Wärme (**Abbildung 2.2a**) wird der Wirkungsgrad η durch folgende Beziehung gegeben [6, 19, 20, 21]:

$$\eta = \frac{T_h - T_k}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1+Z\overline{T}} - 1}{\sqrt{1+Z\overline{T}} + \frac{T_k}{T_h}}, \tag{2.10}$$

und für den Peltier-Kühler (**Abbildung 2.2b**) ist analog η eine Kühlleistungszahl *COP* (Abkürzung von „coefficient of performance“) definiert als [6, 20, 21, 22]

$$COP = \frac{T_k}{T_h - T_k} \cdot \frac{\sqrt{1+Z\overline{T}} - \frac{T_h}{T_k}}{\sqrt{1+Z\overline{T}} + 1}, \tag{2.11}$$

wobei T_h, T_k die Temperaturen am heißen und kalten Ende des thermoelektrischen Materialien, und $\overline{T}$ die mittlere Temperatur zwischen T_h und T_k sind. Die Terme $\frac{T_h - T_k}{T_h}$ und $\frac{T_k}{T_h - T_k}$ sind der jeweilige Carnot-Wirkungsgerad und beschreiben die maximale thermodynamische Effizienz des Moduls [23].

In **Abbildung 2.4** ist der berechnete Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators nach **Gleichung 2.10** für verschiedene Temperaturdifferenzen und *ZT* dargestellt. **Abbildung 2.4** zeigt, dass der maximale Wirkungsgrad η direkt von *ZT* bestimmt wird. Daher ist es wichtig, für technische Anwendungen Materialien mit einem hohen *ZT*-Wert zu verwenden. Ab *ZT*-Werten von 2 erreichen die TEGs einen technisch attraktiven Wirkungsgrad zur Energiewandlung von Wärme in elektrische Energie [20, 23, 24], bei einem *ZT*-Wert von 3 und Einsatztemperaturen von 773 K (Heißseite) und 303 K (Kaltseite) kann der Wirkungsgrad des TEGs theoretisch 41% des Carnot-Wirkungsgrads erreichen [23, 25].

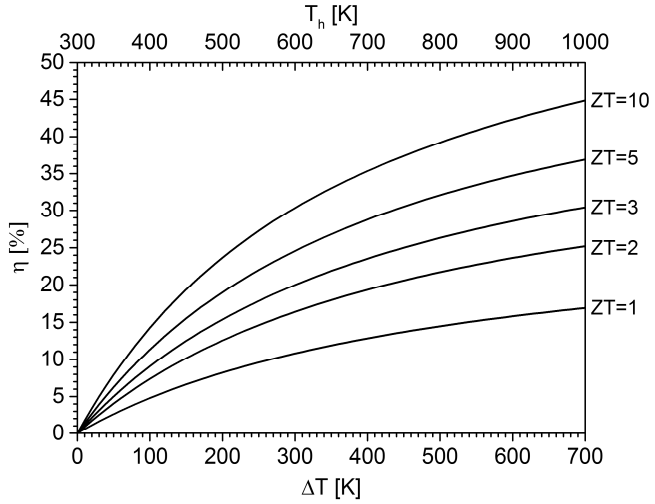


Abbildung 2.4: Berechneter Wirkungsgrad des thermoelektrischen Generators in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz und ZT mit T_k = 300 K [20] .

Obwohl es für *ZT* aus theoretischer Betrachtung keinen oberen Grenzwert gibt [26, 27, 28] und der einzelne Parameter (*S, σ, κ*) in *Z* um mehrere Größenordnungen variiert werden kann, verbleiben die *ZT*-Werte der besten verfügbaren thermoelektrischen Materialien bei $ZT \approx 1{,}5$ seit 1970 [29, 30]. Der wesentliche Grund dabei liegt darin, dass die drei materialspezifischen Eigenschaften (*S, σ, κ*) miteinander gekoppelt sind und nicht unabhängig optimiert werden können, die Veränderung einer Eigenschaft ist häufig begleitet mit einer Veränderung der anderen Eigenschaft.

Die elektrische Leitfähigkeit eines Materials ist abhängig von der Konzentration der Ladungsträger *n* und deren Beweglichkeit μ und es gilt:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu, \tag{2.12}$$

wobei *q* die Elementarladung der jeweiligen Ladungsträgerart ist. Eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bewirkt zwar eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit, sie verursacht auch eine gleichzeitige Erhöhung der Fermi-Energie sowie der durchschnittlichen Energie der Ladungsträger, allerdings nimmt die Fermi-Energie viel mehr als die durchschnittliche Energie zu, was somit nach **Gleichung 2.4** zu einer Abnahme der Seebeck-Koeffizienten führt [31, 32]. Außerdem steigt der Wärmeleitfähigkeitsanteil der Ladungsträger auch mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit an, da κ_e im Allgemeinen nach dem Wiedemann-Franzschen Gesetz von *σ* abhängt:

$$\kappa_e = L \cdot \sigma \cdot T, \tag{2.13}$$

L heißt Lorenz-Zahl und kann mit dem Wert von $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ WΩ/K^2 für metallische Materialien eingesetzt werden. Die Wechselbeziehung zwischen Seebeck-Koeffizienten, elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von verschiedenen Materialien ist in **Abbildung 2.5** zu sehen, und die höchste thermoelektrische Effizienz ergebt sich für Halbleiter mit einer Ladungsträgerkonzentration zwischen $10^{19} \sim 10^{21}$/cm^3 [20, 33].

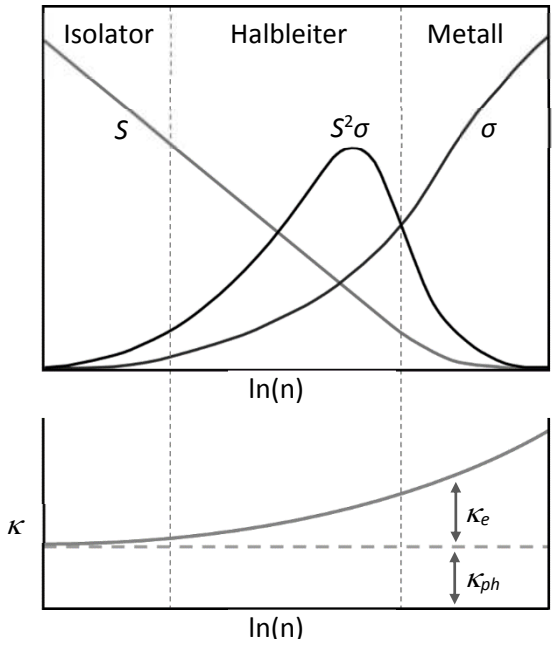


Abbildung 2.5: Darstellung der Variation des Seebeck-Koeffizienten (S), elektrische Leitfähigkeit (σ), Powerfaktor ($S^2\sigma$), thermische Leitfähigkeit aus Ladungsträger (κ_e) und Phonon (κ_{ph}) in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration n [18, 34].

2.2.2 Entwicklung thermoelektrischer Materialien

Nach der Entdeckung des thermoelektrischen Effekts wurden zuerst Metalle als Thermoelemente zur Temperaturmessung verwendet, erst in den 40er Jahren wurden zahlreiche Werkstoffe als thermoelektrische Materialien identifiziert. Sie umfassen unterschiedliche Materialsysteme vom Halbmetall, Halbleiter bis zu Keramik. Eine Übersicht kommerziell verwendeter p- und n- leitender TE Materialien ist **Abbildung 2.6** dargestellt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Güterfaktors *Z* und begrenzter thermischen Stabilität, lassen sich die thermoelektrischen Materialien nur in einem begrenzten Temperaturbereich einsetzen. Je nach der maximalen Einsatztemperatur sind sie in drei Hauptgruppen unterteilt.

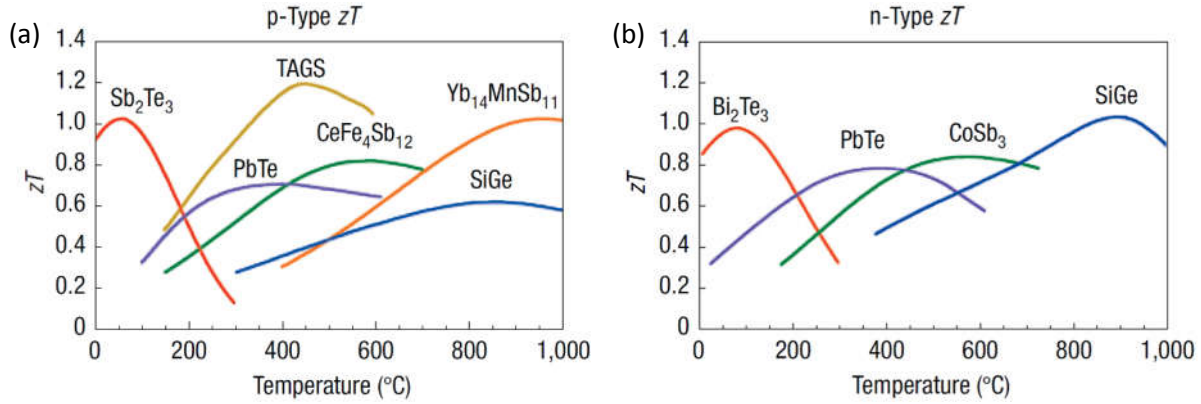


Abbildung 2.6: ZT-Werte p- (a) und n-leitenden (b) thermoelektrischen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur, Bilder aus [30].

(a) Niedertemperatur-thermoelektrische Materialien (< 200 °C)

Aus der Niedertemperatur-Gruppe sind Materialien hauptsächlich für Anwendungen im thermoelektrischen Kühler bei Raumtemperatur oder zur Energiegewinnung bis 200 °C im Einsatz, dabei spielen Bi_2Te_3 -basierte Verbindungen eine dominierende Rolle. Bi_2Te_3 besitzt eine hexagonale Gitterstruktur, die aus wiederholten fünf Atomschichten von Te-Bi-Te-Bi-Te besteht. Diese Schichtstruktur führt dazu, dass die Transporteigenschaften von Bi_2Ti_3 anisotrop sind. Insbesondere ist die Wärmeleitfähigkeit in der Richtung senkrecht zur C-Achse fast doppelt so groß wie in der Richtung parallel dazu [35]. Um eine optimale Ladungsträgerkonzentration einzustellen und die thermische Leitfähigkeit weiter zu minimieren, wurden ternäre oder quaternäre Legierungen von Bi_2Te_3 mit Antimon oder/und Selen hergestellt. Die bekanntesten Mischkristalle dafür sind $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ [36], $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ [37] und $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ [38]. Die thermoelektrischen Eigenschaften von den Bi_2Te_3-Legierungen sind sehr gut untersucht und die maximalen *ZT*-Werte bei Raumtemperatur liegen zwischen 0,8 bis 1,1.

(b) Mediumtemperatur-thermoelektrische Materialien (200 ~ 600 °C)

In dem mittleren Temperaturbereich von 200 °C bis 600 °C sind mehrere Kandidaten als TE Materialien zur Energieumwandlung aus Abwärme bekannt, die wichtigsten Gruppen sind Chalkogenide, Skutterudite und Clathrate.

In der Gruppe Chalkogenide ist PbTe das am besten bekannte TE Material. Aufgrund seiner hochsymmetrischen Gitterstruktur (NaCl-Typ) zeigt PbTe isotrope Transporteigenschaften. Außerdem weist PbTe eine niedrige Wärmeleitfähigkeit (< 2 W/m·K) und hohe Ladungsträgerbeweglichkeit auf [39]. Wie Bi_2Te_3 können die thermoelektrischen Eigenschaften von PbTe über eine Mischkristallbildung optimiert werden. Aus der Mischkristallbildung kommt man zu einer neuen Materialklasse, den sogenannten LAST-Verbindungen ($AgPb_mSbTe_{2+m,}$ LAST-m), die aus $AgSbTe_2$ und PbTe hergestellt werden. Hohe *ZT*-Werte von 1,2 bzw. 1,8 bei 800 K wurden für LAST-12 (12 At.% PbTe) bzw. LAST-18 berichtet [40]. Ähnlich wie LAST stellt TAGS-x ($(GeTe)_x(AgSbTe_2)_{1-x}$) eine andere Materialklasse aus Mischung von $AgSbTe_2$ und GeTe dar, durch Optimierung der Legierungszusammensetzung x konnte in diesem System der dimensionslose Gütefaktor *ZT* = 1,4 in TAGS-85 (mit 85% GeTe) bei 750 K erreichen [41].

Skutterudite besitzen eine kubische Gitterstruktur und haben eine allgemeine chemische Formel von AB_3, wobei A die Übergansmetalle Co, Rh oder Ir und B Elemente aus Gruppe V, wie P, As und Sb, sind. Infolge des kleinen Negativitätsunterschieds zwischen den Komponentenelementen zeigen binäre Skutterudite wie $CoSb_3$ eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit [42], allerdings ist die Wärmeleitfähigkeit im Gegensatz zu Bi_2Te_3 oder PbTe sehr hoch (10 W/m·K bei Raumtemperatur) [43], sodass $CoSb_3$ nur einen kleinen *ZT*-Wert erreicht. Eine effektive Methode zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit besteht in der Füllung von schweren Elementen in die Hohlräume des Gitters, wodurch eine verstärkte Phononenstreuung auftritt. Diese Füllatome werden als Rattler-Zentren bezeichnet, da sie nur schwach mit den Gitteratomen verbunden sind und stark um ihre Positionslage schwingen können. Diese Beweglichkeit hat eine lokale Dämpfung der Gitterschwingung zur Folge und senkt dadurch die thermische Leitfähigkeit [44]. Gefüllte Skutterudite wurden mit verschiedenen Elementen, z. B. Lanthaniden, Actiniden, Erdalkali-, Alkalielementen und Elementen der Gruppe IV untersucht [45], durch den „Rattler"-Effekt konnten die thermoelektrischen Eigenschaften zu höheren *ZT*-Werten verschoben werden. Die wichtigen Vertreter mit $ZT > 1$ bei 600 K sind $La_{0,9}Fe_3CoSb_{12}$, $Ce_{0,9}Fe_3CoSb_{12}$, $Yb_xCo_4Sb_{12}$ und $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ [46].

Eine andere Verbindungsklasse mit Hohlraumstruktur stellen die Clathrat-Verbindungen dar. Als Kristallstruktur bestehen Tetraedernetzwerke, die aus Al, Si, Ge, Al oder Sn ein offenes Gerüst mit vielen Käfigen bilden, in denen relativ große Gastatome eingelagert sind. Solche Verbindungen zeichnen sich besonders durch ihre geringe thermische Leitfähigkeit aus, da die Gastatome wie bei den gefüllten Skutteruditen Gitterphononen streuen und den Gitterbeitrag der Wärmeleitfähigkeit senken können. Je nach Gitterstruktur existieren verschiedene Arten von Clathraten, als Gastatome werden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Seltenerdelemente verwendet. Clathrate können in einem bereiten Temperaturbereich von 200 °C bis 650 °C eingesetzt werden, vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften zeigt die Gruppe $X_8Ga_{16}Ge_{30}$ (X = Eu, Sr, Ba), darunter wurde ein maximaler *ZT* = 1,35 bei 900 K in $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ erreicht [47].

Darüber hinaus stellen Half-Heusler-Verbindungen potenzielle thermoelektrische Materialien für die Anwendungen im Mediumtemperaturbereich dar. Bei dieser Gruppe wurde ein maximaler *ZT*-Wert von 1,0 bei einer Temperatur von 500 °C erreicht (z. B. $Hf_{0,5}Zr_{0,5}NiSn_{0,99}Sb_{0,01}$) [48].

(c) Hochtemperatur-thermoelektrische Materialien (> 600 °C)

Der Betrieb von thermoelektrischen Generatoren bei hohen Temperaturen ist vorteilhaft, da der Wirkungsgrad bei großen Temperaturdifferenzen nach **Gleichung 2.6** deutlich erhöht werden kann. Dazu ist es erforderlich, dass thermoelektrische Materialien auch bei hohen Temperaturen effektiv arbeiten können. Die klassischen Materialien für den Einsatz über 600 °C sind $Si_{1-x}Ge_x$-Legierungen. Aufgrund der identischen Kristallstruktur können Silizium und Germanium eine vollständige Mischungsreihe bilden. Die Transporteigenschaften von $Si_{1-x}Ge_x$ zeigen eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Zum Beispiel liegt der maximale Effekt der Phononenstreuung für die Wärmeleitfähigkeit bei 30 At.% Ge. Es wurden vorteilhafte thermoelektrische Eigenschaften in siliziumreichen Legierungen beobachtet [49]. $Si_{1-x}Ge_x$-Legierungen wurden seit vielen Jahren in Radioisotopen-Thermogeneratoren für Weltraumforschung verwendet, der maximale *ZT*-Wert erreicht 1,1 für $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ bei 1300 K [50].

Neben den oben bekannten konventionellen thermoelektrischen Materialien stehen gegenwärtig viele neue Materialklassen in der Entwicklung, dazu gehören unter anderem Zintl-Phasen (z. B. $Yb_{14}MnSb_{11}$) [51], Silizide (z. B. $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$) [52] und Oxide (z. B. $Ca_3Co_4O_9$) [53]. Insbesondere werden keramische thermoelektrische Materialien in den letzten Jahren intensiv untersucht, für ausführliche Darstellungen der thermoelektrischen Eigenschaften über keramische Materialien sei auf die Übersichtsartikel [54, 55] verwiesen.

2.3 Der Werkstoff Borcarbid

2.3.1 Phasendiagramm und kristallographische Struktur

Das binäre Phasendiagramm von Borcarbid wurde von verschiedenen Autoren untersucht [56, 57, 58]. Als Beispiel ist das Bor-Kohlenstoff-Phasendiagramm nach Beauvy [56] in **Abbildung 2.7** dargestellt. Im Allgemeinen ist akzeptiert, dass Borcarbid einen bereiten Homogenitätsbereich von 8,8 At.% C ($B_{10,4}C$) bis 20 At.% C (B_4C) aufweist. Innerhalb des Homogenitätsbereichs liegt der höchste Schmelzpunkt bei

2450 °C mit einer Zusammensetzung von ca. 18,4 At.% C, im Bereich über 20 At.% C existiert eine Mischung von Borcarbid und Kohlenstoff, wobei ein Eutektikum bei 30 At.% C und 2245 °C auftritt [59].

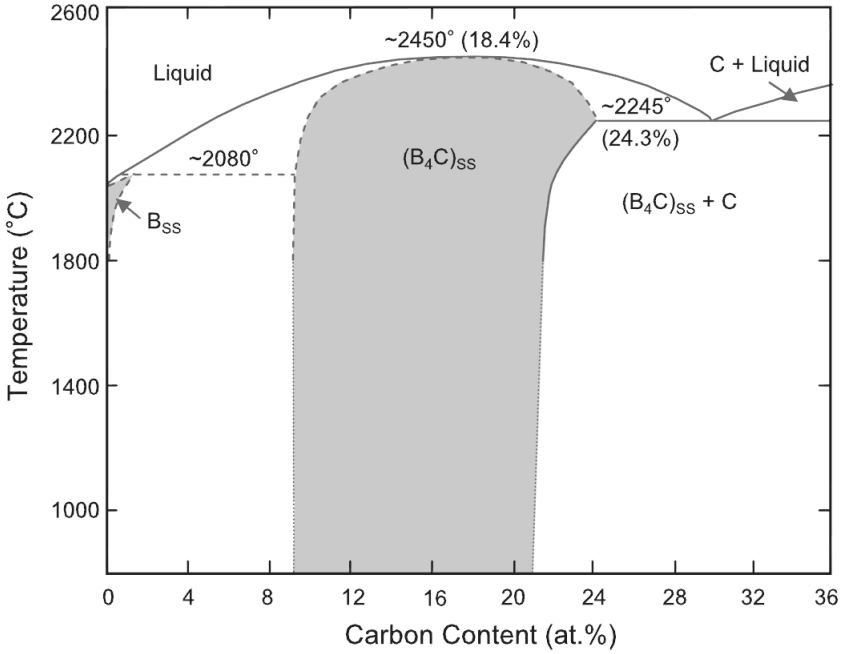


Abbildung 2.7: Phasendiagramm von Borcarbid, nach [56], $(B_4C)_{ss}$ bzw. B_{ss} bedeuten feste Lösung (solid solution) von Borcarbid bzw. Bor.

Die Grenze der Kohlenstofflöslichkeit in Borcarbid wurde in den Literaturstellen unterschiedlich angegeben. Beauvy [56] untersuchte Borcarbid über chemische Analyse und fand, dass die kohlenstoffreiche Grenze bei 21,6 At.% C lag. Konovalikhin *et al.* [60] synthetisierten ein einkristallines Borcarbid von $B_{3,2}C$ mit 24 At.% C. Schwetz und Karduck [58] analysierte dagegen heißgepresste Borcarbid-Proben per Elektronenstrahlmikroanalyse, eine maximale Kohlenstofflöslichkeit von 18,8 At.% ($B_{4,3}C$) wurde bestimmt. Die häufig verwendete kohlenstoffreiche Grenze von 20 At.% C wird von Bouchacourt [61, 62] und Thévenot [57] angegeben. Ebenfalls wird die borreiche Grenze des Homogenitätsbereichs diskutiert, der bisher berichtete niedrigsten Kohlenstoffgehalt in Borcarbiden liegt bei 8,2 At.% C mit einer Stöchiometrie von $B_{11,2}C$ [63].

Borcarbid besitzt eine rhomboedrische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$, die sich aus Ikosaedern mit jeweils 12 Atomen und 3-Atom-Ketten zusammensetzen, jede Elementarzelle enthält 15 Atome. **Abbildung 2.8** zeigt die schematische Darstellung der idealen Kristallstruktur für B_4C [64]. Häufig wird Borcarbid durch eine hexagonale Elementarzelle beschrieben, wobei die C-Achse des hexagonalen Gitters parallel zu der linearen 3-Atom-Kette ist.

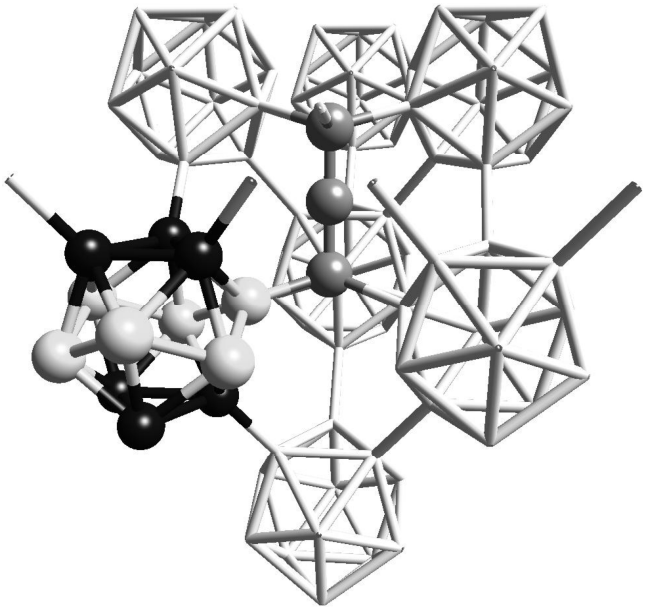


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der idealen Gitterstruktur von B_4C aus [64], schwarze Kugeln: Atome in polaren Plätzen, hellgraue Kugeln: Atome in äquatorialen Plätzen, dunkelgraue Kugeln: Atome in Ketten.

In dem Ikosaeder gibt es zwei kristallographische Plätze. In den oberen und unteren Dreiecken besetzen 6 Atome (schwarze Kugeln in **Abbildung 2.8**) die polaren Positionen, die direkt mit benachbarten Ikosaedern verbunden sind. Die anderen 6 Atome des Ikosaeders (hellgraue Kugeln in **Abbildung 2.8**) bilden ein leicht verzerrtes Sechseck und besetzen die sogenannten äquatorialen Positionen, jeder der sechs äquatorialen Atome ist mit dem Atom am Ende der linearen Kette verbunden [64, 65].

Als Umstritten gilt die genaue Besetzung von Bor- und Kohlenstoffatomen in den Ikosaedern und Ketten. Basierend auf den Daten der XRD-Analyse von Clark *et al.* [66] wurde die Elementarzelle von B_4C (20 At.% C) aus B_{12} Ikosaedern und C-C-C Ketten erklärt, allerdings zeigen die späteren Untersuchungen mittels Neutronenbeugung [67], dass die Struktur von B_4C aus $B_{11}C$ Ikosaedern und C-B-C Ketten bestehen. Theoretischen Berechnungen bestätigen auch, dass $(B_{11}C)CBC$ die energetisch stabilste Konfiguration für Borcarbid ist [68]. Steigt der Borgehalt in Borcarbid, werden Kohlenstoffatome durch Boratome substituiert, ohne die Kristallstruktur zu ändern. Ausgehend von der Idealstruktur für B_4C mit $(B_{11}C)CBC$ Konfiguration, findet die Substitution nach Emin [69] zuerst in den 3-Atom-Ketten statt, entsprechend werden die C-B-C Ketten durch C-B-B Ketten ersetzt. Bei einer Kohlenstoffkonzentration von 13,3 At.% enthält das Borcarbid $B_{6,5}C$ nur $(B_{11}C)CBB$ Gittereinheiten. Weitere Steigerungen der Borkonzentrationen werden durch Ersetzen einiger Kohlenstoffatome in $B_{11}C$ mit Boratomen zu B_{12} erreicht, an der Homogenitätsbereichsgrenze $B_{10,4}C$ mit höchster Borkonzentrationen ist in 35% der Ikosaeder noch ein C-Atom zu finden [6]. Der idealisierte Verlauf der strukturellen Konfiguration mit zunehmendem Borgehalt kann nach folgendem Schema dargestellt werden:

$$B_4C \xrightarrow{B_{11}C[CBC \rightarrow CBB]} B_{6,5}C \xrightarrow{[B_{11}C \rightarrow B_{12}]CBB} B_{10,4}C. \tag{2.14}$$

Eine andere Interpretation der Strukturkonfiguration von Borcarbid wurde von Kuhlmann *et al.* [70] und Werheit *et al.* [71] gegeben. Die Untersuchungen der optischen Absorption und Ramanspektroskopie an Borcarbid mit verschiedenen Zusammensetzungen zeigen, dass die Struktur nicht mit einer einheitlichen Elementarzelle beschrieben werden kann. Im Kristallgitter von Borcarbid herrscht eine statistische Verteilung von B_{12}, $B_{11}C$ Ikosaedern und C-B-C, C-B-B, B-□-B (□, Leerstelle) Ketten für den

gesamten Homogenitätsbereich (**Tabelle 2.1**). Eine allgemeine Formulierung der Strukturkonfiguration lässt sich wie folgt schreiben [72]:

$$(B_{12})_x(B_{11}C)_{1-x}(CBC)_y(CBB)_z(B\square B)_{1-y-z}(\square, \text{Leerstelle}),$$

wobei x, y, z Konstante sind, die von der tatsächlichen chemischen Zusammensetzung abhängen.

Tabelle 2.1: Konzentration struktureller Einheiten in der Elementarzelle von Borcarbid [70, 72, 73].

Strukturelle Einheiten	$B_{4,3}C$	$B_{6,5}C$	B_8C	$B_{10}C$
B_{12} Ikosaeder [%]	0	42	26	17
$B_{11}C$ Ikosaeder [%]	100	58	74	83
C-B-C [%]	80	62	7	4
C-B-B [%]	20	19	77	73
B-□-B (□, Leerstelle) [%]	0	19	16	23

2.3.2 Allgemeine physikalische Eigenschaften

Aufgrund der Änderung in der Strukturkonfiguration innerhalb des Homogenitätsbereichs zeigen die physikalischen Eigenschaften von Borcarbid eine starke Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration. Mit dem Einbau von C-Atomen in das Gitter nimmt die Dichte von Borcarbid linear zu, eine Berechnung der theoretischen Dichte wird in [57] gegeben:

$$\rho = 2{,}422 + 0{,}0048\ \text{At.}\%\ [\text{C}], \text{ mit } 8{,}8\ \text{At.}\% \leq \text{At.}\%\ [\text{C}] \leq 20\ \text{At.}\%. \tag{2.15}$$

Wegen des hohen Anteils an kovalenten Bindungen weist Borcarbid neben einer hohen Schmelztemperatur (**Abbildung 2.7**) auch eine extreme Härte auf, bei Raumtemperatur ist Borcarbid nach Diamant und kubischem Bornitrid (c-BN) das dritthärteste bekannte Material. Oberhalb 1000 °C ist die Härte von Borcarbid größer als die von Diamant [74]. Die Werte der Vickershärte von B_4C liegen zwischen 23 GPa und 45 GPa [75], weiterhin wurden eine hohe Biegefestigkeit von 350 ~ 500 MPa und ein *E*-Modul von 440 ~ 470 GPa in B_4C gemessen [75, 59]. Der Einfluss der Stöchiometrie auf den *E*-Modul in Borcarbid wurde von Gieske *et al.* [76] untersucht (**Abbildung 2.9**). Mit steigendem Borgehalt nimmt der *E*-Modul bis zu 13,3 At.% C ($B_{6,5}$) leicht ab, bei weiterer Steigerung des Borgehaltes wurde eine starke Absenkung des *E*-Moduls beobachtet. Die Abhängigkeit der Härte von der Zusammensetzung wurden von Allen [77] und Niihara [78] untersucht, im Allgemeinen besitzen kohlenstoffreiche Borcarbide eine größere Härte als borreiche Borcarbide (**Abbildung 2.9**).

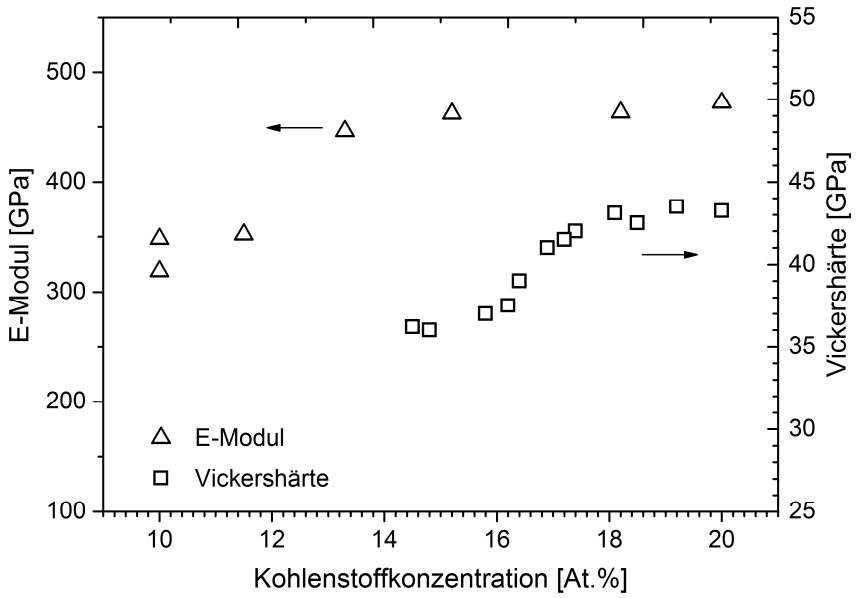


Abbildung 2.9: Darstellung des E-Moduls und der Vickershärte von Borcarbid in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration, Daten ∆ aus [76] und □ aus [78].

Da das Boratom ein Valenzelektron weniger als das Kohlenstoffatom besitzt, kommt es mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt zu einem Elektronendefizit im Valenzband. Demzufolge zeigt Borcarbid eine p-leitende Transporteigenschaft [79], die Ladungsträgerdichte variiert mit der Boratombesetzung der Struktur und liegt bei ca. $10^{21}/cm^3$ für B_4C [80]. In Zusammenhang mit dem Halbleitercharakter wurde über verschiedene Bandlücken von Borcarbid berichtet. Durch eine optische Untersuchung haben Werheit *el al.* [81] eine indirekte Bandlücke von 0,48 eV gemessen, aus Untersuchungen der Photolumineszenz-Spektren wurde eine modifizierte Bandlücke von 2,06 eV für Borcarbid von Werheit [82] angegeben. Die theoretisch berechnete Bandstruktur für B_4C ist in **Abbildung 2.10** zu sehen, je nach Annahme der Ausgangskonfiguration für die Berechnungen ergibt sich eine Bandlücke von 1,56 eV für die Polytypen B_{12}(CCC) [83] und 2,78 eV für $B_{11}C$(CBC) [84].

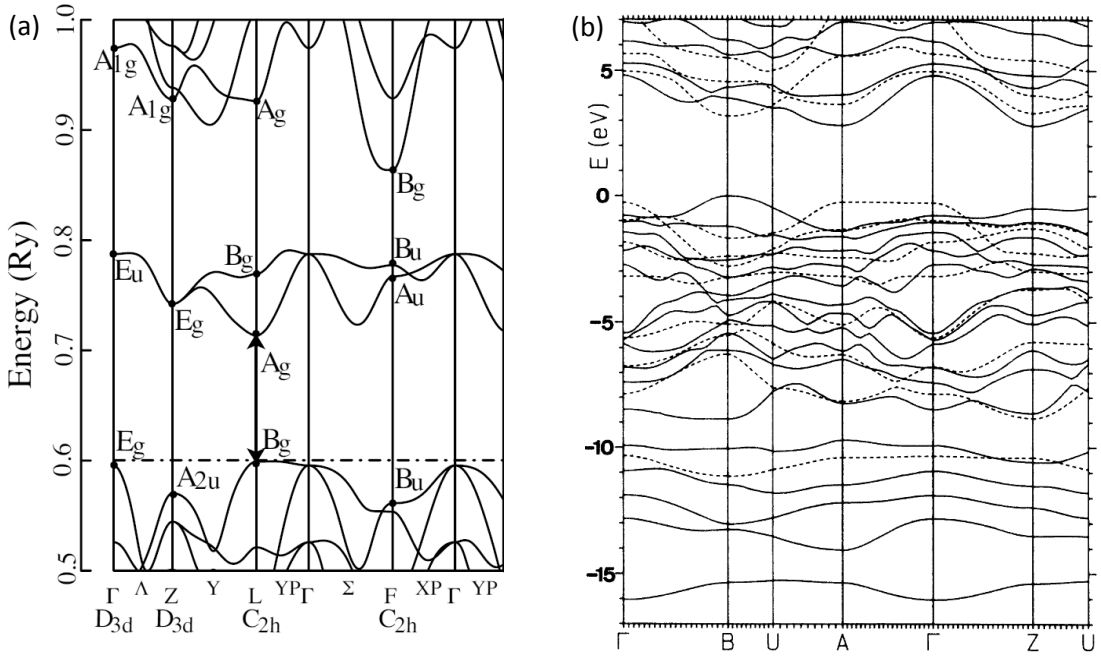


Abbildung 2.10: Berechnete Bandstruktur für Borcarbid, (a) Polytyp B_{12}(CCC), 1 Ry = 13,6 eV, die Bandlücke beträgt 1,56 eV [83], (b) Polytyp B_{11}C(CBC), mit einer Bandlücke von 2,78 eV [84].

Borcarbid zeichnet sich auch durch seine gute chemische Beständigkeit gegen flüssige Säuren oder Alkalien aus, so dass eine Anwendungen in einer chemisch aggressiven Umgebung ermöglicht. Bei hohen Temperaturen reagiert Borcarbid mit vielen Metallen und Übergansmetalloxiden zu Metallboriden oder Carbiden [57]; ebenfalls reagiert Borcarbid mit Wasserstoff zu Boranen ab 1200 °C oder zersetzt sich unter Stickstoff zu BN über 1800 °C, weshalb H_2- und N_2-Atmosphären nicht geeignet für die Sinterung von Borcarbid sind. Borcarbid weist eine eingeschränkte Oxidationsbeständigkeit auf, bei Raumtemperatur bildet sich in Luft innerhalb von Sekunden eine dünne B_2O_3-Schicht auf der Borcarbidoberfläche, jedoch beginnt die bemerkbare Oxidationsreaktion bei 500 ~ 600 °C und beschleunigt deutlich über 800 °C [85].

Darüber hinaus zeigt Borcarbid einen hohen Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen, daher wird Borcarbid als Regelstab zur Steuerung der Kettenreaktion in Kernreaktoren oder als Abschirmungsmaterial von Neutronen eingesetzt.

2.3.2 Herstellungsverfahren von Borcarbid

Borcarbid wurde vor 150 Jahren bei der Herstellung von Metallboriden als Nebenprodukt entdeckt, nach der ersten künstlichen Synthese im Jahr 1883 [57] wurden diverse Verfahren zur Herstellung von Borcarbid entwickelt. Im folgenden Abschnitt wird kurz auf die wichtigsten Herstellungsmethoden eingegangen.

(a) Carbothermische Reduktion

Kommerziell wird Borcarbid ähnlich dem Acheson-Prozess zur Herstellung von SiC [86] über eine carbothermische Reduktion von Boroxid bzw. Borsäure hergestellt. Dafür werden die Ausgansmaterialien

in einem Ofen auf 2000 ~ 2500 °C erhitzt, während der Reaktion entsteht Kohlenmonoxid entsprechend der **Gleichung 2.16** bzw. **2.17**. Als Reduktionsmittel verwendet man häufig Graphit, die allgemeine Reduktionsreaktion von Boroxid/Borsäure kann wie folgt dargestellt werden:

$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO\ (g), \tag{2.16}$$

$$4H_3BO_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6H_2O + 6CO\ (g). \tag{2.17}$$

Die eingesetzte Borsäure bildet im ersten Schritt Boroxid unter Abspaltung von Wasser, bei dem Aufheizprozess schmilzt das Boroxid und verdampft bei hohen Temperaturen ($T > 1860$ °C). Um den Verlust des gasförmigen B_2O_3 zu minimieren, wird der Ofen von außen gekühlt, so dass sich Borcarbid nur im Schmelzkern bildet. Das Gewinnen von hochreinem Borcarbid (> 99,5 Gew.% Reinheit) erfolgt durch nachfolgende Zerkleinerung, Mahlen und Auswaschen des Blockprodukts. Neben dem Acheson-Ofen lässt sich Borcarbid auch im Rohrofen [87] oder im Elektrolichtbogenofen [88] herstellen.

Die Bildung von Borcarbid-Pulver über die carbothermische Reduktion wird stark von der Art des verwendeten Kohlenstoffs, dem Verhältnis von Boroxid zu Kohlenstoff und der Aufheizrate beeinflusst. Hierfür wurden unterschiedliche Kohlenstoffquellen z. B. Aktivkohle [89], Petrolkoks [90], Stärke [91], Polyvinylalkohol [92], Saccharose [93], Glycerin [94] und Zitronensäure [95] untersucht. Das carbothermische Reduktionsverfahren geht immer mit dem Verlust von Bor in Form von Boroxid oder Borsuboxid einher, so dass im Allgemeinen ein Überschuss an B_2O_3 in der Ausgangszusammensetzung benötigt wird, um den Bor-Verlust zu kompensieren. Für die direkte Reaktion von B_2O_3 mit Kohlenstoff kann reines Borcarbid (B_4C) bei 1800 °C hergestellt werden, wenn das Ausgansgemisch mindestens einen Überschuss an B_2O_3 von 42,9 Mol.% enthält [96]; das optimale Molverhältnis von B_2O_3/Petrolkoks liegt zwischen 3,3 und 3,5, um B_4C ohne freien Kohlenstoff zu gewinnen [90]. Weiterhin kann die Ausbeute durch Zusatz einer kleinen Menge von NaCl erhöht werden[90, 97]. Die Aufheizrate hat einen wesentlichen Einfluss auf die Morphologie des gebildeten Borcarbids. Weimer *et al.* [91] untersuchten die Kinetik der carbothermischen Synthese von Borcarbid aus einer Mischung von B_2O_3 und Stärke. Es wurde festgestellt, dass die Wärmeübertragung eine dominierende Rolle im Gesamtreaktionsprozess spielt. Eine hohe Aufheizrate kann die Wärmeleitung der Reduktionsreaktion verbessern und zur Bildung kleiner Kristallgrößen führen. So wurde Submikro-B_4C kontinuierlich durch einen vertikalen Transportreaktor bei einer Aufheizrate von $10^4 \sim 10^5$ K/s hergestellt [91, 98].

Wegen des erheblichen Verlusts von Boroxiden während der Reduktion und der nachfolgenden Prozessschritte ist die Ausbeute der carbothermischen Reduktion relativ gering. Jedoch liegen die wesentlichen Vorteile dieser Methode in den kostengünstigen Ausgangsmaterialien und dem einfachen Syntheseprozess. Diese Herstellungsroute ist nicht nur für die kommerzielle Produktion geeignet sondern auch für die Herstellung von nanokristallinem Borcarbid nützlich. Nanodrähte [99], Nanostäbchen [100, 101] und Nanopartikel [102] aus Borcarbid wurden über die carbothermische Reduktion synthesiert.

(b) Magnesiothermische Reduktion

Eine weitere Herstellungsroute für Borcarbid ist das Verfahren der magnesiothermischen Reduktion von Boroxid durch Magnesium und Kohlenstoff:

$$2B_2O_3 + 6Mg + C \rightarrow B_4C + 6MgO. \tag{2.18}$$

Die Reaktion ist stark exotherm und findet üblicherweise in einem Rohrofen zwischen 1000 °C und 1800 °C unter Argon statt, wobei das Reaktionsgemisch lokal elektrisch gezündet wird [103]. Die dabei freigesetzte Wärme ist ausreichend, um eine selbstausbreitende Reaktion zu starten [104]. Da das Endprodukt eine große Menge an Magnesiumoxid, Magnesiumborid und unreagiertem Magnesium enthält, ist ein Reinigungsschritt nach der Reduktion notwendig. Die Entfernung der Nebenprodukte erfolgt mittels Salz- oder Schwefelsäure und durch eine nachfolgende Wärmebehandlung unter Vakuum bei 1800 °C [103].

Mittels magnesiothermischer Reduktion kann feines Borcarbid produziert werden, jedoch ist diese Methode nicht geeignet für die Herstellung von hochreinem B_4C-Pulver, da das Pulver trotz wiederholter Reinigung immer noch mit Magnesiumverbindungen verunreinigt ist. Solche Verbindungen können beim Sintern als Kornwachstumshemmer wirken. Das ist bei der Herstellung von Sinterpulvern interessant ist [86].

(C) Synthese aus Elementen

Borcarbid kann auch direkt aus den Elementen Bor und Kohlenstoff hergestellt werden:

$$xB + C \rightarrow B_xC, \quad 4 \leq x \leq 10{,}4. \tag{2.19}$$

Im Vergleich zu anderen Syntheserouten eignet sich dieses Verfahren besonders für die Herstellung von hochreinen borreichen Borcarbiden. Obwohl die Bildung von Borcarbid aus Elementen bei Raumtemperatur thermodynamisch möglich ist, läuft die Reaktion aufgrund der niedrigen Reaktionswärme (- 39 kJ/mol) nicht von selbst weiter [105]. Außerdem handelt es sich hierbei um eine diffusionskontrollierte Reaktion, daher sind eine hohe Temperatur und eine lange Reaktionszeit für die vollständige Umsetzung der Elemente erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit haben Roszeitis *et al.* [106] eine thermische Analyse an einem Gemisch aus amorphem Bor und Graphit durchgeführt. Die exotherme Reaktion (B + C) beginnt bei ca. 1333 °C und läuft vollständig bis ca. 1500 °C ab. Diffusionsversuche von Bor und Kohlenstoff zeigen, dass die Diffusionsaktivität durch eine Erhöhung der Temperatur erhöht werden kann, über 1500 °C können Bor und Kohlenstoff weiträumig in die gebildete Borcarbid-Schicht diffundieren, was die Bildung der borreichen Borcarbiden fördert [106].

Die Herstellung von Nano-Borcarbid wurde zudem über die Reaktion von Bor und Kohlenstoff untersucht. Nano-B_4C mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 200 nm konnte aus amorphem Bor und amorphem Kohlenstoff bei 1550 °C direkt synthesiert werden [107]. Die Bildung von Nano-B_4C-Partikel (100 nm) kann auch durch die Reaktion zwischen Bor und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (CNT) bei einer relativ niedrigen Temperatur von 1150 °C realisiert werden, wobei das chemisch reaktive Bor aus der thermischen Zersetzung von MgB_2 stammt [108]. B_4C-Nanostäbchen lassen sich dagegen über die Reaktion von Bor-Pulver und CNT bei 1150 °C unter Argon herstellen [109].

(d) Gasphasenreaktion

Die Herstellung von Borcarbid über eine Gasphasenreaktion basiert auf der Reaktion zwischen bor- und kohlenstoffhaltigen gasförmigen Ausgangsstoffen, und wird zur Gewinnung feiner Pulver sowie zur Beschichtung mit Borcarbid benutzt. Dazu verwendet man Borhalogenide wie BCl_3, Borane wie

B_2H_6 und Boroxid als Borquelle, während Kohlenwasserstoffe, wie CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2 und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) als Kohlenstoffquelle dienen [110]. Die Reaktion findet in einer Reaktionskammer unter H_2-Atmosphare statt, wobei die Halogenide zu Chlorwasserstoff reagieren:

$$4BCl_3 + CH_4 + 4H_2 \rightarrow B_4C + 12HCl, \tag{2.20}$$

$$4BCl_3 + CCl_4 + 8H_2 \rightarrow B_4C + 16HCl. \tag{2.21}$$

Von besonderer Bedeutung zur Synthese von Borcarbidschichten ist das CVD-Verfahren (chemical vapor deposition). Die Bildung der Schicht ist durch den Stofftransport und die Reaktionskinetik an der Substrat-Oberfläche gesteuert und stark von der Substrattemperatur beeinflusst. Im Allgemeinen wird der Abscheidungsprozess unter Vakuum im Temperaturbereich zwischen 450 °C und 1450 °C durchgeführt. Auf diese Weise wurden verschiedene Borcarbidformen als amorphe/kristalline Phase [111, 112], Whisker [113] oder Nanodrähten [114] über CVD-Verfahren erzeugt.

2.3.3 Borcarbid als thermoelektrisches Material

Die thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid wurden zum ersten Mal in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts erforscht. Aufgrund der außerordentlichen thermischen Stabilität ist Borcarbid als Hochtemperatur-Thermoelektrikum interessant. Systematische Untersuchungen zum Borcarbid hinsichtlich potentieller thermoelektrischer Anwendungen wurden in den achtziger Jahren durchgeführt [115, 116]. Eine detaillierte Diskussion der thermoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung finden sich in den Arbeiten von Aselage [117] und Werheit [118].

Borcarbid zeichnet sich durch einen hohen Seebeck-Koeffizienten aus (**Abbildung 2.11**). Aselage *et al*. [119] zeigten, dass der Seebeck-koeffizient mit der Temperatur bis zu 250 K stark ansteigt und danach monoton bis zu 900 K verläuft, bei Raumtemperatur variieren die Werte von *S* zwischen 100 μV/K und 300 μV/K in dem gesamten Homogenitätsbereich, und das Minimum ergibt sich bei $B_{6,5}C$. Werheit [118] beobachtet hingegen, dass der Seebeck-Koeffizient kontinuierlich bis zu 2000 K ansteigt.

Die elektrischen Eigenschaften von Borcarbid hängen ebenfalls von der Stöchiometrie ab. Ein Vergleich der Literaturdaten wurde von Domnich *et al.* [59] erstellt (**Abbildung 2.12**). Die elektrische Leitfähigkeit steigt zuerst mit zunehmendem Borgehalt bis zu einem Maximum bei einer Zusammensetzung von ca. 13 At.% C an und nimmt bis zur borreichen Grenze von 8,8 At.% C wieder ab, bei 295 K wird die höchste elektrische Leitfähigkeit mit ca. 20 S/cm erreicht.

Zur Erklärung der elektrischen Transporteigenschaften von Borcarbid wurden verschiedene Modelle entwickelt. Emin *et al.* [117, 120, 121] postulierten, dass die elektrische Leitfähigkeit auf den sogenannten „small bipolaron hopping“ Mechanismus zurückzuführen ist. Als Polaronen bezeichnet man Quasiteilchen aus Ladungsträgern und damit verbundenen lokalen Gitterverzerrungen. Die für den Transport verantwortlichen Ladungsträger in Borcarbid sind gepaarte Löcher (Bipolaron), die sich durch thermisch aktiviertes Hüpfen zwischen den $B_{11}C$ Ikosaedern bewegen können.

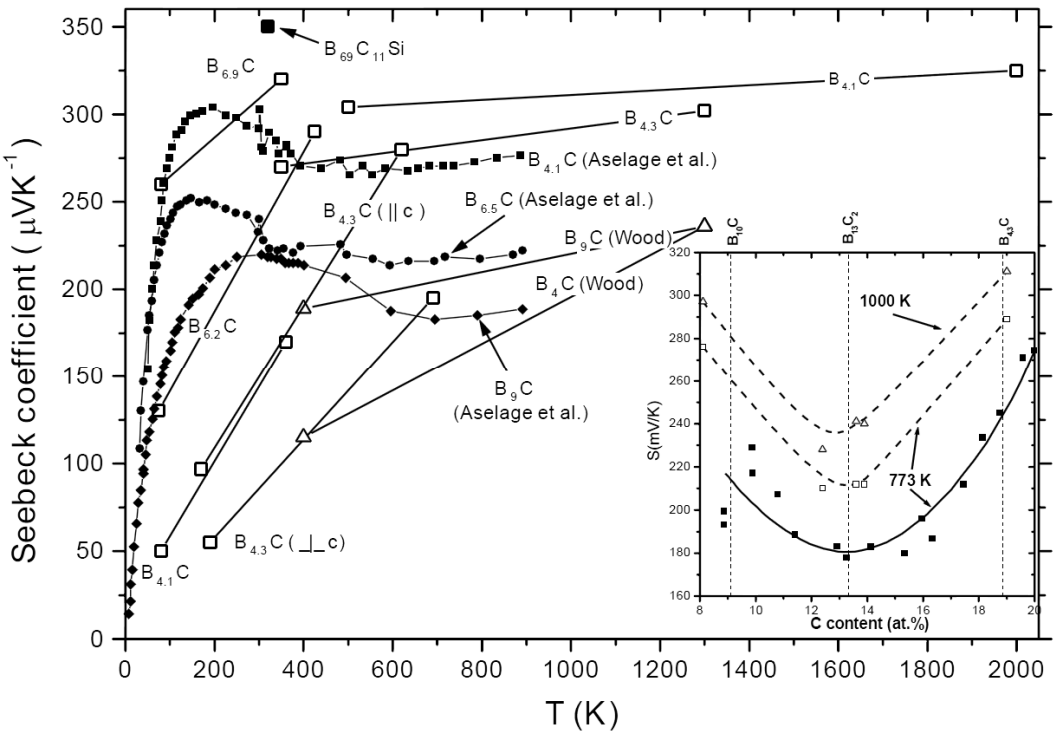


Abbildung 2.11: Seebeck-Koeffizienten von B_xC in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stöchiometrie, Bild aus [118].

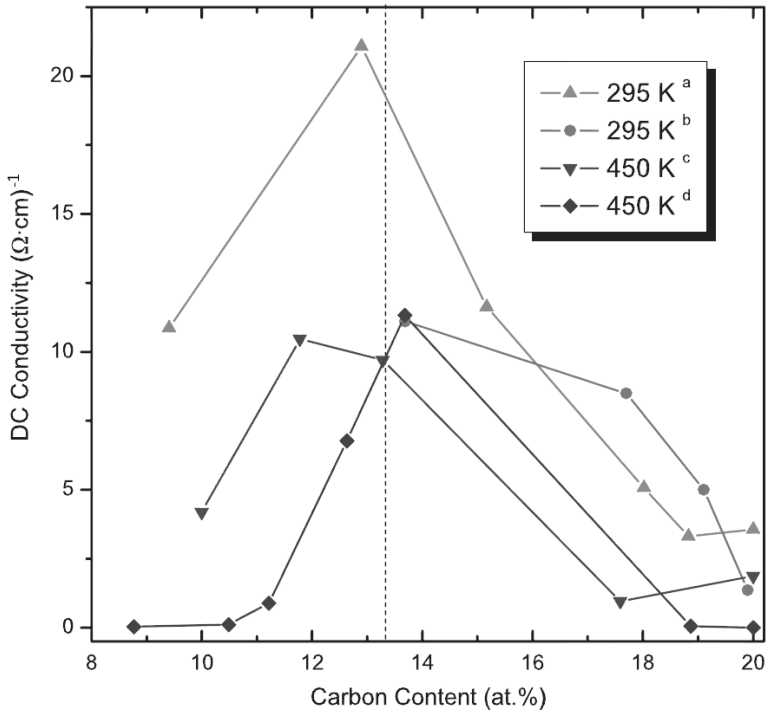


Abbildung 2.12: Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit von Borcarbid in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration bei verschiedenen Temperaturen, Bild aus [59], Daten aus a [122], b [123, 124], c [115] und d [125].

Die Bildung von gepaarten Löchern wird zugunsten der Füllung interner Bindungen durch eine Disproportionierungsreaktion von zwei neutralen $B_{11}C$ Ikosaedern realisiert,

$$2(B_{11}C)^0 \rightarrow (B_{11}C)^- + (B_{11}C)^+, \tag{2.22}$$

wobei das $(B_{11}C)^+$ Ikosaeder mit zwei fehlenden Elektronen ein bipolaronisches „Loch“ darstellt. Im Zusammenhang mit dem Strukturmodell von Emin (**Abschnitt 2.3.1**) besteht die maximale elektrische Leitfähigkeit bei Borcarbid $B_{6,5}C$, wo die Anzahl der $(B_{11}C)^+$ Ikosaeder am größten ist.

Werheit *et al.* [79, 82, 126] postulieren hingegen, dass sich der Halbleitercharakter von Borcarbid aus den Strukturdefekten ergibt. Die intrinsischen Defekte korrelieren quantitativ mit dem Elektronendefizit in dem gesamten Homogenitätsbereich und führen zur Bildung des lokalisierten Störbandes innerhalb der Bandlücke [79]. Die dadurch entstehende hohe Anzahl an Akzeptorzuständen ermöglicht eine Hoppingleitung im Borcarbid, die durch das Mott-Gesetz für „variable-range hopping“ beschrieben wird:

$$\sigma = \sigma_0 exp\left\{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right\}, \tag{2.23}$$

wobei σ_0 eine Konstante und T_0 eine charakteristische Temperatur sind. Auf Basis experimenteller Ergebnisse der optischen Untersuchungen wurde ein Energiebandschema für Borcarbid von Werheit [82, 127] entwickelt (**Abbildung 2.13**), wobei die tiefen Störniveaus in der Bandlücke bei 0,065 eV, 0,18 eV, 0,47 eV, 0,77 eV, 0,92 eV und 1,2 eV liegen.

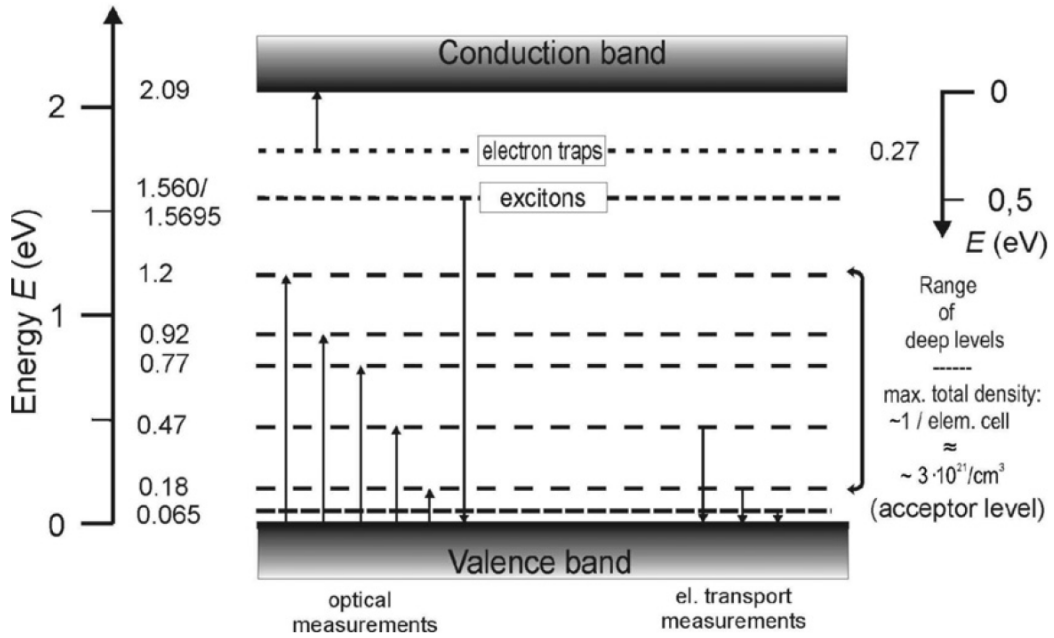


Abbildung 2.13: Energiebandschema für Borcarbid, basierend auf optischen Absorptionsmessungen, Photolumineszenz-Spektren und Transporteigenschaften [127], Energieangaben beziehen sich auf links: Valenzbandoberkante und rechts: Leitungsbandunterkante, Pfeile zeigen die Richtung der gemessenen Übergänge.

Die Beweglichkeit der Löcher in Borcarbid ist infolge des Hopping-Transports gering, bei Raumtemperatur liegt der Wert im Bereich von 1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$. Die Bewegung der Löcher ist ein temperaturaktivierter Vorgang, wobei die Hall-Mobilität bei niedrigeren Temperaturen mit zunehmender Temperatur ansteigt und oberhalb 500 K wieder leicht abnimmt [115]. Im Gegensatz dazu beobachtete Werheit [127] eine kontinuierliche Abnahme der Mobilität mit der Temperatur in $B_{4,3}C$ über einer Magnetowiderstand-Messung.

Die Darstellung der Wärmeleitfähigkeit von B_xC in Abhängigkeit von der Temperatur und Borgehalt ist in **Abbildung 2.14** zu sehen [118]. Während die Wärmeleitfähigkeit der kohlenstoffreichen Borcarbide mit steigender Temperatur abfällt, zeigt die Wärmeleitfähigkeit borreicher Borcarbide eine geringe Temperaturabhängigkeit. Wood *et al.* [128] erklärten diese Änderung von κ als Folge einer Lokalisierung der Gitterschwingung, die aus dem großen Unterschied in der Schwingungsfrequenzen der lokalen Strukturen herrühren. Dieser Ansatz konnte durch Kenkre *et al.* [129] in theoretischen Berechnungen nachvollzogen werden. Die typischen Werte der Wärmeleitfähigkeit der borreichen Borcarbide liegen bei ca. 4 ~ 7 W/m·K, im Vergleich dazu besitzt B_4C eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit von 30 W/m·K bei 300 K.

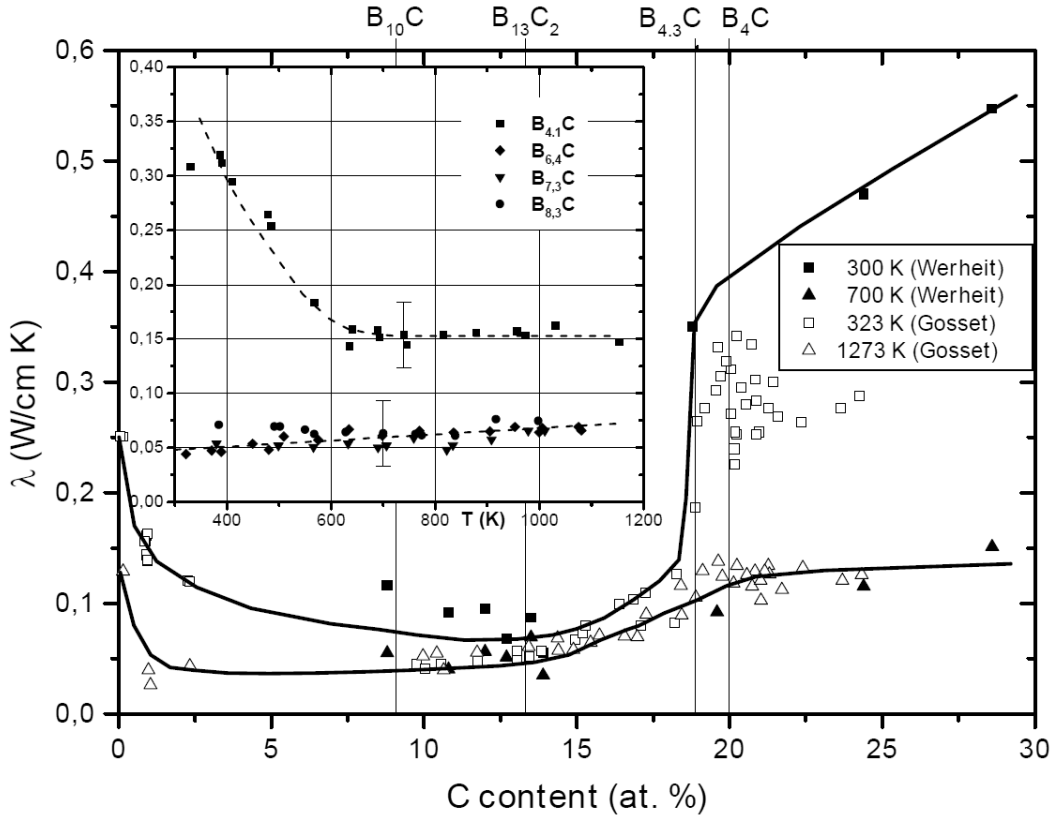


Abbildung 2.14: Wärmeleitfähigkeit von B_xC in Abhängigkeit von der Temperatur und Stöchiometrie, Bild aus [118].

Die thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid lassen sich durch Dotierung beeinflussen. Schmechel *et al.* [130] untersuchten mit Aluminium dotiertes B_4C und stellten fest, dass sich der Seebeck-Koeffizient linear von bis zu 1,5 Gew.% Al-Konzentration erhöht. Allerdings nimmt die Mobilität der Ladungsträger als Folge der verstärkten Störstellenstreuung ab, so dass sich die elektrische Leitfähigkeit verringert [131]. Durch Dotierung mit Silizium kann die Hopping-Aktivierungsenergie der Ladungsträger verringert werden, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit von B_4C erhöhen lässt, ohne den Seebeck-Koeffizient bedeutsam zu beeinflussen. Somit können erhöhte *ZT*-Werte für B_4C mit Si-

Dotierung von 0,2 At.% erreicht werden [132]. Ein ähnlicher Effekt ergibt sich auch bei der Einlagerung von Eisen in B_4C [133]. Die Dotierung mit Phosphor reduziert die Ladungsträgerkonzentration und erhöht gleichzeitig auch die Hopping-Aktivierungsenergie für B_4C, demzufolge sind dadurch keine verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften erreichbar [134]. Ein bemerkenswerter Effekt auf den Gütefaktor wurde durch die Mg-Dotierung erzielt, Wood [135] berichtete für B_9C mit 0,5 At.% Mg über einen *ZT*-Wert von 0,64 bei 1273 K.

Darüber hinaus können die thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid durch Bildung von Kompositen optimiert werden. Cai *et al.* [136] untersuchten den Effekt der W_2B_5-Phase auf die thermoelektrischen Eigenschaften von B_4C, die durch Einbringen von WC beim Kugelmahlen und der nachfolgenden Reaktion mit Borcarbid im Sinterprozess gebildet wird. Dabei wirkt W_2B_5 als hochleitende Phase in B_4C, die zu einem erheblichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Trotz der leichten Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit wurde ein erhöhter *ZT*-Wert von etwa 0,15 bei 1500 K erreicht. Goto *et al.* [137] synthetisierten B_4C-TiB_2-Komposit durch eine eutektische Reaktion. Die TiB_2-Phase verursacht die Bildung von zahlreichen Strukturdefekten in B_4C, die nicht nur zur Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten sondern auch der elektrischen Leitfähigkeit führen, somit liegt der maximale *ZT*-Wert von B_4C mit 6 Mol.% TiB_2 bei einer Temperatur von 1100 K um 0,55. Über Lichtbogenschmelztechnik wurden B_4C-SiB_x-Komposite (x = 4, 6, 14) hergestellt. Dabei gelang es, den Seebeck-Koeffizienten durch Wärmebehandlung von 400 μV/K auf 1000 μV/K zu erhöhen. Dieser signifikante Anstieg von *S* lässt sich durch die Erzeugung von Stapelfehlern wie Zwillingsgrenze im Gitter erklären. Bei 1100 K beträgt der *ZT*-Wert 0,29 [138].

Wie schon in **Abschnitt 2.1** erwähnt, ist es vorteilhaft TEG aus p- und n-leitenden Schenkeln aufzubauen. Allerdings ist ein n-leitendes Borcarbid mit entsprechenden thermoelektrischen Eigenschaften durch Dotierung bisher nicht realisiert. Aufgrund der hohen Konzentration der unbesetzten Akzeptorzustände (~ $10^{21}/cm^3$) ist eine Überkompensation durch Dotierelemente erforderlich, um Borcarbid in einen n-Halbleiter umzuwandeln. Solch eine hohe Konzentration an Fremdatomen kann zur Störung der Gitterstruktur führen [82]. Es wurde lediglich in Ni-dotiertem $B_{4,3}C$ n-Halbleiterverhalten beobachtet, jedoch tritt ein kleiner negativer Seebeck-Koeffizient nur bei niedrigen Temperaturen auf [139]. Eine Diskussion über Alternativen zum n-leitenden Borcarbid befindet sich in der Arbeit von Werheit [82]. Als potentielle Kandidaten können Metallhexaboride (CaB_6, SrB_6 und BaB_6) [140], Selten-Erd-Borcarbonitride ($HoB_{17}CN$, $REB_{22}C_2N$ mit RE =Y, Er, Lu) [141, 142] und Yttrium-Aluminium-Boride ($Y_xAl_yB_{14}$) [143] eingesetzt werden.

Im Vergleich zu den eingeführten thermoelektrischen Materialien wie Bi_2Te_3 und PbTe sind die *ZT*-Werte von Borcarbid relativ klein, jedoch nimmt der Gütefaktor signifikant mit steigender Temperatur zu. Außerdem ist Borcarbid bis zu 2000 K thermisch stabil, und ein hoher *ZT*-Wert (≈ 1,1) bei dieser Temperatur wurde theoretisch erwartet [118]. Für Borcarbid-Nano-Schichten wurde ein *ZT*-Wert von 4 gemessen [144]. Eine Übersicht der maximalen berichteten *ZT*-Werte von Borcarbid-Materialien ist in **Tabelle 2.2** zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Zusammenfassung der maximalen berichteten ZT-Werte von Borcarbid-Materialien.

Materialien	**Herstellungsverfahren**	**Temperatur (K)**	***ZT***	**Quellen**
B_4C	Zonenschmelzen	1100	0,05	[145]
B_4C	Heißpressen	1073	0,015	[146]
B_4C	Lichtbogenschmelzen	1100	0,15	[147]
B_4C + 5 Gew.% Fe	Spark-Plasma-Sintering	1200	0,07	[133]
B_4C + 5 Gew.% Al	Heißpressen	300	0,0002	[131]
B_4C + 0,2 Mol.% Si	Heißpressen	1500	0,15	[132]
B_4C + 2 Gew.% W_2B_5	Heißpressen	1500	0,15	[136]
B_4C + 40 Mol.% SiC	Lichtbogenschmelzen	1100	0,20	[147, 148]
B_4C + 6 Mol.% TiB_2	Lichtbogenschmelzen	1100	0,55	[137]
B_4C + SiB_{14} + Si	Lichtbogenschmelzen	1100	0,40	[137, 149]
B_4C + 40 Mol.% YB_6	Lichtbogenschmelzen	1100	0,54	[150]
B_4C + SiB_x (x = 4, 6, 14)	Lichtbogenschmelzen	1100	0,29	[138]
$B_{6,5}C$	Heißpressen	1273	0,30	[151]
$B_{6,5}C$	Heißpressen	1273	0,31	[152]
$B_{6,5}C$	Heißpressen	1250	1,06*	[116]
B_9C + 0,5 At.% Mg	Keine Angabe	1300	0,65	[135]
B_xC	Keine Angabe	2000	1,1#	[118]
B_4C/B_9C-Nano-Schichten	Magnetronsputtern	423	4	[144]

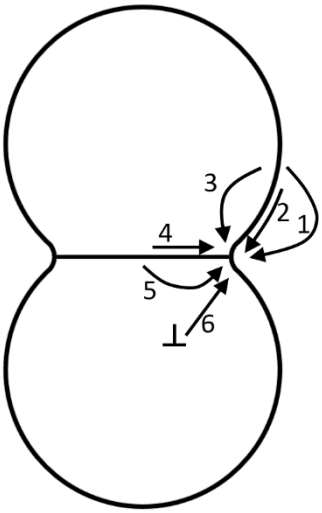
*: extrapolierter Wert
#: theoretische Berechnung

2.4 Sintern von keramischen Materialien

Beim Einsatz von keramischen Materialien für thermoelektrische Anwendungen werden vorteilhafterweise dichte Formkörper verwendet, welche durch das Sintern erzeugt werden. Dabei wird der Pulvergrünkörper durch thermisch aktivierten Transportprozesse unter Eliminierung vorhandener Porosität unterhalb seiner Schmelztemperatur verfestigt. Im Folgenden werden die zugrunde liegenden Mechanismen insbesondere in Bezug auf Borcarbid näher erläutert.

2.4.1 Sintermechanismen

Die intrinsische Triebkraft beim Festphasensintern stellt die Verringerung der Oberflächenenergie des Pulvers und der Grenzflächenenergie durch Kornwachstum dar. Die Sinterung erfolgt durch den Materialtransport aus Bereichen hoher Energie in Regionen niedriger Energie, wobei mehrere Transportmechanismen in einem polykristallinen Festkörper auftreten können. Anhand des Zwei-Kugel-Models werden die Transportpfade des Materials beim Sintern in **Abbildung 2.15** verdeutlicht [153].



Nicht verdichtende Mechanismen:
1. Verdampfung-Kondensation
2. Oberflächendiffusion
3. Volumendiffusion von Oberfläche ausgehend

Verdichtende Mechanismen:
4. Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze
5. Volumendiffusion von Korngrenzen ausgehend
6. Plastisches Fließen durch Versetzungsgleiten

Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Materialtransportmechanismen beim Sintern für zwei sphärische kristalline Partikel [153].

Die Diffusionswege der verschiedenen Materialtransportmechanismen unterscheiden sich sehr stark hinsichtlich ihrer Aktivierungsenergien und damit auch der Geschwindigkeit im Sinterprozess. Für ein bestimmtes System hängt der dominierende Mechanismus von den Sinterbedingungen wie z. B. Sintertemperatur, Sinterzeit ab. Des Weiteren werden die Transportmechanismen zwischen verdichtenden und nicht verdichtende unterschieden. Der Materialtransport über Verdampfung-Kondensation, Oberflächendiffusion und Volumendiffusion aus der Oberfläche (Pfade 1, 2 und 3) führen lediglich zur Verschlankung der Partikel durch Halsbildung und Halswachstum, jedoch tragen sie nicht zur Verdichtung bei. Der Materialtransport aus der Korngrenze über Korngrenzendiffusion (Pfad 4) und Volumendiffusion (Pfad 5) verursacht eine Reduzierung des Partikelabstands, d.h. eine Annäherung der Teichenschwerpunkte beider Teilchen, und bewirkt somit eine räumliche Verdichtung. Das plastische Fließen durch Versetzungsgleiten (Pfad 6) trägt ebenfalls zum Halswachstum und Verdichtung bei, kommt aber häufiger in der Sinterung von Metallpulvern vor. Für keramische Materialien kann plastisches Fließen ein wichtiger Mechanismus beim druckunterstützten Sintern sein, allerdings spielt er beim Sintern unter drucklosen Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle [154].

Im Allgemeinen kann das Sintern phänomenologisch in drei Stadien unterteilt werden (**Abbildung 2.16**). Es gibt keine eindeutige Abgrenzung zwischen den Stadien, jedoch ist ein einzelnes Stadium durch unterschiedliche Gefüge- und Dichteänderungen geprägt. Geht man von sphärischen Partikeln aus, so kommen die Partikel durch Adhäsionskraft in Kontakt und weisen eine lockere Packung auf. Im **Anfangsstadium** wachsen die Berührungsstellen durch Umorientierung der Partikel hin zu stabilen Positionen, wodurch sich Sinterhälse mit Korngrenzen zwischen den Partikeln ausbilden. In diesem Stadium besteht eine offene Porosität und der Pulvergrünkörper schwindet geringfügig um bis zu 5%. Eine

wesentliche Schwindung findet in dem **Zwischenstadium** statt, dabei wachsen die Sinterhälse weiter und die Pulverteilchen nähern sich an. In diesem Prozess dominieren Korngrenzendiffusion und Volumendiffusion. Parallel nehmen die Flächen der Korngrenzen stetig zu und die Teilchen verlieren ihre ursprüngliche Identität. Die Poren runden sich ab, es bildet sich ein miteinander verbundenes Porennetzwerk. Mit zunehmender Porenschrumpfung nehmen die Querschnittsflächen der Poren ab, was zu einer Isolierung der Poren vom Porennetzwerk führt. Es beginnt die Bildung von geschlossenen Poren. Am Ende des Zwischenstadiums wird eine relative Dichte von ca. 90% der theoretischen Dichte erreicht. In dem **Endstadium** liegt eine geschlossene Porosität vor, im weiteren Verlauf nimmt die gesamte Porosität durch Auffüllen der Poren langsam ab, und die Dichte des Formkörpers nähert sich der theoretischer Dichte an. Häufig tritt in diesem Stadium ein schnelles Kornwachstum auf, da die Triebkraft für weitere Verdichtung die Reduzierung der Korngrenzenfläche ist. Das Gefüge des Sinterkörpers ist charakterisiert durch Grobkörner und an Tripelpunkten oder Korngrenzen liegenden Restporen.

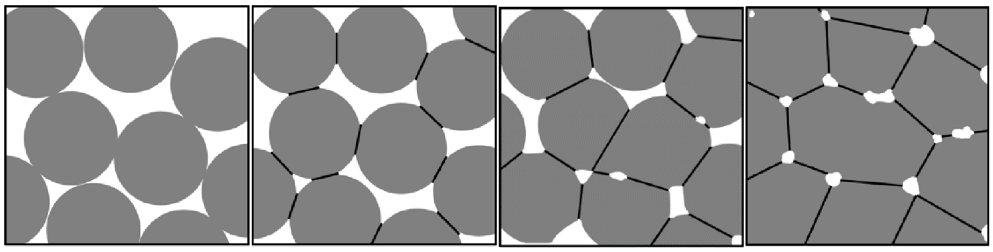


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Sinterstadien, (a) Ausgangspulver mit loser Struktur, (b) Anfangsstadium, (c) Zwischenstadium und (d) Endstadium [155].

2.4.2 Sinterverfahren für Borcarbid

Aufgrund hoher Schmelztemperatur, niedrigem Selbstdiffusionskoeffizienten und des hohen Anteils an kovalenten Bindungen wird für die Verdichtung von Borcarbid eine sehr hohe Sintertemperatur benötigt. Detaillierte Diskussionen über dessen Sinterverhalten sind in [85, 110] zu finden. Die wichtigsten eingesetzten Sinterverfahren für Borcarbid sind druckloses Sintern, Heißpressen und Spark-Plasma-Sintern (SPS) bzw. FAST (Field Assisted Sintering Technology).

(a) Druckloses Sintern

Das drucklose Sintern erfolgt in zwei Schritte. Im ersten Schritt wird ein Grünköper durch Pressen erzeugt. Anschließend wird der vorgepresste Formkörper unter Wärmeeinwirkung in einem Ofen verdichtet. Die Sinterung von reinem Borcarbid (B_4C) über druckloses Sintern ist schwierig. Auf der Oberfläche der Borcarbid-Teilchen existiert eine dünne Oxidschicht, welche die Verdichtungen infolge des hohen Dampfdrucks des Oxids behindert. Dole *et al.* [156] haben die Mikrostrukturentwicklung in verschiedenen Phasen des Sinterprozesses von Borcarbid ohne Zusatz von Additiven bis 2300 °C untersucht. Sie haben darauf hingewiesen, dass Verdampfung und Wiederkondensation von Boroxid (B_2O_3) zur Vergröberung der Körner führt. Der Vergröberungsprozess beginnt ab 1750 °C und es bildet sich eine Mikrostruktur von dichten polykristallinen Bereichen, die von großen miteinander verbundenen Poren umgeben sind. Die Poren sind stabil und wirken als Barriere für eine weitere Verdichtung, da große Körner und große Poren mit längeren Diffusionswegen zur Auffüllung der Poren verbunden sind.

Dies hat zur Folge, dass es zu einer erheblichen Absenkung der Verdichtungsrate kommt und letztendlich zum Stillstand des Sinterns. Bei 2300 °C wurde das Borcarbid nur mit einer Dichte von 75 % der theoretischen Dichte gesintert.

Um die Sinterfähigkeit zu erhöhen werden dem Borcarbid üblicherweise ein oder mehrere Sinteradditive zugesetzt. In den letzten Jahren wurden verschiedenen Arten von Additiven getestet, der bekannteste Zusatz für druckloses Sintern von B_4C ist Kohlenstoff. Schwetz *et al.* [157] haben die Wirkung von Kohlenstoff (aus Phenolharz) auf das Sinterverhalten von B_4C untersucht und festgestellt, dass die Kohlenstoffpartikel mit B_2O_3 reagieren und dadurch die Verdampfung hemmen können. Somit kann durch C-Zugabe eine relative Dichte von 98% bei 2150 °C erreicht werden. Neben Kohlenstoff werden verschiedene Übergangsmetall- (Ti, Zr, Hf, V, Nb und Ta) Carbide/Boride als Additive zum drucklosen Sintern von Borcarbid verwendet. Dadurch konnte Borcarbid bei Temperaturen $>$ 2000 °C zu einer relativen Dichte $>$ 95% verdichtet werden [158]. Ebenfalls kann die Sinterfähigkeit von Borcarbid durch Zugabe von Übergangsmetalloxiden (TiO_2, ZrO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Y_2O_3) erhört werden. Baharvandi *et al.* [159] haben den Effekt des ZrO_2-Zusatzes auf das Sinterverhalten von Borcarbid betrachtet. Es wurde gefunden, dass die in-situ gebildete ZrB_2-Phase zur Verringerung der Aktivierungsenergie für das Sintern führt. Durch einen Zusatz von 15 Gew.% ZrO_2 erreichte das Material eine relative Dichte von 97% bei 2150 °C. Zusätzlich wurde das drucklose Sintern von Borcarbid mit flüssiger Phase in verschiedenen Systemen untersucht. Das Flüssigphasensintern erfolgt entweder durch direkt Zugabe eines Additivs mit niedrigem Schmelzpunkt oder durch Bildung einer niedrig schmelzenden Substanz, die durch In-situ-Reaktion des Additivs mit Borcarbid während des Sinterns gebildet wird. Als Sinteradditive für das Flüssigphasensintern von Borcarbid werden vor allem Al, Si, Fe, Al_2O_3, SiO_2, BeC, CrB_2 verwendet, wodurch die Sintertemperatur um einige hundert Grad reduziert werden kann [110].

(b) Heißpressen

Druckloses Sintern hat sich als einfaches und kostengünstiges Herstellungsverfahren zur Herstellung von Keramik mit komplexen Formen etabliert, allerdings ist die Verdichtungsrate langsam. Obwohl eine höhere Verdichtung bei höheren Temperaturen erreicht werden kann, ist es schwierig, das Kornwachstum im Endstadium zu verhindern. Aufgrund der Grobkörnigkeit und der Restporosität weisen die mit drucklosem Sintern hergestellten Borcarbide eine geringe Festigkeit und eine niedrige Bruchzähigkeit auf [85]. Um diese zu überwinden, wird das druckunterstützte Sintern, das Heißpressen, eingesetzt. In der Regel wird dabei das Ausgangspulver in eine Matrize eingefüllt und auf die Sintertemperatur erhitzt. Gleichzeitig wird ein geeigneter uniaxialer Druck über einen Stempel auf das Sintergut ausgeübt. Reine Borcarbide mit 95 ~ 99% der theoretischen Dichte wurden erfolgreich heißgepresst, wobei das Sintern bei Temperaturen von 2100 ~ 2200 °C und Drücken von 30 ~ 40 MPa unter Vakuum oder Schutzgasatmosphäre für 15 ~ 45 min Haltezeit durchgeführt wurde [86]. Die Verdichtung ist gekennzeichnet durch drei aufeinanderfolgende Mechanismen [57, 110, 160]:

- Im Temperaturbereich zwischen 1800 und 1950 °C findet Teilchenumorientierung statt, wobei sich die Summe der offenen Porosität verringern und die geschlossene Porosität konstant bleibt.
- Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis zu 2100 °C tritt plastisches Fließen auf, das zur Schließung der offenen Poren führt, ohne die schon geschlossenen Poren zu beeinflussen.
- Am Ende des Heißpressens werden die geschlossenen Poren über Volumendiffusion im Temperaturbereich von 2100 ~ 2200 °C eliminiert.

Angers *et al.* [161] haben den Einfluss von Sinterparametern, wie Temperatur, Pressdruck und Haltezeit auf die Verdichtung von Borcarbid über Heißpressen untersucht. Sie berichteten, dass eine Temperatur von $\geq$ 2100 °C und ein Druck von 34,4 MPa notwendig sind, um eine Dichte nahe der theoretischen Dichte zu erhalten. Dole *et al.* [156] haben das Sinterverhalten beim Heißpressen in Abhängigkeit der Aufheizrate betrachtet. Eine hohe Aufheizrate kann die Kornvergröberung verhindern und ermöglicht einer vollständigen Verdichtung bei niedriger Temperatur ($<$ 2000 °C). Wie bei drucklosem Sintern werden Additive zur Verringerung der Sintertemperatur und zur Korngrößensteuerung beim Heißpressen verwendet. Der Zusatzwerkstoff oder dessen In-situ-Reaktion mit Borcarbid führen zur Bildung einer fremden Phase im Endprodukt. Bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften ist die Verwendung von Sinteradditiven stark eingeschränkt, da die zweite Phase im Borcarbid die Transporteigenschaften erheblich beeinflussen kann.

(c) Spark-Plasma-Sintern (SPS)

Neben den oben verwendeten Sinterverfahren lässt sich Borcarbid auch über Spark-Plasma-Sintern (SPS) verdichten. Der SPS-Prozess basiert auf einem modifizierten Heißpressverfahren, bei dem die Wärmeenergie statt durch einen externen Heizer direkt durch den Jouleschen Erwärmungseffekt im Material mittels eines gepulsten elektrischen Gleichstrom eingebracht wird. Typischerweise liegt der Strom im Bereich von 1 $\sim$ 20 kA mit einer relativ niedrigen Spannung von $<$ 10 V. Die wesentlichen Vorteile von SPS bestehen in der schnelle Aufheizrate (bis zu 1000 K/min) und sehr kurze Haltezeit (einige Minuten), wodurch die nicht zur Verdichtung beitragenden Massentransportmechanismen und das Kornwachstum unterdrückt werden. Das Prinzip des SPS-Prozesses wurde in den Arbeiten [162, 163, 164] diskutiert. Es wird angenommen, dass sich am Anfang des Sinterstadiums über elektrische Entladung ein Plasma zwischen den Pulverteilchen bildet. Dieser Prozess führt zur Entfernung möglicher Oxidschichten oder adsorbierter Gase auf der Oberfläche der Pulverteilchen und begünstigt somit die Halsbildung. Durch den gepulsten Strom tritt eine lokale Erwärmung auf, wobei die Temperatur im Halsbereich kurzzeitig höher als in den umgebenden Bereichen ist. Dadurch wird der Materialtransport im Sinterhals verstärkt gefördert. Zusätzlich finden die Transportvorgänge wie viskoses Fließen, Korngrenzen- und Volumendiffusion unter Wirkung des äußeren Drucks schneller statt, so dass dichte Proben bei im Vergleich zum Heißpressen niedrigeren Temperaturen in sehr kurzer Zeit erhalten werden können [162, 163].

Die Versuche zur Herstellung vollständig dichter B_4C-Proben ohne den Einsatz von Additiven wurden mittels des SPS-Verfahrens in den letzten Jahren durchgeführt. Ghosh *et al.* [75] haben berichtet, dass eine Dichte von 99,2% der theoretischen bei einer Sintertemperatur von 1750 °C und einem Druck von 88 MPa in 5 min erreicht werden konnte. Feines Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 500 nm wurde zum SPS-Sintern von B_4C durch Li *et al.* [165] verwendet, es wurde eine relative Dichte von 98,3% an der bei 1600 °C gesinterten Proben erreicht. Die Untersuchungen von Hayun *et al.* [166] haben gezeigt, dass die Mikrostruktur der mit SPS gesinterten Probe wie beim Heißpressen ebenfalls stark von der Aufheizrate beeinflusst wird. Schnelles Aufheizen unterdrückt das anormale Kornwachstum und führt zu einem Gefüge mit homogener Korngröße.

2.5 Strategien zur Erhöhung des thermoelektrischen Gütefaktors

Wie bereits in **Abschnitt 2.2.1** beschrieben, wird der Gütefaktor *Z* eines thermoelektrischen Materials von den 3 zusammenhängenden Parametern *S*, σ und κ bestimmt. Für die Erhöhung der *ZT*-Werte lassen sich nach **Gleichung 2.9** zwei Konzepte ableiten: die Erhöhung des Powerfaktors $S^2\sigma$ und die Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit.

Die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit des Gitters kann über verschiedene Methode erzielt werden (**Abbildung 2.17**). Bei dem Legierungskonzept wird der Effekt der Punktdefekte benutzt, um die Phononen zu streuen. Die Bildung der Punktdefekte erfolgt durch die Synthese einer Festlösung durch Substitution der Gitteratome mit isotypischen Elementen. Die eingebrachten großen Atome resultieren in einer Massenfluktuation über das Kristallgitter hinweg, was die Phononen beträchtlich streuen kann, so dass sich eine verringerte Wärmeleitfähigkeit ergibt. Die Phononen in einem Material besitzen ein breites Spektrum an Wellenlängen, die unterschiedlich zur gesamten Wärmeleitfähigkeit beitragen [167]. Punktdefekte sind lediglich wirksam bei der Streuung kurzwelliger Phononen, so dass die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit durch Legierung auf ein bestimmtes Limit begrenzt ist. Um die Phononen in einem weiten Wellenlängenbereich zu streuen, kann das Nanopartikel-Konzept genutzt werden. Die Nanopartikel wirken als Phononen-Streuzentren und streuen zusätzlich die mittel- und langwelligen Phononen sehr effektiv, daraus resultiert eine geringere Wärmeleitfähigkeit. Die nanoskaligen Einschlüsse können durch ein direktes Mischen von Nanopartikeln und anschließende Sinterung oder durch In-situ-Phasenseparation während der Wärmebehandlung in die Matrix eingebracht werden. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass die Nanopartikel nicht periodisch in der Matrix angeordnet sein müssen; weiterhin sind Einschlüsse mit einer breiten Größenverteilung vorteilhaft, um die Gitterschwingungen in einem breiten Spektrum zu behindern [168, 169].

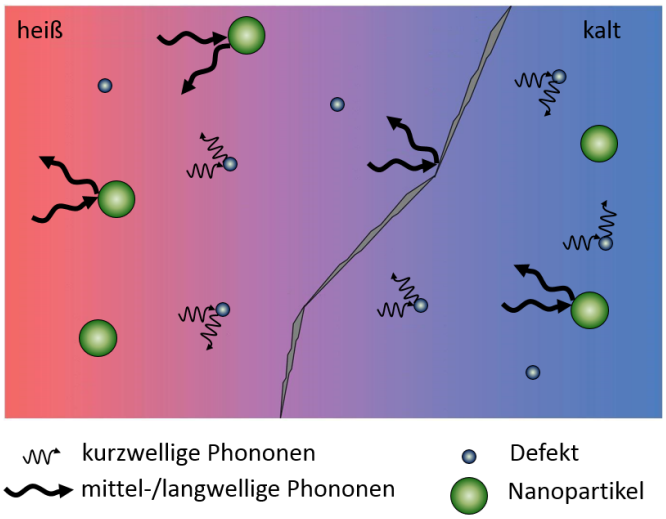


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung verschiedener Mechanismen der Phononenstreuung an Defekten, Nanopartikeln und Korngrenzen innerhalb eines thermoelektrischen Materials, Bild nach [167].

Ein weiterer Ansatz zur Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit besteht in dem Konzept von Nanostrukturen, wobei eine wesentliche Streuung von Phononen mit niedriger und mittlerer Energie an den Grenzflächen (Korn- oder Domänengrenzen) stattfindet. Nanostrukturierte Thermoelektrika (Nanokomposite) besitzen typischerweise eine Korngröße im Bereich kleiner als 100 nm, die oft durch Kompaktierung von nanokristallinen Pulvern über Sinterverfahren erzeugt werden. Aufgrund der hohen

Korngrenzendichte werden die Ladungsträger ebenfalls an den Korngrenzen gestreut, dieser Effekt tritt verstärkt auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer als die Korngröße ist. Dies führt zu einer Reduktion der Beweglichkeit der Ladungsträger und somit der elektrischen Leitfähigkeit. Daher ist es wichtig, die Korngröße bei der Nanostrukturierung in einem optimalen Bereich einzustellen, in dem die Auswirkung auf die Phononenstreuung größer ist als auf die Ladungsträger. Nanomaterialien lassen sich in unterschiedlichen Strukturen herstellen, neben Nanokompositen wurden verbesserte thermoelektrische Eigenschaften in zweidimensionalen (2D, Multischichtstrukturen) und eindimensionalen (1D, Nanostäbe) Materialien gefunden.

Weiterhin wird das „Klapper"-Konzept in Materialien mit komplexen Kristallstrukturen genutzt, um die Wärmeleitung des Gitters zu minimieren. Durch Einbau schwerer Klapper-Atome in den Hohlräumen des Gitters kann die Wärmeleitfähigkeit so weit reduziert werden, dass sich das Material thermisch wie ein Glas verhält [20, 170]. Typische Beispiele für diesen Ansatz sind gefüllte Skutterudite und Clathrat-Verbindungen (**Abschnitt 2.2.2**).

Der Powerfaktor $S^2\sigma$ ist eine rein elektronische Eigenschaft, die direkt von der elektronischen Bandstruktur des Materials abhängt. Daher kann die Erhöhung $S^2\sigma$ durch Modifizierung der elektronischen Zustandsdichte (density of states, DOS) gewonnen werden [171]. Dazu wird ebenfalls die Methode der Nanostrukturierung eingesetzt. In niederdimensionalen Systemen zeigt die Zustandsdichte infolge der Quanten-Confinement-Effekten einen steilen Anstieg im Bereich der Fermi-Energie, was zur Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten führen kann. Die dabei auftretende Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit wird durch den stark ansteigenden Seebeck-Koeffizienten überkompensiert, sodass sich ein größerer Powerfaktor ergibt [172]. Zusätzlich besteht die Möglichkeit den Powerfaktor durch eine angepasste Dotierung zu erhöhen, wobei die Ladungsträgerkonzentration in einen optimalen Bereich verschoben werden muss.

3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird die experimentelle Herstellung von Borcarbid in dieser Arbeit beschrieben. Dabei wird als erstes die Präparation von borreichen Borcarbiden vorgestellt, anschließend werden die Präparationsschritte der Borcarbid-basierten Komposite erläutert. Nach Beschreibung der Syntheseverfahren von nanoskaligen Borcarbid-Pulvern wird auf die Nanostrukturierung von Borcarbiden eingegangen. Im zweiten Teil des Kapitels werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Proben beschrieben.

3.1 Probenpräparation

Die Herstellung der kompakten Keramiken erfolgt für diese Arbeit über ein pulvertechnologisches Verfahren, **Abbildung 3.1** gibt einen Überblick über die Herstellungsschritte der Proben und die eingesetzten Charakterisierungsmethoden. Im ersten Schritt wurden die Ausgangspulver mit entsprechender Zusammensetzung[1] in einem Polyurethan-Mahlbecher mit einem Volumen von 500 ml eingewogen und in einer Planetenkugelmühle (PKM, Netzsch) in Ethanol vermischt. Um eine homogene Vermischung der Komponenten zu erhalten, wurde der Mahlvorgang bei einer Geschwindigkeit von 200 U/min unter Verwendung von SiC-Mahlkugeln (flüssigphasen-gesintert, Durchmesser Ø 1,25 ~ 2,00 mm) für 120 Minuten durchgeführt. Das Masseverhältnis von Pulvern zu Mahlkugeln betrug 1:1. Nach dem Mischvorgang wurde die Pulvermischung zur Abtrennung der Mahlkugeln abgesiebt.

Die erhaltende Suspension wurde in einem Rotationsverdampfer bei 55 °C und 45 mbar getrocknet. Anschließend erfolgte die weitere Trocknung des Pulvergemisches in einem Vakuumofen bei 100 mbar und 80 °C über 24 h. Die Restfeuchte des Pulvergemischs wurde danach über Masseverlust-Verfahren gemessen und lag bei weniger als 1 Gew.%. Um die bei dem Trocknungsprozess entstandenen Agglomerate zu zerstören, wurde das Granulat mit Hilfe eines Mörsers leicht zerstoßen und über ein Edelstahlsieb der Maschenweite 315 μm granuliert.

Die Verdichtung der Proben erfolgt über Spark-Plasma-Sintering (HP d25/1, FCT Systeme GmbH) oder Heißpressen (HPW200, FCT Systeme GmbH) unter Vakuum oder Argon-Atmosphäre. Dabei wurden jeweils 10 g der vorbereiteten Pulver in eine Matrize mit 30 mm Innendurchmesser gefüllt, die mit einer Graphitfolie ausgekleidet war. Um eine chemische Reaktion mit dem Sintergut zu verhindern, wurde die Graphitfolie mit Bornitrid als Diffusionsbarriere beschichtet. Die Proben wurden dann mit definierter Heizrate und Pressdruck[1] auf Sintertemperatur erhitzt und für eine gewisse Zeit[1] gehalten. Die Höhe der gesinterten Keramiktablette lag im Bereich von 8 ~ 10 mm. Nach der Verdichtung wurden die Proben zur Charakterisierung der Eigenschaften zugeschnitten[2]. Die verwendeten Charakterisierungsmethoden werden in **Abschnitt 3.2** näher erläutert.

[1] Details siehe **Tabelle 3.1**, **3.2**, **3.3, 3.6** und **3.8**.
[2] Details siehe **Abschnitt 3.2.6**.

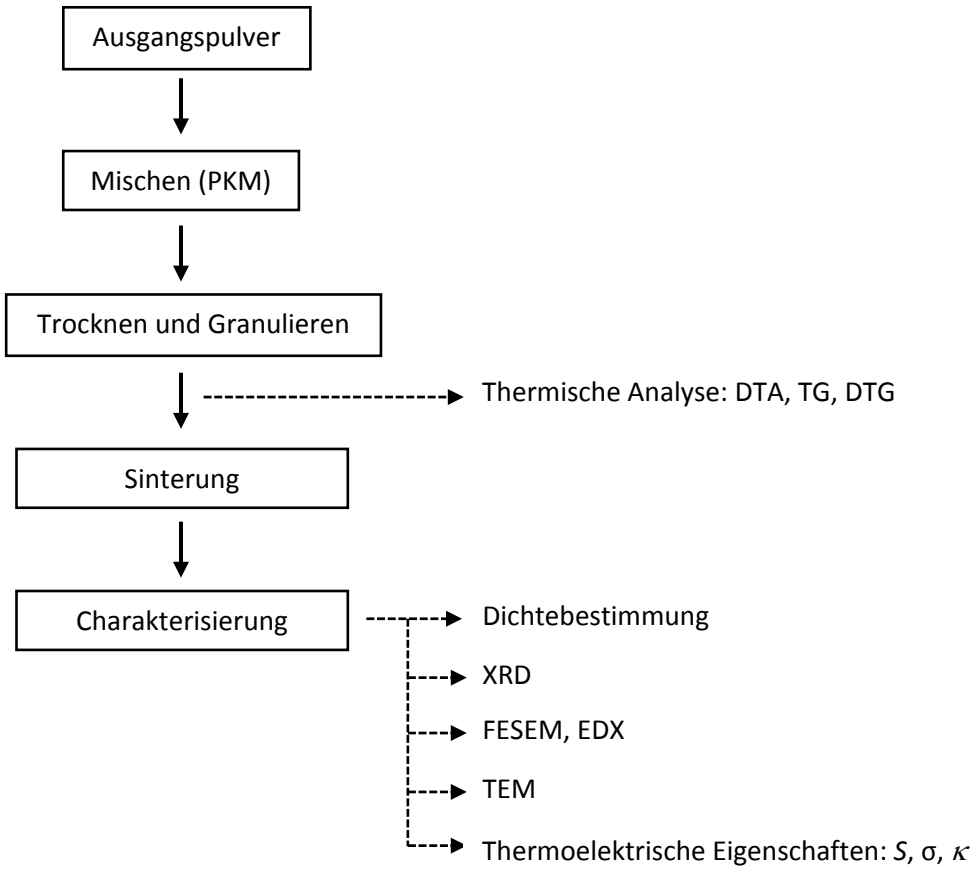


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Herstellungsschritte der Probenpräparation und Charakterisierungsmethoden.

3.1.1 Herstellung borreicher Borcarbide

Zur Untersuchung des Einflusses des Borgehalts auf die thermoelektrischen Eigenschaften wurden Borcarbide mit unterschiedlichen Bor-Kohlenstoffzusammensetzung hergestellt (**Tabelle 3.1**). Als Ausgangsmaterialien dienen kommerziell erhältliches B_4C (grade HD20, d_{50} = 0,5 μm, H. C. Starck)[3] und amorphes Bor (95 Gew.%, d_{50} = 1,5 μm, H. C. Starck)[4]. Die beiden Pulver besitzen aggregierte Pulverpartikel mit unregelmäßiger Partikelform und eine breite Partikelgrößenverteilung (**Abbildung 3.2**). Beim Sintern wurde ein Pressdruck von 50 MPa ab Raumtemperatur angelegt. Das Pulvergemisch wurde zuerst mit einer Aufheizrate von 50 K/min auf 1300 °C erhitzt und 30 Minuten im Vakuum gehalten, um Oxidschichten auf den Pulveroberflächen zu verdampfen. Anschließend wurden die Proben bei 2000 °C in Argon für 5 Minuten verdichtet, wobei die Aufheizrate 200 K/min betrug.

[3] Das Pulverdatenblatt findet sich im Anhang A.1.
[4] Das Pulverdatenblatt findet sich im Anhang A.2.

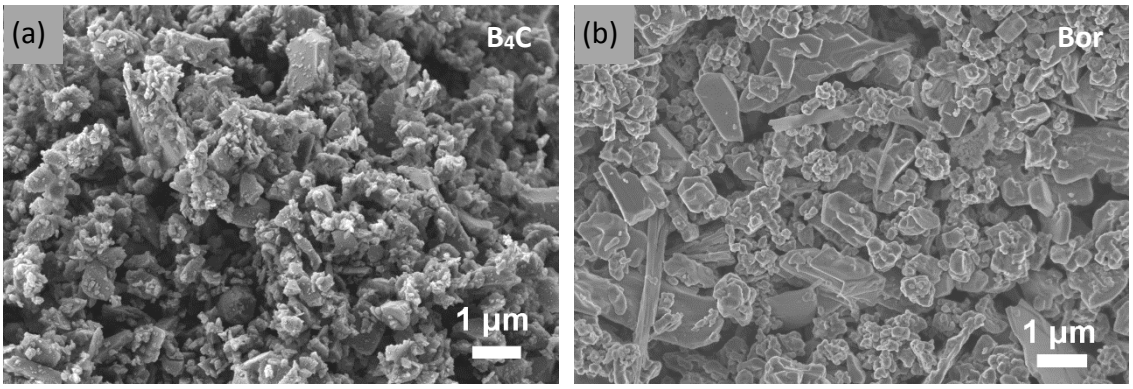


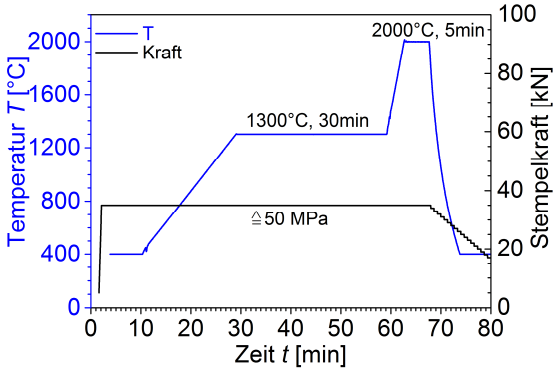
Abbildung 3.2: FESEM-Aufnahme von (a) B_4C- und (b) amorphem Borpulver.

Während des Sinterprozesses bilden sich borreiche Carbide durch den Einbau von Bor-Atome in B_4C nach **Gleichung 3.1**:

$$B_4C + xB \rightarrow B_{4+x}C. \tag{3.1}$$

Tabelle 3.1: Zusammensetzung und Sinterparameter der Borcarbid-Proben.

Charge	Stöchiometrie	C-Gehalt der Einwaage [At.%]	Theoretische Dichte* [g/cm³]
A1	B_4C	20,0	2,518
A2	B_5C	16,7	2,502
A3	B_6C	14,3	2,491
A4	B_7C	12,5	2,482
A5	B_8C	11,1	2,475
A6	B_9C	10,0	2,470
A7	$B_{10}C$	9,1	2,466

Sinterparameter		***T-t*- und Kraft-*t*-Regime des SPS-Prozesses**
Sinterverfahren	SPS	
Sintertemperatur [°C]	2000	
Atmosphäre	Ar	
Druck [MPa]	50	
Aufheizrate [K/min]	200	
Haltezeit [min]	5	

* Berechnet nach **Gleichung 2.15**.

3.1.2 Herstellung Borcarbid-basierter Komposite

Um den Einfluss einer zweiten Phase auf die Transporteigenschaften von Borcarbid zu untersuchen, wurden Borcarbid-basierte Komposite über eine In-situ-Reaktion währen der Sinterung hergestellt. Im folgenden Abschnitt wird der Herstellungsprozess für das Einbringen einer halbleitenden Phase (SiC) und einer metallisch leitenden Phase (TiB_2) in B_4C geschrieben.

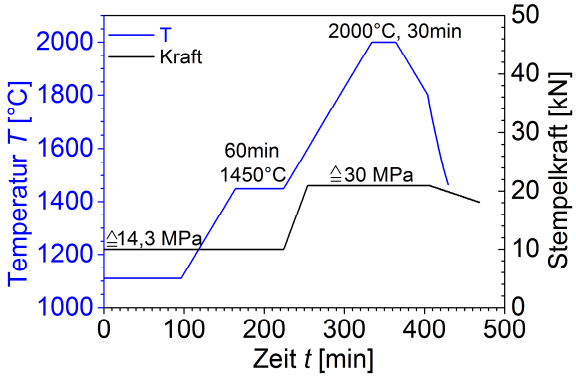
(a) B_4C_{1-x}-SiC-Komposite

Zur Herstellung der B_4C-SiC-Komposite wurden B_4C (grade HD20, d_{50} = 0,5 µm, H. C. Starck)[3] und Si (99,5 Gew.%, d_{50} = 4,0 μm, Elkem)[5] als Ausgangspulver verwendet. Die Sinterung der Pulvergemische von B_4C mit jeweils 5, 10, und 15 Gew.% Si wurde in einer Heißpress-Anlage unter Ar-Atmosphäre durchgeführt (**Tabelle 3.2**). Die Temperatur innerhalb der Anlage wird mittels eines Pyrometers in dem Hochtemperaturbereich ab 1100 °C erfasst, welches auf die Oberfläche der Matrize gerichtet ist. Nach Anlegen eines Anfangsdrucks von 14,3 MPa wurden die Proben mit einer Heizrate von 5 K/min auf 1450 °C (über Schmelztemperatur von Si) aufgeheizt und 60 Minuten gehalten, wobei ein durch chemische Reaktion unterstützter Sinterprozess nach **Gleichung 3.2** stattfinden konnte.

$$B_4C + xSi \rightarrow B_4C_{1-x} + xSiC. \qquad (3.2)$$

Tabelle 3.2: Zusammensetzung und Sinterparameter der B_4C-Si-Proben.

Charge	B_4C [Gew.%]	Si [Gew.%]	Theoretische Dichte [g/cm³]*
BS0	100	0	2,518
BS5	95	5	2,522
BS10	90	10	2,564
BS15	85	15	2,592

Sinterparameter		***T-t*- und Kraft-*t*-Regime des Heißpressen-Prozesses**
Sinterverfahren	Heißpressen	
Sintertemperatur [°C]	2000	
Atmosphäre	Ar	
Druck [MPa]	30	
Aufheizrate [K/min]	5	
Haltezeit [min]	30	

***** Berechnet für Komposite (B_4C + SiC), die jeweilige Zusammensetzung von B_4C und SiC entspricht dem Ergebnis der Rietveld-Analyse in **Tabelle 4.2**.

[5] Das Pulverdatenblatt findet sich im Anhang A.3.

In Anlehnung an [173] wurde der Druck in diesem Stadium auf das mögliche Minimum begrenzt, um das Auspressen der Si-Schmelze aus der Probe zu vermeiden. Anschließend wurde die Kraft aufgegeben und der Druck innerhalb von 30 min auf 30 MPa erhöht. Mit der gleichen Heizrate von 5 K/min wurden die Proben anschließend auf die Sintertemperatur von 2000 °C aufgeheizt und bei Erreichen dieser Temperatur 30 Minuten gesintert. Nach Ende der Haltezeit wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 5 K/min auf 1800 °C reduziert und danach erfolgte die Abkühlung durch Ausschalten des Ofens bis Raumtemperatur. Die reine B_4C-Probe (BS0) wurde bei 2000 °C und 30 Minuten ohne Zwischenhalt bei 1450 °C gesintert.

(b) B_4C_{1-x}-TiB_2-Komposite

Zur Herstellung von B_xC-TiB_2-Kompositen wurden B_4C (grade HD20, d_{50} = 0,5 µm, H. C. Starck)[3] und Nano-TiO_2-Pulver (8602, < 20 nm, Crenox)[6] eingesetzt. Eine TEM-Aufnahme von TiO_2-Pulver zeigt die **Abbildung 3.3**. Die Reaktion zwischen den beiden Ausgangsmaterialien führt zur Bildung einer metalloiden Phase TiB_2 und borreichem Borcarbid nach **Reaktion 3.3** und **3.4** [174, 175]:

$$(3+x)B_4C + 2xTiO_2 \rightarrow 3B_4C_{1-x} + 2xTiB_2 + 4xCO, \quad (3.3)$$

$$(1+x)B_4C + 2xTiO_2 \rightarrow B_4C_{1-x} + 2xTiB_2 + 2xCO_2. \quad (3.4)$$

Der Borgehalt im Endprodukt B_4C_{1-x} hängt von der zugesetzten TiO_2-Menge ab, eine theoretische Berechnung[7] nach den zwei Grenzreaktionen der **Gleichung 3.3** und **3.4** ist in **Abbildung 3.4** dargestellt. Zur einfachen Darstellung wurde die Bezeichnung B_4C_{1-x} auf B_xC geändert.

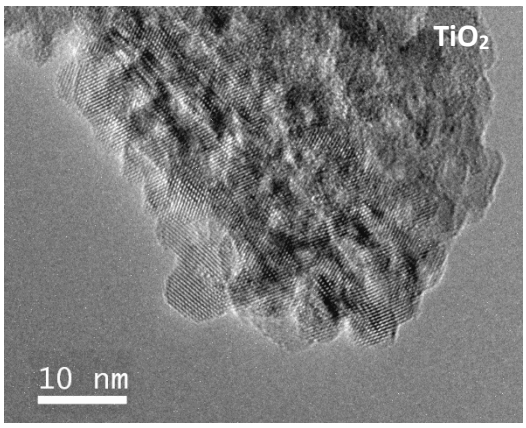


Abbildung 3.3: TEM-Aufnahme von TiO_2-Pulver.

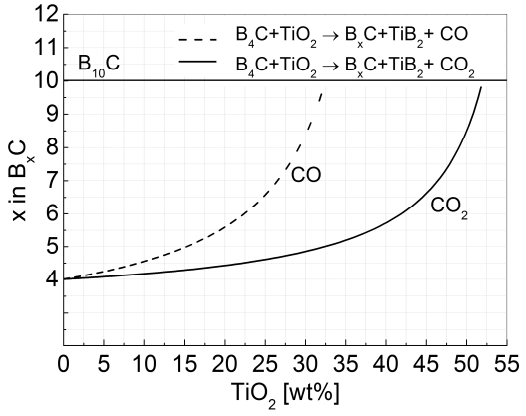


Abbildung 3.4: Theoretische Berechnung der x-Werte im Endprodukt von B_xC in Abhängigkeit der zugesetzten TiO_2-Menge.

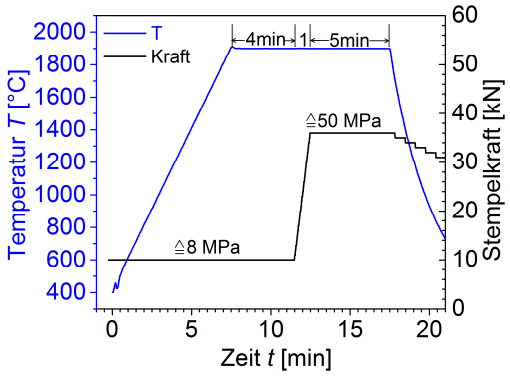
Die In-situ-Herstellung der Komposit-Proben erfolgte über SPS-Sinterung bei 1900 °C und 10 Minuten im Vakuum (**Tabelle 3.3**). Um die während der Reaktion gebildeten gasförmigen Produkte zu entfernen, wurde zuerst ein minimaler Druck von 8 MPa beim Sinterprozess angelegt. Die Pulvermischungen

[6] Das Pulverdatenblatt findet sich im Anhang A.4.
[7] Details der theoretischen Berechnung siehe Anhang A.5.

von B_4C mit jeweils 5, 10, 15, 20, und 25 Gew.% TiO_2 wurden dann mit einer Aufheizrate von 200 K/min auf 1900 °C erhitzt, 4 min nach Erreichen von 1900 °C wurde der Druck innerhalb von 1 Minute von 8 MPa auf 50 MPa erhöht und die Temperatur für weitere 5 Minuten gehalten. Die Referenzprobe B_4C wurde mit einem Anfangsdruck von 50 MPa bei 1900 °C und 10 Minuten Haltezeit hergestellt.

Tabelle 3.3: Zusammensetzung und Sinterparameter der B_4C-TiO_2-Proben.

Charge	B_4C [Gew.%]	TiO_2 [Gew.%]	Theoretische Dichte [g/cm³]*
BT0	100	0	2,518
BT5	95	5	2,572
BT10	90	10	2,632
BT15	85	15	2,684
BT20	80	20	2,714
BT25	75	25	2,807

Sinterparameter		***T*-*t*- und Kraft-*t*-Regime des SPS-Prozesses**
Sinterverfahren	SPS	
Sintertemperatur [°C]	1900	
Atmosphäre	Vakuum, ≤ 10 Pa	
Druck [MPa]	50	
Aufheizrate [K/min]	200	
Haltezeit [min]	10	

***** Berechnet für Komposite (B_4C + TiB_2), die jeweilige Zusammensetzung von B_4C und TiB_2 entspricht dem Ergebnis der Rietveld-Analyse in **Tabelle 4.3**.

3.1.3 Synthese von nanoskaligen Borcarbid-Pulvern

Die Synthese von Borcarbid-Pulvern in dieser Arbeit basiert auf zwei Verfahren. Neben der carbothermischen Reduktion von Borsäure bzw. Boroxid (**Gleichung 2.16** und

2.17) kommt auch die Reaktion von elementarem Bor und Kohlenstoff (**Gleichung 2.19**) zum Einsatz.

(a) Carbothermische Reduktion von Borsäure mit Kohlenstoff-Precursor

Als Ausgangsmaterialien wurden Borsäure-Pulver (99,99 Gew.%, ABCR)[8] und carbonisierendes Bindemittel OPTAPIX CS76 (Zschimmer&Schwarz)[9] auf Stärke-Basis als Bor- bzw. Kohlenstoffquelle verwen-

[8] Das Pulverdatenblatt findet sich im Anhang A.6.
[9] Das Pulverdatenblatt findet sich im Anhang A.7.

det. Die Kohlenstoffausbeute nach der Pyrolyse des Bindemittels liegt bei 20 Gew.%. Die Zusammensetzungen und die detaillierten Prozessbedingungen der Ausgangspulver sind in **Tabelle 3.4** angegeben. Im ersten Schritt wurden unterschiedliche wässrige Lösungen durch Zugabe von Borsäure und Bindemittel in destilliertem Wasser unter intensivem Rühren bei 80 °C hergestellt, wobei das Molverhältnis der Borsäure zu Kohlenstoff (Pyrolyse-Produkt) zwischen 1,5 ~ 8,0:1 variiert wurde. Anschließend wurden die Lösungsgemische in einem Ofen zur Entfernung des Wassers bei 90 °C für 48 Stunden getrocknet. Die getrockneten Gemische wurden dann mit einer Aufheizrate von 1 K/min bei 400 °C für 1 Stunde in Ar-Atmosphäre pyrolysiert, wobei sich eine schwammige schwarze Masse bildete. Die dadurch erhaltenen Precursoren aus Boroxid und Kohlenstoff wurden in einem Mörser zerkleinert und durch ein Sieb mit 315 μm Maschengröße granuliert.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter für die Herstellung von Borcarbid-Pulvern über die carbothermische Reduktion von Borsäure mit Kohlenstoff-Precursor (CS76).

Charge	Molverhältnis H_3BO_3/C	Prozesstemperatur [°C]	Haltezeit [min]
C1	1,5	1300	20
C2	1,5	1400	20
C3	1,5	1500	20
C4	1,5	1600	20
C5	1,5	1700	20
C6	1,5	1800	20
C7	1,5	1900	20
C8	2,0	1900	20
C9	3,0	1900	20
C10	4,0	1900	20
C11	5,0	1900	20
C12	6,0	1900	20
C13	7,0	1900	20
C14	8,0	1900	20

Die vorbereiteten Pulvermischungen wurden in einen Graphitzylinder mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Länge von 15 mm eingefüllt, der zusätzlich mit je einem Graphitdeckel auf beiden Seiten ausgestattet ist. Um die gasförmigen Produkte während der Reaktion freizugeben, wurden zwei Öffnungen mit 1 mm Durchmesser am oberen Ende des Graphitzylinders gebohrt. Die Synthese von Borcarbid wurde in einem Hochleistungswiderstandsofen (Modell: 1000-45180-FP60, Thermal Technology LLC) unter strömendem Argon mit einem schnellen Erhitzungsvorgang (Heizrate $>$ 500 K/s) durchgeführt (**Abbildung 3.5**). Dabei wurde der Graphitzylinder mit den gefüllten Precursor-Pulvern zunächst in die kalte Probenkammer des Ofens gestellt und dann schnell in die Reaktionskammer (innerhalb von einer Sekunde) angehoben, nachdem der Ofen auf die Prozesstemperatur zwischen 1300 °C bis 1900 °C erhitzt wurde (**Tabelle 3.4**). Die Durchflussmenge von Argon betrug 0,2 l/min und der Ofeninnerdruck lag bei 1 Atmosphärendruck. Nach 20 min Haltezeit wurde der Graphitzylinder schnell aus der Reaktionskammer in die Kaltkammer (ca. 600 °C) gezogen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

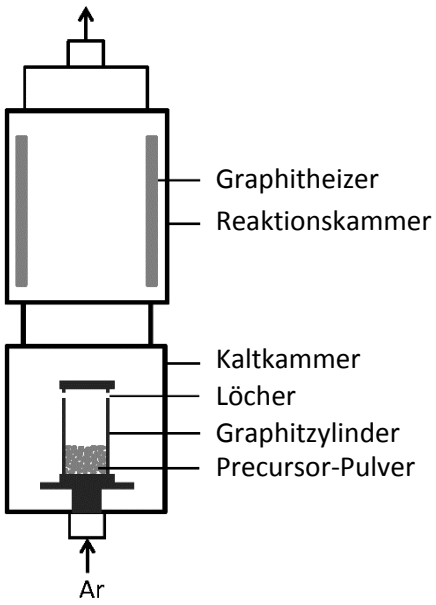


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Ofenanlage zur Synthese von Borcarbid über carbothermische Reduktion von Borsäure mit Bindemittel (CS76).

(b) Carbothermische Reduktion von gasförmigem Boroxid mit Kohlenstoff

Alternativ zu Hochtemperatur-Herstellungsverfahren nach **Gleichung 2.16**, lässt sich Borcarbid-Pulver auch bei relativ niedrigen Temperaturen herstellen. Die carbothermische Reduktion läuft dabei als Gas-Festkörper-Reaktion nach der **Gleichung 3.5** ab.

$$2B_2O_3\,(g) + 7C \rightarrow B_4C + 6CO\,(g). \qquad (3.5)$$

Dafür wurde ein Reaktor (**Abbildung 3.6**) aufgebaut, der aus einem Graphittiegel und einem Graphitrohr mit Deckel zusammengesetzt ist.

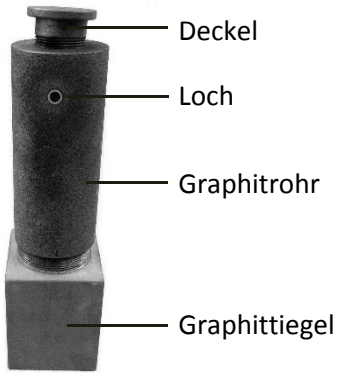


Abbildung 3.6: Aufbau des Graphitreaktors zur Herstellung von Borcarbid über Gas-Festkörper-Reaktion.

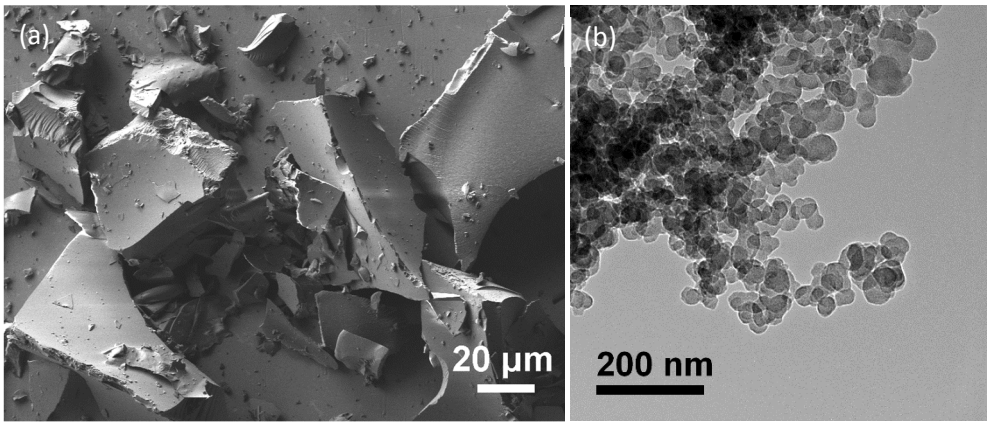


Abbildung 3.7: (a) FESEM-Aufnahme von Mikro-Kohlenstoff-Pulver und (b) TEM-Aufnahme von Nano-Kohlenstoff-Pulver.

Zunächst wurde B_2O_3-Pulver (99,0 Gew.%, ABCR)[10] in den Graphittiegel gegeben. Um eine chemische Reaktion mit B_2O_3 zu verhindern, wurde die Innenwand des Tiegels mit hBN-Suspension beschichtet. Danach wurde Kohlenstoff-Pulver in den Graphitzylinder gefüllt. Für die Gas-Festkörper-Reaktion wurden zwei Arten von Kohlenstoff ausgewählt, in **Abbildung 3.7** ist die Aufnahme der jeweiligen Partikelmorphologie dargestellt. Das Mikro-Kohlenstoff-Pulver erhält man durch Pyrolyse des carbonisierenden Bindemittels OPTAPIX CS76 bei 400 °C, währen das kommerziell erhältliche Nano-Kohlenstoff-Pulver (Printex U, Degussa)[11] direkt verwendet wird. Das Molverhältnis von B_2O_3/C betrug 4:1. Der Graphitreaktor zusammen mit den gefüllten Pulvern wurde dann in einem Hochtemperaturofen bei Temperaturen zwischen 1300 °C und 1600 °C unter Vakuum (1 mbar Argon) 360 Minuten gehalten. Während der Wärmebehandlung strömt das B_2O_3-Gas durch die am unteren Ende des Graphitrohrs befindlichen Löcher in den Reaktor ein und reagiert mit dem Kohlenstoff zu Borcarbid. Die dabei entstehenden gasförmigen Produkte wurden durch die Löcher an der Oberseite des Graphitzylinders abgeleitet. In **Tabelle 3.5** sind die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und die Prozessparameter zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter für die Herstellung von Borcarbid-Pulvern über Gas-Festkörper-Reaktion.

Charge	Art von Kohlenstoff	Molverhältnis B_2O_3/C	Reaktionsdruck [Ar, mbar]	Reaktions-temperatur [°C]	Haltezeit [min]
D1	Mikropulver	4,0	1	1300	360
D2	Mikropulver	4,0	1	1400	360
D3	Mikropulver	4,0	1	1500	360
D4	Mikropulver	4,0	1	1600	360
D5	Nanopulver	4,0	1	1300	360
D6	Nanopulver	4,0	1	1400	360

[10] Das Pulverdatenblatt findet sich im Anhang A.8.
[11] Das Pulverdatenblatt findet sich im Anhang A.9.

(c) Reaktion von elementarem Bor und Kohlenstoff

Zur Herstellung von Borcarbid-Pulver über die elementare Reaktion wurden amorphes Bor (95 Gew.%, d_{50} = 1.5 µm, H. C. Starck)[4] und Nano-Kohlenstoff (Printex U, Degussa)[11] als Ausgangsmaterialien verwendet, wobei das Molverhältnis von B/C 4:1 bzw. 9:1 betrug. Nach Mischen, Trocknen und Granulieren (siehe **Abbildung 3.1**) wurden die Pulvermischungen in einen BN-Tiegel überführt und in einem Widerstandsofen (FSW 315/400-1600-NE, KCE) 30 Minuten bei 1300 °C unter Vakuum (≤ 10 Pa) gehalten. In **Tabelle 3.6** sind die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter wieder angegeben.

Tabelle 3.6: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter für die Herstellung von Borcarbid-Pulvern über Reaktion von elementarem Bor und Kohlenstoff.

Charge	Molverhältnis B/C	Atmosphäre	Reaktionstemperatur [°C]	Haltezeit [min]
E1	4,0	Vakuum, ≤ 10 Pa	1300	30
E2	9,0	Vakuum, ≤ 10 Pa	1300	30

3.1.4 Nanostrukturierung von Borcarbiden

Aufgrund der hohen Sintertemperatur von Borcarbid kommt es bei der Sinterung zum Anwachsen der Primärpartikel, wodurch die Korngröße des B_xC signifikant wächst. Um die Nanostrukturierung bei dem Verdichten des Ausgangspulvers zu erhalten, mussten zunächst geeignete Sinterparameter gesucht werden. Dazu wird das Sinterverhalten eines kommerziell erhältlichen nanokristallinen Borcarbid-Pulvers (< 70 nm, ABCR)[12] über die SPS-Sinterung untersucht. Das Nano-Borcarbid-Pulver besitzt eine durchschnittliche Partikelgröße von 55 nm und enthält B_2O_3 und Kohlenstoff in Form von Nanoröhrchen als Hauptverunreinigungen (**Abbildung 3.8**). Vor dem Sintern wurde das Pulver mit 51,3 Gew.% amorphem Bor vermischt und in einem Ofen unter Vakuum bei 1300 °C für 60 Minuten gelagert, wodurch das Boroxid verdampft und das Bor mit dem freien Kohlenstoff zu Borcarbid reagiert. Das gereinigte Nano-Borcarbid-Pulver hat eine Stöchiometrie von B_4C.

[12] Das Pulverdatenblatt findet sich im Anhang A.10.

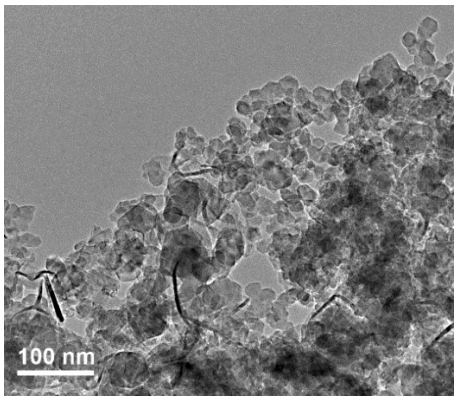


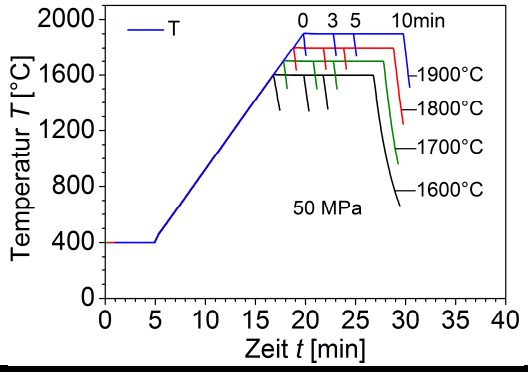
Abbildung 3.8: TEM-Aufnahme des Nano-Borcarbid-Pulvers. Die schwarzen Streifen stellen die C-Verunreinigung in Form von Nanoröhrchen dar.

Beim Sintern wurde ein uniaxialer Druck von 50 MPa zu Beginn des Prozesses aufgebracht und während der Verdichtung konstant gehalten. Die Aufheizrate betrug bei allen Versuchen 100 K/min und die Proben wurden unter Vakuum bei Temperaturen von 1600 °C, 1700 °C, 1800 °C und 1900 °C jeweils für 0, 3, 5 und 10 Minuten gesintert (**Tabelle 3.7**). Während jeder Sinterung wurde die augenblickliche Schwindung des Sinterkörpers Δh über den relativen Stempelweg gemessen. Die augenblickliche relative Dichte ρ_{arel} der Probe lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\rho_{arel} = \left(\frac{h}{h_f}\right)\rho_{rel}, \tag{3.6}$$

wobei ρ_{rel}, h, h_f die relative Dichte der gesinterten Probe, der augenblickliche Stempelweg und der finale Stempelweg sind. Die Fehler bei dieser Methode entstehen maßgeblich durch die thermische Ausdehnung der Pressstempel und der Probe. Um die Änderung des Stempelwegs aufgrund der thermischen Ausdehnung zu erhalten, wurde eine Probe zunächst bei 1900 °C und 10 Minuten gesintert und der Stempelweg bei nachfolgendem Sintern an der vorher gesinterten Probe unter identischen Bedingungen erfasst. Unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung des gesamten Graphitpresswerkzeugs wurde die **Gleichung 3.6** korrigiert.

Tabelle 3.7: Prozessparameter zur Sinterung von Nano-B_4C-Pulver.

Sinterparameter		***T-t*-Regime des SPS-Prozesses**
Sinterverfahren	SPS	
Sintertemperatur [°C]	1600, 1700, 1800, 1900	
Atmosphäre	Vakuum, ≤ 10 Pa	
Druck [MPa]	50	
Aufheizrate [K/min]	100	
Haltezeit [min]	0, 3, 5, 10	

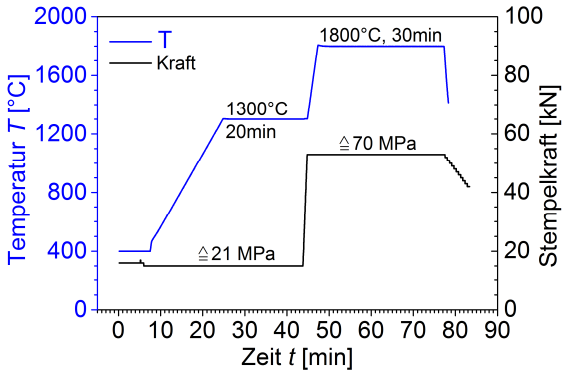
Die Korngröße der oben gesinterten Proben wurde mittels FESEM untersucht und auf Basis der Korngröße die optimale Sintertemperatur zur Nanostrukturierung von Borcarbid festgelegt. Die Herstellung nanostrukturierter B_xC (x = 4, 5, 6, 7, 8, 9)-Verbindungen erfolgte über ein reaktives SPS-Sintern von amorphem Bor (95 Gew.%, d_{50} = 1,5 μm, H. C. Starck)[4] und Nano-Kohlenstoff (Printex U, Degussa)[11] bei 1800 °C im Vakuum (**Tabelle 3.8**). Nach 20 Minuten Haltezeit bei 21 MPa und 1300 °C zur Entgasung der Oxidschicht auf der Pulveroberfläche wurde der Druck innerhalb von einer Minute auf 70 MPa erhöht. Bei 1800 °C wurden alle Proben 30 Minuten gehalten und nach Ende der Haltezeit auf Raumtemperatur abgekühlt.

Tabelle 3.8: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter für Nanostrukturierung von Nano-B_xC-Proben.

Charge	Stöchiometrie	C-Gehalt der Einwaage [At.%]	Theoretische Dichte* [g/cm^3]
F1	B_4C	20,0	2,518
F2	B_5C	16,7	2,502
F3	B_6C	14,3	2,491
F4	B_7C	12,5	2,482
F5	B_8C	11,1	2,475
F6	B_9C	10,0	2,470

Sinterparameter	
Sinterverfahren	SPS
Sintertemperatur [°C]	1800
Atmosphäre	Vakuum, ≤ 10 Pa
Druck [MPa]	70
Aufheizrate [K/min]	100
Haltezeit [min]	30

***T-t*- und Kraft-*t*-Regime des SPS-Prozesses**



3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte erfolgt mit Hilfe des Wassereindringverfahrens nach der Norm DIN EN 623-2. Die Messungen wurden an den gesinterten Probenkörpern mit einer Präzisionswaage durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Trockenmasse $m_{trocken}$ gemessen, danach werden die Proben im entionisierten Wasser unter Vakuum (ca. 100 mbar) für 24 Stunden gehalten, um alle offenen Poren mit Wasser zu füllen. Es werden anschließend die Auftriebsmasse $m_{Auftrieb}$ und die Nassmasse m_{nass} der Proben ermittelt. Die Rohdichte ρ_{roh} und relative Dichte ρ_{rel} der Proben können mit folgenden Gleichungen bestimmt werden:

$$\rho_{roh} = \frac{m_{trocken} \cdot \rho_{Wasser}}{m_{nass} - m_{Auftrieb}}, \tag{3.7}$$

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{roh}}{\rho_{th}}. \tag{3.8}$$

Hierbei ist ρ_{Wasser} die Dichte des Wassers und ρ_{th} ist die theoretische maximal erreichbare Dichte der Proben. Um die Temperaturabhängigkeit der Dichte des Wassers zu berücksichtigen, wurde die Temperatur bei jeder Messung zusätzlich mit einem Thermometer gemessen. Unter der Annahme, dass die geschlossenen (inneren) und offenen Poren jeweils das Volumen von V_{pi} und V_{po} einnehmen und keine Masse besitzen, so ergibt sich für die Porosität:

$$P_{gesamt} = 1 - \rho_{rel}, \tag{3.9}$$

$$P_{offen} = \frac{m_{nass} - m_{trocken}}{m_{nass} - m_{Auftrieb}}, \tag{3.10}$$

$$P_{geschlossen} = P_{gesamt} - P_{offen}. \tag{3.11}$$

Die möglichen Fehlerquellen bei der Dichtebestimmung sind die Messfehler der Waage und die eventuell unvollständige Infiltration der offenen Poren der Probe mit Wasser.

3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Zur Phasenanalyse und Untersuchung der Gitterstruktur der Proben wurde die Methode der Röntgendiffraktometrie (XRD) eingesetzt. Hierbei wird monochromatische Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge λ unter einem Einfallwinkel θ auf die Probenoberfläche gerichtet. Es kommt zu einem Interferenzmaximum, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$2d\sin\theta = n\lambda. \tag{3.12}$$

Die Größe *n* beschreibt die Ordnung der Beugung, und *d* ist der Netzebenenabstand. Unter einem Winkel von 2θ zum eintreffenden Strahl wird die Intensität des gebeugten Strahls in Abhängigkeit vom Beugungswinkel mit einem Detektor gemessen (**Abbildung 3.9**).

Die Proben wurden mit dem Gerät D8 ADVANCE Diffraktometer der Firma Bruker AXS untersucht, welches nach dem Bragg-Brentano-Geometrie (θ- 2θ) arbeitet. Die Röntgenröhre wird mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und mit einem Kathodenstrom von 30 mA betrieben. Als Röntgenquelle wird Cu-K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm verwendet. Die Messungen wurden im Winkelbereich von 10° bis 80° mit einer Schrittweite von 0,03° und einer Messdauer von 3 s pro Messpunkt durchgeführt.

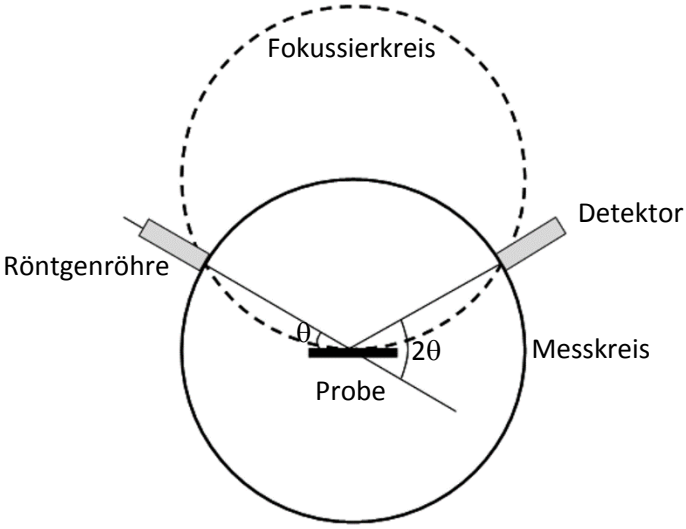


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Bragg-Brentano-Geometrie des Röntgendiffraktometers.

Aus Position und Intensität des einzelnen Beugungsreflexes können die kristallinen Phasen identifiziert werden. Die quantitative Auswertung der Diffraktogramme erfolgte nach der Rietveld-Methode [176] unter Nutzung des Programms „TOPAS“ (Bruker AXS). Somit können neben dem Mengenverhältnis der verschiedenen Phasen auch die Gitterparameter einzelner Phasen bestimmt werden. Die Genauigkeit der Bestimmung liegt bei $\pm$ 0,005 Å.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) wird zur Darstellung der Pulvermorphologie und der Gefügestruktur von gesinterten Proben verwendet. Dabei werden Elektronen aus einer Elektronenquelle in einem elektrischen Feld mit einer Beschleunigungsspannung von typischerweise wenigen 10 keV in einem Vakuum beschleunigt. Mit Hilfe von elektromagnetischen Linsen und entsprechenden Blendensystemen werden die Elektronen zu einem Elektronenstrahl gebündelt. Dieser Elektronenstrahl wird durch Ablenkspulen über die Probeoberfläche geführt und rastert dadurch die Probe ab. Durch Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit der Probe entstehen eine Reihe von energetisch unterscheidbaren Elektronen, unter anderem Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (BSE). Die Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Wechselwirkungen der Primärelektronen mit der

Atomhülle des Probenmaterials, sie besitzen eine geringe Energie und stammen nur aus der obersten Oberflächenschicht. Die Rückstreuelektronen besitzen dagegen eine höhere kinetische Energie und entstehen überwiegend durch elastische Wechselwirkungen der Primärelektronen mit der Probe. Mit entsprechenden Detektoren werden SE bzw. BSE aufgefangen und zur Bilderzeugung verwendet. Der dabei entstehende Bildkontrast ist von der Ausbeute der detektierten Elektronen abhängig.

Durch inelastische Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und Elektronenhüllen der Probenatome werden auch elementspezifische Röntgenstrahlungen emittiert. Die Röntgensignale werden mit einem EDX-Detektor gemessen. Anhand der Röntgenspektren wird die elementare Zusammensetzung der Probe bestimmt.

In dieser Arbeit wurde für die Gefügeuntersuchung der Proben ein Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissonsquelle (FESEM, ULTRA 55, CARL ZEISS) verwendet und die Bilder wurden mit einem Inlens-Detektor und einem konventionalen SE-Detektor aufgenommen. Für die Untersuchung von Pulvern wurden diese zunächst in Ethanol dispergiert, auf einen polierten Aluminiumprobenträger getropft und bei Raumtemperatur unter Luft getrocknet. Für Schliffpräparation der gesinterten Keramiken wurden die Proben zunächst in Epoxidharz eingebettet und anschließend mit einem keramografischem Standardverfahren mit Diamantsuspension bis 1 μm-Körnung poliert. Um eine geeignete Oberflächenqualität für die Untersuchung zu gewährleisten, wurden die Proben weiter mit OPS-Suspension (Struers) chemisch-mechanisch poliert. Die Anschliffe der TiB_2-haltigen Proben (BT5, BT10, BT15, BT20 BT25, **Tabelle 3.3**) wurden zusätzlich mit Ar-Ionen geätzt, da die TiB_2-Körner nach dem chemisch-mechanischen Polieren teilweise beschädigt wurden. Außerdem wurden die Bildaufnahmen für einige Proben direkt an den Bruchoberflächen durchgeführt.

3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

An ausgewählten Proben wurden die Mikrostruktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Das Prinzip von TEM ist ähnlich einem konventionellen Lichtmikroskop. Dabei wird die Probe von hochenergetischen Elektronen durchstrahlt und die Bildentstehung kann durch unterschiedliche Abbildungsmodi dargestellt werden (**Abbildung 3.10**). In der Hellfeldabbildung wird der ungebeugte Primärstrahl zur Abbildung genutzt, wobei die abgebeugten Strahlen durch die Objektivblende ausgeblendet werden. Die in Bragg-Position liegenden Bereiche der Probe erscheinen im Bild dunkel. Für eine Dunkelfeldabbildung wird zur Bilderzeugung dagegen ein abgebeugter Strahl verwendet, wodurch die im Hellfeldbild dunkel erscheinenden Bereiche hier hell erscheinen. Beim Beugungsmodus wird das Beugungsmuster der Elektronen durch Erregung der Zwischenlinse auf dem Schirm abgebildet, aus denen Informationen wie Kristallstruktur und Gitterkonstante des untersuchten Materials gewonnen werden können. Bei der Hochauflösung (HRTEM) werden mehrere gebeugte Elektronenstrahlen durch die Objektivblende zugelassen und durch deren Interferenz entsteht ein Hochauflösungsbild. Beim Durchgang des Elektronenstrahls durch die Probe verliert ein Teil der Elektronen aufgrund inelastischer Streuung seine Energie. Dieser Energieverlust ist charakteristisch für die Ionisation innerer Schalen eines bestimmten Atoms. Dies wird im Elektronen-Energieverlust-Spektrum (EELS) genutzt, um die chemische Zusammensetzung der Probe quantitativ zu bestimmen.

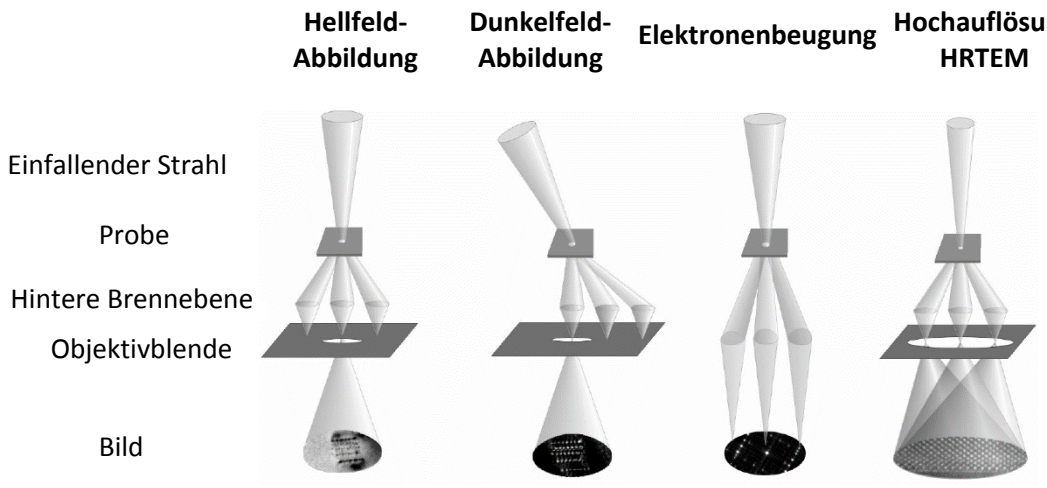


Abbildung 3.10: Abbildungsmodi im Transmissionselektronenmikroskop [177].

Die Proben für die Untersuchung mittels TEM müssen ausreichend dünn sein, so dass sie für Elektronen transparent sind. Dazu werden die Proben nach den folgenden Schritten präpariert. Zuerst werden Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm aus den gesinterten Keramiken mechanisch geschnitten. Anschließend werden die Scheiben mit Hilfe eines sogenannten Tripod-Polierers (Firma South Bay Technology) auf eine Restdicke von ca. 80 μm heruntergeschliffen. Beim nächsten Schritt wird die Mitte der Scheiben mit einem Konkavschleifer (Gatan Dimple Grinder) gedimpelt. Dabei verwendet man zuerst eine Diamant-Suspension mit 6 μm Körnung und anschließend werden die Scheiben mit einer feinen Diamant-Suspension von 1 μm Körnung auf ca. 30 μm gedünnt. Danach werden die Proben mit einer 0,05 μm - Aluminiumoxidsuspension poliert. Im letzten Schritt werden die Proben durch Argon-Ionendünnen (Gatan Precision Ionpolishing System) fertigpräpariert. Dabei wird die Probenmitte beidseitig bei 3 kV Spannung mit einem Argonionen-Strahl unter einem Einfallwinkel von 4 ~ 5° zur Oberfläche beschossen, bis ein Loch in der Probe entsteht. Die Ränder des Lochs sind ausreichend elektronentransparent und lassen sich für TEM-Untersuchungen nutzen.

Die Probenpräparationen und die Untersuchungen wurden an der TU Dresden im Institut für Strukturphysik durchgeführt. Dafür wurde ein konventionelles Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM200) verwendet, welches mit einer Hochspannung von 200 kV betrieben wurde. Dieses Mikroskop ist mit einem abbildenden Elektronenenergiefilter Gatan GIF200 ausgerüstet, das zur Erzeugung von Energieverlustspektren (EELS) und energiegefilterten Abbildungen verwendet wird. Die HRTEM-Abbildungen wurden am Mikroskop FEI Tecnai F20 mit Cs-Korrektor aufgenommen.

3.2.5 Thermische Analyse

Um die Reaktionsprozesse der Probe während des Sinterns oder der Wärmebehandlung zu untersuchen, wurden thermische Analysen wie Differenzthermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG), und Differentialthermogravimetrie (DTG) an ausgewählten Pulversystemen durchgeführt.

Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur bzw. Zeit gemessen. Damit können Phasenumwandlungen oder chemische Reak-

tionen anhand des exothermen oder endothermen Wärmeeffekts aus der Messkurve identifiziert werden. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Masseänderung der Probe währen eines definierten Aufheiz- oder Abkühlungsprozess in Abhängigkeit der Temperatur bzw. Zeit mit einer Thermowaage erfasst. Eine Masseänderung der Probe resultiert aus dem Verlust von gasförmigen Produkten, die sich durch physikalische oder chemische Prozesse z. B. Verdampfen, Reaktion oder Zersetzung bilden. Zusätzlich zur TG-Kurve wird die DTG-Kurve, die Masseänderung mit der Zeit dm/dt gegen die Temperatur T, aufgezeichnet, aus der Einzelschritte einer komplexen Reaktion erkannt werden können.

Die thermischen Analysen (DTA, TG, DTG) wurden mit einer Aufheizrate von 10 K/min unter strömendem Argon (5 l/h) in einem Gerät STA 449 F1 (Netzsch-Gerätebau GmbH) von Raumtemperatur bis 1600 °C durchgeführt. Die Einwaage betrug 10 mg bis 50 mg Pulver. Als Behälter für das Probenmaterial wurde BN-Tiegel mit Al_2O_3-Deckel verwendet. Bei allen Messungen diente ein leerer Tiegel als Referenz. Für die Kalibrierung wurde eine Leerlauf-Messung (Tiegel ohne Probe) unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Mögliche Fehlerquelle für TG stellt der Auftriebseffekt dar, welcher durch die Änderung der Auftriebskraft des Messwerkzeugs (Probe, Tiegel und Probenträger) in Ar während des Aufheizens bzw. Abkühlens verursacht wird. Dadurch kann eine scheinbare Massenänderung in der TG-Kurve resultieren. Durch eine Blindmessung mit dem Referenz-Tiegel lässt sich dieser Fehler korrigieren.

3.2.6 Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit

Die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit wurde am Institut für Festkörperphysik der technischen Universität Wien durchgeführt. Die Messung erfolgte mit Hilfe eines kommerziellen Messgeräts ZEM-3 (Ulvac Technologies Inc.) unter Helium-Atmosphäre. Die zu untersuchende Probe besitzt eine Abmessung von 12 mm x 2,0 mm X 2,0 mm, an der die Thermokraft und die elektrische Leitfähigkeit gleichzeitig ermittelt werden. In **Abbildung 3.11** ist die Messanordnung im Montagebereich der Probe dargestellt.

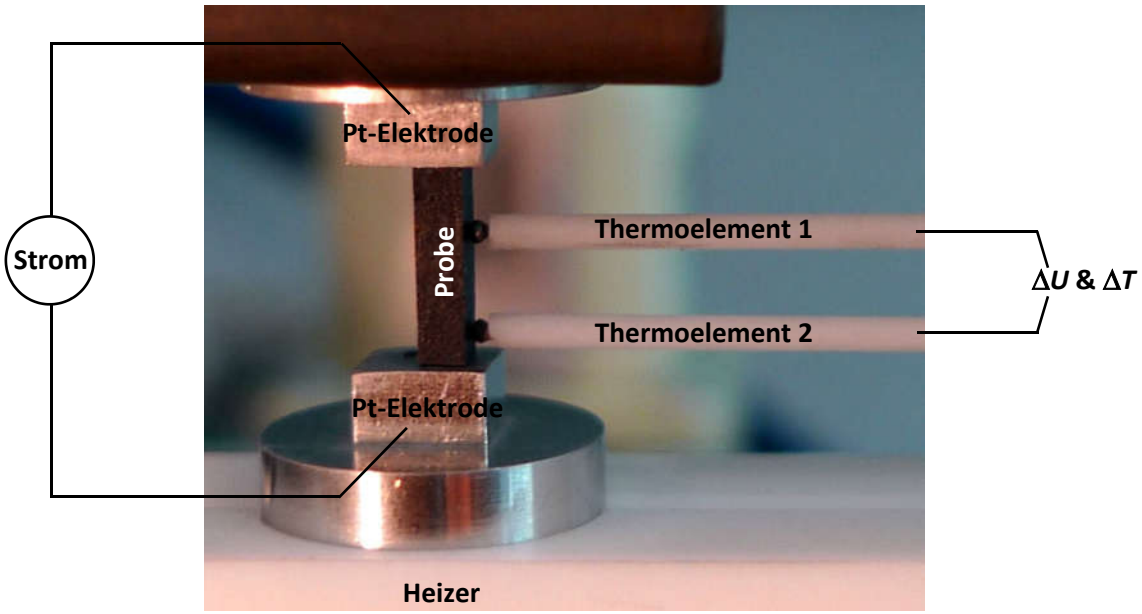


Abbildung 3.11: Messanordnung zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Probe wird durch eine Klemmfeder zwischen zwei Platin-Elektroden fest eingespannt und kommt zusätzlich seitlich mit zwei Pt/Pt-Rh-Thermoelementen in Kontakt. Der Abstand zwischen den beiden Thermopaaren beträgt ca. 6 mm. Für die Seebeck-Messung wird ein Temperaturgradient von einem Heizer an der unteren Elektrode über der Probe erzeugt, wobei ΔT in kleinen steigenden Schritten im Bereich von 0,5 K bis 4,5 K eingestellt wird. Der Temperaturunterschied ΔT über der Probe wird mittels der seitlichen Thermoelemente bestimmt und zugleich wird die entstehende Thermospannung ΔU mit den gleichartigen Schenkeln der beiden Thermoelemente gemessen. Aus der Steigung der Auftragung von ΔU gegen ΔT und unter Berücksichtigung der Seebeck-Koeffizienten des Thermoelements S_{te} ergibt sich der Seebeck-Koeffizient der Probe wie folgt:

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T} - S_{te}. \tag{3.13}$$

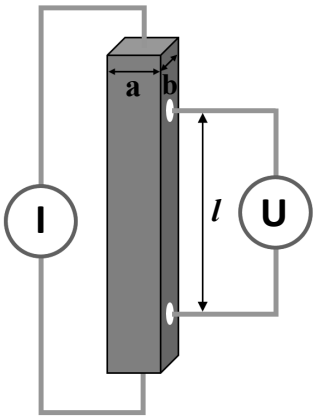


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Vier-Punkt-Messung.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt durch die Messung des elektrischen Widerstands nach dem Prinzip der Vier-Punkt-Messung an demselben Probenstück wie die Messung des Seebeck-Koeffizienten (**Abbildung 3.12**). Diese Methode hat den Vorteil, dass die Kontaktwiderstände und Leitungswiderstände vernachlässigbar sind. Da dabei kein Strom von Kontaktstelle über die Spannungsmessdrähte fließt, wird nur der Potentialabfall zwischen den zwei Kontakten gemessen. Dazu wird ein Strom über die zwei äußeren Pt-Elektroden an der Probe angelegt. Die Spannung wird mittels der seitlichen Thermoelemente gemessen. Um die Wirkung der thermischen Asymmetrie zu eliminieren werden bei jeder Temperatur zwei Messungen mit entgegengesetzten Stromrichtung durchgeführt. Der durchschnittliche Wert wird als Probenwiderstand angesehen. Aus dem ermittelten Widerstand *R* lässt sich die elektrische Leitfähigkeit σ berechnen:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A}. \tag{3.14}$$

Hierbei ist l der Kontaktabstand und A ($A = a \times b$) die Querschnittsfläche der Probe. Nach Angabe des Herstellers liegt der maximale Messfehler für den Seebeck-Koeffizienten bzw. die elektrische Leitfähigkeit bei 7%. Zu den Fehlerquellen gehören die Ablesefehler bei der Messung des Kontaktabstands und der Probenabmessungen sowie der gerätbedingte Messfehler für Widerstandbestimmung. Fehler für Seebeck-Koeffizient-Messung werden hauptsächlich durch Messfehler der Thermospannung aufgrund Schwankungen der Probentemperaturen verursacht.

3.2.7 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit eines Bulkmaterials kann mit unterschiedlichen Methoden (siehe [178]) bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit κ über Messung der Temperaturleitfähigkeit *a*, der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität C_p. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe ergibt sich nach der **Gleichung 3.15**:

$$\kappa = a \cdot \rho \cdot C_p. \tag{3.15}$$

Im Folgenden werden die Bestimmungsmethoden der drei Materialparameter kurz erläutert.

Zur Bestimmung der Dichteänderung in Abhängigkeit von der Temperatur wird die Methode der Thermodilatometrie eingesetzt. Dafür wird eine stabförmige Probe mit der Abmessung von 5,0 mm x 5,0 mm x 20,0 mm einseitig in dem Probenträger des Messgeräts Dil 402 (Netzsch-Gerätebau GmbH) platziert. Während des Temperaturprogramms wird der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient *α(T)* der Probe über ihre Längenänderung gemessen. Die Messung wurde mit einer Aufheizrate von 4 K/min unter strömendem Argon (5 l/h) durchgeführt. Mit der bekannten Dichte bei Raumtemperatur ρ_0 **(Abschnitt 3.2.1)** berechnet sich $\rho(T)$ wie folgt:

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{[1+\alpha(T)\cdot(T-T_0)]^3}. \tag{3.16}$$

Die spezifische Wärmekapazität der Probe wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) an einem Messgerät Netzsch DSC-404 bestimmt. Dabei wurde eine scheibenförmige Probe mit einem Durchmesser von 5,0 mm und einer Dicke von 1,0 mm und ein leerer Pt-Tiegel als Referenzmaterial verwendet. Mit einer Aufheizrate von 20 K/min wurde die zu messende Probe gemeinsam mit dem Tiegel unter strömendem Argon (5 l/h) beheizt und die Differenz der Wärmeströme zwischen der Probe und der Vergleichsprobe wird als Funktion der Temperatur gemessen. Um C_p mit einer hohen Genauigkeit zu ermitteln, werden zusätzlich Basislinien- und Standardmessung vor der Probenmessung unter identischen Bedingungen durchgeführt. Für die Basislinienmessung wurden zwei leeren Pt-Tiegeln verwendet, während Saphir mit bekanntem C_p für die Standardmessung genutzt wurde. Mit der Intensitätsdifferenz des Messsignals und der Probenmasse lässt sich die spezifische Wärmekapazität mit **Gleichung 3.17** berechnen:

$$C_p = \frac{I_{(Probe-Basislinie)}}{I_{(Saphir-Basislinie)}} \cdot \frac{m_{Saphir}}{m_{Probe}} \cdot C_{p,Saphir} \tag{3.17}$$

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wird mit Hilfe der Laser-Flash-Methode (LFA 427, Netzsch-Gerätebau GmbH) realisiert (**Abbildung 3.13**), wobei eine quadratische Probe mit einer Länge von 10,0 mm und einer Dicke von 1,5 mm benötigt wird. Die Probe wird mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf eine definierte Temperatur gebracht, anschließend wird die Vorderseite der Probe mit einem kurzen Laserpuls (< 1 ms) bestrahlt. Der dadurch resultierende Temperaturanstieg auf der Probenrückseite wird mit einem Infrarotdetektor gemessen. Bei bekannter Probendicke *d* und aus dem zeitlichen Verlauf des Temperaturanstieges auf der Probenrückseite ergibt sich die Temperaturleitfähigkeit *a* nach der Formel

$$a = 1{,}388\frac{d^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}}, \tag{3.18}$$

wobei $t_{1/2}$ die Zeit, die beim Erreichen von 50% des maximalen Temperaturanstiegs ist.

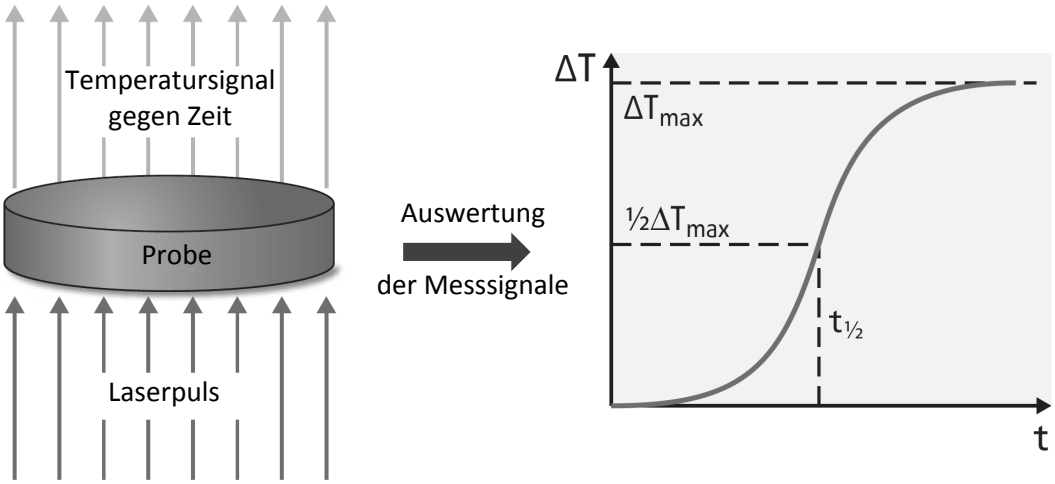


Abbildung 3.13: Laser-Flash-Prinzip und Auswertung des Messsignals zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit [179].

Der maximale Fehler der einzelnen Messung liegt bei 6% für die Ausdehnungskoeffizienten, 4% für die spezifische Wärmekapazität und 5% für die Temperaturleifähigkeit. Unter der Annahme homogener Proben liegt der Fehler bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nach **Gleichung 3.15** im Bereich von 10% des Messwertes.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben dargestellt und diskutiert. Zunächst wird in **Abschnitt 4.1** der Einfluss des Borgehalts auf das Sinterverhalten, Mikrostruktur und thermoelektrischen Eigenschaften der Borcarbide untersucht. Im **Abschnitt 4.2** liegt der Schwerpunkt auf die Optimierung der Transporteigenschaften der Proben durch Einbringen von fremden Phasen (halbleitend und metallisch), wobei Komposite im System B_4C_{1-x}-SiC und B_4C_{1-x}-TiB_2 vorgestellt werden. Im folgenden **Abschnitt 4.3** wird auf die Herstellung nanoskaliger Borcarbid-Pulver eingegangen, hierzu werden der Einfluss der Ausgangszusammensetzung und der Prozesstemperatur auf die physikalische Eigenschaften der Produkte bezüglich der Phasen, Morphologie und Stöchiometrie untersucht. Im **Abschnitt 4.4** wird die Nanostrukturierung von Borcarbiden behandelt, hierbei wird neben der Untersuchung der geeigneten Sinterparameter zum Unterdrücken des Kornwachstums auch die Bestimmung der Aktivierungsenergie für SPS-Sintern durchgeführt, das Verhalten der Transporteigenschaften aufgrund der Gefügeänderung der Proben wird ebenfalls dargestellt. Schließlich wird der Aufbau von thermoelektrischen Modulen auf Borcarbidbasis und deren Charakterisierung im **Abschnitt 4.5** vorgestellt.

4.1 Borcarbide mit unterschiedlichem Borgehalt

4.1.1 Sinterverhalten und Dichte

Die relative axiale Höhenverschiebung der Pressstempel in der Graphitmatrize während des SPS-Sinterns wurde genutzt, um das Sinterverhalten der Proben qualitativ zu bewerten. Im Zusammenhang mit dem Sintervorgang zeigt die Stempelwegänderung direkt den zeitlichen Schwindungsverlauf der Proben (**Abbildung 4.1a**). Die Sinterkurven der Proben haben eine ähnliche Form, bis ca. 1150 °C erfolgt keine Verdichtung, wegen der thermischen Ausdehnung der Presswerkzeugs und der jeweiligen Probe zeigen die Kurven in der Anfangsstadium leicht negative Werte. Ab 1150 °C beginnt die langsame Schrumpfung der Probe bis ca. 1250 °C und gefolgt von einem Plateau in dem ersten Haltestadium bei 1300 °C. Dieser erkennbare Anstieg in diesem Temperaturbereich tritt bei borreichen Borcarbiden besonders stark auf. Die Hauptverdichtung der Borcarbide findet zwischen 1600 °C bis 1950 °C statt und zeichnet sich durch eine fast lineare Sinterkurve aus. Außerdem ist erkennbar, dass eine Erhöhung des Borgehalts die Verdichtung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Die isotherme Phase bei 2000 °C stellt das Endstadium des Sinterns dar. Während dieser Haltezeit schreitet die Verdichtung nur noch wenig voran.

Die relative Dichte der bei 2000 °C gesinterten Proben ist in **Abbildung 4.1b** dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Sinterfähigkeit der Proben stark von der Zusammensetzung des Ausganspulvers beeinflusst wurde. Die erreichten Dichten der Proben liegen zwischen 97,7% bis 99,7% der theoretischen Dichte. Die relativen Dichten der B_8C-, B_9C- und $B_{10}C$-Probe liegen im Rahmen der Fehlertoleranz bei etwa gleichen Werten (ρ_{rel} = 99,7%). Im Vergleich zu der Probe B_4C wurden jedoch die Proben mit Borzusatz bei gleichen Sinterbedingungen deutlich dichter gesintert, ein ähnliches Ergebnis wurde in der Arbeit von Larsson *et al.* [180] berichtet. Die Bildung von boreichen Borcarbiden (B_xC, $4 < x \leq 10$) nach **Gleichung 3.1** erfolgt durch die Substitutionen von Kohlenstoff-Atomen mit Bor-Atomen in den Gittern von B_4C, aufgrund der stöchiometrischen Abweichung von B_4C werden immer mehr strukturelle Defekte

(Stapelfehler, Versetzungen) generiert. Diese begünstigen die Diffusion und damit den Stofftransport während des Sinterns. Außerdem ist der Einbau von Bor-Atomen in B_4C mit einer Vergrößerung des Gittervolumens verbunden, dadurch wird der Massentransport bei der Sinterung ebenfalls erleichtert.

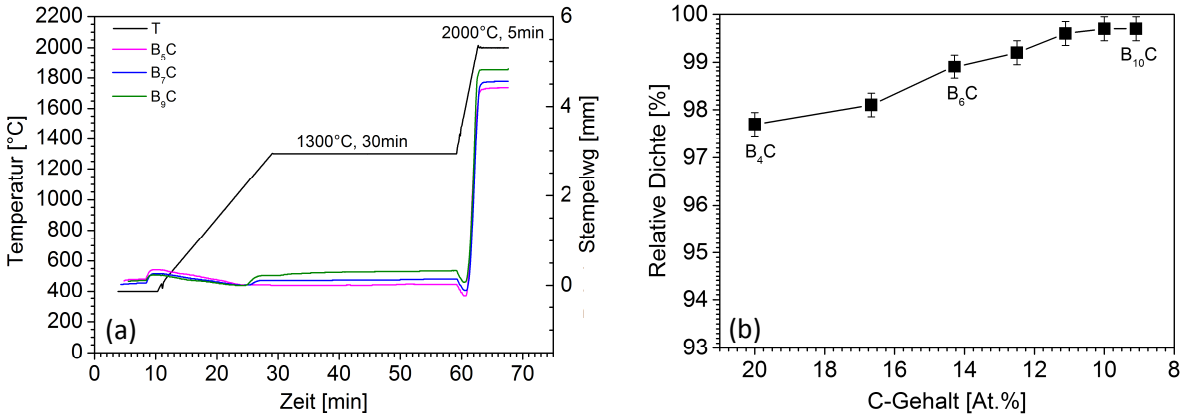


Abbildung 4.1: (a) Temperaturverlauf und Sinterkurven für Borcarbide während des SPS-Prozesses und (b) relative Dichte der Borcarbid-Proben in Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration.

4.1.2 Phasenzusammensetzung

Nach der XRD-Analyse zeigen alle gesinterten Proben erwartungsgemäß ähnliche Peaks, die der Borcarbidphase zugeordnet sind (**Abbildung 4.2a**). In der Probe $B_{10}C$ wurde eine kleine Menge von freiem Bor beobachtet. Diese unvollständige Reaktion ist vermutlich auf die niedrige Sintertemperatur und kurze Haltezeit zurückzuführen. Roszeitis *et al.* [106] untersuchten die Bildung von B_xC durch direkte Reaktion von Bor und Kohlenstoff. Es wurde gefunden, dass die Aufnahme von Bor in B_xC ein diffusionsgesteuerter Prozess ist, eine vollständige Lösung von Bor in Borcarbid zur Bildung von $B_{10}C$ kann durch Heißpressen bei 2050 °C und 60 min erreicht werden. Ein Vergleich der 2θ-Region mit höherer Auflösung verdeutlicht, dass die Positionen der Peaks sich mit zunehmendem Borgehalt allmählich zu kleineren Winkeln verschieben (**Abbildung 4.2a**). Diese Verschiebung ist auf die Änderung der Gitterparameter zurückzuführen.

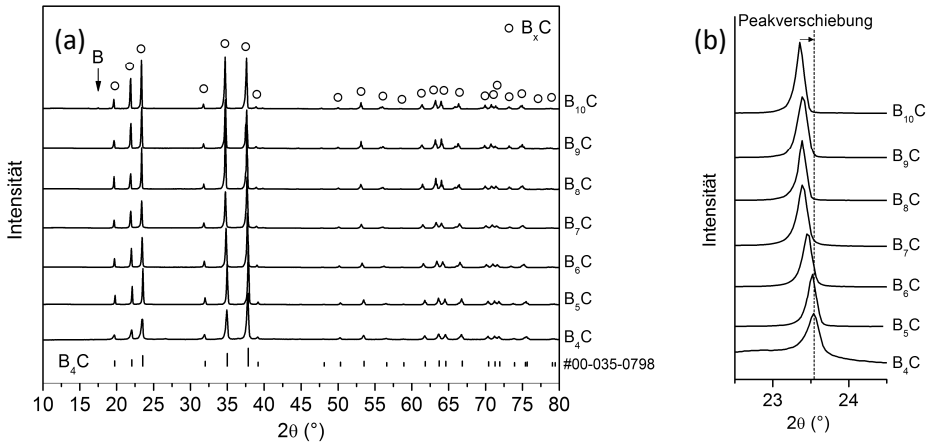


Abbildung 4.2: (a) Diffraktogramme der gesinterten Borcarbide, die mittels SPS bei 2000 °C für 5 min hergestellt wurden, ICDD PDF-Nummer (powder diffraction file number): 00-035-0798 (B_4C) und (b) Diffraktogramme der Proben bei höherer Vergrößerung für 2θ zwischen 22,5° und 24,5°.

Durch Rietveld-Analyse wurden die Gitterparameter der Proben ermittelt und sind in **Abbildung 4.3** dargestellt. Der Gitterparameter a steigt stetig mit zunehmendem Borgehalt an und stimmt gut mit den Literaturwerten überein. Der Gitterparameter c nimmt dagegen zuerst mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt zu bis ca. 12,5 At.% C und bleibt dann konstant und nimmt bei weiter steigendem Borgehalt leicht zu. Im Bereich zwischen 9 und 12,5 At.% C sind die ermittelten c-Werte größer als die Literaturwerte. Da der Messfehler in Bereich von ± 0,005 Å liegt, konnte der Grund an dem Einbau von Fremdatomen in der c Richtung liegen, die aus dem Ausganspulver als Verunreinigungen wie O, Mg, Si, Al eingebracht werden (siehe unten die EDX-Messung).

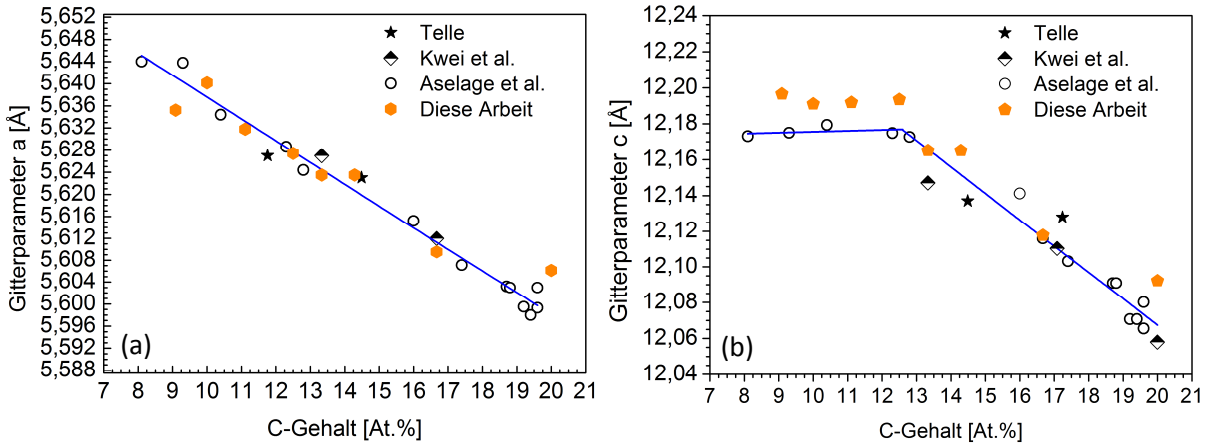


Abbildung 4.3: Gitterparameter der bei 2000 °C gesinterten Borcarbide in Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration, die über Rietveld Analyse ermittelt wurde. (a) Parameter a über C-Gehalt und (b) Parameter c über C-Gehalt, Literaturwerte von Telle [173], Kwei et al. [181] und Aselage et al. [182].

4.1.3 Mikrostruktur

REM-Aufnahmen der gesinterten Borcarbide sind in **Abbildung 4.4** dargestellt. Die B_4C-, B_5C-, B_6C- und B_7C-Proben weisen eine ähnliche Mikrostruktur mit homogen verteilten feinen Körnern auf (**Abbildung 4.4a-d**). Die Korngröße liegt zwischen etwa 0,2 μm bis 2 μm, die im Bereich von der Ausgangspulverpartikelgröße ist. Im Gegensatz dazu wurde ein starkes Kornwachstum in den B_8C-, B_9C- und $B_{10}C$-Proben beobachtet (**Abbildung 4.4e-g**); das größte Korn erreicht etwa 200 μm in B_9C. Begleitet mit dem Kornwachstum wirkt das Bor hierbei außerdem als Additive für B_4C währen des Sintervorgans, was zu einer hohen Sinterdichte der Borcarbide führt. Wie aus **Abbildung 4.4** hervorgeht, zeigen die Proben mit großen Körnern eine nahezu vollständige Verdichtung, während verbleibende Porosität in B_xC mit feinen Körnern beobachtet wurde. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Dichtebestimmung überein. Durch EDX-Analyse wurden Verunreinigungen wie O, Al, Mg und Si in den Körnern und an den Korngrenzen (Tripelpunkt) der borreichen Proben identifiziert (**Abbildung 4.4h**). Diese Verunreinigungen sind hauptsächlich aus den Rohstoffen und teilweise durch den Mahlprozess in die Proben eingebracht. Mit zunehmendem Borgehalt können die Verunreinigungen an den Korngrenzen segregieren. In der Probe $B_{10}C$ wurde eine schwarze Phase deutlich beobachtet. In den XRD-Messungen in **Abbildung 4.2** werden keine Reflexe solcher Phase erkannt. Diese schwarze Phase in $B_{10}C$-Gefüge kann in Anlehnung auf [183] und den Ergebnissen der EDX-Analyse (**Abbildung 4.4h**) als B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-MgO-Glas interpretiert werden. Die Anwesenheit der fremden Phase in den Proben mit hohem Borgehalt führt zu

einer temporären flüssigen Phase während der SPS-Sinterung. Diese Flüssigphase kann ebenfalls zur Verdichtung der Proben durch Begünstigung der Teilchenumorientierung beitragen.

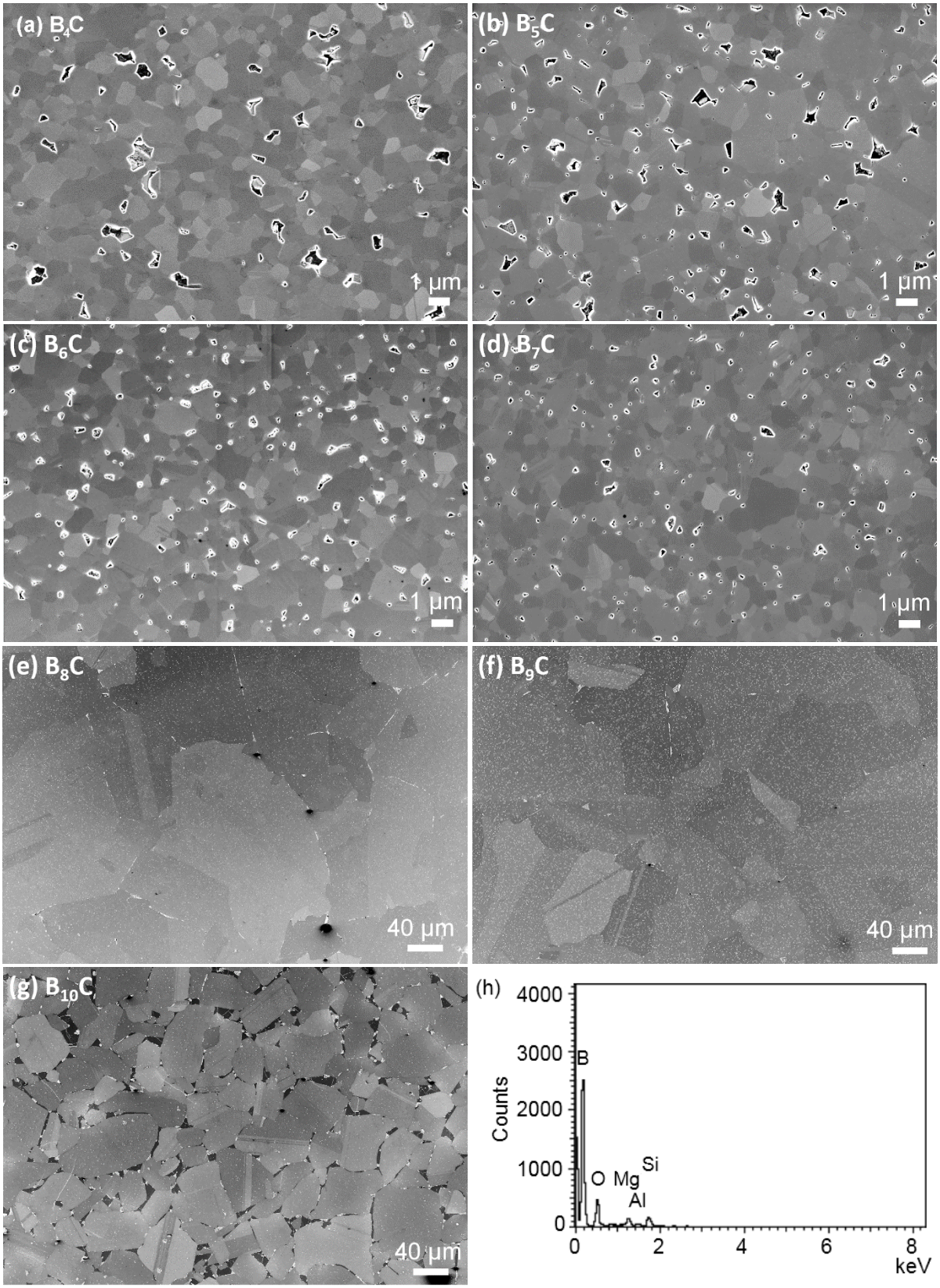


Abbildung 4.4: FESEM-Aufnahmen der Borcarbide mit verschiedener Zusammensetzung: (a) B_4C, (b) B_5C, (c) B_6C, (d) B_7C, (e) B_8C, (f) B_9C, (g) $B_{10}C$, (h) EDX-Spektrum der schwarze Phase in $B_{10}C$.

Abbildung 4.5 zeigt ausgewählte Ergebnisse der TEM-Untersuchung der gesinterten B_5C- und B_9C-Proben. Wie bei der FESEM-Untersuchung sind die meisten B_5C-Körner (**Abbildung 4.5a**) äquiaxial und haben eine Größe kleiner als 1 μm. Aufgrund der Korngrößenunterschiede zeigt das TEM-Bild von B_9C (**Abbildung 4.5b**), das mit gleicher Vergrößerung wie **Abbildung 4.5a** aufgenommen ist, nur zwei unterschiedlich orientierte Kornbereiche. Weithin wurden in allen untersuchten Proben Kontrastmuster beobachtet, die auf die Existenz von Stapelfehlern hinweisen. Ein Beispiel solcher Muster ist in **Abbildung 4.5c** für ein großes Korn in der Probe B_9C gegeben.

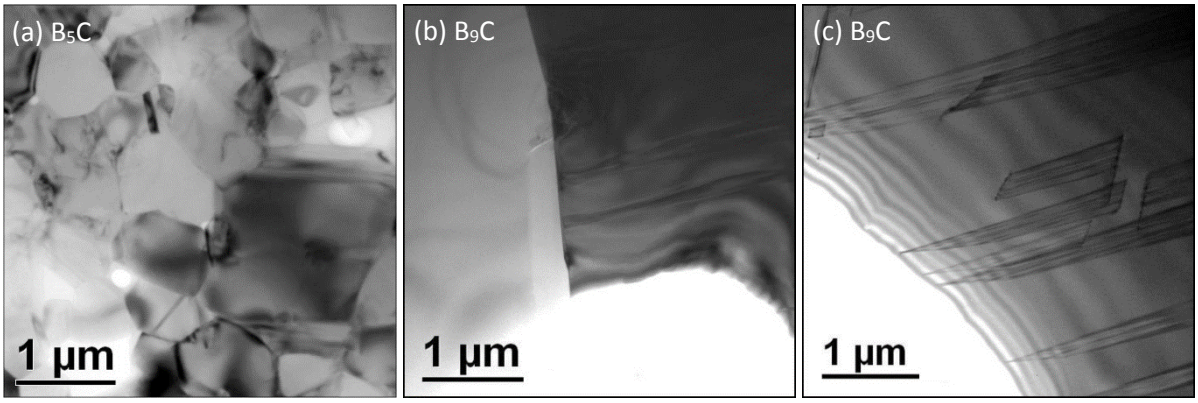


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahmen der gesinterten Proben, B_5C (a) und B_9C (b, c). Das Bild c zeigt die Stapelfehler in einem großen Korn von B_9C.

Die Struktur der Korngrenzen in den Proben B_5C und B_9C wurde mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) untersucht, die HRTEM-Bilder in **Abbildung 4.6** zeigen gerade und scharfe Korngrenzen in beiden Proben. Dichte kovalente Strukturkeramiken wie Si_3N_4 und SiC werden häufig über Füssigphasensintern unter Verwendung von Additiven gesintert, in denen ausgeprägte amorphe Korngrenzenfilme mit einer Dicke von einigen Atomschichten beobachtet wurden [184]. Die sauberen Korngrenzen in den beiden Borcarbid-Proben zeigen, dass die Borcarbidpartikeln ohne Hilfe von sekundären Korngrenzphasen intrinsisch miteinander versintern können. Die identifizierte Glasphase lokalisiert sich hauptsächlich an den Tripelpunkten.

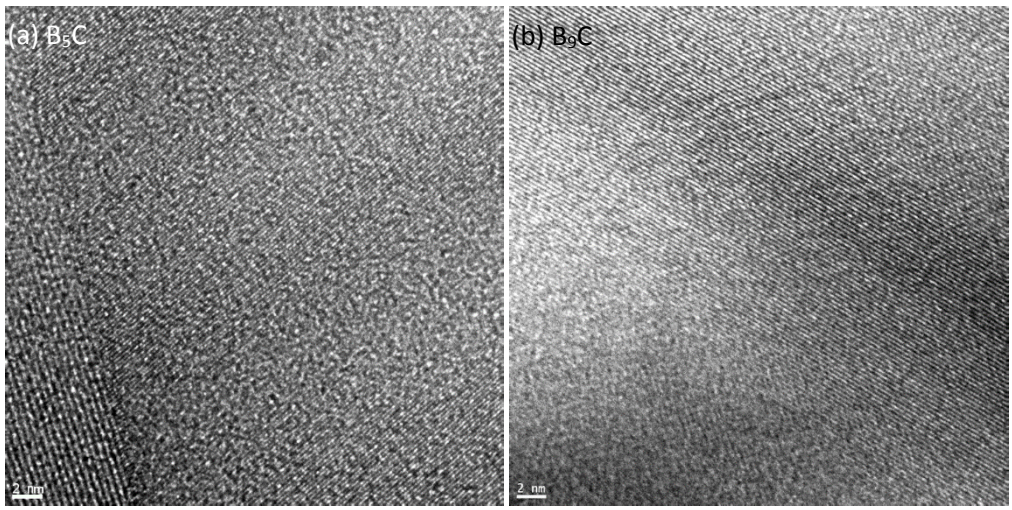


Abbildung 4.6: HRTEM-Aufnahme der gesinterten Proben, (a) B_5C und (b) B_9C.

Zur Überprüfung der Stöchiometrie der gesinterten Proben wurden Elektronenenergieverlustspektren (EELS) an jeweils fünf verschiedenen einzelnen Körnern in B_5C und B_9C aufgenommen. Die TEM-Bilder

und die entsprechenden EELS-Spektren sind in **Abbildung 4.7** und **4.8** dargestellt. Die Verlustspektren zeigen Ionisationskanten[13] der Innenschale von Bor bei 188 eV und Kohlenstoff bei 284 eV, welche die Existenz von Bor und Kohlenstoff in den untersuchten Körnern bestätigen. Das molare Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff (B/C) ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$B/C = (I_B \cdot \sigma_C)/(I_C \cdot \sigma_B), \tag{4.1}$$

wobei I_B , I_C die jeweilige Integrationsfläche unter den Ionisationsanten und σ_B, σ_C der jeweilige Wirkungsquerschnitt für die Kantenanregung von Bor und Kohlenstoff sind. Für die quantitative Analyse wurde die Software „Gatan Digital Micrograph“ verwendet und unter Berücksichtigung der Hintergrundintensität wurden die B/C-Verhältnisse mit Fehler von wenigen Atomprozent aus allen Verlustspektren berechnet (**Tabelle 4.1**). Außer Spektrum 2 in B_5C und 3 in B_9C sind die Ergebnisse der quantitativen Analyse identisch mit der nominellen Zusammensetzung der gesinterten Proben. Der Grund für einzelne geringe B/C-Verhältnisse in **Tabelle 4.1** kann an der Kohlenstoffkontamination während der TEM-Untersuchung liegen, die durch den Hochenergie-Elektronenstrahl erzeugt wird.

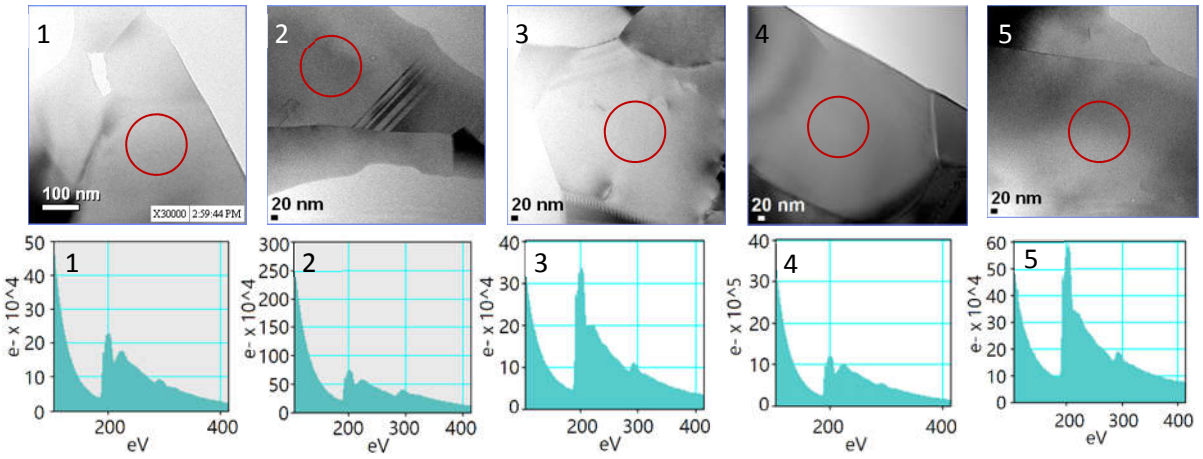


Abbildung 4.7: TEM-Aufnahmen und entsprechende EELS-Spektren der einzelnen Körner in B_5C.

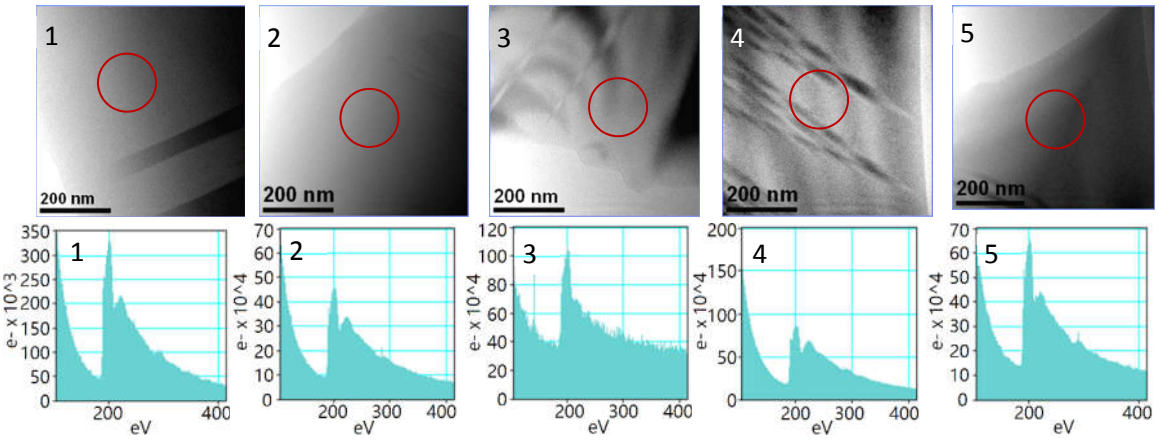


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen und entsprechende EELS-Spektren der einzelnen Körner in B_9C.

[13] Die Spektren-Strukturen des Ionisationsverlusts in der EELS-Messung werden als Ionisationskanten oder Verlustkanten bezeichnet. Die Ionisationskante entspricht der Energie, die für die Ionisation innerer Schalen eines Atoms benötigt wird.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der quantitativen Analyse der einzelnen Körner in den B_5C- und B_9C-Proben.

Spectrum	B_5C			B_9C		
	Bor [At.%]	Kohlenstoff [At.%]	B/C	Bor [At.%]	Kohlenstoff [At.%]	B/C
1	83,7	16,3	**5,1**	90,1	9,9	**9,1**
2	61,4	38,6	**1,6**	90,3	10,0	**9,0**
3	84,2	16,2	**5,2**	88,1	12,0	**7,3**
4	83,9	16,1	**5,2**	91,0	9,2	**10,1**
5	83,4	17,0	**4,9**	90,2	10,0	**9,0**

4.1.4 Thermoelektrische Eigenschaften

Die Seebeck-Koeffizienten der B_xC-Proben liegen im Bereich von 180 ~ 320 μV/K innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs und nehmen mit steigender Temperatur leicht ab (**Abbildung 4.9a**). Außerdem zeigen die Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid eine starke Abhängigkeit zum Borgehalt. Die Probe mit dem niedrigsten Borgehalt (B_4C) besitzt die höchsten Seebeck-Werte von 320 μV/K bei 295 K bzw. 288 μV/K bei 873 K, mit zunehmender Borkonzentration sinkt die Thermokraft allmählich, bis sie einen minimalen Wert erreicht und steigt wieder mit weiterer Erhöhung des Borgehalts an. Die niedrigsten *S*-Werte ergeben sich im Borcarbid von $B_{7,3}C$ mit etwa 12,0 At.% Kohlenstoff aus der gefitteten Kurve (**Abbildung 4,9b**). Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den berichteten Werten in den frühen Studien [117, 118]. Werheit [118] erhielt ein Minimum des Seebeck-Koeffizienten bei etwa 12,5 At.% Kohlenstoff und Aselage *et al.* [117] berichteten ein Minimum des Seebeck-Koeffizienten bei einer Kohlenstoffkonzentration von 13,3 At.%. Die leichte Abweichung kann auf die unterschiedlichen Ausgangsmaterialien, Herstellungsverfahren, Mikrostruktur der Proben und Fehler bei Messungen zurückführen sein.

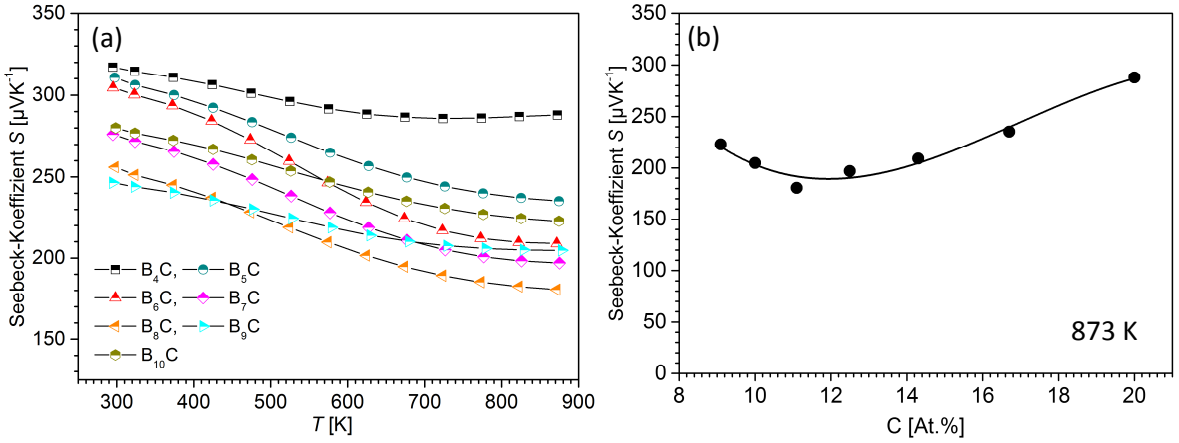


Abbildung 4.9: (a) Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten für B_xC-Proben, die bei 2000 °C für 5 min gesintert wurden, (b) Kohlenstoffkonzentrationsabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten bei 873 K, die niedrigste Seebeck-Koeffizienten wurde in der Probe $B_{7,3}C$ mit 12,0 At.% Kohlenstoff aus der gefitteten Kurve gefunden.

Die elektrische Leitfähigkeit der B_xC-Proben zeigt das typische Verhalten eines Halbleiters und nimmt mit steigender Temperatur zu (**Abbildung 4.10**). Zusätzlich wurde eine entgegengesetzte Tendenz von

σ mit dem Borgehalt im Vergleich zu der von dem Seebeck-Koeffizienten beobachtet, da es im Allgemeinen eine inverse Beziehung zwischen σ und S besteht (**Abschnitt 2.2.1**). Generell weisen borreichen Carbide höhere elektrische Leitfähigkeit auf. In der Probe B_8C erreicht σ 309 S/cm bei 873 K, was eine fast zwei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit als die von B_4C ist.

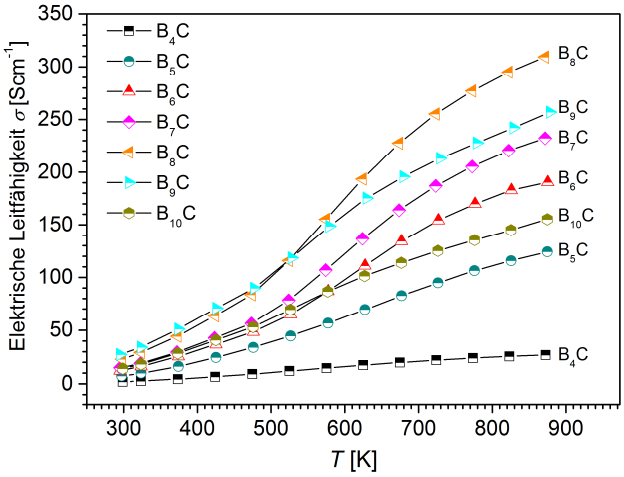


Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für B_xC-Proben, die bei 2000 °C für 5 min gesintert wurden.

Elektrische Leitung in Borcarbid

Um den Leitungsmechanismus der Borcarbide zu erklären, wurden die Daten der elektrischen Leitfähigkeit nach den in der Literatur vorgeschlagenen Transportmodellen ausgewertet.[14] Nach Emin [120] gilt es für das „small bipolaron hopping“ Modell:

$$\sigma T = \sigma_0 exp\left\{-\frac{E_a}{k_B T}\right\}. \tag{4.2}$$

Hierbei ist σ_0 der präexponentielle Faktor, E_a die Aktivierungsenergie, K_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Aus den linearen Auftragungen von ln(σT) gegen $1/T$ in **Abbildung 4.11a** ergeben sich die Werte von E_a zwischen 0,16 ~ 0,19 eV, die nahezu unabhängig von der Borkonzentration der Materialien sind. Die Aktivierungsenergie E_a stellt die minimale Energie dar, die benötigt wird, um die Ladungsträger vom Anfangszustand zum Endzustand durch Hopping zu bringen. Diese Unempfindlichkeit gegenüber der Zusammensetzung von E_a in dem gesamten Homogenitätsbereich von Borcarbid kann dadurch erklärt werden, dass der Hopping-Mechanismus der Ladungsträger vermutlich nur in ähnlichen Regionen, den $B_{11}C$ Ikosaedern, stattfindet. In **Abbildung 4.11b** sind die Auftragungen von ln(σ) gegen $T^{-1/4}$ nach Mott-Gesetz (**Gleichung 2.23**) dargestellt, im Vergleich zu dem Polaron-Model folgt die elektrische Leitfähigkeit nach dem Mott-Gesetz nur bei Temperaturen bis 600 K, im hohen Temperaturbereich zeigen die Kurven Krümmungen. Die leicht abweichende Kurvenanpassung kann darauf hindeuten, dass sich der Leitungsmechanismus von Borcarbid ändert. Schmechel und Werheit [125] untersuchten das dynamische Leitungsverhalten von Borcarbid über Analyse der fernen Infrarot-Reflexionsspektren. In ihrer Arbeit konnte die Existenz der delokalisierten Ladungsträger nachgewiesen werden. Der Gesamtladungstransport im Borcarbid erfolgt durch eine hohe Konzentration von lokalisierten Ladungsträgern (Hopping-Leitung) und eine geringe Konzentration von delokalisierten Ladungsträgern (Bandleitung).

[14] Die Beschreibung der Transportmodelle der elektrischen Eigenschaften von Borcarbid siehe **Abschnitt 2.3.3**.

Es sei darauf hingewiesen, dass die oben beschriebenen Modelle in der Literatur immer noch diskutiert werden und es keine allgemein anerkannte detaillierte Leitungstheorie zu Borcarbid gibt. Die Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Borcarbid über Bipolaron-Hopping von Emin beruht auf der Vermutung, dass die strukturelle Atomkonfiguration von Borcarbid nach **Gleichung 2.14** beschrieben werden kann. Für die Bildung von Bipolaronen ist eine ausreichende Konzentration von $B_{11}C$-Einheiten erforderlich. Allerdings fehlt bisher ein unmittelbarer Beweis zur Unterstützung dieses strukturellen Modells. Für das Mischtransportmodell von Hopping-Leitung und Bandleitung nach Schmechel und Werheit gibt es keine weitere unabhängige Verifizierung. In [185] wurde kritisiert, dass die Beweglichkeit der delokalisierten Ladungsträger in diesem Modell zu hoch ist.

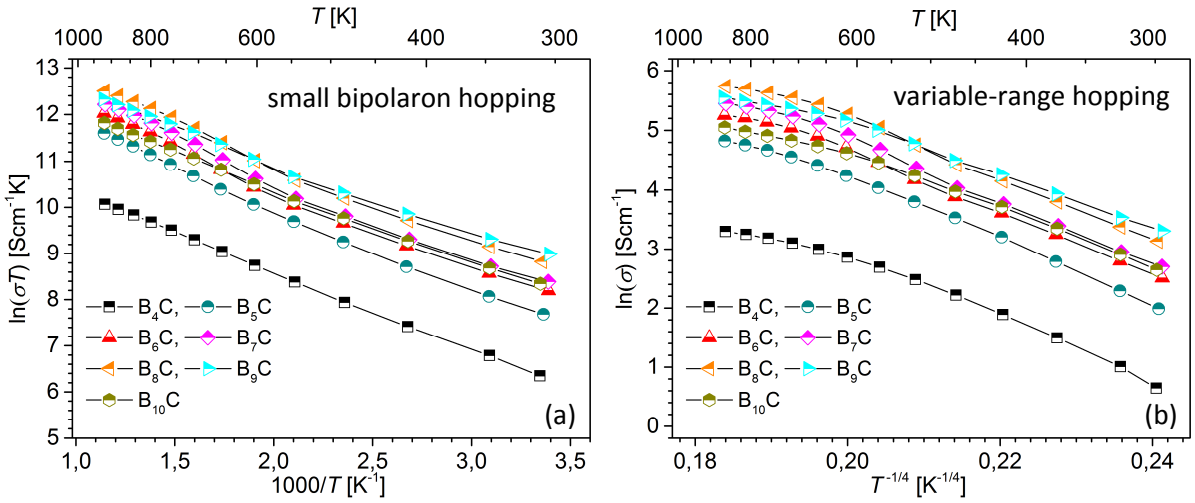


Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für B_xC-Proben, (a) Auftragung von ln(σT) gegen 1/T nach „small bipolaron hopping" Modell und (b) Auftragung von ln(σ) gegen $T^{-1/4}$ nach Transportmechanismus für „variable range hopping".

Die Abbildung 4.12a zeigt die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der B_xC-Keramik. Die Wärmeleitfähigkeit von B_4C ist groß und nimmt mit steigender Temperatur ab; mit zunehmender Borkonzentration ist die Wärmeleitfähigkeit der Proben kleiner und nahezu temperaturunabhängig. Weiterhin spielt hierbei der Einfluss der Phononenstreuung an der Korngrenze auf die Wärmeleitfähigkeit von Borcarbid mit Körnen im Mikrometerbereich eine untergeordnete Rolle. Wie die Gefügeuntersuchung zeigt (**Abbildung 4.4**), ist die Korngröße in B_4C ca. 2 Größenordnungen kleiner als die in B_9C, jedoch weist B_9C eine geringere thermische Leitfähigkeit auf. Bei Raumtemperatur beträgt die Wärmeleitfähigkeit von B_9C 4,5 W/m·K, die fast 400% geringer als die von B_4C ist. Eine gleiche Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur und dem Borgehalt wurde von Wood berichtet [128, 135], nach Wood wird die Wärme in Borcarbid hauptsächlich über die interikosaedrischen Ketten (3-Atome-Ketten) geleitet. In Borcarbid mit hoher Kohlenstoffkonzentration z. B. B_4C sind die interikosaedrischen Ketten vorübergehenden C-B-C-Ketten, an deren beiden Enden Kohlenstoff steif mit den Boratomen von drei benachbarten Ikosaedern gebunden sind. In den borreichen Borcarbiden werden zunehmende C-B-C-Ketten durch C-B-B Ketten ersetzt. Die Bindung zwischen Boratomen an dem einen Kettenende und Boratomen von benachbarten Ikosaedern ist viel schwächer als die Kohlenstoff-Bor-Bindung an dem anderen Kettenende, so dass sie niedrigere Schwingungsfrequenzen besitzt. Der starke Unterschied in den Schwingungsfrequenzen der Bindungen führt dazu, dass die Schwingung des Gitters lokalisiert wird. Demzufolge verringert sich die Wärmeleitfähigkeit der borreichen Borcarbide mit der Temperatur.

Der berechnete dimensionslose Gütefaktor *ZT* der Proben ist in **Abbildung 4.12b** dargestellt. Der größte *ZT*-Wert erreicht B_9C bei 873 K mit 0,17, der 10-mal höher als der *ZT*-Wert von B_4C ist. Außerdem zeigen die *ZT*-Kurven in **Abbildung 4.12b** einen abrupten Anstieg mit der Temperatur, höherer thermoelektrischer Wirkungsgrad von Borcarbid ist bei höheren Temperaturen zu erwarten [118].

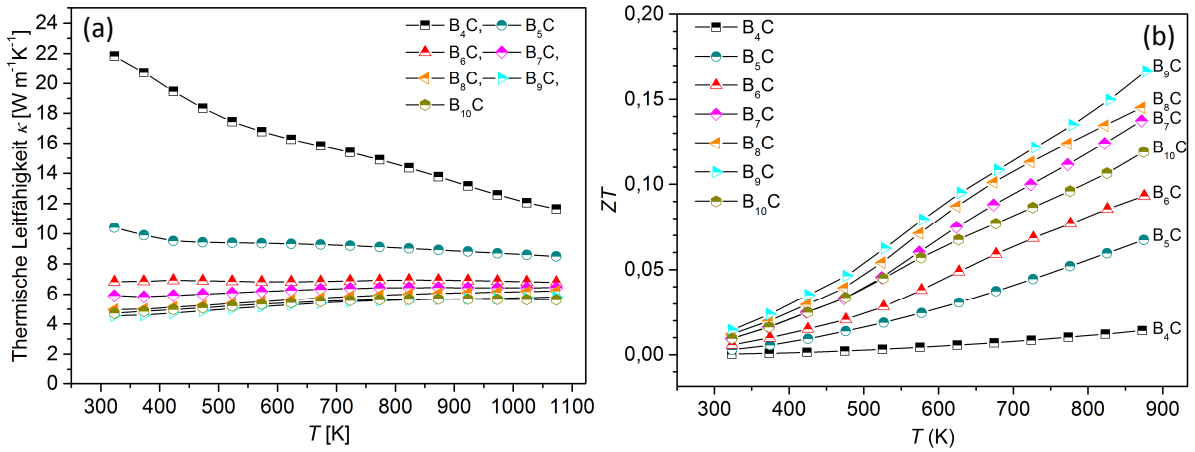


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit (a) und (b) des dimensionslosen Güterfaktors ZT für B_xC-Proben.

4.2 Borcarbid-basierte Komposite

4.2.1 B_4C_{1-x}-SiC-Komposite

Die Dichte der mit Heißpressen gesinterten Proben[15] ist in **Tabelle 4.2** aufgelistet, bei 2000 °C konnte die B_4C-Probe mit einer relativen Dichte von 95,7% verdichtet werden. Im Vergleich dazu erreichten die Proben mit Si-Zusatz eine höhere Verdichtung. Die relative Dichte der Komposite-Proben lag zwischen 97,9% und 98,8%. Die verbesserte Sinterfähigkeit der Komposite ist auf die Bildung einer flüssigen Si-phase während des Sintervorgangs zurückzuführen. Außerdem findet anbei ein reaktives Flüssigphasensintern in diesem System statt, wodurch ein verstärkter Massetransport für die Sinterung möglich wird.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Ausgangspulver, Sintertemperatur, Dichte und Zusammensetzung der gesinterten Proben.

Proben	Ausgangspulver		$T_{Sintern}$	Rohdichte	Theoretisch Dichte	Relative Dichte	Zusammensetzung*	
	B_4C	Si					B_4C_{1-x}	SiC
	[Gew.%]	[Gew.%]	[°C]	[g/cm³]	[g/cm³]	[%]	[Gew.%]	[Gew.%]
BS0	100	0	2000	2,41	2,518	95,7	100	0
BS5	95	5	2000	2,47	2,522	97,9	95,3	4,7
BS10	90	10	2000	2,53	2,564	98,7	90,8	9,2
BS15	85	15	2000	2,56	2,592	98,8	86,8	13,2

*Ergebnisse aus Rietveld-Analyse

[15] Details zur Probenherstellung siehe **Abschnitt 3.1.2**.

4.2.1.1 Thermische Analyse des Granulats B_4C mit 10 Gew.% Si

Die Ergebnisse der thermischen Analyse (TG/DTA) für das Pulvergemisch von B_4C und 10 Gew.% Si ist in **Abbildung 4.13** zusammengefasst. In dem Temperaturbereich von 20 °C und 600 °C wurden der erste Masseverlust und ein breiter endothermer Peak in der TG/DTA-Kurven beobachtet. Dieser kontinuierliche Masseverlust von 0,69% kann der Abspaltung von adsorbiertem Wasser und Kristallwasser zugeordnet werden. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis 1300 °C wurde kein signifikanter Masseverlust gemessen, zwischen 1300 °C und 1600 °C ist eine weitere Masseverluststufe mit einem Masseverlust von 2,79% in der TG-Kurve zu sehen. Die DTA-Kurve zeigt einen endothermen Peak bei ca. 1395,5 °C, die bei Wiederholungsmessungen gut reproduziert werden konnte. Dieser Peak wird dem Schmelzen von Silizium zugeordnet. Der Masseverlust in der Aufheizphase über 1400 °C weist darauf hin, dass Silizium während der Sinterung teilweise abgedampft wird. Da in der TG-Kurve der Masseverlust ab 1300 °C vor dem Schmelzen von Si auftritt, ist die Abdampfung wahrscheinlich auf Boroxid-Verunreinigungen zurückzuführen.

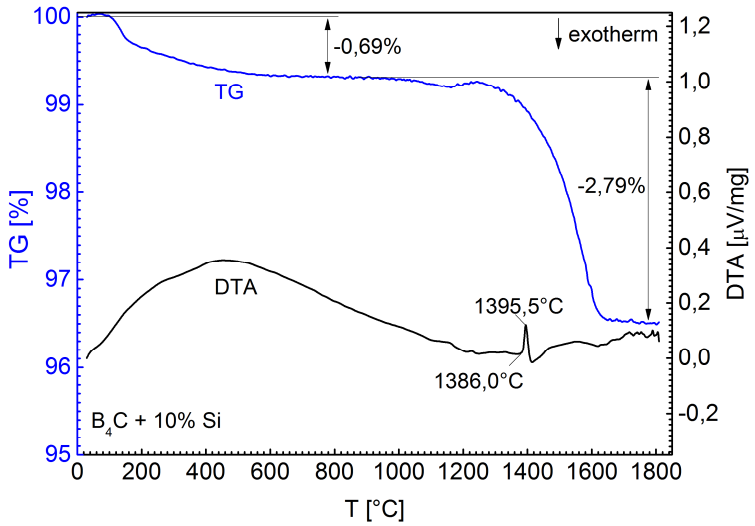


Abbildung 4.13: TG- und DTA-Kurve der Pulvergemisch von B_4C und 10 Gew.% Si.

4.2.1.2 Phasenzusammensetzung

Die Diffraktogramme der XRD-Analyse der Proben sind in **Abbildung 4.14** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für die B_4C-Si-Proben eine SiC-Phase nachgewiesen werden kann. Mit zunehmender Si-Menge steigt der Phasenanteil der SiC-Phase erwartungsgemäß an (**Tabelle 4.2**). Die neue Phase besteht hauptsächlich aus 3C-SiC. Eine kleine Menge von 6H-SiC wurde ebenfalls identifiziert. Die Bildung der SiC-Phase basiert auf der Reaktion von Si und C aus B_4C während des Sinterns, gleichzeitig bildet sich eine B_4C_{1-x}-Phase mit gegenüber dem B_4C verändertem B zu C Verhältnis [186]. Die Phasen der B_4C-Si-Proben unterscheiden sich deutlich von der mit Si infiltrierten B_4C-Werkstoffen, wobei neben SiC eine ternäre Phase aus $B_{12}(B,C,Si)_3$ gebildet wird [187, 188]. Nach Angabe der früheren Studien wird der Infiltrationsprozess für B_4C normalerweise bei Temperaturen von etwa 1400 ~ 1500 °C durchgeführt. Der Unterschied der Phasenzusammensetzung liegt vermutlich in der unterschiedlicher Si-

Menge und Prozesstemperatur. Xu *et al.* [186] haben B_4C mit 5 Gew.% Si über druckloses Sintern hergestellt, sie berichten, dass das Material ebenfalls B_4C_{1-x} und SiC enthielt und die hohe Sintertemperatur von 2000 °C wieder zur Zersetzung der in dem Zwischenstadium gebildeten $B_{12}(B,C,Si)_3$ Phase führt.

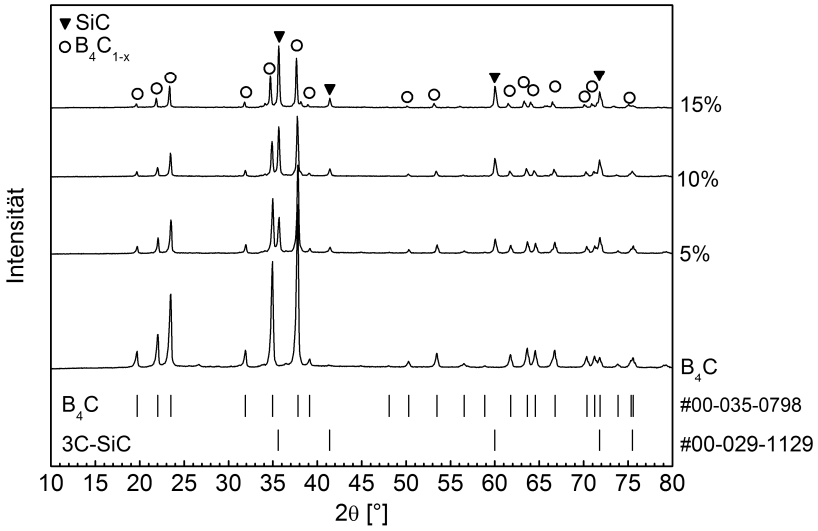


Abbildung 4.14: Diffraktogramme der B_4C- und B_4C-Si-Proben, die mittels Heißpressen bei 2000 °C für 30 min hergestellt wurden, ICDD PDF-Nummer: 00-035-0798 (B_4C) und 00-029-1129 (3C-SiC).

Die mittels Rietveld-Analyse ermittelten Gitterparameter der B_4C und B_4C-Si-Proben sind in **Abbildung 4.15** zu sehen. Der Anstieg der beiden Gitterparameter a und c geben Hinweise auf die Bildung der überstöchiometrischen Phase B_4C_{1-x}. Eine quantitative Aussage zu den x-Werten kann jedoch nicht getroffen werden, da nach EDX-Untersuchung Si-Atom (siehe unten) in dieser Phase nachgewiesen wurde. Der Einbau von fremden Atomen in Borcarbid kann ebenfalls zu einer Vergrößerung des Gitters führen, so dass eine Zuordnung der Ursache für die Änderung der Gitterparameter nicht zweifelfrei ist.

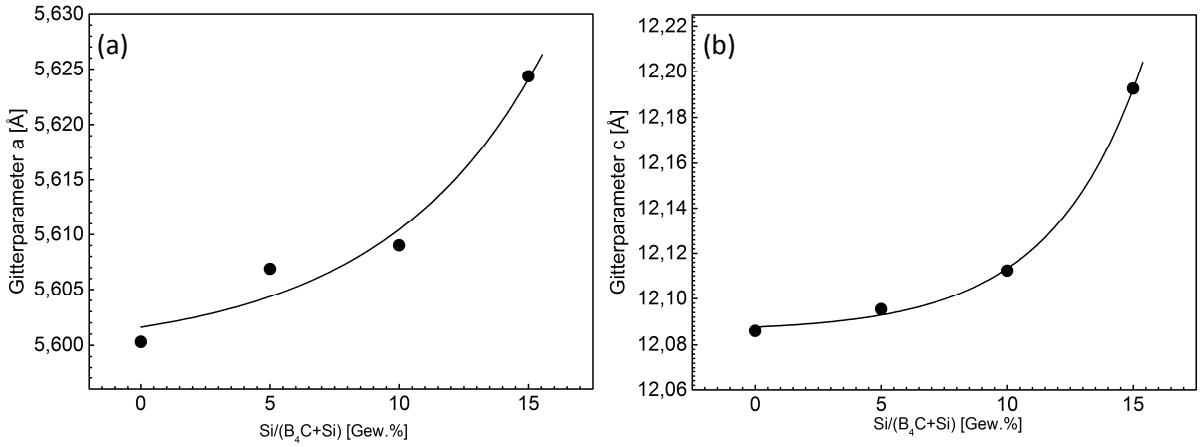


Abbildung 4.15: Gitterparameter der bei 2000 °C gesinterten B_4C- und B_4C-Si-Proben, die über Rietveld Analyse ermittelt wurde, (a) Parameter a und (b) Parameter c.

4.2.1.3 Mikrostruktur

Die B_4C-Si-Proben zeigen ähnliche Mikrostrukturen, in der Borcarbid-Matrix ist die hellerscheinende SiC-Phase homogen verteilt (**Abbildung 4.16**). Die meisten SiC-Körner haben eine polygonale Form und die Korngröße der SiC-Körner liegt im Bereich von 0,5 ~ 3 μm. Es ist erkennbar, dass die Korngröße der Proben im Vergleich zu reinem B_4C durch Zusatz von Si leicht reduziert wurde. Dieses Phänomen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich SiC auf der Oberfläche der Borcarbidpartikel bildet, und an den Korngrenzen verankert. Dadurch wird die Diffusion zur Vergröberung der originalen Körner behindert und das Kornwachstum eingeschränkt. Über EDX-Untersuchungen konnten beiden Phasen gut identifiziert werden, bei allen Komposit-Proben wurde in der B_4C_{1-x}-Phase Silizium in geringer Menge detektiert. Die atomare Konzentration von Si in dieser Phase liegt bei ca. 0,9 At.%. Telle und Petzow [189] berichteten, dass die Löslichkeitsgrenze von Si in B_4C etwa 2,5 At.% bei 2250 °C betrug. Der detektierte Si-Anteil wäre nach [189] als gelöster Si-Anteil im Borcarbid vorstellbar. Die niedrigere Sintertemperatur und kürzere Sinterzeit können Ursache für den deutlich geringeren Si-Gehalt sein. Im Rahmen des Messfehlers (1,0 At.%) ist es allerdings nicht ausgeschlossen, dass die Si-Signale im EDX-Spektrum aus der Umgebung oder/und Untergrund stammen.

Um die Mikrostruktur der Keramik genauer zu betrachten, wurde die mit 10 Gew.% Si heißgepresste Probe mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (**Abbildung 2.17**). In den Übersichtsaufnahmen wurden Borcarbid- und Siliziumcarbid-Körner gefunden, die charakteristische Gitterdefekter wie Stapelfehler, Versetzungen oder Zwillinge zeigen. Außerdem sind unregelmäßige gekrümmte Korngrenzen zwischen SiC und B_4C_{1-x} zu beobachten. Dies bestätigt den Pinning-Effekt von SiC-Körner auf die Körner der Matrix, welcher für die Behinderung des Kornwachstums verantwortlich ist [190]. In dem HRTEM-Bild ist die Struktur der scharfen Korngrenze der beiden Phasen zu sehen, die Körner zeigen deutlich die Netzebenen des Gitters ohne Anwesenheit von fremden Phasen bis zur Korngrenze. Anhand von Elektronenbeugung und FFT (Fast Fourier Transform) von HRTEM-Aufnahmen wurden die Körner SiC und Borcarbid zuordnet, allerdings ist eine Unterscheidung zwischen stöchiometrischem und überstöchiometrischem Borcarbid mittels Elektronenbeugung schwierig, da sich die gemessenen Gitterkonstanten mit einem Fehler von $\pm$ 0,02 nm nur geringfügig unterscheiden.

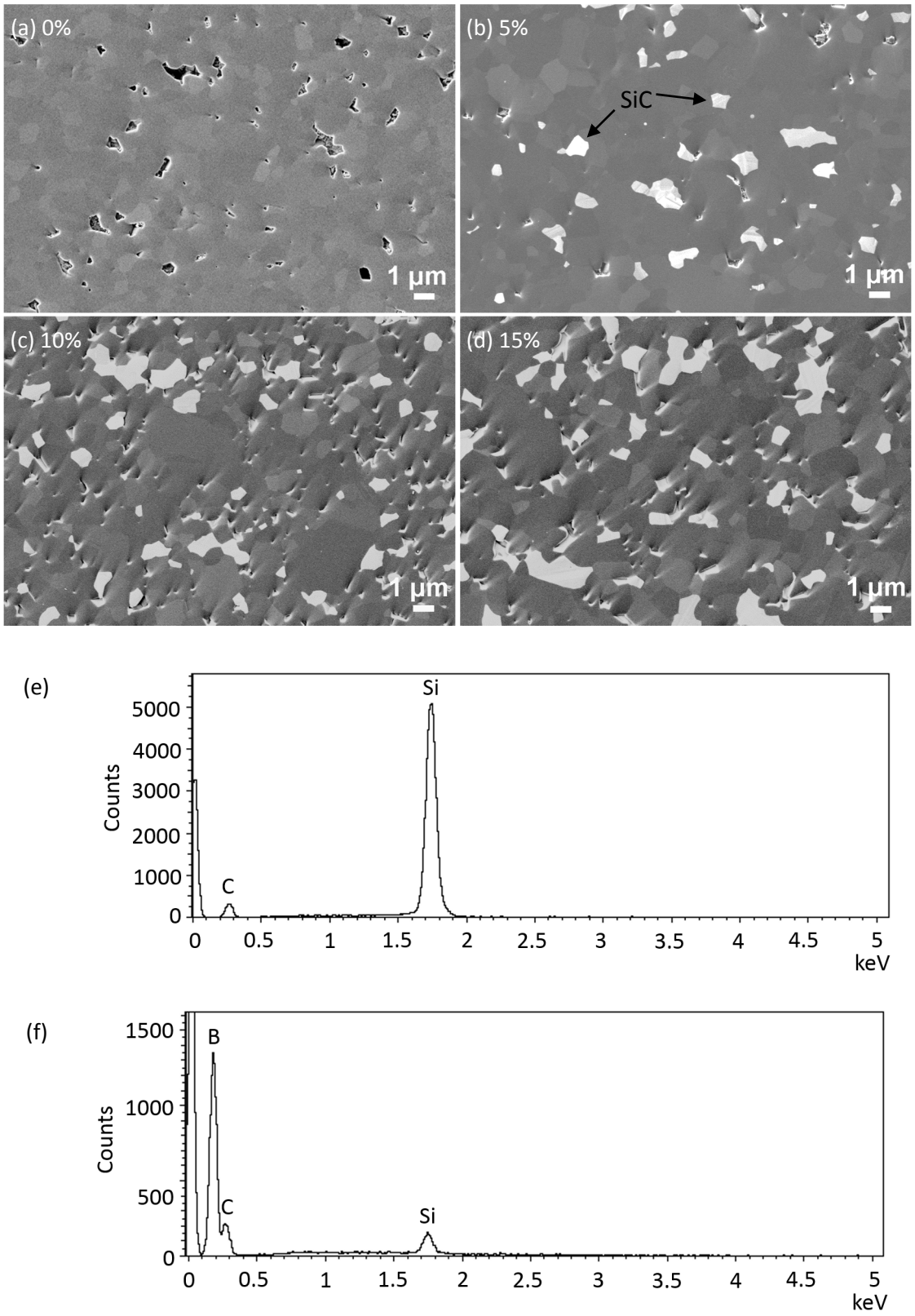


Abbildung 4.16: FESEM-Aufnahmen der bei 2000 °C gesinterten B_4C- und B_4C-Si-Proben (a, b, c, d), die Pfeile zeigen die hell erscheinende SiC-Phase, und EDX-Spektrum der hellen und dunklen Phase in der Probe mit 15 Gew.% Si (e, f).

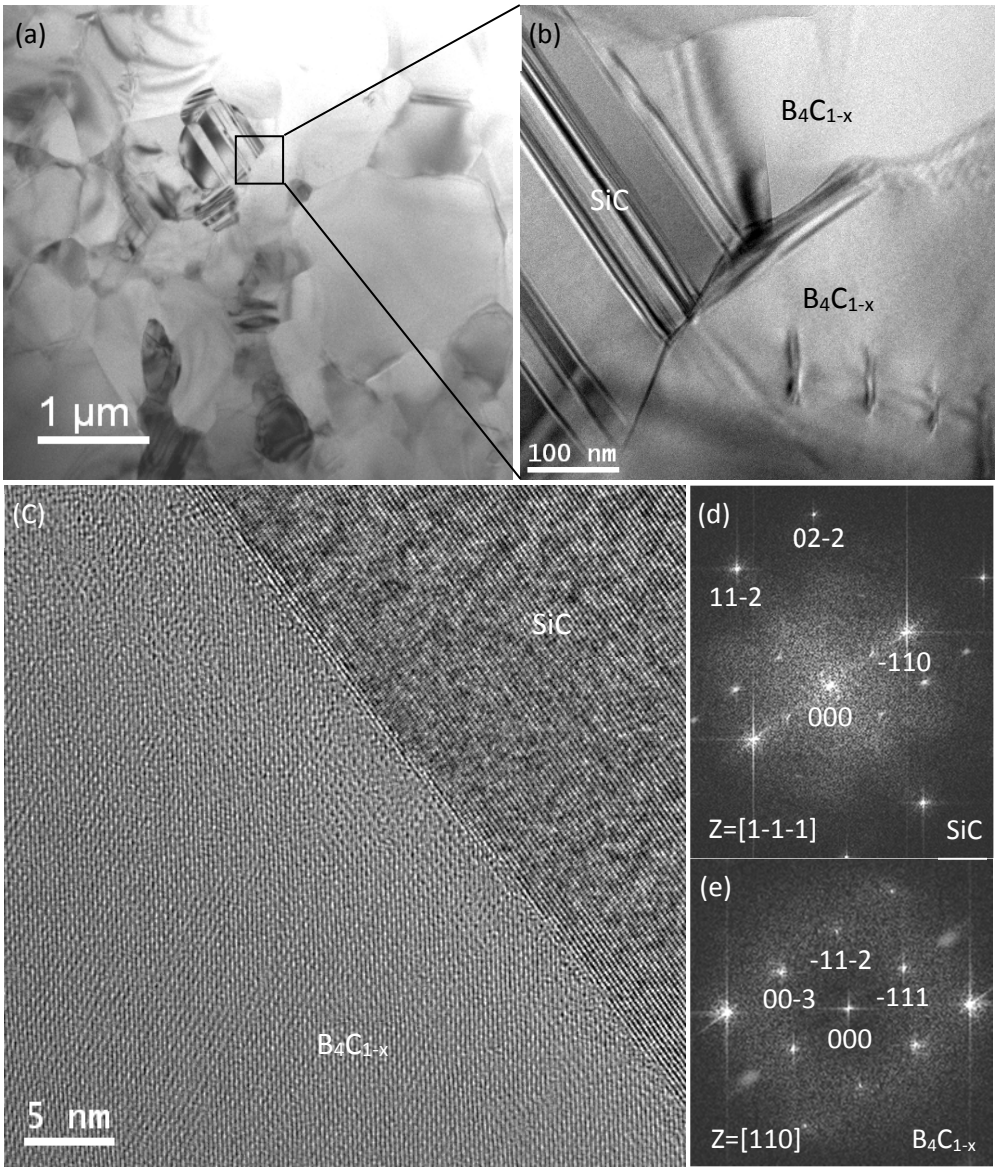


Abbildung 4.17: Ergebnisse der TEM-Untersuchungen für das bei 2000 °C heißgepresste B_4C mit 10 Gew.% Si, Hellfeld-Aufnahmen (a, b), HRTEM-Aufnahme von Korngrenze zwischen B_xC_{1-x} und SiC (c) und fouriertransformierte Bilder (FFT) mit Auswertung (d,e).

4.2.1.4 Thermoelektrische Eigenschaften

Die **Abbildung 4.18a** zeigt die Seebeck-Koeffizienten der untersuchten Proben, alle Proben besitzen einen positiven Seebeck-Koeffizienten, der leicht mit der steigenden Temperatur zunimmt. Unterhalb von 673 K steigen die Seebeck-Koeffizienten mit zunehmendem Si-Zusatz an, ab 673 K weist B_4C ohne Si-Zusatz eine größere Thermokraft auf. Die elektrische Leitfähigkeit der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ist in **Abbildung 4.18b** dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Proben zu. Im Vergleich zu reinem B_4C ist die Leitfähigkeit durch zunehmende Si-Addition erhöht worden, insbesondere in dem hohen Temperaturbereich. Die Probe mit 10 Gew.% Si erreicht bei 973 K eine maximale elektrische Leitfähigkeit von 45 S/cm.

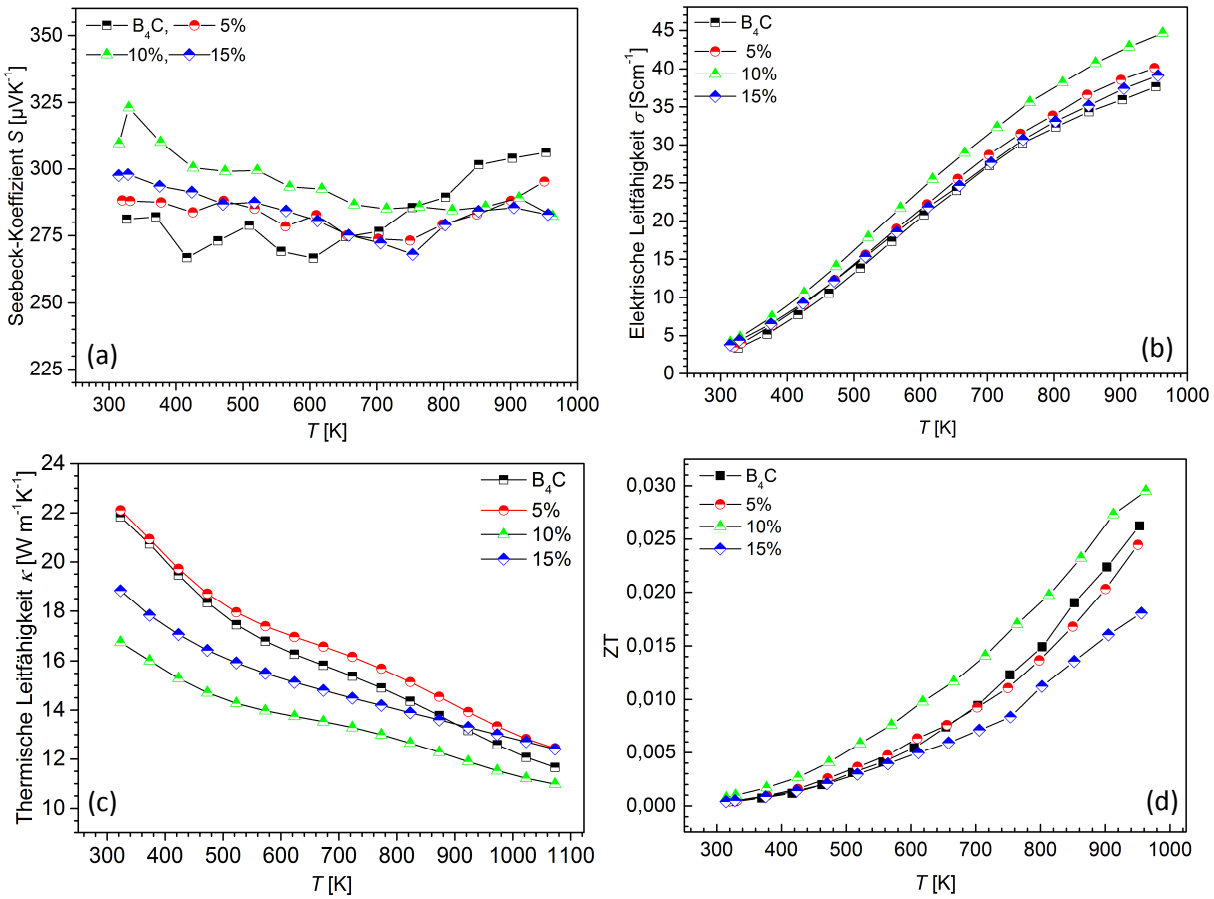


Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten (a), elektrischen Leitfähigkeit (b), Wärmeleitfähigkeit (c) und ZT (d) für B_4C- und B_4C-Si-Proben, die bei 2000 °C über heißpressen gesintert wurden.

Die thermische Leitfähigkeit der Proben nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich ab (**Abbildung 4.18c**). Im Vergleich zu der Probe ohne Si hat sich die Wärmeleitfähigkeit der Probe mit 5 Gew.% Si-Anteil bei relativ hoher Temperatur leicht erhöht. Die mit 10 Gew.% Si gesinterte Probe weist die kleinste thermische Leitfähigkeit innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches auf. Der Effekt des Si-Zusatzes auf die Wärmeleitfähigkeit ist vermutlich auf die Kornfeinung zurückzuführen, die eine verstärkte Phononenstreuung an den Korngrenzen bewirkt. Zudem führt die Bildung der B_4C_{1-x}-Phase zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit. Allerdings enthalten die B_4C-Si-Proben eine thermisch gut leitende SiC-Phase, die ebenfalls zur gesamten Wärmeleitfähigkeit beiträgt. Aufgrund des hohen Anteils an SiC-Phase ist die Wärmeleitfähigkeit der mit 15 Gew.% Si gesinterte Probe größer als die der Probe mit 10 Gew.% Si. Die Temperaturabhängigkeit der „figure of merit“ ist in **Abbildung 4.18d** zu sehen, die *ZT*-*T*-Kurven zeigen den gleichen Verlauf für alle Proben, mit steigender Temperatur nimmt der *ZT*-Wert ständig zu. Der größte *ZT*-Wert ergibt sich bei 973 K mit *ZT* = 0,03 für die Probe mit 10 Gew.% Si, die 15% größer als die der reinem B_4C-Probe (*ZT* = 0,026) ist. Da *ZT* aus den Ergebnissen von 5 Messverfahren (für *S*, σ, C_p, *a* und *ρ*) abgeleitet wird, ergibt sich ein relativ großer Fehler (ca. 15%). Mit Bezug zu den Fehlergrößen und den ermittelten Effekten ist die Si-Addition zur Erhöhung des Gütefaktors von Borcarbid nicht signifikant.

4.2.2 B_4C_{1-x}-TiB_2-Komposite

Alle Proben wurden bei 1900 °C verdichtet. Die relative Dichte und Phasenzusammensetzung der mittels SPS-gesinterten Proben sind in **Tabelle 4.3** zusammengefasst. Es ist bekannt, dass die Sinterfähigkeit von Borcarbid durch Verwendung von TiB_2 als Sinterhilfsmittel verbessert werden kann [59]. Wie aus **Tabelle 4.3** ersichtlich, ist die relative Dichte der Proben von 87,1% für reines B_4C auf 93,3% für die Probe mit 25 Gew.% TiO_2-Zusatz stark erhöht. Die Verbesserung des Sinterverhaltens der B_4C-TiO_2-Proben können auf die Bildung von borreicher B_4C_{1-x}-Phase zurückgeführt werden, die viele strukturelle Defekte (Stapelfehler, Versetzungen) im Gitter während des Sinterns induziert, was zu einer verstärkten Diffusion und erhöhten Massentransport führt [174].

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Ausgangspulver, Dichte und Zusammensetzung der gesinterten Proben.

Proben	Ausgangspulver		Rohdichte	Relative Dichte	Zusammensetzung*				
	B_4C	TiO_2			B_4C_{1-x}				TiB_2
	[Gew.%]	[Gew.%]	[g/cm³]	[%]	x	a [Å]	c [Å]	[Vol.%]	[Vol.%]
BT0	100	0	2,18	87,1	0	5,602	12,084	100	0
BT5	95	5	2,29	89,1	0,08	5,609	12,093	97,1	2,9
BT10	90	10	2,35	89,3	0,18	5,612	12,102	93,9	6,1
BT15	85	15	2,46	91,6	0,23	5,615	12,117	90,3	9,7
BT20	80	20	2,52	92,8	0,26	5,617	12,124	86,1	13,9
BT25	75	25	2,62	93,3	0,29	5,620	12,129	81,1	18,9

*Ergebnisse aus Rietveld-Analyse

4.2.2.1 Thermische Analyse und Phasenzusammensetzung

Die Ergebnisse der thermischen Analyse für das Pulvergemisch von 85 Gew.% B_4C und 15 Gew.% TiO_2 sind in **Abbildung 4.19** zu sehen. Die TG-Kurve zeigt einen Masseverlust von etwa 0,52% bis zu 400 °C, die auf die Verdampfung von Feuchtigkeit und anderen flüchtigen Substanzen aus der Probe zurückzuführen ist. Die endotherme Reaktion zwischen B_4C und TiO_2 beginnt bei etwa 1000 °C. Mit zunehmender Temperatur erreicht der Masseverlust aufgrund der Bildung von CO 13,3% bei 1500 °C. Die DTG-Kurve zeigt zwei scharfe Peaks im Temperaturbereich zwischen 1100 °C und 1500 °C. Um den Ursprung der beiden Peaks zu ermitteln, wurden das gleiche Pulvergemisch thermisch bei 1250 °C und 1450 °C unter Argon jeweils für 60 min geglüht. Die XRD-Analyse der wärmebehandelten Pulver (**Abbildung 4.20**) zeigt, dass die beiden Peaks in der DTG-Kurve durch die In-situ-Umwandlung von TiO_2 zu TiB_2 entstehen. Darüber hinaus weist die Darstellung der 2θ-Region mit höherer Auflösung (Einschub in **Abbildung 4.20**) darauf hin, dass eine neue Phase in den wärmebehandelten Pulvern existiert. Im Vergleich zu dem Diffraktogramm von reinem B_4C verschiebt sich die Position der Peaks zu kleineren Winkeln, was auf die Bildung der borreichen Carbide hinweist. Dieses Ergebnis stimmt mit den früheren Studien von Levin *et al.* [174, 175] überein. Die Bildung der TiB_2-Phase basiert auf der Reaktion von

TiO_2 und C aus B_4C während des Sinterns, was zu einer Absenkung des Kohlenstoffgehalts in der Borcarbid-Phase führt. Die XRD-Analyse in **Abbildung 4.21** bestätigt, dass alle gesinterten Komposit-Proben nur B_4C_{1-x}- und TiB_2-Phase enthalten, welche mit den **Gleichungen 3.3 und 3.4** übereinstimmt. Der x-Wert[16] in B_4C_{1-x} steigt mit zunehmender TiO_2-Addition von 0,08 auf 0,29 an (**Tabelle 4.3**). Außerdem verschieben sich die Peaks der XRD-Analyse allmählich zu niedrigeren Winkeln, da die Gitterparameter der B_4C_{1-x}-Phase mit TiO_2-Zusatz zunehmen.

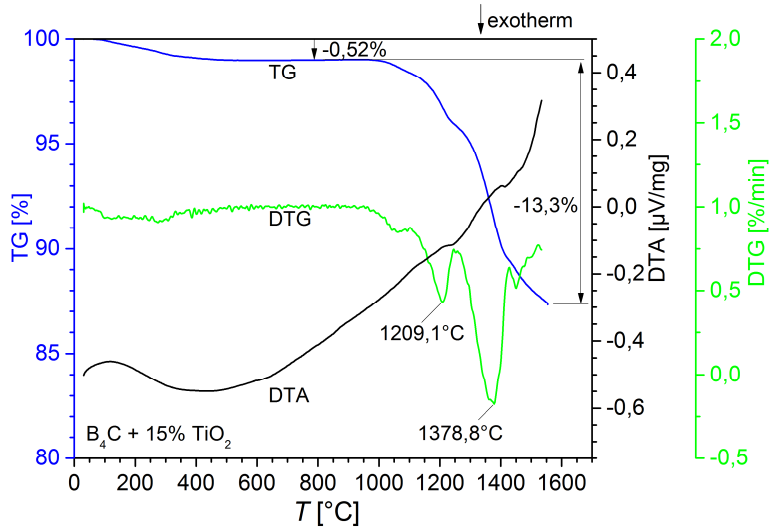


Abbildung 4.19: TG-, DTG- und DTA-Kurve des Pulvergemischs von 85 Gew.% B_4C und 15 Gew.% TiO_2.

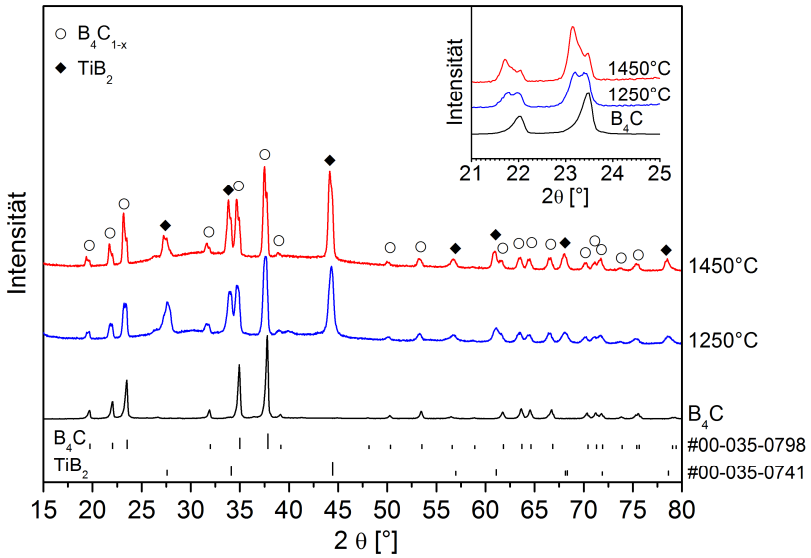


Abbildung 4.20: Diffraktogramme von reinem B_4C-Pulver und Pulvergemisch mit 85 Gew.% B_4C und 15 Gew.% TiO_2, das bei 1250 °C und 1450 °C wärmebehandelt wurde. Der Einschub zeigt die Anwesenheit von borreicher B_4C_{1-x}-Phase in den wärmebehandelten Proben, ICDD PDF-Nummer: 00-035-0798 (B_4C) und 00-035-0741 (TiB_2).

[16] Die x-Werte wurden nach der linearen Abhängigkeit des Gitterparameters a mit dem Kohlenstoffgehalt in **Abbildung 4.3a** errechnet.

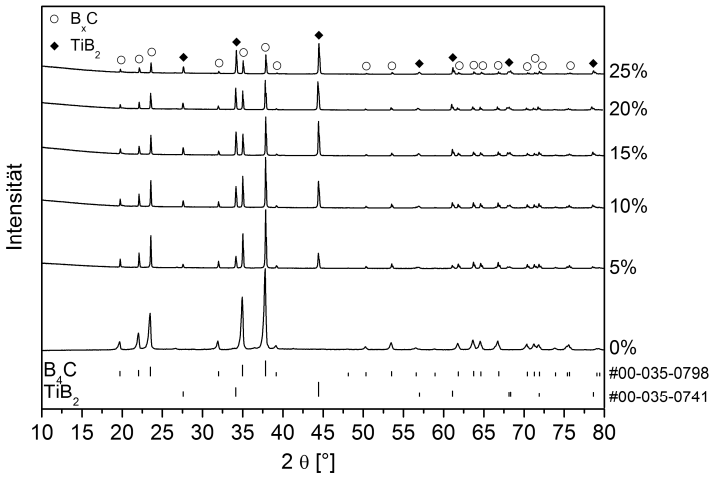


Abbildung 4.21: Diffraktogramme der Proben, die mit unterschiedlichen TiO_2-Mengen mittels SPS bei 1900 °C hergestellt wurden, ICDD PDF-Nummer: 00-035-0798 (B_4C) und 00-035-0741 (TiB_2).

Die Menge der in-situ gebildeten TiB_2-Phase in der entsprechenden Probe wurde aus Ergebnissen der XRD-Analyse bestimmt (**Abbildung 4.22**), bei TiO_2-Zusatz bis 15 Gew.% stimmen die gemessenen Werte gut mit den theoretisch berechneten Werten[17] überein und eine leichte Abweichung mit weniger TiB_2-Menge wurde für die Proben mit 20 und 25 Gew.% TiO_2 gemessen. Der geringere Anteil an TiB_2-Phase in der Probe weist darauf hin, dass zusätzliche Reaktionen von TiB_2 während des Sinterns stattfinden konnten. Einarsrud *et al.* [191] haben das Sinterverhalten von TiB_2 untersucht. Sie haben festgestellt, dass die TiB_2-Phase mit oxidischen Verunreinigungen wie B_2O_3 und TiO_2 bei Temperaturen 1400 ~ 1800 °C reagiert (**Gleichung 4.3** und **4.4**) und ein Masseverlust von 3,2% auftritt:

$$2TiB_2\,(s) + 7B_2O_3\,(l) \rightarrow Ti_2O_3\,(s) + 9B_2O_2\,(g), \tag{4.3}$$

$$2TiB_2\,(s) + 14TiO_2\,(s) \rightarrow 8Ti_2O_3\,(s) + 2B_2O_2\,(g). \tag{4.4}$$

Das resultierende Ti_2O_3 kann mit Borcarbid reagieren und führt zu einem weiteren Masseverlust durch Bildung von CO oder CO_2. Die TG-Kurve in **Abbildung 4.19** zeigt auch, dass ein Masseverlust bis 1600 °C auftritt.

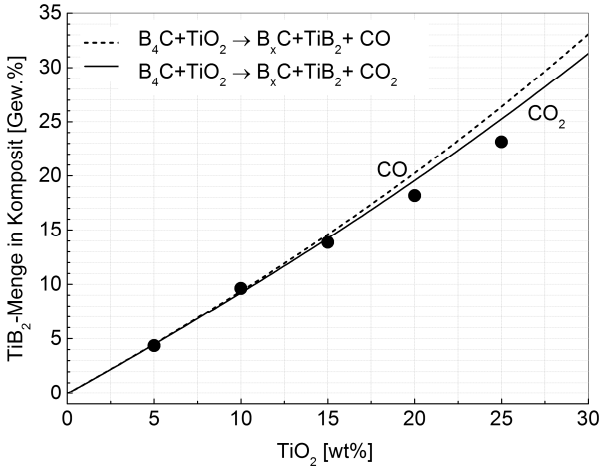


*Abbildung 4.22: TiB_2-Menge in den Proben in Abhängigkeit der TiO_2-Zusatz im Vergleich mit den berechneten Werten nach **Gleichungen 3.3 und 3.4.***

[17] Für die theoretisch berechneten siehe Anhang A.5.

4.2.2.2 Mikrostruktur

Die REM-Aufnahmen der gesinterten Komposite sind in **Abbildung 4.23** dargestellt. Alle Proben zeigen eine ähnliche Mikrostruktur mit homogener Verteilung der TiB_2-Phase in der grauen Matrix von B_4C_{1-x}. Die schwarzen Bereiche stellen Poren dar. Die beiden Phasen wurden durch EDX-Messungen bestätigt. Das in-situ gebildete TiB_2 zeichnet sich durch die Koexistenz von Nano-Körnern und Mikro-Partikeln aus. Mit zunehmender Menge von TiO_2 werden unregelmäßige Cluster von mehreren vergröberten TiB_2-Körnern beobachtet. Die größten Cluster erreichen 2 μm. Eine ähnliche Mikrostruktur wurde in der Arbeit von Skorokhod *et al.* [192] in einem gesinterten B_4C-TiO_2-C-System gefunden. Die Autoren fanden, dass die kleinen TiB_2-Körner in Borcarbid Körner eingeschlossen wurden, während größere TiB_2-Körner sich an den Korngrenzen oder Tripelpunkten ausbildeten. Für die Kornvergröberung von TiB_2 wird vermutet, dass die Korngrenze von Borcarbid die Hauptdiffusionsweg darstellt.

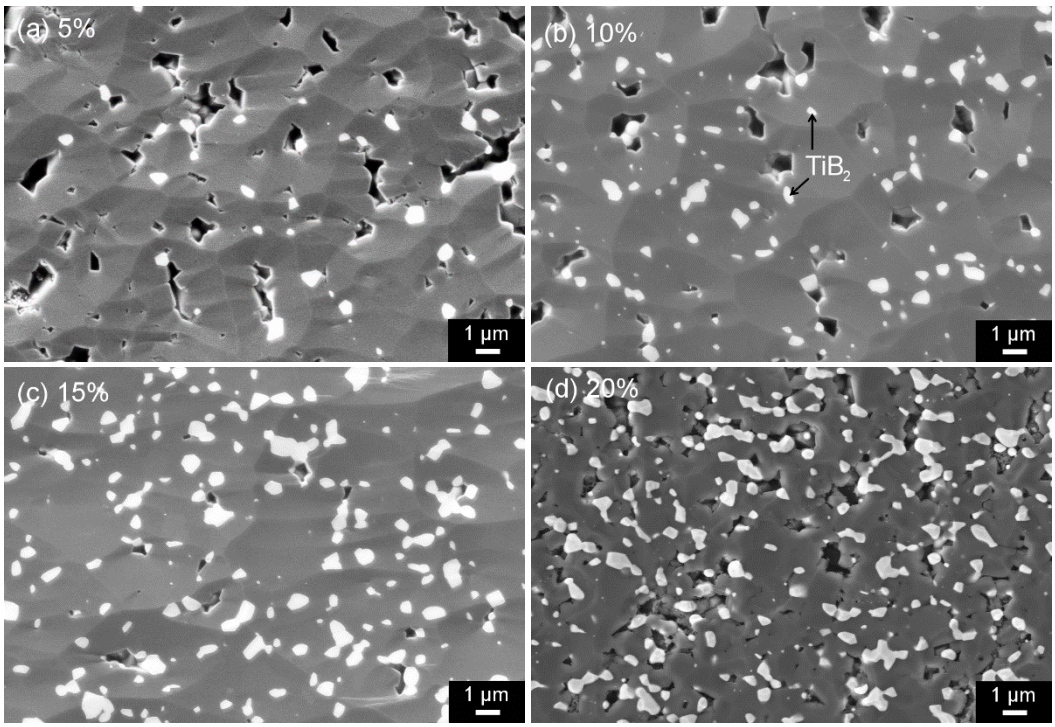


Abbildung 4.23: FESEM-Aufnahmen der bei 1900 °C gesinterten B_4C-TiO_2-Proben (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, die Pfeile zeigen die hellerscheinende TiB_2-Phase, die Proben wurden mittels Argonionenstrahl präpariert.

Die Mikrostruktur der mit 10 Gew.% TiO_2 gesinterten Probe wurde mit TEM weiter untersucht. Eine Übersichtsaufnahme ist in **Abbildung 4.24a** zu sehen, die Körner der Probe unterscheiden sich in der Größe und im Kontrast. Zudem sind die dunklen Körner (100 ~ 500 nm) deutlich kleiner als die hellen Körner (1 ~ 2 μm). Weitere energiegefilterte Aufnahmen bestätigen, dass es sich bei den dunklen Körnern um TiB_2-Phasen handelt, während die hellen Körner aus Borcarbid bestehen. Die Verteilung der Elemente in der Probe ist in **Abbildung 4.24c** dargestellt. Viele Körner der Borcarbid-Phase weisen eine typische Domänenstruktur auf, deren Breite zwischen 20 nm bis 100 nm liegt (**Abbildung 4.24b**). Aus hochaufgelösten TEM-Aufnahmen wurde mittels Fouriertransformation die einzelne Phase identifiziert (**Abbildung 4.24e und f**). Die HRTEM-Aufnahme in **Abbildung 4.24d** veranschaulicht, dass die Korngrenze zwischen beiden Phasen sehr scharf ist. Es wurde keine andersartige Grenzflächenphase beobachtet.

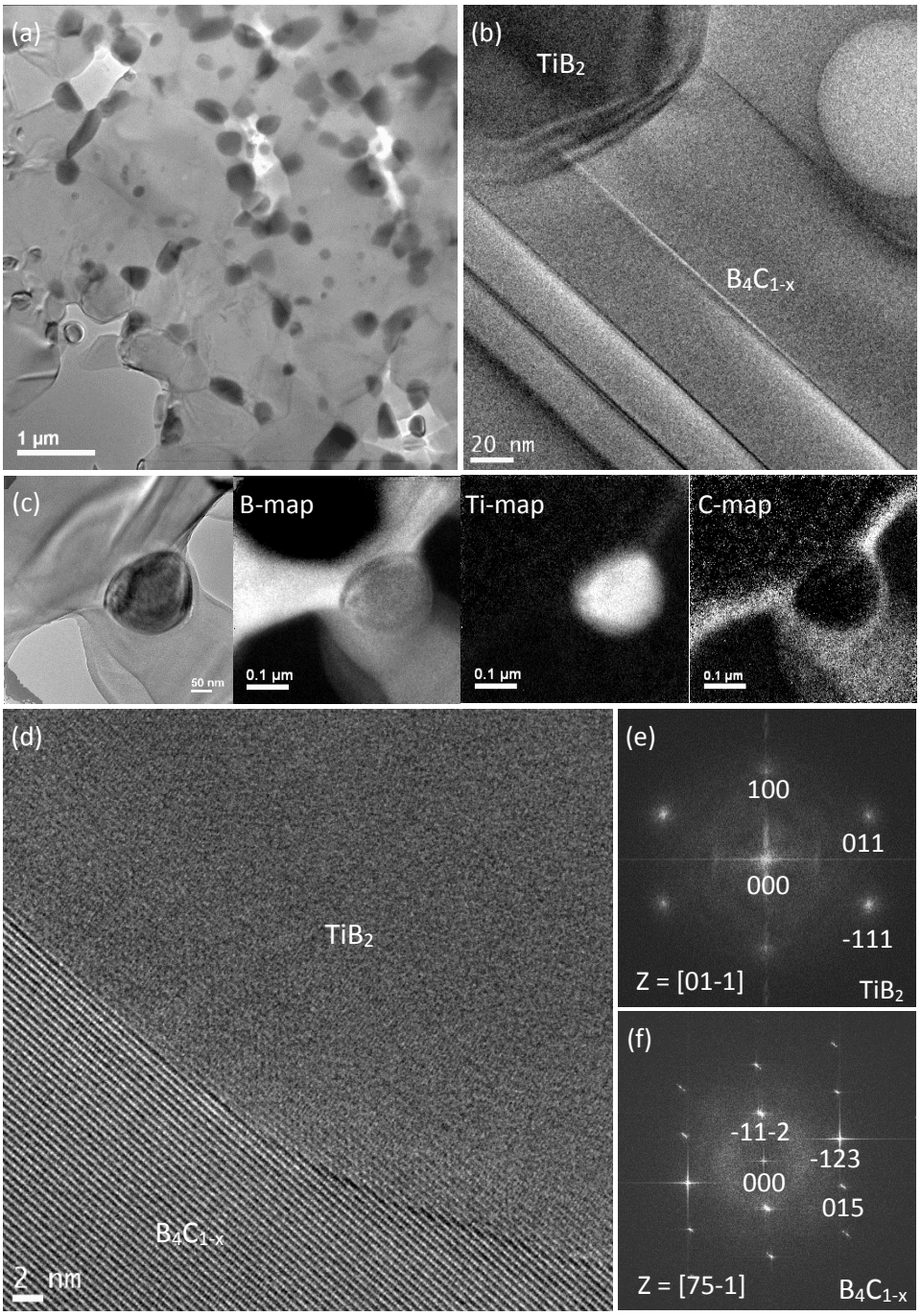


Abbildung 4.24: Ergebnisse der TEM-Untersuchungen für das bei 1900 °C gesinterte B_4C mit 10 Gew.% TiO_2, Hellfeld-Aufnahmen (a, b), TEM-Aufnahmen und Energieverlustanalysen (EFTEM) zur Identifizierung und Verteilung der Elemente (c), HRTEM-Aufnahme von Korngrenze zwischen B_xC_{1-x} und TiB_2 (d) und fouriertransformierte Bilder (FFT) mit Auswertung (e,f).

4.2.2.3 Thermoelektrische Eigenschaften

Die Seebeck-Koeffizienten der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur sind in **Abbildung 4.25a** dargestellt. In dem untersuchten Temperaturbereich sind die Seebeck-Koeffizienten wenig temperaturabhängig, aber die Thermokraft nimmt mit zunehmender TiO_2-Menge stark ab. Wie in **Abbildung**

4.25a zu beobachten ist, zeigt reines Borcarbid positive *S*-Werte, was bedeutet, dass die Majoritätsladungsträger in B_4C Löcher (p-leitend) sind. Im Gegensatz dazu ist TiB_2 eine elektrisch hoch leitfähige metallähnliche Phase und hat negative Seebeck-Werte [193], die entsprechenden Majoritätsladungsträger sind Elektronen (n-leitend). Mit zunehmendem TiB_2-Anteil kompensieren sich die Seebeck-Beiträge von Löchern und Elektronen gegenseitig in den Komposit-Proben, was zu einer Reduktion der Thermokraft führt. Die Seebeck-Koeffizienten der Probe mit 25 Gew.% TiO_2-Zusatz weisen negative Werte bei niedriger Temperatur auf, was den metallartigen Charakter der Probe wiederspiegelt.

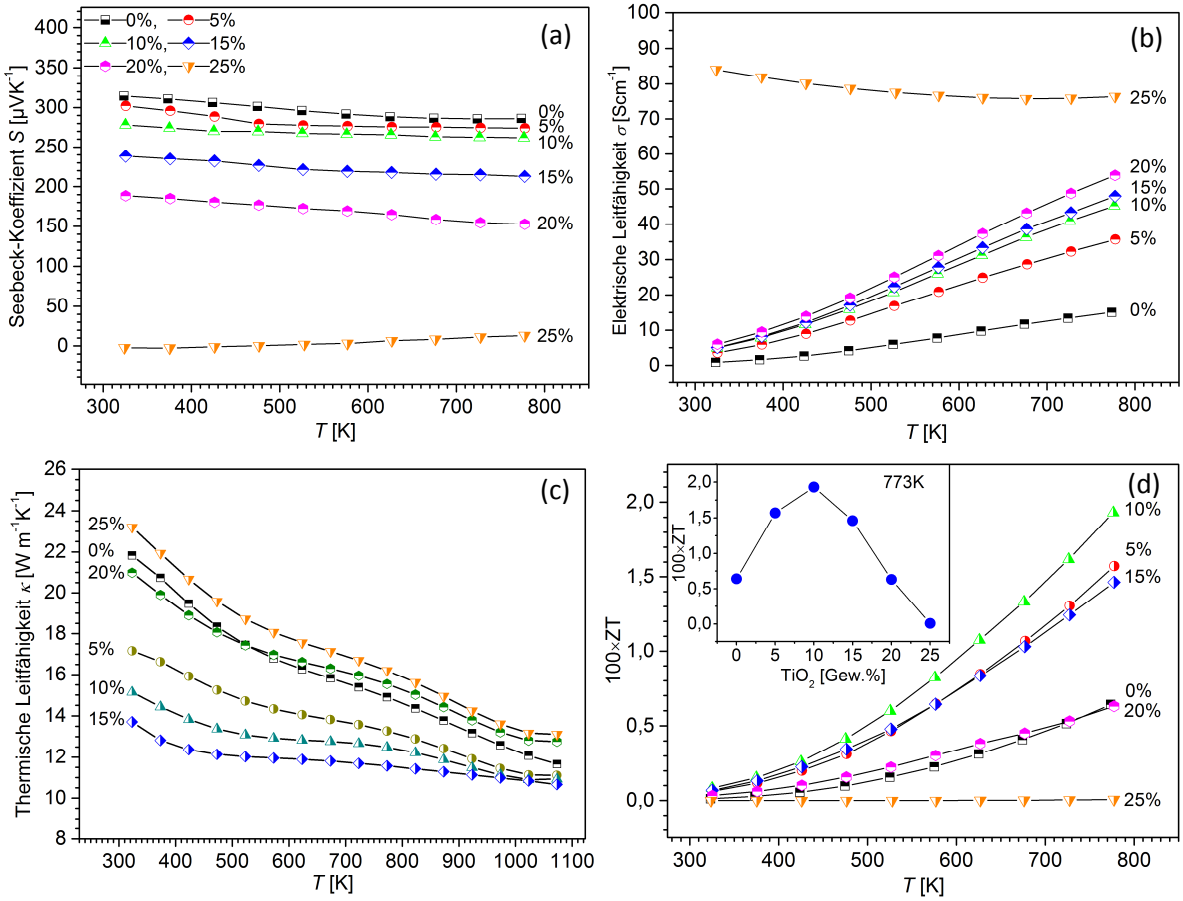


*Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten (a), elektrischen Leitfähigkeit (b), Wärmeleitfähigkeit (c) und ZT (d) für B_4C- und B_4C-TiO_2-Proben, die bei 1900 °C über SPS gesintert wurden. Der Einschub in **4.25d** zeigt, dass der maximale ZT-Wert bei 773 K und 10% TiO_2-Addition liegt.*

Die elektrische Leitfähigkeit der Probe in Abhängigkeit der Temperatur ist in **Abbildung 4.25b** dargestellt. Die Proben mit TiO_2-Addition bis zu 20 Gew.% zeigen typische Halbleiter-Transport-eigenschaften, d. h., σ steigt mit steigender Temperatur an. Die elektrische Leitfähigkeit der B_4C/25 Gew.% TiO_2-Probe nimmt mit der Temperatur ab, welche den metallischen Charakter des Materials wie bei der Seebeck-Koeffizient-Messung bestätigt. Darüber hinaus steigt die elektrische Leitfähigkeit der B_4C_{1-x}-TiB_2 Proben mit zunehmender TiO_2-Addition an, die auf die Bildung einer B_4C_{1-x} und TiB_2-Phase zurückgeführt werden kann. Wie bereits in **Abbildung 4.25a** und **4.25b** gezeigt, ändern die thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid von einem Halbleiter zu einem Metall, wenn der TiO_2-Zusatz von 20 Gew.% auf 25 Gew.% steigt. Nach der Perkolationstheorie in Zwei-Phasen-Materialien [194] erfolgt eine Änderung der Kompositeingenschaften, wenn die Menge einer Komponente seiner Perkolationsschwelle erreicht. Korrelieren der Änderung in *S* und σ mit der Phasenzusammensetzung in **Tabelle 4.3** ist ersichtlich, dass die Perkolationsschwelle der TiB_2-Phase in den B_4C_{1-x}-TiB_2-Kompositen im Bereich

von 0,139 ~ 0,189 liegt, dies steht in Übereinstimmung mit dem berichteten Ergebnis für ein nicht reaktiv synthetisiertes B_4C-TiB_2-System [195].

Die thermische Leitfähigkeit der Proben nimmt mit steigender Temperatur ständig ab (**Abbildung 4.25c**). Die Wärmeleitfähigkeit von Borcarbid wird durch die Addition von nanoskaligen TiO_2-Partikeln bis zur Perkolationsschwelle reduziert. Die mit 15 Gew.% TiO_2 gesinterten Probe zeigt die niedrigsten Werte von 13,7 ~ 10,7 W/m·K im gesamten untersuchten Temperaturbereich. Wie schon in **Abschnitt 2.2.1** geschrieben, ist die gesamte Wärmeleitfähigkeit die Summe der Beiträge von Ladungsträgern (κ_e) und Gittern (κ_{ph}), nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz (**Gleichung 2.13**) ist die berechnete κ_e zur gesamten thermischen Leitfähigkeit weniger als 1,8% für die Proben mit TiO_2-Zusatz bis zu 15 Gew.%. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich Folge der Abnahme der Phononen-Komponente ist, die auf die verstärkte Phononen-Streuung an den Defekten in der B_4C_{1-x}-Phase und an den Nano-Partikeln von TiB_2 zurückgeführt werden kann. Für die Proben mit hohem TiB_2-Anteil (20 ~ 25 Gew.% TiO_2) ist die Wärmeleitfähigkeit größer als die der reinen B_4C-Probe. Die Ursache der höheren thermischen Leitfähigkeit liegt in dem großen Anteil an der metallähnlichen TiB_2-Phase in den beiden Proben.

Abbildung 4.25d zeigt den berechneten dimensionslosen Gütefaktor *ZT* der Proben. Der *ZT*-Wert von Borcarbid wird durch TiO_2-Addition (außer 25 Gew.% TiO_2) erhöht und besitzt ein Maximum bei 10 Gew.% TiO_2 (Einschub in **Abbildung 4.25d**). Der größte *ZT*-Wert von 0,02 wird bei 773 K erreicht, der 100% höher als die des Materials ohne TiO_2-Zusatz ist. Diese Erhöhung von *ZT* resultiert im Wesentlichen aus der Verringerung der thermischen Leitfähigkeit und Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Proben.

Der Zusatz von Silizium und TiO_2 in B_4C führt zur Bildung einer B_4C_{1-x}-Phase und einer entsprechenden zweiten Phase in der Matrix. Für beide Komposite (B_4C_{1-x}-SiC und B_4C_{1-x}-TiB_2) gibt es eine optimale Zusatzmenge, wobei der dimensionslose Gütefaktor *ZT* maximal ist. Zur Modifizierung der thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid ist die metallähnliche Phase effektiver als die halbleitende Phase.

4.3 Synthese von nanoskaligen Borcarbid-Pulvern

Zur Herstellung nanostrukturierter Borcarbide sollten nanoskalige Borcarbid-Pulver synthesiert werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Synthese von Nano-Borcarbiden mittels verschiedenen Verfahren dargestellt und diskutiert.

4.3.1 Carbothermische Reduktion von Borsäure mit Kohlenstoff-Precursor

Die Herstellung von Borcarbid über eine carbothermische Reaktion von Borsäure und Kohlenstoff-Precursor wurde mit einem Molverhältnis von H_3BO_3/C = 1,5 ~ 8:1 bei Synthese-Temperaturen von 1300 °C bis 1900 °C durchgeführt. Der Überschuss an Boroxid dient dazu, die während der Wärmebehandlung als Gas verlorene Bor-Menge zu kompensieren, damit die Reaktionen vollständig ablaufen können. Eine Übersicht über einige Eigenschaften der hergestellten Produkte findet man in **Tabelle 4.4**. Der Einfluss von Wärmebehandlungstemperatur und Ausgangskomposition auf die Phasenzusammensetzung, Morphologie sowie Stöchiometrie der hergestellten Pulver werden im Folgenden näher erläutert.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien, Prozessparameter und Phasenzusammensetzung des über carbothermische Reduktion synthetisierten Pulvers.

Proben	Molverhältnis H3BO3/C	Prozesstemperatur [°C]	Haltezeit [min]	Phasen nach Wärmebehandlung	Gitterparameter des Borcarbids* a [Å]	c [Å]
C1	1,5	1300	20	B_2O_3, amorpher C	-	-
C2	1,5	1400	20	B_2O_3, Graphit	-	-
C3	1,5	1500	20	B_2O_3, Graphit	-	-
C4	1,5	1600	20	B_4C, B_2O_3, Graphit	-	-
C5	1,5	1700	20	B_4C, wenig Graphit	-	-
C6	1,5	1800	20	B_4C	5,6063	12,0877
C7	1,5	1900	20	B_4C	5,6068	12,0898
C8	2,0	1900	20	B_4C	5,5985	12,0819
C9	3,0	1900	20	B_4C	5,6016	12,0823
C10	4,0	1900	20	B_4C	5,5978	12,0693
C11	5,0	1900	20	B_4C	5,6019	12,0825
C12	6,0	1900	20	B_4C	5,6024	12,0841
C13	7,0	1900	20	B_4C	5,6015	12,0796
C14	8,0	1900	20	B_4C	5,6016	12,0783

*Ergebnisse aus Rietveld-Analyse

4.3.1.1 Thermische Analyse

In **Abbildung 4.26** sind die Ergebnisse der thermischen Analyse der Pulvermischung mit einem Molverhältnis $H_3BO_3/C = 4$ zusammengefasst. Es zeigt sich, dass es zwei ausgeprägte Stufen für den Masseverlust gibt. Im Temperaturbereich von 60 ~ 380 °C zeigt die TG-Kurve einen scharfen und deutlichen Masseverlust von ca. 45,88%. Entsprechend zeigt sich in der DTA-Kurve ein endothermer Peak, der mit der thermischen Dehydratisierung von Borsäure und carbonisierendem Bindemittel im Zusammenhang steht. Nach Pankajavalli *et al.* [196] läuft die thermische Zersetzung von H_3BO_3 über zwei Reaktionsschritte ab, Borsäure konvertiert zuerst zu Dioxoborsäure zwischen 100 °C und 130 °C, die sich weiter zu B_2O_3 bei T > 160 °C umsetzt.

$$H_3BO_3 \xrightarrow{100-130\,^{\circ}C} HBO_2 \xrightarrow{>160\,^{\circ}C} B_2O_3. \tag{4.5}$$

Die Gesamtreaktion der Zersetzung kann wie folgt formuliert werden:

$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O. \tag{4.6}$$

Im Temperaturintervall zwischen 380 °C und 1300 °C wurden keine sichtbaren Peaks oder Masseverlust in der DTA- bzw. TG-Kurve beobachtet, daher wurde alle Ausgangspulver bei 400 °C pyrolysiert,

um eine vollständig umgewandelte Mischung aus B_2O_3 und Kohlenstoff zu erhalten. Der zweite Masseverlust tritt bei etwa 1320 °C auf, und beträgt ca. 90% bei 1600 °C. Ein solch deutlicher Masseverlust ist auf die großen Gasmengen während der carbothermischen Reduktion sowie der Verdampfung von Boroxid und Borsuboxid bei hohen Temperaturen zurückzuführen [91, 197].

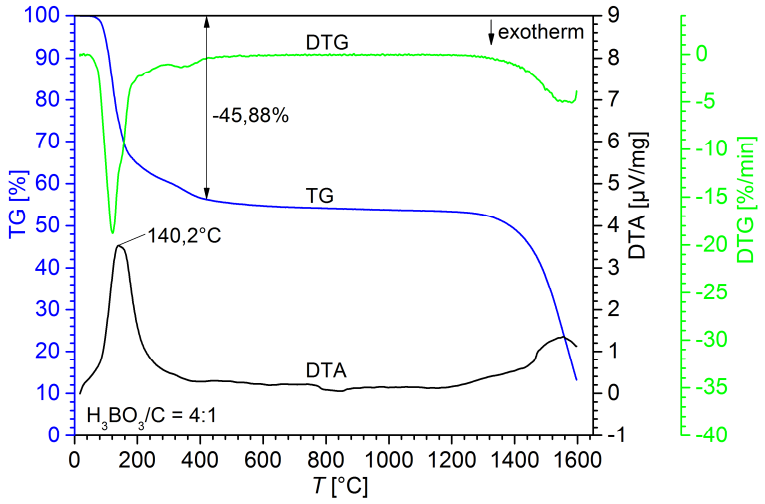


Abbildung 4.26: TG-, DTG- und DTA-Kurve des Pulvergemischs mit einem Molverhältnis von H_3BO_3/C = 4:1.

4.3.1.2 Einfluss der Wärmebehandlung auf die Synthese von Borcarbid-Pulvern

Abbildung 4.27 illustriert die Ergebnisse der XRD-Analyse des Ausgangspulvergemisches mit einem Molverhältnis H_3BO_3/C = 1,5 und dessen Produkte, die bei verschiedenen Temperaturen von 1300 °C bis 1900 °C für 20 min wärmebehandelt wurden. Wie in **Abbildung 4.27** erkennbar ist, enthält das Ausgangspulver nur B_2O_3 und amorphen Kohlenstoff. Nach der Wärmebehandlung bei 1300 °C, 1400 °C und 1500 °C wurden breite Kohlenstoff-Peaks beobachtet. Das weist darauf hin, dass nanokristalliner Kohlenstoff gebildet wurde. Außerdem ist eine Verringerung der Intensität der B_2O_3-Peaks deutlich zu erkennen. Korreliert man die XRD-Analyse mit den TG-DTA-Kurven in **Abbildung 4.26** wird festgestellt, dass in dem Temperaturbereich von 1320 ~ 1500 °C der Verlust an B_2O_3 die Hauptursache für den Masseverlust bei der Wärmebehandlung ist. Erst nach Glühen bei 1600 °C für 20 Minuten sind Peaks von Borcarbid in den Diffraktogrammen zu sehen, jedoch sind immer noch nicht umgesetzte Reaktanden in dem Produkt vorhanden. Mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur nehmen die Intensitäten der entsprechenden Peaks von B_2O_3 und Kohlenstoff ab. Für die bei 1800 °C und 1900 °C hergestellten Pulver wurden nur solche Peaks, die einem rhomboedrischen B_4C zugeordnet sind, beobachtet. Die Arbeit von Alizadeh *et al.* [198] hat gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von Borcarbid sowohl von der Temperatur als auch von der Haltezeit abhängt, im Falle einer identischen Haltezeit ist eine höhere Temperatur mit einer erhöhten Reaktivität verbunden [96], was zu einer vollständigen Umsetzung zu Borcarbid führt.

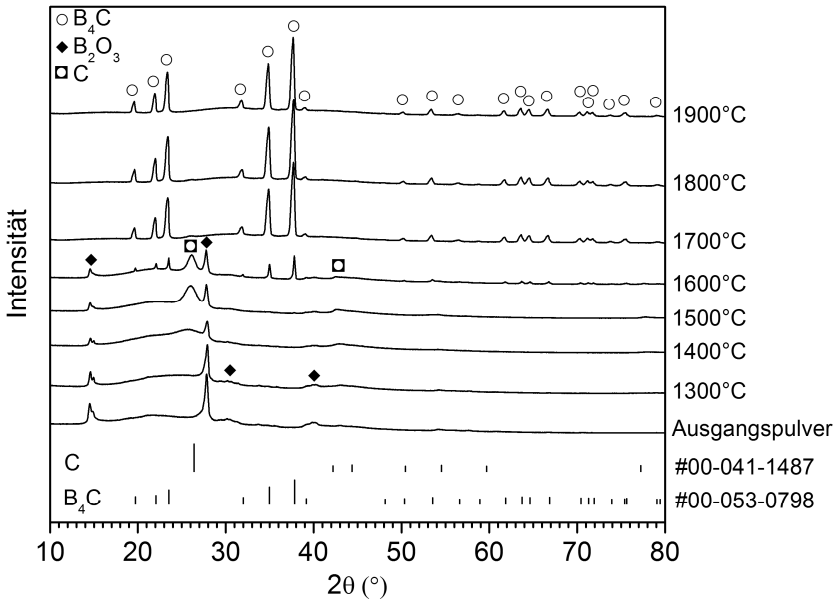


Abbildung 4.27: Diffraktogramme des Ausgangspulvers mit H_3BO_3/C = 1,5 und dessen Produkte, die bei 1300 ~ 1900 °C für 20 min wärmebehandelt sind. ICDD PDF-Nummer: 00-035-0798 (B_4C) und 00-041-1487 (2H-C).

4.3.1.3 Einfluss der Wärmebehandlungstemperatur auf die Morphologie der synthetisierten Borcarbidpulver

Abbildungen 4.28a, **b** und **c** zeigen die FESEM-Aufnahmen der Borcarbid-Pulver, die aus einer Mischung von H_3BO_3/C = 1,5 bei 1700 °C, 1800 °C, und 1900 °C für 20 Minuten synthetisiert sind. Die Pulver sind durch die Koexistenz von feinen Körnern und nadelförmigen Teilchen gekennzeichnet. Mit zunehmender Erwärmungstemperatur von 1700 °C bis 1900 °C wurden viele kleine Körner mit einer Korngröße von 1 ~ 3 μm gebildet. Die Verringerung der Partikelgröße mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur ist wahrscheinlich auf die damit verbundene Erhöhung der Heizrate[18] zurückzuführen, welche die Bildung von vielen kleinen Kristalliten begünstigt [91]. Ähnliche Mikrostruktur mit unterschiedlicher Morphologie wurde in der Studie von Jung *et al.* [96] für die Herstellung von B_4C aus einem B_2O_3/C-System gezeigt. Die Autoren berichten, dass die Bildung von nadelförmigen Partikeln durch eine Gas-Festkörper-Grenzflächenreaktion und die Bildung von feinteiligen Teilchen durch eine Flüssig-fest-Grenzflächenreaktion entstanden sind. Wie schon bei der thermischen Analyse und XRD-Analyse gezeigt, wurde eine große Menge an Boroxid-/Borsuboxid-Gasen während der Erwärmung gebildet. Die Gas-Festkörper-Reaktion in dieser Arbeit könnte mit einem heterogenen zweidimensionalen Keimbildungsmechanismus zusammenhängen, wobei das Wachstum einer bestehenden Schicht und die Bildung einer neuen Schicht über 2D-Keimbildung auf der bestehenden Schicht gleichzeitig stattfindet [199]. Die dadurch gebildeten Borcarbid-Teilchen besitzen eine mehrschichtige Struktur und glatte Oberflächen (**Abbildung 4.28d**). Die meisten feinen Borcarbid-Teilchen weisen eine Polyeder-Morphologie auf, die in **Abbildung 4.28e** dargestellt ist. Zusätzlich wurde die Borcarbid-Phase über EDX-Messung identifiziert (**Abbildung 4.28e**).

[18] Die Erhöhung der Heizrate kommt dadurch zustande, dass der Temperaturgradient durch die zunehmende Wärmebehandlungstemperatur erhöht wird.

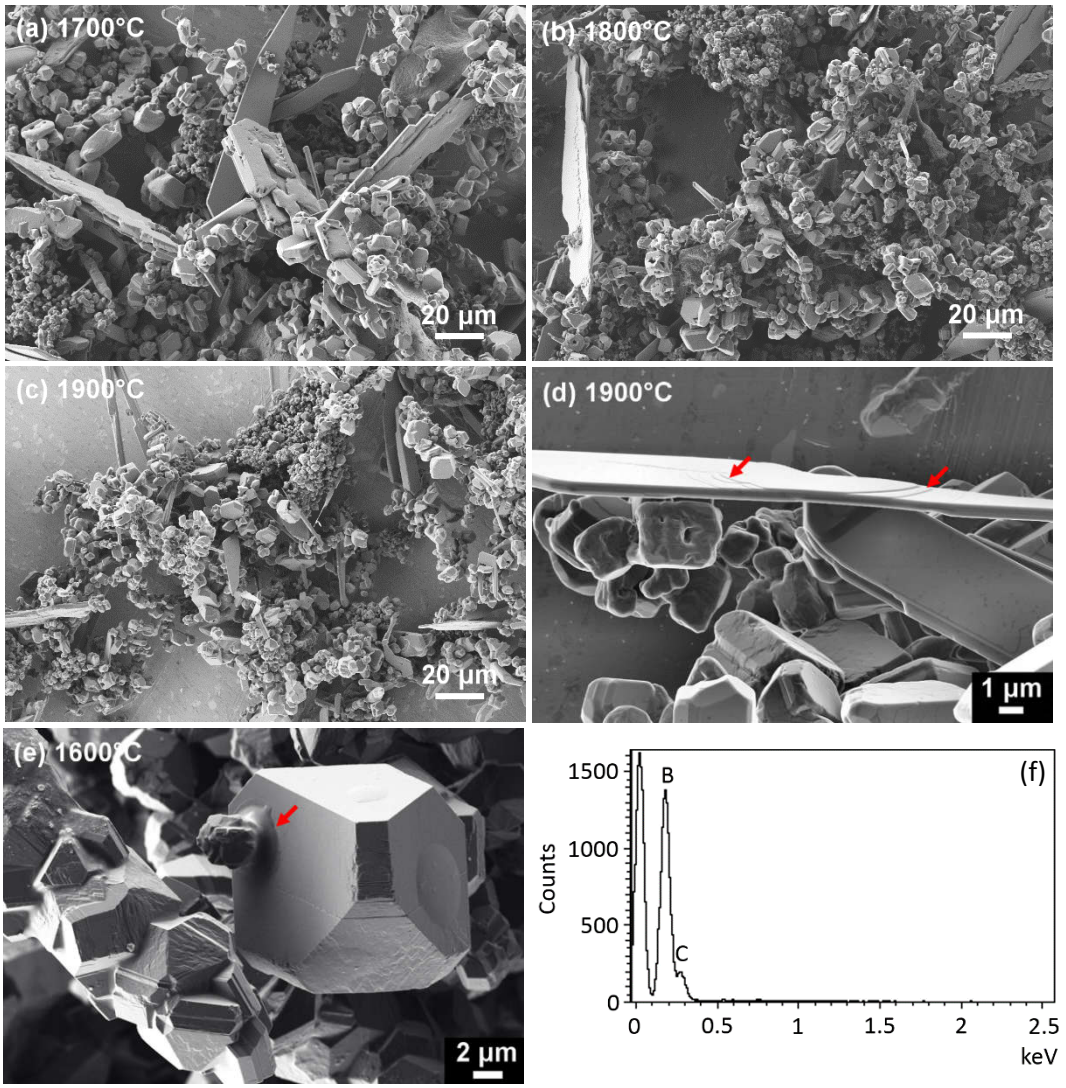


Abbildung 4.28: FESEM-Aufnahmen der Pulver, die aus Mischung von H_3BO_3/C = 1,5 bei verschiedenen Temperaturen für 20 Minuten synthetisiert sind, (a) 1700 °C, (b) 1800 °C, (c) 1900 °C, (d) 1900 °C und (e) 1600 °C, und EDX-Spektrum des Pulvers (f), die Pfeile in (d) und (e) zeigen den Schichtenstruktur und die Reaktionsoberfläche von Borcarbid.

4.3.1.4 Einfluss der Ausgangszusammensetzung auf die Stöchiometrie der synthetisierten Borcarbidpulver

Theoretisch beträgt das molare Verhältnis von H_3BO_3 zu C für die Synthese von stöchiometrischem B_4C nach **Gleichung 2.17** etwa 0,57. Aufgrund des Bor-Verlustes während des Erwärmungsprozesses ist die Verwendung eines Überschusses an B_2O_3 ein allgemeiner Ansatz, um Borcarbid-Produkte ohne freien Kohlenstoff zu erhalten. Die Ergebnisse der Studie von Weimer *et al.* [98] deuten darauf hin, dass große Überschüsse an B_2O_3 der Bildung borreicher Borcarbiden ermöglichen. Um den Effekt der Ausgangszusammensetzung auf die Stöchiometrie der synthetisierten Pulver zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit das molare Verhältnis H_3BO_3/C von 1,5:1 bis 8:1 variiert.

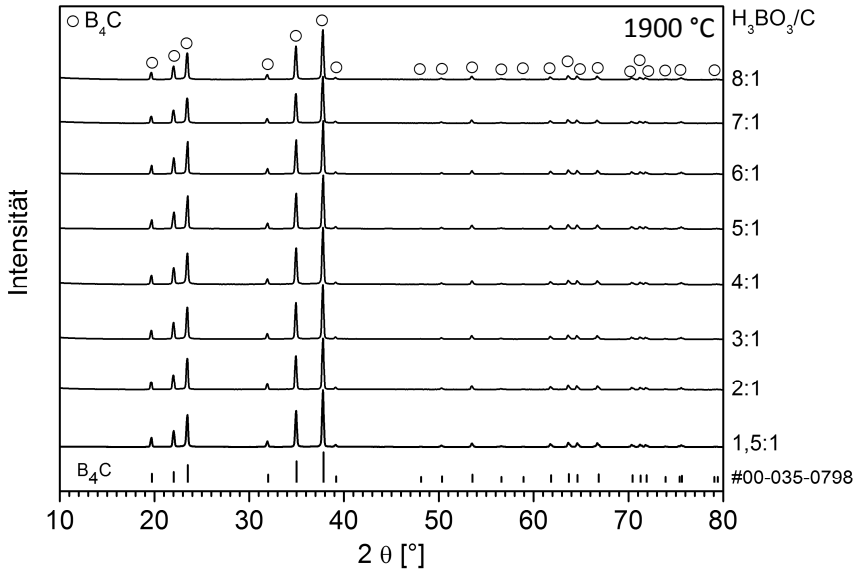


Abbildung 4.29: Diffraktogramme der Pulver, die aus Mischung von H_3BO_3/C = 1,5 ~ 8:1 bei 1900 °C für 20 Minuten hergestellt wurden.

Abbildung 4.29 zeigt die Diffraktogramme der hergestellten Produkte nach einer Wärmebehandlung bei 1900 °C für 20 Minuten. Es zeigte sich, dass die carbothermische Reduktion für alle Pulver abgeschlossen ist und nur Peaks der Borcarbid-Phase detektiert wurden. Basierend auf den Röntgenbeugungsdaten wurden die hexagonalen Gitterparameter der Pulver mittels der Rietveld-Verfeinerung bestimmt (**Tabelle 4.4**). Wie schon in **Abschnitt 4.1.2** beschreiben, korrelieren die Gitterkonstanten von Borcarbid mit dem Kohlenstoffgehalt (Einschub in **Abbildung 4.30**). Die Gitterparameter a zeigt sich eine stetige Zunahme mit steigender Stöchiometrie, während eine Änderung in der Steigung bei ca. 13 At.% C für die Zusammensetzungsabhängigkeit des Gitterparameters c beobachtet wird [59]. Der Vergleich der Gitterkonstanten in dieser Arbeit zeigt, dass der große Überschuss an B_2O_3 kaum Einfluss auf die Stöchiometrie der resultierenden Borcarbide hat (**Abbildung 4.30**). Alle hergestellten Pulver können einer B_4C-Phase zugeordnet werden, und die Werte der Gitterkonstanten sind vergleichbar mit den des Standard-B_4C (PDF 00-035-0798, a = 5,6003 Å und c = 12,086 Å). Nach Weimer *et al.* [98] hängt die Zusammensetzung der synthesierten Borcarbide stark von der Prozesstemperatur und dem Molverhältnis B_2O_3/C des Ausgangspulvers ab, im Fall eines Überschusses an B_2O_3 können borreiche Borcarbide bei Temperaturen $>$ 2300 K synthetisiert werden. Die Bildung der B_4C-Phase in dieser Arbeit lässt sich auf die geringere Wärmebehandlungstemperatur zurückführen. Um die Partikelgröße des gebildeten Borcarbids niedrig zu halten, wurden die Synthese-Temperatur auf 1900 °C begrenzt. T $>$ 2000 °C führt zu einem starken Wachstum der Borcarbid-Partikel [91].

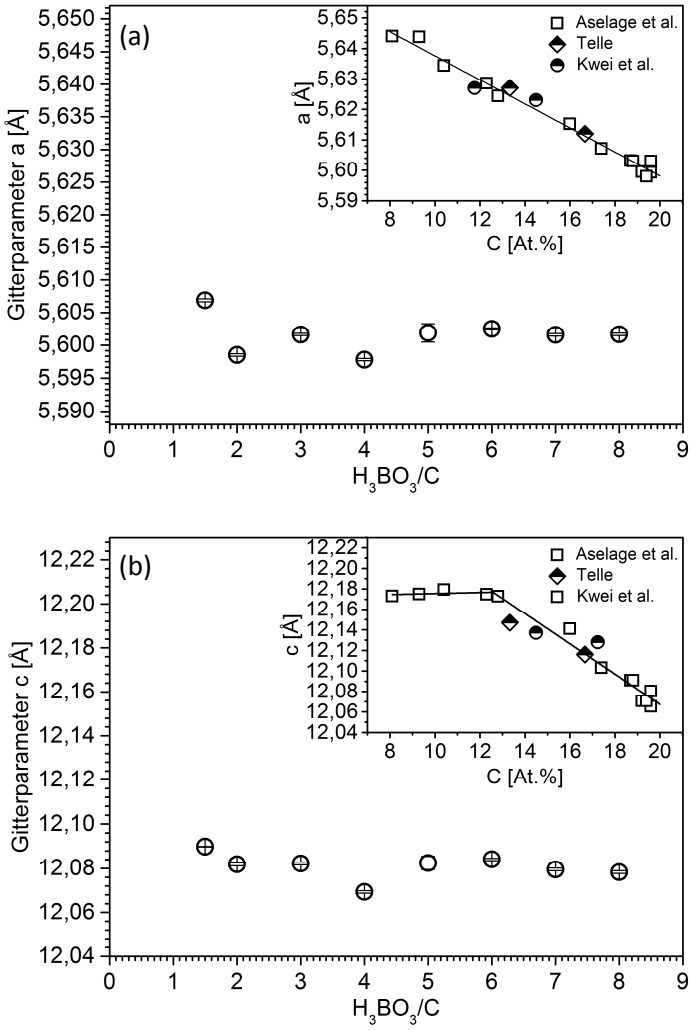


Abbildung 4.30: Abhängigkeit der Gitterparameter der Borcarbide vom Molverhältnis H_3BO_3/C, (a) Parameter a und (b) Parameter c, die bei 1900 °C für 20 min hergestellt wurden. Die Einschübe zeigen die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Kohlenstoffgehalt, Literaturwerte von Aselage et al. [182], Telle [173], und Kwei et al. [181].

4.3.1.5 Einfluss der Ausgangszusammensetzung auf die Morphologie der synthetisierten Borcarbidpulver

Abbildung 4.31 zeigt die FESEM-Aufnahmen der Borcarbid-Pulver, die aus Pulvermischungen mit verschiedenen Molverhältnissen bei 1900 °C für 20 Minuten hergestellt wurden. Dabei ist zu erkennen, dass sich die Menge der nadelförmigen Borcarbide mit zunehmenden H_3BO_3/C-Verhältnissen reduziert. Für die Pulverprodukte aus $H_3BO_3/C \geq 4$ wurden nur feine B_4C-Partikel gebildet. Darüber hinaus verringert sich die Partikelgröße vom Mikrometerbereich in den Submikrobereich, wenn das H_3BO_3/C-Verhältnis von 4 auf 8 steigt. Das aus einer Ausgangsmischung mit $H_3BO_3/C = 8$ hergestellten B_4C-Pulver weist eine enge Korngrößenverteilung auf und die mittlere Partikelgröße liegt bei ca. 300 nm.

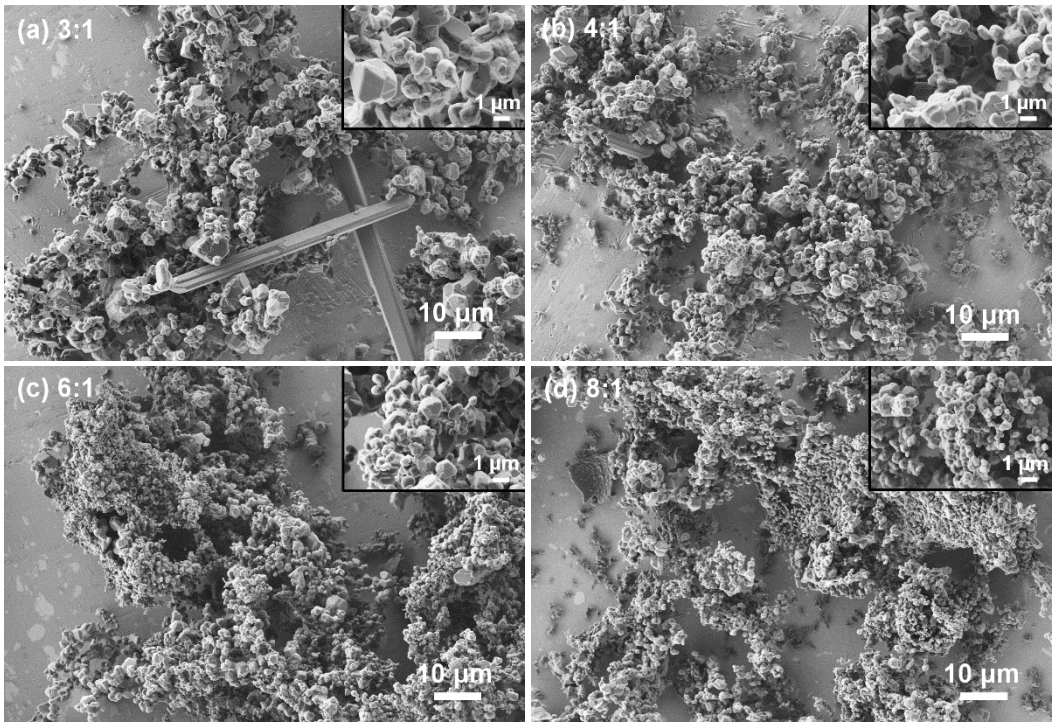


Abbildung 4.31: FESEM-Aufnahmen der Pulver, die aus Mischungen mit verschiedenen Molverhältnissen H_3BO_3/C bei 1900 °C für 20 Minuten hergestellt wurden, (a) 3:1, (b) 4:1, (c) 6:1 und (d) 8:1.

4.3.1.6 Bildungsmechanismus

Basierend auf Untersuchungen zur Prozesskinetik haben Weimer *et al.* [91] berichtet, dass die Bildung von Borcarbid durch carbothermische Reduktion stark von den Phasenänderungen des Reaktanten Boroxid (fest → flüssig → gasförmig), der Heizrate und der Temperatur abhängig ist. Unter schnellen Erwärmungsbedingungen können an den Bildungsprozessen von Borcarbid folgende Reaktionen beteiligt sein:

$$B_2O_3\,(s) \xrightarrow{452\,^\circ C} B_2O_3\,(l) \xrightarrow{1860\,^\circ C} B_2O_3\,(g) \tag{4.7}$$

$$B_2O_3\,(l) + C\,(s) \rightarrow B_2O_2\,(g) + CO\,(g) \tag{4.8}$$

$$B_2O_3\,(g) + C\,(s) \rightarrow B_2O_2\,(g) + CO\,(g) \tag{4.9}$$

$$2B_2O_3\,(l) + 7C\,(s) \rightarrow B_4C\,(s) + 6CO\,(g) \tag{4.10}$$

$$2B_2O_3\,(g) + 7C\,(s) \rightarrow B_4C\,(s) + 6CO\,(g) \tag{4.11}$$

$$2B_2O_2\,(g) + 5C\,(s) \rightarrow B_4C\,(s) + 4CO\,(g) \tag{4.12}$$

Das gasförmige Borsuboxid wird unter reduzierender Umgebung bei etwa 1277 °C nach **Gleichung 4.8 und 4.9** generiert. Dessen Bildung ist bei hohen Temperaturen energetisch günstiger [200]. Weimer *et al.* [91] beobachteten eine Änderung der Bildungsmechanismen von Borcarbid bei etwa 1700 °C, wobei sich die Flüssigkeit-Festkörper-Reaktion (**Gleichung 4.10**) zu einer Gas-Festkörper-Reaktion (**Gleichung 4.12**) verschiebt. Allerdings sollte der Einfluss der Ausgangszusammensetzung im Falle von großem B_2O_3-Überschuss auf den Reaktionsmechanismus berücksichtigt werden. Auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit wurden die Bildungsmechanismen für Borcarbid hinsichtlich B_2O_3-reicher Umgebung untersucht **(Abbildung 4.32)**. Für die Ausgangsmischungen mit dem Molverhältnis $1{,}5 < H_3BO_3/C < 4$ wird ein Teil der Kohlenstoffoberfläche durch flüssiges B_2O_3 bei der Wärmebehandlung abgedeckt. Dabei treten sowohl Flüssig-Festkörper-Reaktionen als auch Gas-Festkörper-Reaktionen gleichzeitig auf, was zur Bildung feiner und nadelförmiger B_4C-Pulver führt; wenn das Molverhältnis $H_3BO_3/C \geq 4$ ist, werden alle Kohlenstoffpartikel mit B_2O_3-Schmelze während der Wärmebehandlung bedeckt und es steht keine freie Kohlenstoffoberfläche für die Gas-Festkörper-Reaktion zur Verfügung. Damit findet die Bildung von B_4C nur durch die Flüssig-Festkörper-Reaktion statt und das B_2O_3-/B_2O_2-Gas trägt zur Synthese von Borcarbid nicht bei. Die dadurch gebildeten Borcarbid-Pulver sind gleichförmig und sehr fein.

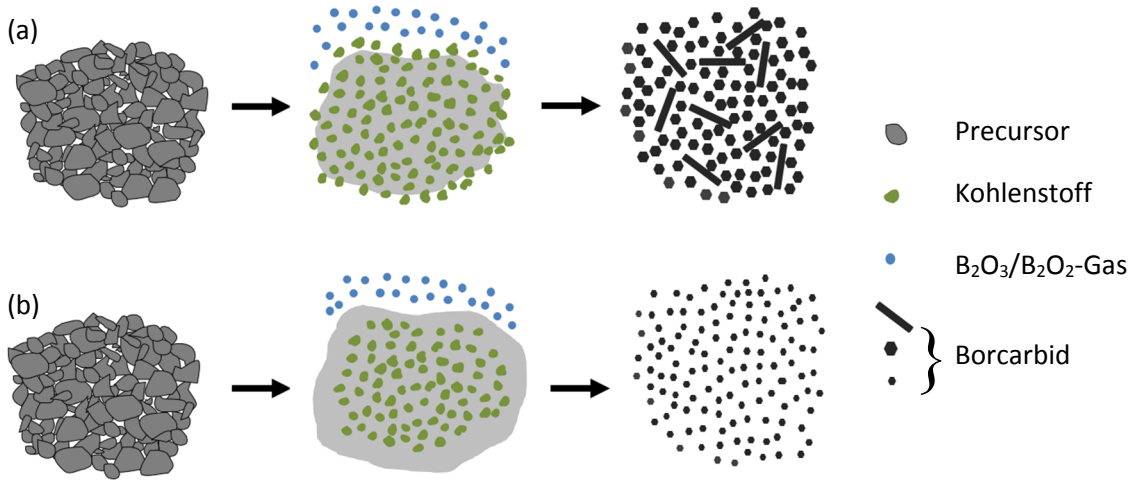


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung der Bildungsmechanismen von Borcarbid-Teilchen für (a) $H_3BO_3/C < 4$, und (b) $H_3BO_3/C \geq 4$.

4.3.2 Carbothermische Reduktion vom gasförmigen B_2O_3/B_2O_2 mit Kohlenstoff

4.3.2.1 Thermodynamische Analyse

Bei der Herstellung von Borcarbid mittels Gas-Festkörper-Reaktion erfolgen die Reaktionen erst nach Einströmen des B_2O_3-Gases in den Reaktor, für den gesamten Prozess können verschiedene Reaktionen auftreten. Die möglichen Reaktionen dabei sind:

- Bildung von Borcarbid durch Reduktion von gasförmigem B_2O_3 nach **Gleichung 4.11**
- Bildung von B_2O_2-Gas nach **Gleichung 4.9**
- Bildung von Borcarbid durch Reduktion von gasförmigem B_2O_2 nach **Gleichung 4.12**.

Die Änderung der freien Enthalpie ΔG der obigen Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur unter unterschiedlichem Systemdruck ist in **Abbildung 4.33** dargestellt. Die Berechnung wurde mit dem Programm Factsage[19] durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl höhere Temperaturen als auch geringerer Systemdruck alle Reaktionen begünstigen. Bei einem Systemdruck von 1 mbar ist $\Delta G < 0$ bei $T > 860$ °C für die Reaktion von B_2O_3-Gas mit Kohlenstoff (**Abbildung 4.33a),** während ΔG für die Bildung von gasförmigem B_2O_2 bei $T > 1020$ °C negativ ist (**Abbildung 4.33b**). Das entstehende B_2O_2-Gas kann bevorzugt mit dem Kohlenstoff reagieren, da die **Reaktion 4.12** schon bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann ($\Delta G < 0$ bei $T > 692$ °C in **Abbildung 4.33c**). Der berechnete Gasdruck in **Abbildung 4.33d** steigt kontinuierlich mit zunehmender Temperatur an, zwischen 1300 °C und 1600 °C liegt der Partialdruck von B_2O_3 im Bereich von 0,066 mbar und 0,657 mbar, so dass genügend B_2O_3-Gas zur Bildung von B_4C-Partikeln zur Verfügung steht. Die Reduktionsreaktion erfolgt dann auf der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel. Da das flüssige B_2O_3 ($T > 452$ °C) und die Kohlenstoffteilchen voneinander getrennt sind, ist der Gastransport vom Tiegel in den Reaktor langsam und die Menge an gasförmigem B_2O_3 innerhalb des Reaktors hängt entscheidend von dem Gasaustausch durch die geöffneten Löcher des Reaktors ab (Siehe **Abbildung 3.6**).

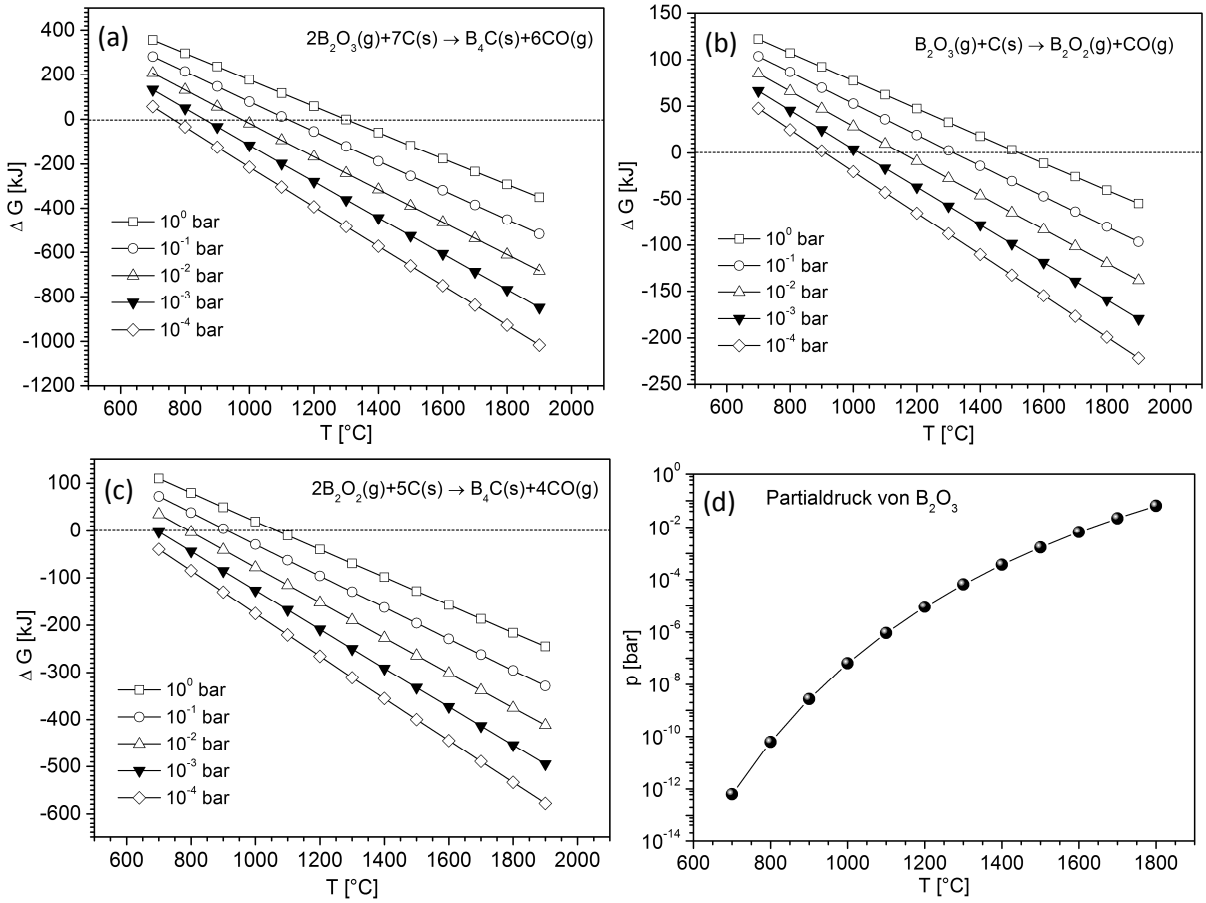


Abbildung 4.33: Änderung der freien Enthalpie ΔG in Abhängigkeit der Temperatur unter unterschiedlichem Systemdruck, (a) $2B_2O_3$ (g) + 7C (s) → B_4C (s) + 6CO (g), (b) B_2O_3 (g) + C (s) → B_2O_2 (g) + CO (g), (C) $2B_2O_2$ (g) + 5C (s) → B_4C (s) + 4CO (g) und (d) Partialdruck von B_2O_3 bei unterschiedlicher Temperatur mit P_{gesamt} = 1,01325 bar.

[19] Thermodynamische Software und Datenbank, verwendete Version Factsage 6.3 von der Firma GTT-Technologies.

4.3.2.2 Reaktion mit Mikro-Kohlenstoff-Pulver

Die Diffraktogramme des Ausgangspulvers und der Pulver, die bei Temperaturen von 1300 °C bis 1600 °C mit gasförmigen Boroxiden für 360 min geglüht wurden, sind in **Abbildung 4.34** dargestellt. Dabei wurden nur Peaks von B_4C und Kohlenstoff beobachtet. Zusätzlich zu den scharfen Peaks, die von XRD-Signalen des kristallinen B_4C stammen, zeigen die Spektren auch breite Peaks bei 2θ = 22,7° und zwischen den zwei schärfsten Peaks bei 2θ = 36,4°, welche auf die Anwesenheit amorpher oder nanoskaliger B_4C-Partikel hindeuten. Der Kohlenstoff liegt in amorpher Form in allen Proben vor, wie die sehr breiten Hauptpeaks bei 2θ = 22,6° und 2θ = 42,5° indizieren.

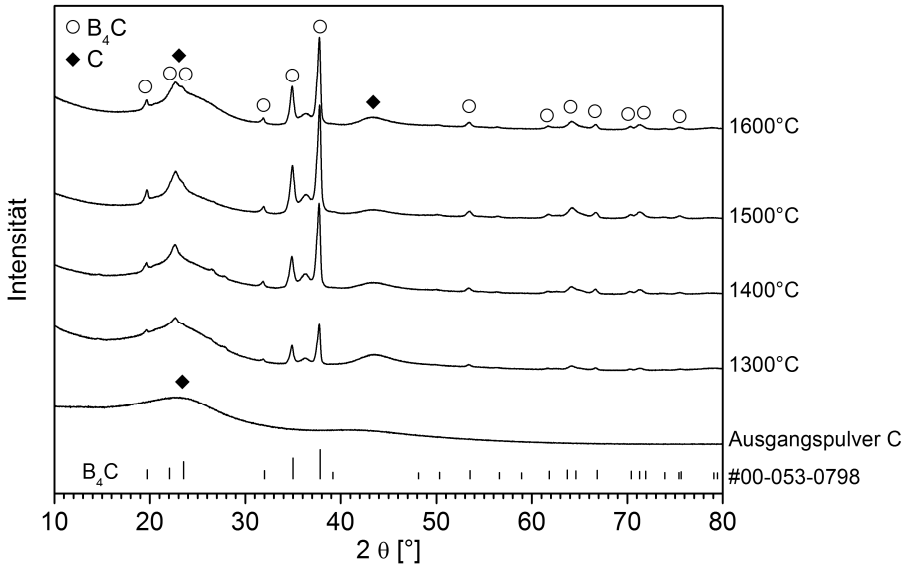


Abbildung 4.34: Diffraktogramme des Ausgangspulvers und der Produkte, die bei verschiedenen Temperaturen aus gasförmigen Boroxiden und Mikro-Kohlenstoff hergestellt wurden.

Der Kohlenstoffrest in allen Produkten zeigt, dass der Ausganskohlenstoff nicht vollständig in Borcarbid umgewandelt wurde. Die Mikrostruktur des Pulvers nach der Reaktion bei 1600 °C ist in **Abbildung 4.35a** dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass eine homogene B_4C-Schicht nach der Wärmebehandlung gebildet wurde. Kang *et al.* [201] untersuchten die nichtoxidischen keramischen Beschichtungen auf Graphitsubstraten über Gas-Festkörper-Reaktion. Sie berichteten, dass die Schichtbildung der Keramiken sowohl von der Haltezeit als auch von der Reaktionstemperatur abhängt. Die Bildung von Borcarbid wurde in dieser Arbeit wesentlich über die Temperatur gesteuert. Die in FESEM-Aufnahme bestimmten Schichtdicke des gebildeten B_4C nimmt mit steigender Temperatur zu und liegt im Bereich von 2,3 μm und 6,4 μm (**Abbildung 4.35b**). Bei 1600 °C betrug die durchschnittliche Bildungsrate ca. 0,018 μm/min.

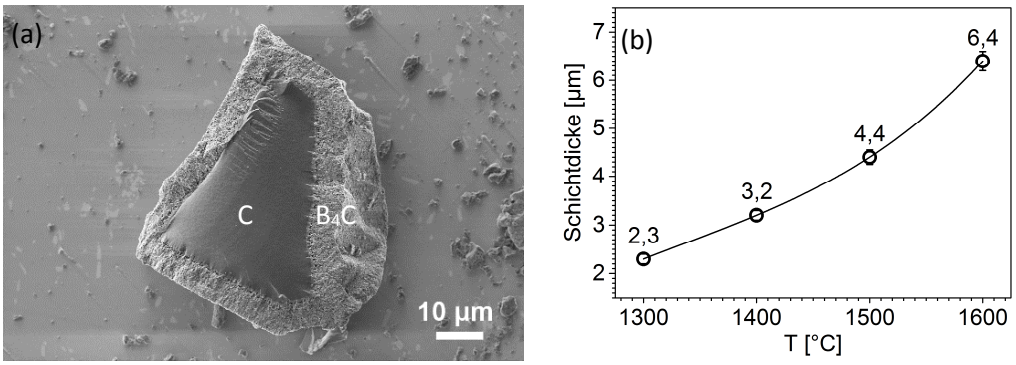


Abbildung 4.35: FESEM-Aufnahme der Bruchfläche des Produktes nach Reaktion bei 1600 °C für 360 min (a) und Schichtdicke der gebildeten B_4C-Schicht (b).

Eine genaue Betrachtung der Querschnittfläche der Proben zeigen, dass die gebildeten B_4C-Schichten eine poröse Struktur aufweisen (**Abbildung 4.36**). Die offene und kanalförmige Porosität der Schicht entsteht infolge der Gasbildung während der carbothermischen Reduktion. Die Porengröße liegt in Bereich von 50 nm bis 500 nm, die mit zunehmender Temperatur stark steigt. Außerdem zeigt es eine scharfe Grenzfläche zwischen dem nicht-reagierten Kohlenstoff und der B_4C-Schicht. Die FESEM-Aufnahmen der Oberfläche der bei unterschiedlichen Temperaturen gebildeten B_4C-Schicht sind in **Abbildung 4.37** zu sehen. Die Oberfläche der bei 1300 °C und 1400 °C hergestellten Schichten bestehen aus zahlreichen rundlichen nano-Partikeln, deren Partikelgröße zwischen 50 nm und 100 nm liegen. Bei erhöhter Reaktionstemperatur von 1500 °C kommt es zu einem Wachstum der B_4C-Partikel. Gleichzeitig ist dabei eine leicht gesinterte Morphologie der Oberfläche zu beobachten. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 1600 °C treten das Partikelwachstum und der Sinterprozess verstärkt auf. Dadurch bildet sich auf der Oberfläche ein Netzwerk aus unregelmäßigen Partikeln mit offenen Poren.

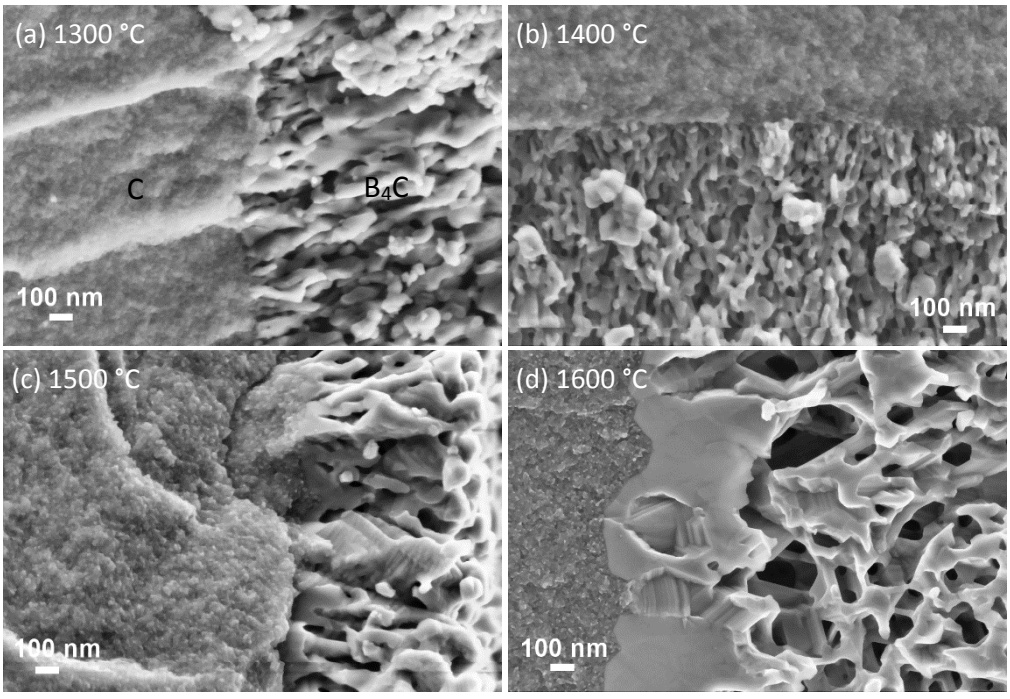


Abbildung 4.36: FESEM-Aufnahmen der Querschnittfläche der Pulverprodukte, die bei verschiedenen Temperaturen für 360 min reagiert wurden, (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C und (d) 1600 °C.

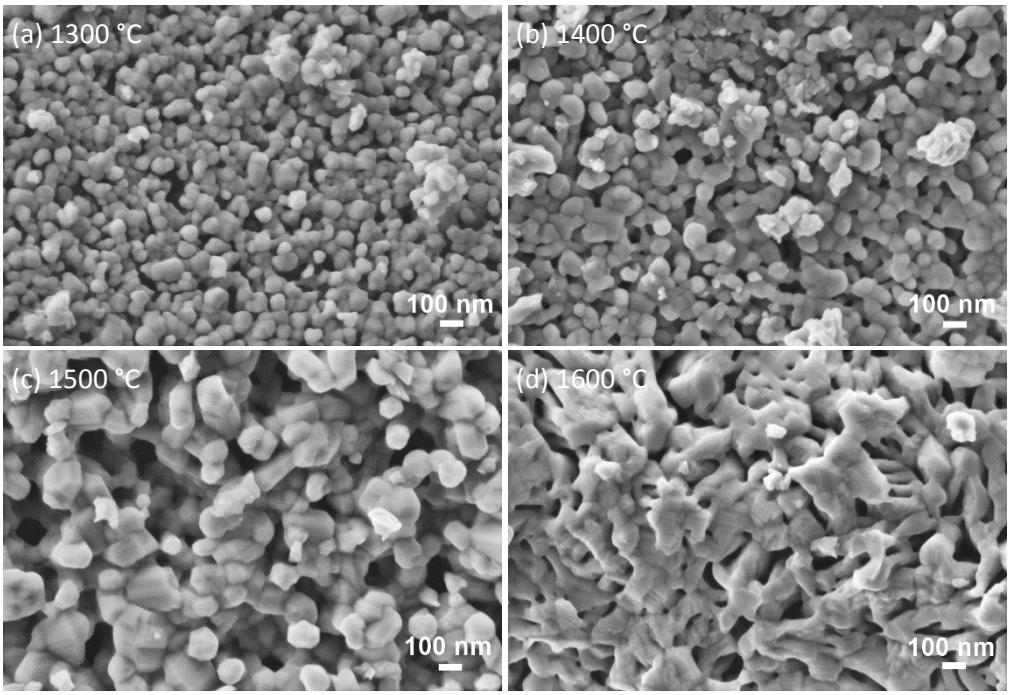


Abbildung 4.37: FESEM-Aufnahmen der Oberfläche der Pulverprodukte, 360 min bei verschiedenen Temperaturen, (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C und (d) 1600 °C.

Die oben beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionstemperatur eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Nano-Borcarbid über die Gas-Festkörper-Reaktion spielt. Um deren Einfluss auf die Morphologie des Produktes zu verstehen, wurde im Folgenden der Reaktionsprozess näher betrachtet. Die Bildung von B_4C beginnt, wenn die gasförmigen Boroxide direkt mit der Kohlenstoffoberfläche reagieren. Dies geschieht über Keimbildung und Keimwachstum, welche durch Thermodynamik und Kinetik zusammen beeinflusst werden.

Der Reaktionsmechanismus bei der Anfangsphase einer Gas-Festkörper-Reaktion ist in **Abbildung 4.38** schematisch illustriert, wobei folgende Schritte auftreten [202, 203]: **(1)** ein Gasmolekül ist auf der Festkörperoberfläche adsorbiert, **(2)** das adsorbierte Gasmolekül reagiert mit einem Festkörpermolekül zu einem Produktmolekül, **(3)** das Produktmolekül diffundiert auf der Festkörperoberfläche, **(4)** das Produktmolekül trifft auf ein anderes Produktmolekül, und bildet einen neuen Keim oder lagert sich an einem vorhandenen Keim an, **(5)** das Produktmolekül verlässt einen kleinen Keim und lagert sich an einem größeren Keim an.

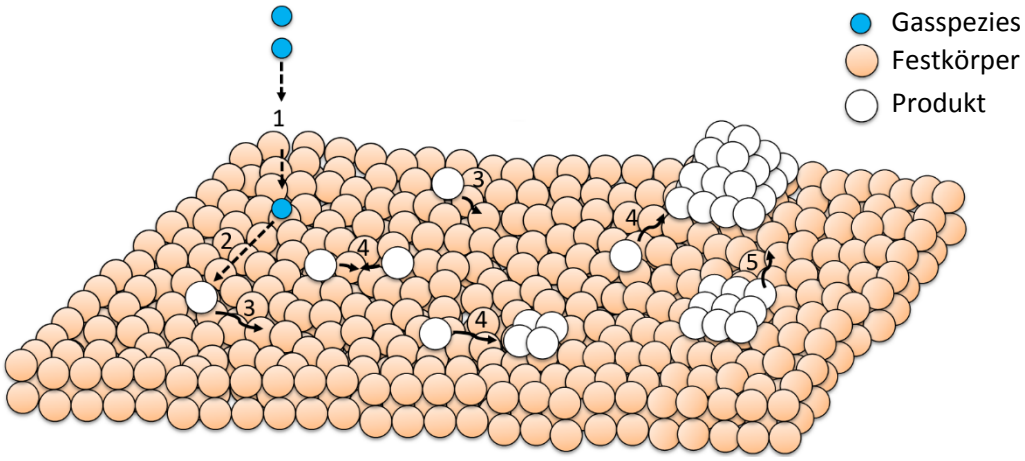


Abbildung 4.38: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus während der Anfangsphase einer Gas-Festkörper-Reaktion.

Nach der Theorie der Gas-Festkörper-Reaktion sind Schritte (2) und (3) in **Abbildung 4.38** entscheidend für den Verlauf des gesamten Bildungsprozesses [204]. Die Reaktionsrate K_R von Schritt (2) und die Diffusionsrate D_D von Schritt (3) hängen beide von der Temperatur ab, es gilt gemäß [203]:

$$K_R \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \tag{4.13}$$

$$D_D \propto \exp(-\frac{V_s}{k_B T}), \tag{4.14}$$

wobei E_a die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, V_s die Potentialbarriere der Diffusion, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur sind. Zhang *et al.* [205] betrachteten die atomistischen Prozesse in den frühen Phasen während des Dünnschichtwachstums und deuteten darauf hin, dass die Keimdichte N_{Keim} des Produktes bei der Gas-Festkörper-Reaktion von der Reaktionsrate K_R und der Diffusionsrate D_D zusammen bestimmt wird:

$$N_{Keim} \propto \frac{(K_R)^P}{(D_D)^q}, \tag{4.15}$$

hierbei sind p und q positive Konstanten. Anhand der **Gleichung 4.15** kann die Wirkung der Prozesstemperatur auf die Oberflächenmorphologie des Produktes qualitativ erklärt werden. Da sowohl die Reaktionsrate K_R als auch die Diffusionsrate D_D mit der Temperatur ansteigen, wird die Keimdichte N_{Keim} durch den Konkurrenz zwischen K_R und D_D bestimmt [203, 205]. Bei niedrigen Temperaturen diffundieren die Produktmoleküle langsam, während die intrinsische Reaktion relativ schnell läuft. Es werden daher kleine Keime mit einer hohen Keimdichte auf der Oberfläche gebildet (**Abbildung 4.37a** und **b**). Wenn die Temperatur auf 1500 °C bis 1600 °C ansteigt, diffundieren die Produktmoleküle schneller im Vergleich zu der Eigenreaktionsrate, demzufolge wird die Keimdichte reduziert, und es werden somit große Keime gebildet (**Abbildung 4.37c** und **d**).

Die starke CO-Gasbildung während der carbothermischen Reaktionen nach **Gleichungen 4.9**, **4.11** und **4.12** führt zu einer porösen Mikrostruktur der B_4C-Schicht. Aufgrund der offenen Porosität der B_4C-

Schicht kommt das B_2O_3/B_2O_2-Gas ständig in Kontakt mit der Kohlenstofffläche, bei verlängerter Reaktionszeit können die Kohlenstoffpartikel vollständig zu porösen Borcarbidpartikeln umgewandelt werden.

4.3.2.3 Reaktion mit Nano-Kohlenstoff-Pulver

Basierend auf den oben untersuchten Ergebnissen sollte die Herstellung von Nano-Borcarbid über eine Gas-Festkörper-Reaktion bei niedriger Temperatur (1300 °C ~ 1400 °C) durchgeführt werden können. Aus der Mikrostrukturuntersuchung in **Abbildung 4.36** geht hervor, dass die Partikelgröße des Ausgangskohlenstoffs ebenfalls die Mikrostruktur der Produkte beeinflussen konnte. Daher wurde die carbothermische Reduktion mit Nano-Kohlenstoff weiterführend untersucht.

Die XRD-Analyse der Pulverprodukte in **Abbildung 4.39** zeigt, dass der gesamte Nano-Kohlenstoff nach einer Reaktionszeit von 360 min zu B_4C reagiert. Neben den Peaks der B_4C-Phase wurden zusätzlichen Peaks von H_3BO_3 bei 2θ = 14,5° und 28° beobachtet. Mit steigender Temperatur sinkt die Menge an H_3BO_3. Die Anwesenheit von H_3BO_3 weist die Anwesenheit von originärem B_2O_3 auf der Oberfläche der B_4C-Partikel hin. Das B_2O_3 reagiert mit der Luftfeuchtigkeit direkt zu H_3BO_3.

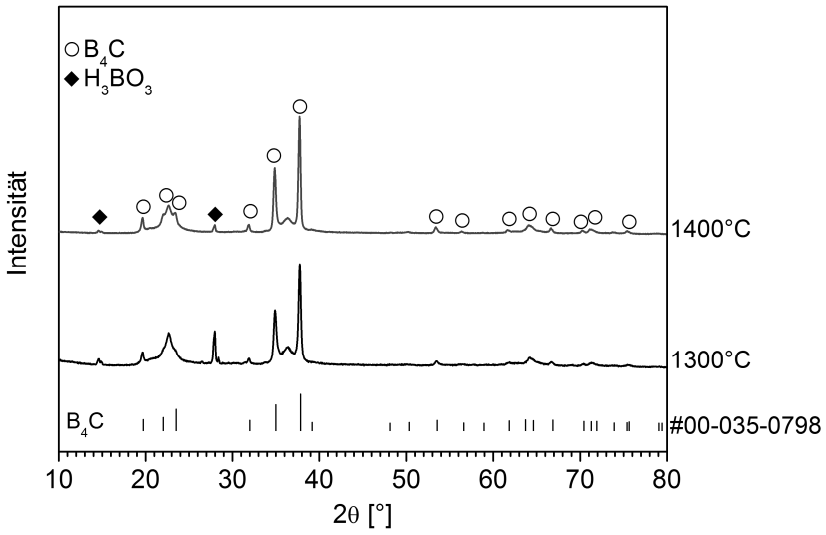


Abbildung 4.39: Diffraktogramme der Produkte, die bei verschiedenen Temperaturen aus gasförmigen Boroxiden und Nano-Kohlenstoff hergestellt wurden.

Die FESEM-Aufnahmen der bei 1300 °C und 1400 °C/360 min synthesierten B_4C-Pulver sind in **Abbildung 4.40** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die B_4C-Partikel aufgrund der kleinen Größe stark agglomeriert sind. Die B_4C-Partikel besitzen eine gleichmäßige nahezu runde Form, und es gibt keinen erkennbaren Größenunterschied zwischen den beiden Pulvern.

Die TEM-Aufnahme (**Abbildung 4.41a**) des bei 1400 °C hergestellten Pulvers bestätigt die Betrachtung unter FESEM. Die Partikel haben eine sphärische Morphologie und die durchschnittliche Größe liegt bei ca. 100 nm. Darüber hinaus wurde eine Domänenstruktur in vielen B_4C-Partikeln mittels TEM beobachtet. Das HRTEM-Bild **in Abbildung 4.41b** zeigt, dass diese Partikel neben nanokristallinen Zonen auch nanoamorphe Bereiche enthalten.

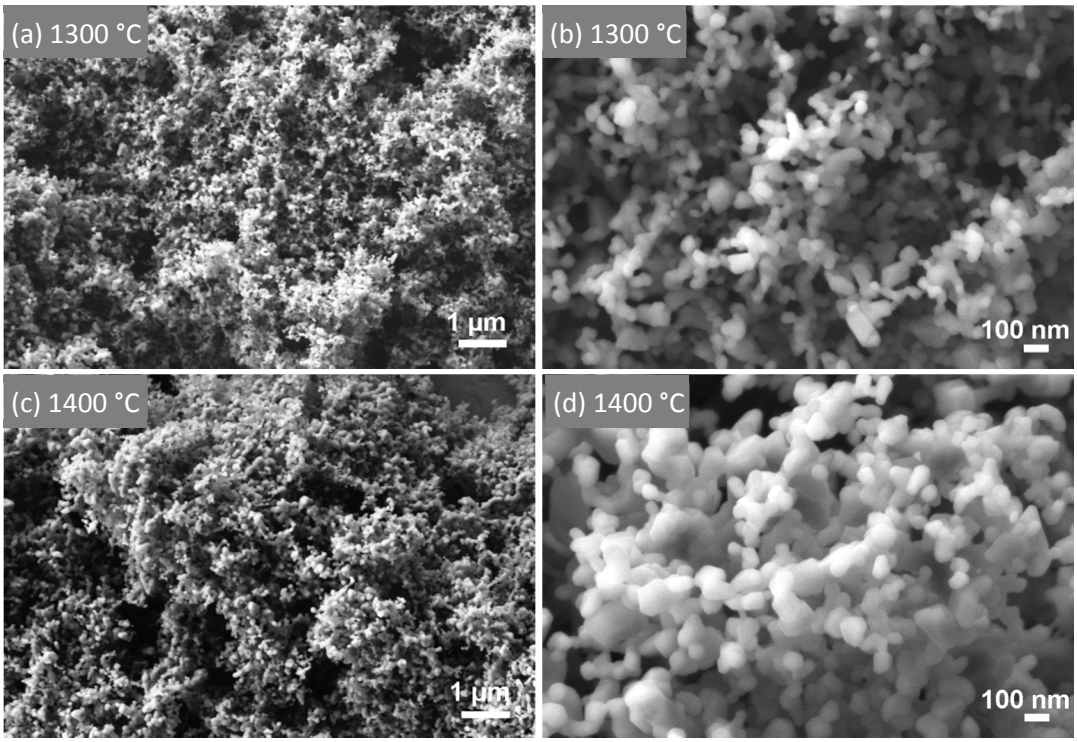


Abbildung 4.40: FESEM-Aufnahmen der Pulverprodukte, die bei 1300 °C und 1400 °C aus gasförmigen Boroxiden und Nano-Kohlenstoff hergestellt wurden.

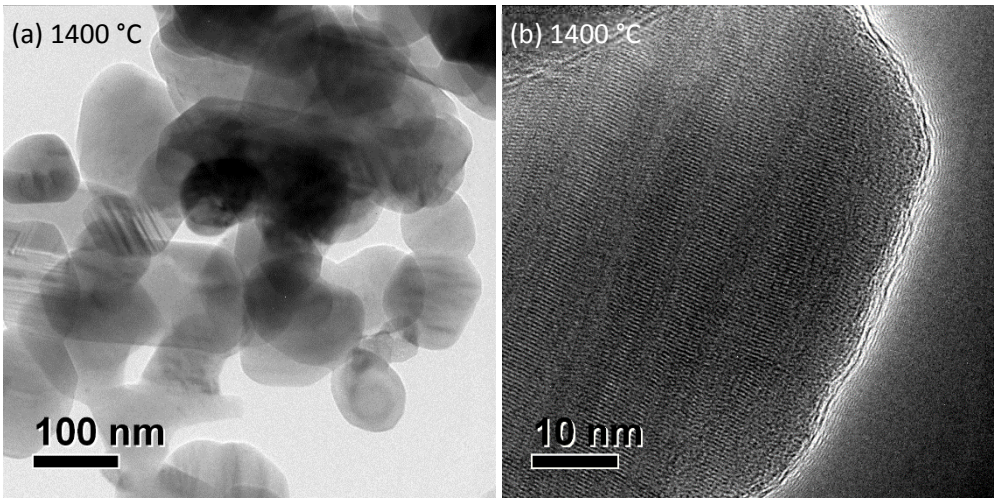


Abbildung 4.41: TEM-Aufnahmen des Pulverproduktes, das bei 1400 °C für 360 min hergestellt wurde.

4.3.3 Reaktion von elementarem Bor und Kohlenstoff

4.3.3.1 Thermische Analyse

Die thermischen Effekte der Reaktion zwischen amorphem Bor und nano-Kohlenstoff zur Bildung von Borcarbid können mithilfe der TG/DTA-Messungen analysiert werden. Dazu wurden die Ergebnisse

der thermischen Analyse für die Pulvergemische mit einem Molverhältnis von B/C = 4 und 9 in **Abbildung 4.42** zusammengefasst. Die TG-Kurven zeigen einen Masseverlust von ca. 1,7% für das Pulver mit B/C = 9 und 2,1% für das Pulver mit B/C = 4 bis 1100 °C. Die Masseverluste sind auf die Verdampfung von absorbiertem Wasser und anderen flüchtigen Substanzen zurückzuführen. Entsprechend wurde ein breiter endothermer Peak in den beiden DTA-Kurven beobachtet. Aus den DTA-Kurven ist zu erkennen, dass die exotherme Reaktion zwischen Bor und Kohlenstoff beider Pulversysteme bei unterschiedlicher Temperatur stattfindet. Während die Reaktion für das Pulvergemisch mit B/C = 4 bei 1291 °C abläuft, reagiert Bor mit Kohlenstoff im Pulvergemisch mit B/C = 9 schon bei ca. 1273,2 °C. Begleitend mit dieser Reaktion wurde ein Masseverlust von ca. 1,1% (B/C = 9) bzw. 2,1% (B/C = 4) beobachtet.

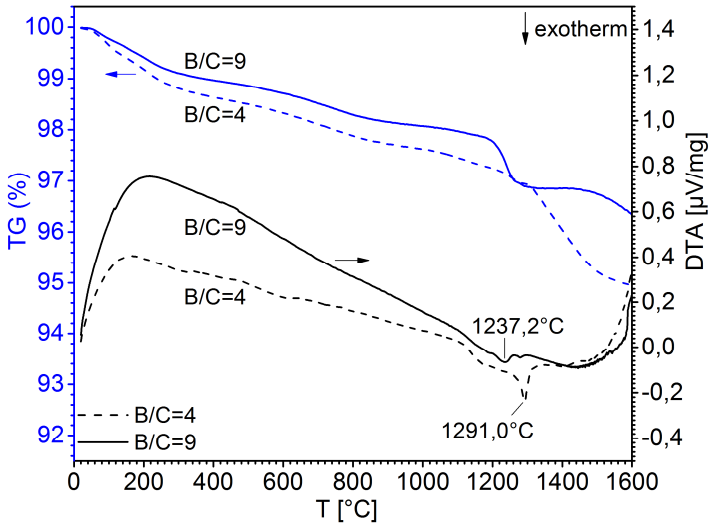


Abbildung 4.42: TG- und DTA-Kurve der Pulvergemische mit einem Molverhältnis von B/C = 4 bzw. 9.

Wie bereits in **Abschnitt 4.3.1.2** erläutert, ist die Verdampfung von Boroxid auf der Boroberfläche die Hauptursache für den Masseverlust in diesem Temperaturbereich. Im Vergleich zu der Reaktion zwischen amorphem Bor und Mikro-Kohlenstoff, bei denen die Bildung von Borcarbid erst ab 1333 °C beginnt [106], führt der Einsatz von Nano-Kohlenstoff aufgrund des deutlich größeren Oberfläche/Volumen-Verhältnisses zu einer Erniedrigung der Reaktionstemperatur. Weiterhin erscheint die Erhöhung des Borgehalts im Ausgangsgemisch dazu beizutragen, dass die Borcarbidbildung bei niedrigerer Temperatur verlaufen kann. Dieser Effekt lässt sich auf die geringere Bildungsenthalpie von B_9C zurückführen [206].

4.3.3.2 Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur

Die Ergebnisse der XRD-Analyse der hergestellten Borcarbidpulver sind in **Abbildung 4.43** gezeigt. Es wurden keine Peaks von freiem Bor oder Kohlenstoff in den Beugungsdiagrammen beobachtet, was auf eine vollständige Reaktion des Ausgangsgemisches hindeutet. Darüber hinaus zeigen die Diffraktogramme eine Peakverbreiterung, die auf kleine B_xC-Kristallite (siehe REM-Aufnahmen unten) hinweist. Nach der Rietveld-Analyse weisen beide Pulver erwartungsgemäß eine rhomboedrische Gitterstruktur auf, wobei die Gitterparameter a = 5,6412 ± 0 002 Å, c = 12,179 ± 0,007 Å für das B_9C-Pulver und a = 5, 604 ± 0,002 Å, c = 12,091 ± 0,007 Å für das B_4C-Pulver stehen. Damit zeigen die Positionen

der Peaks von B_9C-Pulver eine Verschiebung zu niedrigeren Winkeln im Vergleich zu den von B_4C-Pulver (Einschub in **Abbildung 4.43**).

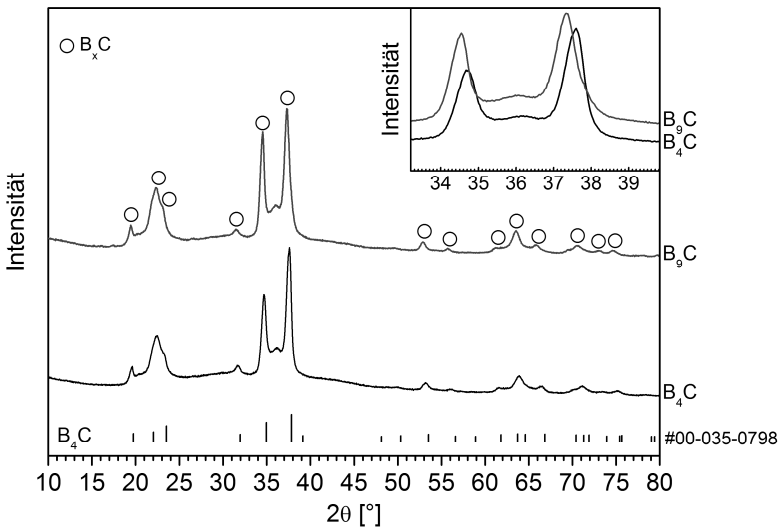


Abbildung 4.43: Diffraktogramme der Borcarbidpulver, die aus Gemischen von Bor und Nanokohlenstoff mit einem Molverhältnis B/C = 4 bzw. 9 bei 1300 °C für 30 min hergestellt wurden. Der Einschub zeigt den Vergleich der Diffraktogramme für 2θ zwischen 33,2° und 39,8°.

Die FESEM Bilder der hergestellten Pulver werden in **Abbildung 4.44** gezeigt. Es zeigt sich, dass die Borgehalte im Ausgangsgemisch kaum Einfluss auf die Mikrostruktur der gebildeten Produkte haben. Die Partikelgröße von beiden B_4C- und B_9C-Produkten liegt im Bereich von 50 nm bis 350 nm, und die durchschnittliche Größe der Teilchen beträgt ca. 150 nm. Die meisten Borcarbidteilchen haften aneinander und bilden Agglomerate in der Größenordnung von mehreren Mikrometern.

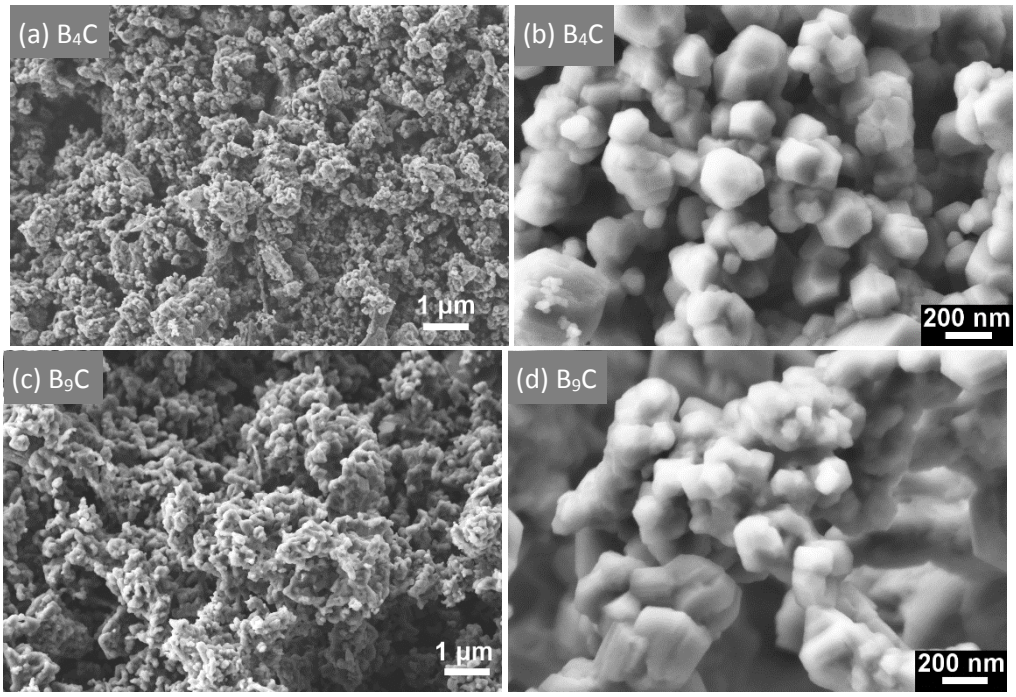


Abbildung 4.44: FESEM-Aufnahmen der Pulverprodukte, die bei 1300 °C aus amorphem Bor und Nano-Kohlenstoff hergestellt wurden.

4.3.3.3 Bildungsmechanismus

Die Schmelzpunkte von Bor und Kohlenstoff liegen bei > 2000 °C. Daher konnten die Ausgansmaterialien während der Wärmebehandlung weder schmelzen noch verdampfen. Infolgedessen stellt die Festkörper-Festkörper-Reaktion dem dominierenden Mechanismus für den Herstellungsprozess von Borcarbid dar. Eine schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus ist in **Abbildung 4.45** gezeigt. Im ersten Schritt reagieren Bor und Kohlenstoff an den Kontaktgrenzflächen. Es folgen Keimbildung und Keimwachstum von Borcarbid auf der Boroberfläche. Aufgrund der kleinen Partikelgröße von Kohlenstoff im Vergleich zum Bor (**Abbildung 3.2b** und **3.7b**) wird die weitere Reaktion über Festköperdiffusion auf einen kleinen Raum eingeschränkt. Damit weist das gebildete Borcarbid eine kleine Partikelgröße auf. Nach der vollständigen Reaktion wurden die Borteilchen in zahlreiche Borcarbidpartikeln umgewandelt, die als Agglomerate vorliegen.

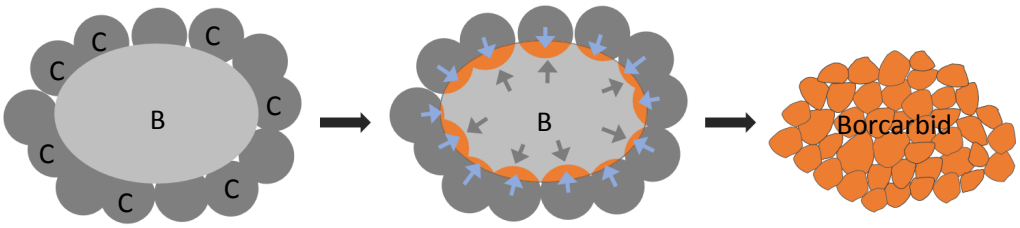


Abbildung 4.45: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus zwischen Bor und Kohlenstoff, die Pfeile zeigen die Diffusion von Bor- und Kohlenstoffatomen.

Im Vergleich zum Herstellungsverfahren durch carbothermische Reduktion liegen die Vorteile dieser Methode durch Reaktion von elementarem Bor und Kohlenstoff in der hohen Ausbeutel (ohne Gasbildung) und dem einfachen Syntheseprozesses. Weiterhin lässt sich die Stöchiometrie der hergestellten Nano-Borcarbide durch Änderung der molaren B/C-Verhältnisse im Ausgansgemisch einfach variieren. Diese Herstellungstechnologie stellt die weitere Basis für die Bereitstellung von B_xC-Nanopulvern zur Mikro/Nanostrukturierung gesinterter Borcarbid-Werkstoffe dar.

4.4 Nanostrukturierung von Borcarbiden

Wie schon in **Abschnitt 2.5** beschrieben, bieten nanostrukturierte Materialien die Möglichkeit, den Güterfaktor *ZT* deutlich zu erhöhen. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Nanostrukturierung von Borcarbid dargestellt und diskutiert. Um dichte Nano-Borcarbide zu erhalten, wurden zunächst geeignete Sinterparameter bei der Verdichtung von Nano-B_4C-Pulver untersucht.

4.4.1 Sinterverhalten von Nano-B_4C-Pulver

Zur Untersuchung des Sinterverhaltens des Nano-B_4C-Pulvers wurden die Proben bei einem Druck von 50 MPa und Temperaturen 1600, 1700, 1800 und 1900 °C bei unterschiedlichen Haltezeiten (0, 3, 5 und 10 min) über SPS verdichtet. Die **Abbildung 4.46** zeigt die Abhängigkeit der relativen Dichte der Proben von der Haltezeit und Temperatur. Wie erwartet, steigt die relative Dichte mit zunehmender Temperatur und Haltezeit an, allerdings erreichten alle Proben nur $\rho_{rel} < 95\%$. Die relative Dichte erreichte nach 10 min 59,2%, 66,3% und 77,3% für die bei 1600 °C, 1700 °C und 1800 °C hergestellten Proben. Bei 1900 °C mit einer Haltezeit von 10 min konnte eine relative Dichte von 92,0% erreicht werden. Die geringe Dichte der Proben kann einerseits auf die niedrigen Sintertemperaturen (1600 ~ 1800 °C) zurückgeführt werden, jedoch kann andererseits der Einfluss der passiven Oberflächenoxidschicht der Ausgangspulver auf die Verdichtung bei höherer Sintertemperatur (1900 °C) eine wichtige Rolle spielen. Diese Oxidschicht wurde vermutlich in Kontakt mit der Luft oder mit Sauerstoff-Verunreinigung aus Kohlenstoff (Datenblatt im **Anhang A.9**) gebildet. Wie in **Abschnitt** 2.4.2 erläutert, verhindert die B_2O_3-Schicht aufgrund seines hohen Verdampfungsdrucks das Sintern von Borcarbid im Endstadium und führt gleichzeitig zu einer Vergröberung der Körner bei T = 1900 °C (siehe **Abbildung 4.47d**).

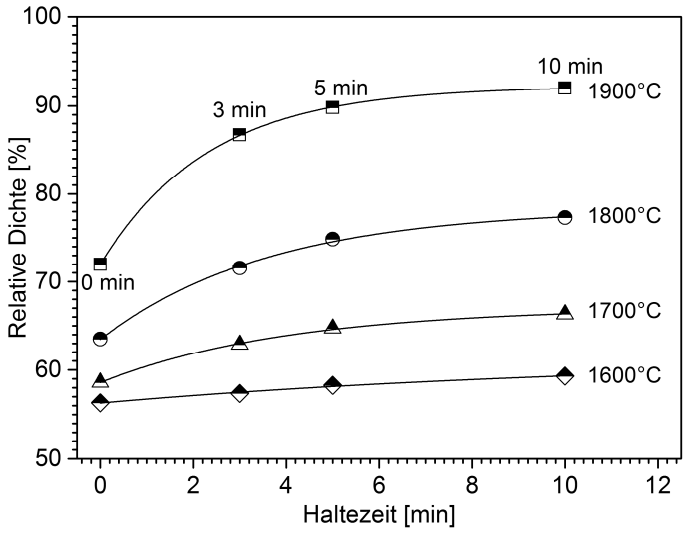


Abbildung 4.46: Sinterkurven der Nano-B_4C-Probe in Abhängigkeit von der Haltezeit, die bei Temperaturen 1600 °C, 1700 °C, 1800 °C und 1900 °C über SPS verdichtet wurden.

4.4.2 Mikrostruktur der gesinterten Nano-B_4C-Proben

Die Mikrostruktur der bei Temperaturen zwischen 1600 °C und 1900 °C mittels SPS gesinterten Nano-B_4C-Proben wurde an den jeweiligen Bruchflächen untersucht, **Abbildung 4.47** zeigt die FESEM-Aufnahmen der mit einer Haltezeit von 10 min hergestellten Proben. Es ist ersichtlich, dass alle Proben eine homogene Mikrostruktur mit äquiaxialen polyedrischen Körnern und offener Porosität aufweisen. Anhand der FESEM-Bilder wurde die durchschnittliche Korngröße der Proben durch Messung der Diagonale des einzelnen Korns bestimmt. Die Darstellung der Korngröße in Abhängigkeit von der relativen

Dichte in **Abbildung 4.48** zeigt, dass die Korngröße der bei 1600 ~ 1800 °C gesinterten Keramik unabhängig von der Haltezeit ist. Die durchschnittliche Korngröße bleibt nahezu konstant und liegt bei ca. 120 nm. Die Korngröße der bei 1900 °C konsolidierten Borcarbide steigt hingegen mit zunehmender Haltezeit ständig an, für eine Haltezeit von 10 min erreicht die durchschnittliche Korngröße 475 nm.

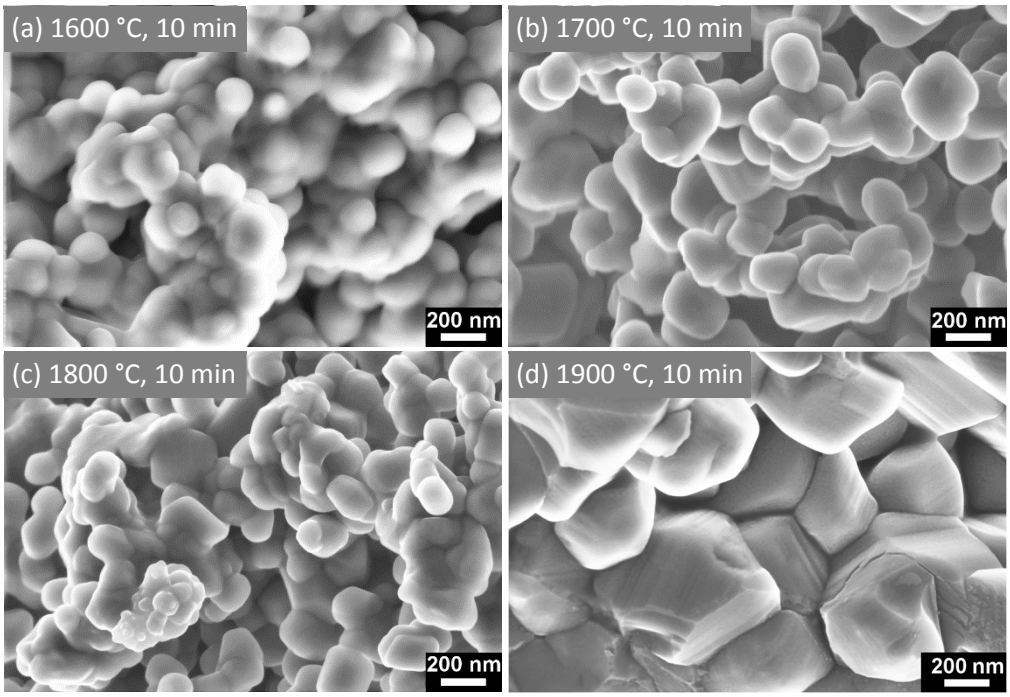


Abbildung 4.47: FESEM-Aufnahmen der Bruchfläche der Proben, die bei Temperaturen von 1600 °C, 1700 °C, 1800 °C und 1900 °C über SPS für 10 min verdichtet wurden.

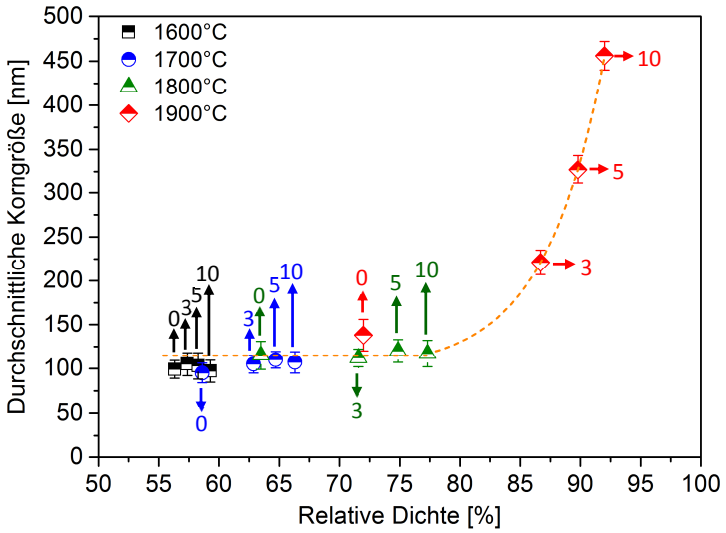


Abbildung 4.48: Durchschnittliche Korngröße der Proben in Abhängigkeit von der relativen Dichte. Die Nummer und Pfeile kennzeichnen die Haltezeit bei entsprechenden Sintertemperaturen zwischen 1600 °C und 1900 °C.

4.4.3 Sintermechanismen von Nano-B_4C

Wie schon in **Kapitel 2.4** beschrieben, können unterschiedlichen Mechanismen bei der Verdichtung von Borcarbid auftreten. Um den Sintervorgang während der SPS-Sinterung von Nano-Borcarbid zu verstehen, werden im Folgenden die Sinterdaten (zeitabhängige Änderung des Stempelwegs) anhand des Sintermodells ausgewertet. Nach Bernard-Granger *et al.* [207, 208] kann der Sinterprozess von SPS beim isothermen Zustand (Endstadium) als Hochtemperaturkriechen[20] betrachtet werden. Dabei wurde angenommen, dass die angelegte Kraft die dominierende Treibkraft für den Massentransport bei der Sinterung ist. Die Beiträge zum Massentransport von anderen Effekten wie Plasma-Effekt und Elektromigration[21] werden vernachlässigt.

Analog zu der Kriechgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ lässt sich die Verdichtungsrate in Abhängigkeit von der Spannung und der Temperatur bei der Sinterung wie folgt darstellen [207, 208, 209]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{\rho_{arel}} \frac{d\rho_{arel}}{dt} = A \frac{DbG_{eff}}{k_B T} \left(\frac{b}{d_g}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{G_{eff}}\right)^n. \tag{4.16}$$

Hier ist ρ_{arel} die augenblickliche relative Dichte der Probe (**Gleichung 3.6**), *t* die Zeit, *A* eine Konstante, *D* der Diffusionskoeffizient, k_B die Boltzmann-Konstante, *T* die absolute Temperatur, *b* der Burgersvektor und d_g die Korngröße der Probe. G_{eff} stellt der augenblickliche effektive Schubmodul der Probe dar und σ_{eff} entspricht der augenblicklichen effektiven Spannung, die auf die Probe angelegt wurde. In der **Gleichung 4.16** stehen *m* und *n* für den Korngrößenexponenten und den Spannungsexponenten, womit Rückschlüsse auf den für den Sinterprozess verantwortlichen Mechanismus gezogen werden.

Der Diffusionskoeffizient *D* lässt sich mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung beschreiben [210], es gilt:

$$D = D_0 exp^{-\frac{Q_a}{RT}}, \tag{4.17}$$

wobei D_0 ein exponentieller Vorfaktor (Konstante), Q_a die Aktivierungsenergie der Verdichtung und *R* die Gaskonstante ist. Durch Einsetzen von **Gleichung 4.17** wird die **Gleichung 4.16** modifiziert zu [207, 209]

$$\frac{1}{G_{eff}} \frac{1}{\rho_{arel}} \frac{d\rho_{arel}}{dt} = \frac{AbD_0}{k_B} \frac{exp^{-\frac{Q_a}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{d_g}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{G_{eff}}\right)^n. \tag{4.18}$$

Die Bestimmung von Q_a, *m* und *n* erfolgt durch die logarithmische Darstellung der **Gleichung 4.18**. Da die Korngröße der Proben nach Sinterung beim Temperaturbereich zwischen 1600 °C und 1800 °C mit einer Haltezeit von 0 bis 10 min als konstant angesehen werden kann (**Abbildung 4,47 und 4,48**), wird der Einfluss des Korngrößenexponenten bei der Berechnung vernachlässigt ($(b/d_g)^m$ bleibt konstant).

[20] Als Kriechen wird die zeitabhängige plastische Deformation eines Werkstoffs unter konstanter Belastung bezeichnet.

[21] Unter Elektromigration versteht man den gerichteten Massentransport unter Wirkung eines elektrischen Feldes, dieser Effekt kann eine wichtige Rolle bei der Verdichtung metallischer Nano-Pulver via SPS spielen.

Der Sintermechanismus wird daher von dem Spannungsexponenten *n* bestimmt. Somit ergibt sich für eine festgelegte Sintertemperatur folgende vereinfachte Beziehung [207, 208, 209]:

$$ln\left(\frac{1}{G_{eff}}\frac{1}{\rho_{arel}}\frac{d\rho_{arel}}{dt}\right) = nln\left(\frac{\sigma_{eff}}{G_{eff}}\right) + K, \tag{4.19}$$

wobei *K* eine Konstante ist. σ_{eff} und G_{eff} hängen von der augenblicklichen relativen Dichte ρ_{arel} ab und können nach folgenden Gleichungen berechnet werden [207, 208, 209]:

$$\sigma_{eff} = \frac{1-\rho_{grün}}{\rho_{arel}^2(\rho_{arel}-\rho_{grün})}\sigma_{max}, \tag{4.20}$$

$$G_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1+\nu_{eff})}\frac{\rho_{arel}-\rho_{grün}}{(1-\rho_{grün})}. \tag{4.21}$$

Hierin ist σ_{max} der Stempeldruck (σ_{max} = 50 MPa), $\rho_{grün}$ die Dichte des Pulverpresskörpers unter 50 MPa bei Raumtemperatur ($\rho_{grün}$ = 0,43), E_{th} der *E*-Modul von Borcarbid (E_{th} = 472 GPa [211]) und ν_{eff} die effektive Poissonzahl (ν_{eff} = 0,18 [211]).

Zur Bestimmung des Spannungsexponenten *n* wurden die Sinterdaten der bei 1600 °C, 1700 °C und 1800 °C für 10 min gesinterter Proben verwendet, und *n* ergibt sich aus linearer Regression der Auftragung von $ln\left(\frac{1}{G_{eff}}\frac{1}{\rho_{arel}}\frac{d\rho_{arel}}{dt}\right)$ gegen $ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{G_{eff}}\right)$ (**Abbildung 4.49**).

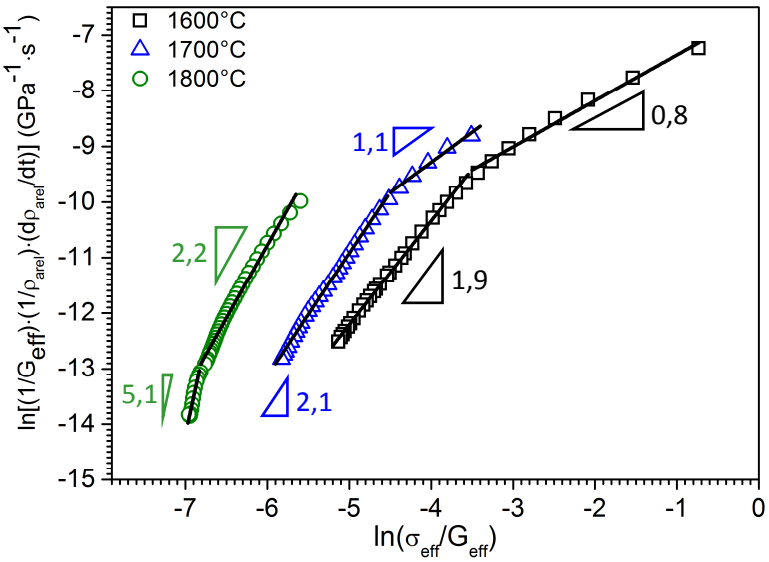


Abbildung 4.49: Auftragung von $ln\left(\frac{1}{G_{eff}}\frac{1}{\rho_{arel}}\frac{d\rho_{arel}}{dt}\right)$ *gegen* $ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{G_{eff}}\right)$*, der Spannungsexponent n ergibt sich aus Steigung der Linien.*

Die graphische Darstellung in **Abbildung 4.49** zeigt deutlich, dass für den Spannungsexponenten *n* bei jeder Temperatur zwei Werte ermittelt werden können. In dem Temperaturbereich 1600 ~ 1700 °C variiert der Spannungsexponent zwischen 1 und 2, während höhere *n*-Werte von 2,2 und 5,2 bei 1800 °C bestimmt werden. Die Änderung von *n* weist darauf hin, dass unterschiedliche Sintermechanismen bei der Verdichtungsprozess vom Nano-Borcarbid auftreten. Eine phänomenologische Erklärung des Sintermechanismus bezüglich der *n*-Werte wurde von Bernard-Granger *et al.* [207, 209] für

Oxidkeramik postuliert. Für *n* = 1 erfolgt das Sintern über Korngrenzendiffusion und für *n* = 2 ist Korngrenzengleiten der dominierende Sintermechanismus, das von Korngrenzendiffusion oder Volumendiffusion begleitet wird. Ein hoher *n*-Wert ($n \geq 3$) entspricht ein von Versetzungsbewegungen gesteuertes Kriechen. Bei Keramik mit dominierenden kovalenten Bindungen wie Borcarbid ist die Mobilität der Korngrenzen gering, der Sintermechanismus für kleine *n*-Werte ($n = 1 \sim 2$) hängt vermutlich von der Diffusion entlang der Korngrenze und/oder im Gitter zusammen [212]. Ein hoher *n*-Wert (*n* = 3) für das Sintern von Borcarbid über SPS wurde auch von Badica *et al.* [212] beobachtet. Dabei kann es sich um einen Mechanismus von Versetzungsklettern handeln. Der Kriechversuch an dichtem B_4C wurde von Moshtaghioun *et al.* [213] im Temperaturbereich 1600 ~ 1800 °C durchgeführt. Es wurde gefunden, dass das B_4C sich mit einem Spannungsexponenten *n* = 3 verformt. Durch TEM-Untersuchung wurde der Kriechmechanismus als Versetzungsklettern identifiziert.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q_a wird die **Gleichung 4.18** durch Logarithmieren wie folgt umgeformt:

$$ln[\frac{T}{G_{eff}}\frac{1}{\rho_{arel}}\frac{d\rho_{arel}}{dt}\left(\frac{G_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n] = -\frac{Q_a}{R}\frac{1}{T} + K', \tag{4.22}$$

wobei *K*' eine Konstante ist. Mit dem oben ermittelten *n* = 2 ergibt sich die Aktivierungsenergie für das Sintern von Nano-B_4C Q_a = 560 ± 30 kJ/mol (**Abbildung 4.50**), wobei die Verdichtungsrate $\frac{1}{\rho_{arel}}\frac{d\rho_{arel}}{dt}$ = 1,0 x 10^{-3} beträgt.

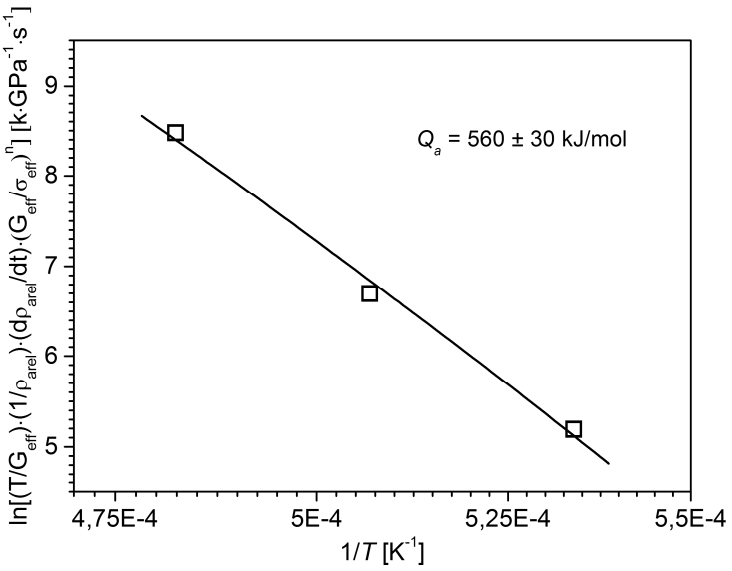


Abbildung 4.50: Auftragung von $ln[\frac{T}{G_{eff}}\frac{1}{\rho_{arel}}\frac{d\rho_{arel}}{dt}\left(\frac{G_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n]$ *gegen 1/T zur Bestimmung der Aktivierungsenergie* Q_a *nach dem Kriechen-Model für n = 2, die Steigung der Linie entspricht –* E_a/R.

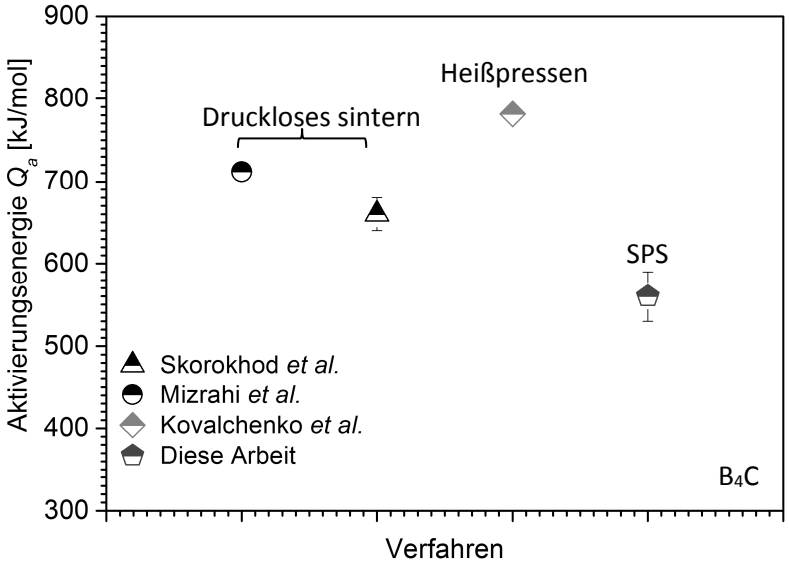


Abbildung 4.51: Vergleich der Aktivierungsenergie Q_a für das Sintern von B_4C mit unterschiedlichen Verfahren, Daten aus Skorokhod et al. [192], Mizrahi et al. [214] und Kovalchenko et al. [215].

Der Vergleich der Aktivierungsenergie E_a für das Sintern von B_4C mit unterschiedlichen Verfahren ist in **Abbildung 4.51** dargestellt. Der bei SPS ermittelte Q_a weist einen kleineren Wert im Vergleich zu drucklosem Sintern und Heißpressen auf. Dieser Unterschied kann vor allem auf die unterschiedlichen Ausgangspulver und Sintertechnologien zurückgeführt werden. Das Sintermodell nach Bernard-Granger *et al.* [207, 208, 209] ist eine einfache Methode zur direkten Identifizierung der Sintermechanismen während des Sinterprozesses unter isothermen und isobareren Bedingungen. Die bei der Berechnung der Kriechparameter auftretenden Fehler können durch die ungenaue Berechnung der effektive Schubmodul G_{eff} verursacht werden, wobei die temperaturabhängige Änderung von *E*-Modul und effektiver Poissonzahl ν_{eff} vernachlässigt wurde. Darüber hinaus können radikale und tangentiale Spannungen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen der Probe und Matrize auftreten, welche bei der Anwendung des Modells zusätzlich berücksichtigt werden sollten.

4.4.4 Verdichtung von B_xC aus amorphem Bor und Nano-Kohlenstoff

4.4.4.1 Sinterverhalten und Dichte der B_xC-Proben

Basierend auf den oben dargestellten Ergebnissen von Nano-B_4C wurde die Sintertemperatur für die Sinterung von Nano-Borcarbid auf 1800 °C festgelegt. Bei 70 MPa und 1800 °C wurden die B_xC-Proben (x = 5, 6, 7, 8 und 9) für 30 min verdichtet, wobei amorphes Bor[4] und Nano-Kohlenstoff[11] als Ausgangspulver dienen. In **Abbildung 4.52a** sind der Temperaturverlauf und der entsprechende zeitliche Schwindungsverlauf der Proben dargestellt. Nach Anlegen des Anfangsdrucks von 21 MPa finden Umlagerungsprozesse der losen Granulate statt, bis zu einer Temperatur von ca. 1250 °C erfolgt kaum eine Verdichtung der Proben. In dem Temperaturbereich von 1250 ~ 1300 °C zeigen die Wegkurven des Stempels aller Proben einen leichten Anstieg. Dieser ist auf die Reaktion von Bor mit dem Kohlenstoff zurückzuführen (**Abbildung 4.42**). Der Hauptverdichtung der Proben findet nach Erhöhung der Press-

kraft von 21 MPa auf 70 MPa im Temperaturbereich von ca. 1500 ~ 1800 °C statt, in dem nachfolgenden Haltestadium bei 1800 °C verdichten sich die Proben sehr langsam mit deutlich geringerer Verdichtungsrate. Die relative Dichte der Proben liegt im Bereich zwischen 93,9% bis 98,2% der theoretischen Dichte. Im Allgemeinen zeigen borreichere Borcarbide unter gleichen Sinterbedingungen höhere Dichte (**Abbildung 4.1b**), die Abnahme der relativen Dichte der B_7C- und B_8C-Probe kann auf die Messfehler zurückgeführt werden.

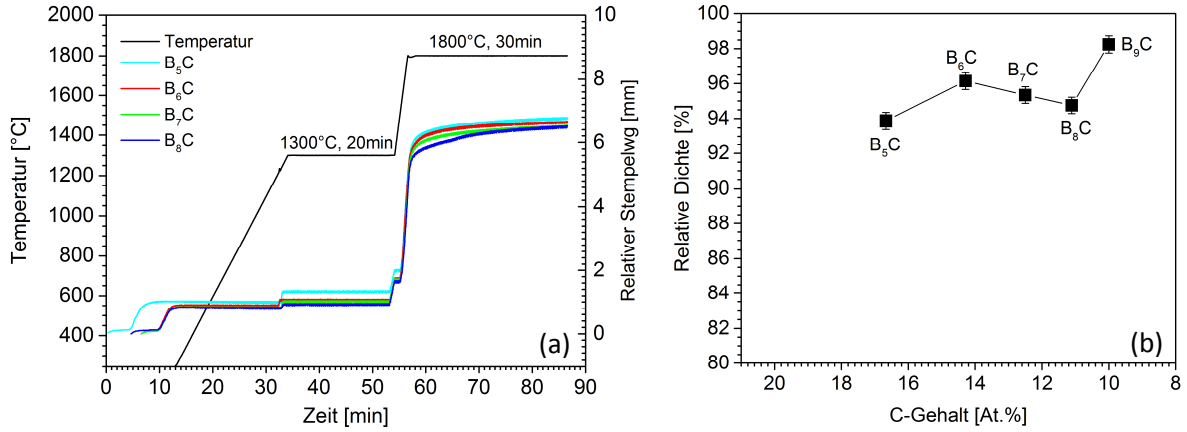


Abbildung 4.52: (a) Temperaturverlauf und Sinterkurven für B_xC und (b) Relative Dichte der B_xC-Proben in Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration, die aus amorphem Bor und Nano-Kohlenstoff bei 1800 °C über SPS hergestellt wurden.

4.4.4.2 Phasenzusammensetzung

Die Diffraktogramme der gesinterten Borcarbide sind in **Abbildung 4.53** zusammengefasst. Alle Proben weisen eine rhomboedrische Struktur auf, die dem Borcarbid (PDF: 00-035-0798) zugeordnet sind. Bei 1800 °C ist die Reaktion zwischen Bor und Kohlenstoff vollständig, es wurde dabei keine zusätzliche Phase von Bor oder Kohlenstoff beobachtet. Aus **Abbildung 4.53** geht hervor, dass alle Diffraktogramme der Proben eine Peakverbreiterung in den Winkelbereichen 22° bis 23,5° und 35° bis 38° zeigen. Mit steigendem Borgehalt verbreitern sich die Reflexe verstärkt auf, so dass ein „halo“ in diesen Winkelbereichen gebildet wird. Diese Halo-Bildung weist darauf hin, dass die Proben aus kleinen Körnern bestehen oder hohe Anteile an strukturellen Defekten enthalten [216]. Weiterhin verschiebt sich die Position der Reflexe mit zunehmendem Borgehalt zu kleinen Winkeln (Einschub in **Abbildung 4.53**), welche mit Zunahme der Gitterparameter in Zusammenhang steht. Diese Beobachtung ähnelt den Ergebnissen in **Abbildung 4.2b**. Hier bildet sich borreiches Borcarbid aus B_4C und Bor bei 2000 °C.

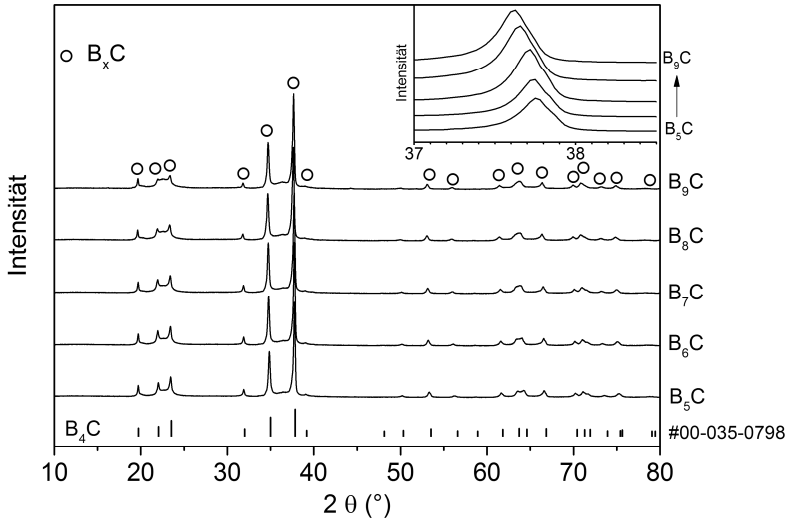


Abbildung 4.53: Diffraktogramme der B_xC-Proben, die die aus amorphem Bor und Nano-Kohlenstoff bei 1800 °C über SPS hergestellt wurden. Der Einschub zeigt Diffraktogramme der Proben bei höherer Vergrößerung zwischen 37° und 38,5°.

4.4.4.3 Mikrostruktur

Die FESEM-Aufnahmen der gesinterten B_xC-Proben sind in **Abbildung 4.54** zu sehen. Alle Proben besitzen eine ähnliche Mikrostruktur mit feinen Körnern, die Körner sind nicht äquiaxial und die Korngröße liegt zwischen ca. 100 nm bis 1 μm. In den meisten Körnern ist eine Domäne-Struktur zu beobachten. Im Vergleich zu den im μm-Bereich liegenden Korngrößen der bei 2000 °C hergestellten Proben (**Abbildung 4.4**) weisen die bei 1800 °C gesinterten Proben eine deutlich feinere Struktur auf. Jedoch führt das Sintern bei 1800 °C zu keiner vollständigen Verdichtung, es wurde Poren in allen Borcarbid-Proben beobachtet. Nach der EDX-Analyse wurden Verunreinigungen wie Magnesium, Sauerstoff und Silizium in den Körnern aller Proben detektiert. Der geringe Anteil an Magnesium und Sauerstoff stammt aus dem verwendeten Borpulver, während Silizium durch den Mahlprozess (SiC-Mahlkugel) in die Proben gelangt. Bei ausreichender Konzentration segregieren sich die Verunreinigungen an den Korngrenzen, was zur Bildung einer Sekundärphase führen kann (**Abbildung 4.54e und f**).

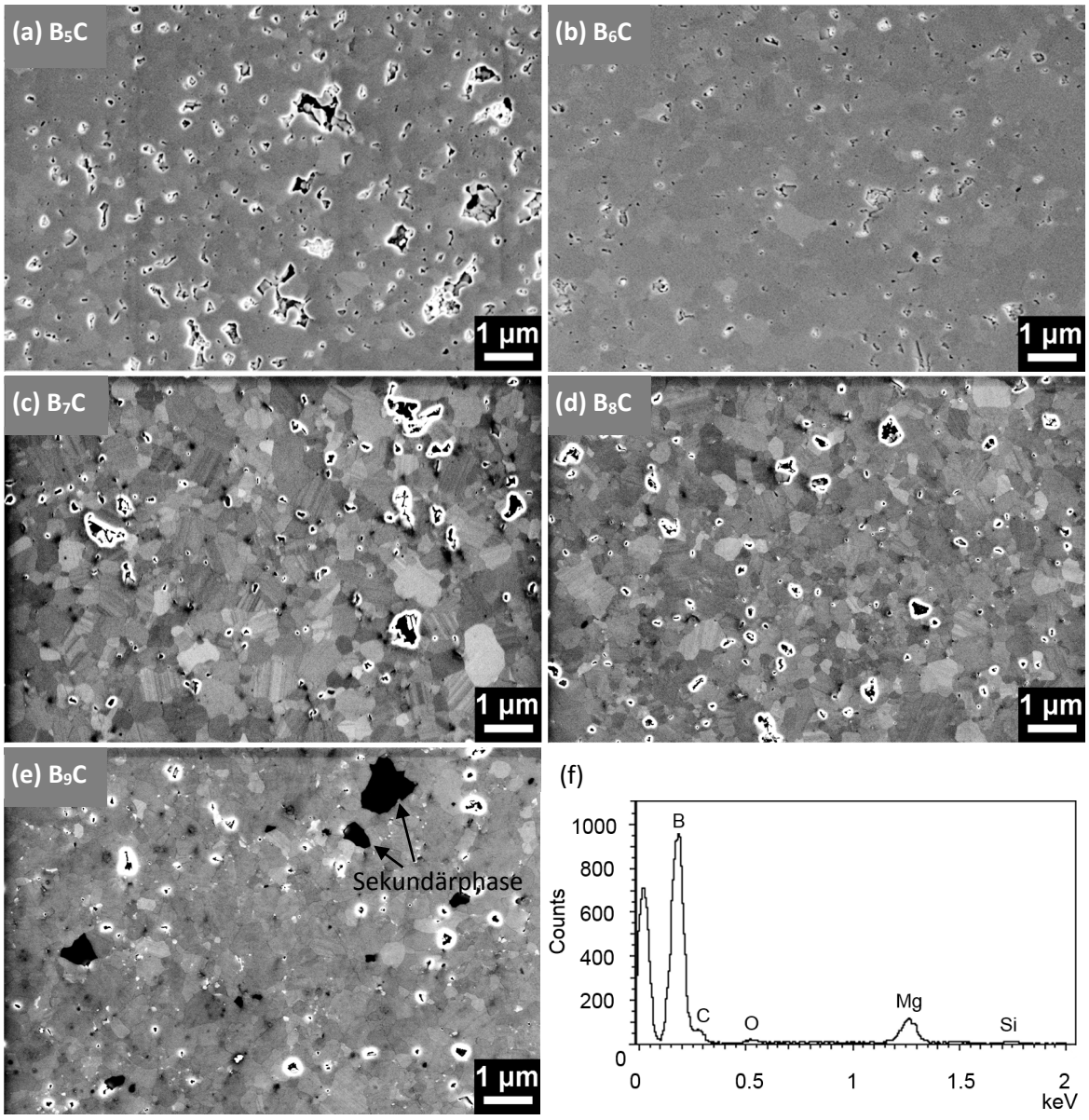


Abbildung 4.54: FESEM-Aufnahme der B_xC-Probe: (a) B_5C, (b) B_6C, (C) B_7C, (d) B_8C, (e) B_9C, (h) EDX-Spektrum der schwarzen Phase in B_9C.

Zur genauen Untersuchung der Mikrostruktur wurden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen für die B_9C-Probe angefertigt. In **Abbildung 4.55a** und **b** sind jeweils die Übersichtsaufnahme sowie die Hochauflösungsaufnahme der Korngrenze zwischen zwei B_9C-Körnern dargestellt. Es ist ersichtlich, dass wie bereits bei der FESEM-Abbildung der Körner eine hohe Dichte von Stapelfehlern erkennbar ist. In der HRTEM-Aufnahme zeigt sich die Mikrostruktur des einzelnen Korns in Form von parallelen dunklen und hellen Lamellen, deren Breite im Nanometerbereich zwischen 3 nm bis 50 nm liegt. Weiterhin zeigt das HRTEM-Bild keine scharfe Korngrenze zwischen den beiden B_9C-Körnern, an einigen Stellen der Korngrenze werden nanoamorphe Bereiche beobachtet. Diese verfeinerte Mikrostruktur mit hoher Dichte von strukturellen Gitterdefekten kann die Transporteigenschaften der Ladungsträger beeinflussen, im Folgenden werden die thermoelektrische Eigenschaften der Proben mit den in Abschnitt **4.1.4** dargestellten Ergebnissen (Proben mit gleicher Zusammensetzung aber größeren Körnern) verglichen und diskutiert.

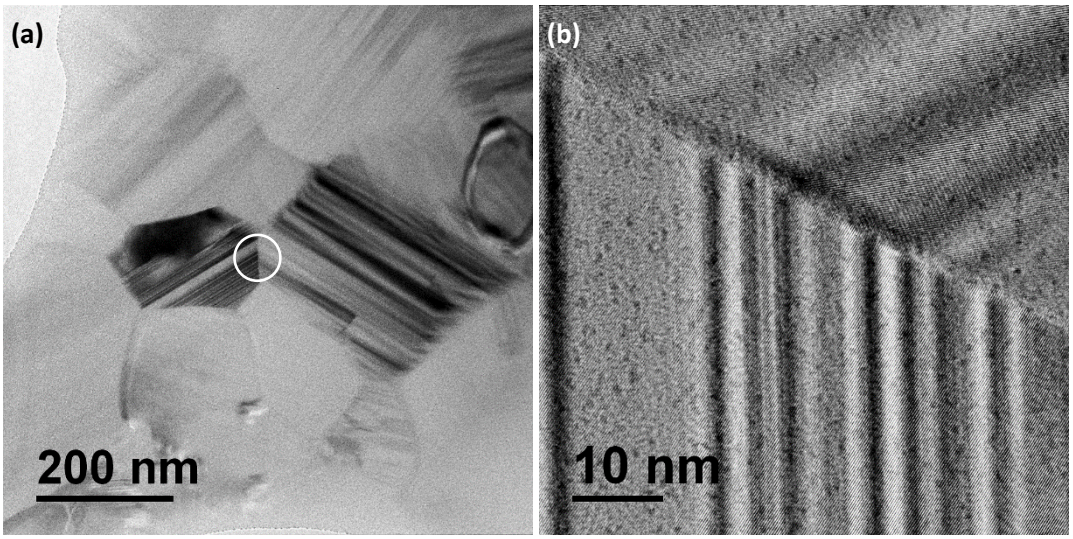


Abbildung 4.55: (a) TEM- und (b) HRTEM-Aufnahme der B_9C-Probe.

4.4.4.4 Thermoelektrische Eigenschaften

Die Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten der bei 1800 °C gesinterten Borcarbide ist in **Abbildung 4.56a** dargestellt. Mit steigender Temperatur wird eine leichte Abnahme der Thermokraft bei allen Proben beobachtet. Die Probe B_9C zeigt die höchsten Seebeck-Koeffizienten mit 295 bis 365 μV/K im gemessenen Temperaturbereich von 303 K bis 873 K. Mit abnehmendem Borgehalt sinkt der Seebeck-Koeffizient der Proben auf Werte von ca. 230 μV/K bei 863 K für B_6C. Mit weiterer Abnahme des Borgehaltes steigt die Thermokraft der Probe wieder auf 240 μV/K für B_5C. Im Vergleich zu den Seebeck-Koeffizienten der bei 2000 °C aus B_4C und Bor hergestellten Proben weisen die bei 1800 °C aus Bor und Kohlenstoff verdichteten Proben um ca. 20 % (B_6C und B_7C) bis 40% (B_9C) höhere Werte auf (**Abbildung 4.56b**). Die Erhöhung der Seebeck-Koeffizienten kann durch den Energiefilterungseffekt der Ladungsträger (Löcher in Borcarbid) an den Korngrenzen erklärt werden, der in vielen anderen thermoelektrischen Materialien mit feiner Mikrostruktur beobachtet wurde [217, 218, 219]. Die Korngrenzen eines polykristallinen Halbleiters können als Auffangzentren (trapping centers) der Ladungsträger z. B. Elektronen wirken, wodurch eine Anreicherung der Elektronen an den Korngrenzen und ein entsprechender Überschuss an positiven Ladungsträgern in der Nähe der Korngrenzen entsteht. Dies führt zu einer Verbiegung der Energiebänder auf beiden Seiten der Korngrenze und der Bildung einer Potentialbarriere mit einer Höhe von E_b (**Abbildung 4.57**). Wegen der Existenz von E_b können nur Ladungsträger mit großer Energie ($E > E_b$) die Barriere überwinden, während niederenergetische Ladungsträger ($E < E_b$) an den Korngrenzen gestreut werden. Die Ladungsträger besitzen dadurch eine höhere durchschnittliche Energie E_{ave} nach der Filterung, was zur Erhöhung der Seebeck-Koeffizienten nach **Gleichung 2.4** führt. Die Energiefilterung hängt stark von der Mikrostruktur der Probe insbesondere von der Struktur der Korngrenze ab, dieser Effekt trifft aufgrund der erhöhten Korngrenzendichte im Material mit kleinen Körnern verstärkter auf [217, 220]. Im Fall von Borcarbid können die Lamellengrenzen (**Abbildung 4.55b**) vermutlich ebenfalls zu der Energiefilterung der Löcher beitragen.

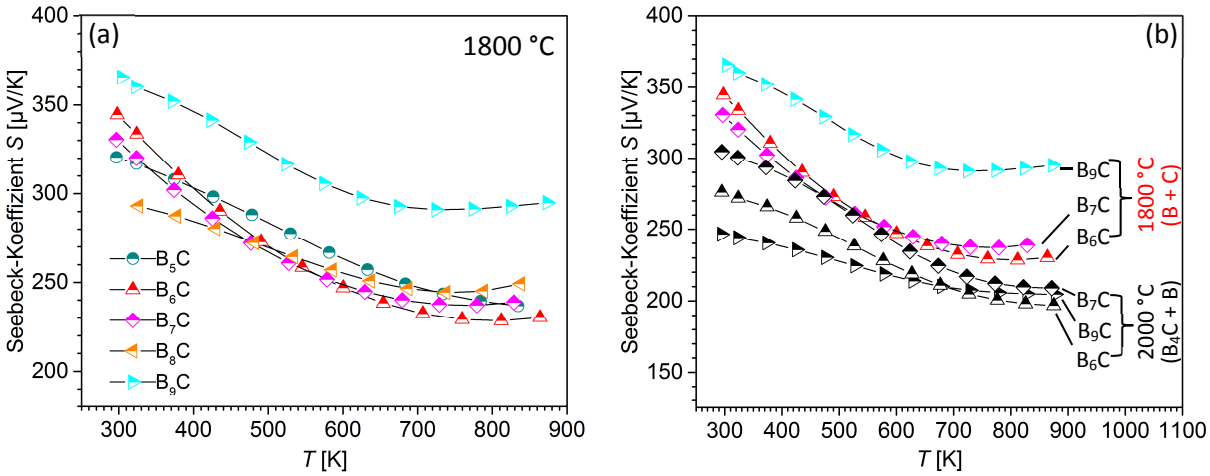


Abbildung 4.56: (a) Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten für B_xC-Proben, die bei 1800 °C für 30 min gesintert wurden, (b) Vergleich der Seebeck-Koeffizienten für B_6C, B_7C und B_9C, die jeweils bei 1800 °C (aus Bor und Kohlenstoff) und 2000 °C (aus B_4C und Bor) über SPS hergestellt wurden.

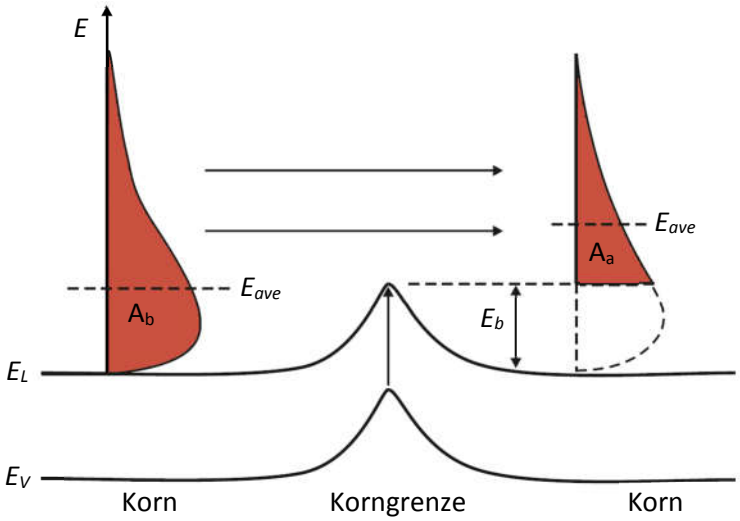


Abbildung 4.57: Schematische Darstellung des Energiefilterungseffekts an der Korngrenze, Bild nach [217]. E_L und E_V sind das Leitungsband und Valenzband, A_b und A_a stehen für die Energieverteilung der Elektronen vor und nach dem Passieren durch die Potentialbarriere E_b, und E_{ave} entspricht der durchschnittlichen Energie der Elektronen.

In **Abbildung 4.58a** ist die elektrischen Leitfähigkeit der bei 1800 °C hergestellten Proben für den Temperaturbereich 296 K bis 864 K zusammengefasst. Alle Borcarbide zeigen typisches Halbleiter-ähnliches Verhalten, wobei die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Weiterhin steigt σ mit zunehmendem Borgehalt leicht an. Bei der Temperatur bis 700 K weist die Probe B_8C die größte elektrische Leitfähigkeit auf, bei $T > 700$ K besitzt B_7C höhere σ-Werte. Die maximale elektrische Leitfähigkeit erreicht 82,9 S/cm bei 812 K in der Probe B_7C. Ein Vergleich von σ, der bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Proben, ist in **Abbildung 4.58b** dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die bei 1800 °C gesinterten Proben deutlich kleinere elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Diese Abnahme von σ kann wieder auf den Energiefilterungseffekt zurückgeführt werden (**Abbildung 4.57**).

Um die Rolle der Korngrenzen als Energiefilter weiter zu verifizieren, wurde der Unterschied der Energiebarriere ΔE_b zwischen den bei 1800 °C und 2000 °C hergestellten B_9C-Proben abgeschätzt. Bei Anwesenheit der Energiebarriere lässt sich die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient des Halbleiters nach **Gleichungen 4.23** und **4.24** beschrieben [221, 222, 223]:

$$\sigma = ndq^2(\frac{1}{2\pi m^* k_b T})^{1/2} \cdot \exp(-\frac{E_b}{k_b T}), \tag{4.23}$$

$$S = \pm\frac{k_B}{q}[\beta + (1+q^{\beta}) \cdot \ln(1+q^{-\beta})], \text{ mit } \beta = (E_b - E_F)/k_B T, \tag{4.24}$$

wobei n die Ladungsträgerkonzentration, q die Elementarladung, d die durchschnittliche Korngröße, m^* die effektive Masse, k_B die Boltzmann-konstante, E_F die Fermienergie und T die absolute Temperatur sind. Unter der Annahme, dass die beiden B_9C-Proben gleiche Fermienergie besitzen, so ergibt sich aus **Gleichung 4.24** annäherungsweise für ΔE_b [223]:

$$\Delta S = S_{(1800)} - S_{(2000)} \approx \frac{\Delta E_b}{qT}. \tag{4.25}$$

Hierbei sind $S_{(1800)}$ und $S_{(2000)}$ die Seebeck-Koeffizienten der bei 1800 °C und 2000 °C gesinterten B_9C-Proben. Aus der gemessenen Daten von S in **Abbildung 4.56b** ergibt sich, dass die berechnete ΔE_b–Werte bei 29 ~ 70 meV liegen. Aufgrund der erhöhten Energiebarriere werden immer mehr Löcher an den Korngrenzen gestreut, so dass die elektrischen Leitfähigkeit in der Probe mit kleineren Korngrößen erheblichen abnimmt (**Abbildung 4.58b**). Für B_9C beträgt die Abnahme von σ ca. 75%.

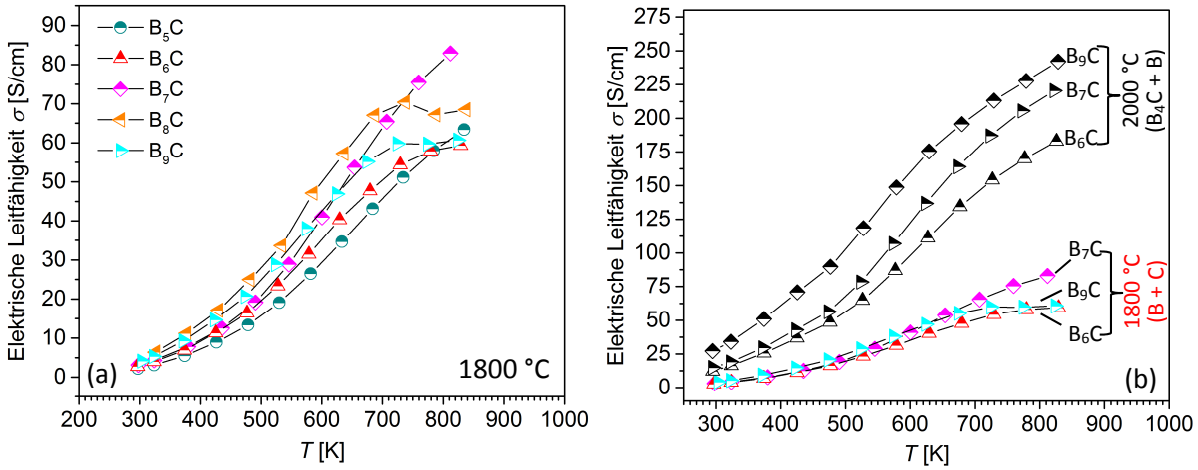


Abbildung 4.58: (a) Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für B_xC-Proben, die bei 1800 °C für 30 min gesintert wurden, (b) Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit für B_6C, B_7C und B_9C, die jeweils bei 1800 °C (aus Bor und Kohlenstoff) und 2000 °C (aus B_4C und Bor) über SPS hergestellt wurden.

Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der bei 1800 °C gesinterten Borcarbide ist in **Abbildung 4.59a** dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Wärmeleitfähigkeit der B_5C- und B_6C-Probe leicht ab, während die Wärmeleitfähigkeit der B_7C-, B_8C- und B_9C-Probe fast keine Abhängigkeit mit der Temperatur zeigt. Außerdem wird eine Abnahme von κ mit zunehmendem Borgehalt beobachtet. In dem untersuchten Temperaturbereich weist die B_8C-Probe die niedrigsten Werte von 3,9 ~ 4,2 W/m·K auf. Der Vergleich von κ in **Abbildung 4.59b** zeigt, dass die bei 1800 °C hergestellten Proben um ca. 10% (B_9C) bis 35% (B_8C) geringere Wärmeleitfähigkeit als die bei 2000 °C hergestellten Proben besitzen. Da für alle Proben der berechnete Beitrag der Ladungsträger (κ_e) zu der gesamten Wärmeleitfähigkeit nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz (**Gleichung 2.13**) kleiner als 1,2% ist, wird die gesamte Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich durch den Phononen-Beitrag (κ_{ph}) bestimmt. Aufgrund der feinen Mikrostruktur der bei 1800 °C gesinterten Proben findet verstärkte Phononenstreuung an den

Korngrenzen statt; strukturelle Defekte wie Versetzungen und Stapelfehler im atomaren Maßstab (**Abbildung 4.55**) können ebenfalls die Phononen streuen. Die beiden Effekte führen zu einer Abnahme von κ_{ph} und somit der Verringerung der gesamten Wärmeleitfähigkeit der Proben.

Um den Effekt der Phononenstreuung näher zu betrachten, wird die mittlere freie Weglänge des Phonons l_{ph} für B_9C ($T_{sintern}$ = 1800 °C) berechnet. Nach der klassischen kinetischen Theorie ist die thermische Leitfähigkeit von Phononen gegeben durch [178]:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_v v_s l_{\mathrm{ph}}, \tag{4.26}$$

wobei C_v die Wärmekapazität pro Volumeneinheit und v_s die mittlere Schallgeschwindigkeit in Borcarbid sind. Mit dem Literaturwert v_s = 9787 m/s [224] und den gemessenen κ-Werten kann l_{ph} nach **Gleichung 4.26** ermittelt werden (**Abbildung 4.60**). Die berechnete mittlere freie Weglänge von B_9C liegt bei 0,31 ~ 0,39 nm, die nahezu temperaturunabhängig ist. Diese geringen Werte von l_{ph}weisen darauf hin, dass die Defektstreuung vermutlich eine wichtigere Rolle zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit in Borcarbid spielt, da die Korngrenzen bevorzugt die mittel- und langwelligen Phononen streuen.

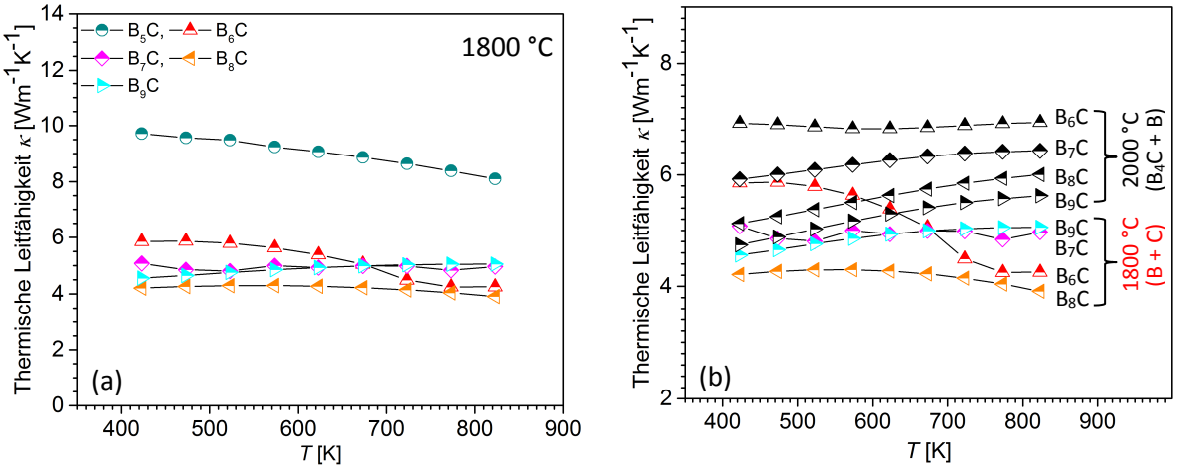


Abbildung 4.59: (a) Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit für B_xC-Proben, die bei 1800 °C für 30 min gesintert wurden, (b) Vergleich der thermischen Leitfähigkeit für B_6C, B_7C und B_8C, die jeweils bei 1800 °C (aus Bor und Kohlenstoff) und 2000 °C (aus B_4C und Bor) über SPS hergestellt wurden.

Die Temperaturabhängigkeit des dimensionslosen Güterfaktors *ZT* der bei 1800 °C gesinterten B_xC-Proben ist in **Abbildung 4.61** dargestellt. Die *ZT*-Werte aller Proben nehmen mit zunehmender Temperatur zu, und eine allgemeine Zunahme von *ZT* mit steigendem Borgehalt ist zu beobachten. Der größte *ZT*-Wert erreicht 0,09 für B_8C bei 823 K. Im Vergleich zu den bei 2000 °C hergestellten Proben weisen die bei 1800 °C gesinterten Proben mit gleicher Stöchiometrie um ca. 30 ~ 35% kleinere *ZT*-Werte auf. Die Verringerung von *ZT* ist auf die starke Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit (ca. 70 ~ 75% bei 800 K) wegen des Energiefilterungseffekts zurückzuführen, obwohl ein höherer Seebeck-Koeffizient (ca. 20 ~ 40% bei 800 K) und niedrigere Wärmeleitfähigkeit (ca. 10 ~ 35% bei 800 K) in den Proben ermittelt wurden. Entscheidend für die *ZT*-Steigerung ist die Modifizierung des Energiefilterungseffekts. Durch Gestaltung der Korngrenze, z. B. durch Einbringen von Nano-Einschlüsse, konnten erhöhte *ZT*-Werte via Energiefilterungseffekt in Nano-Kompositen erreicht werden [219].

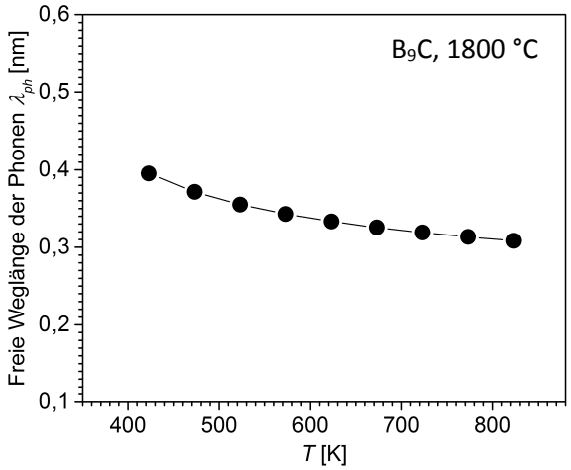


Abbildung 4.60: Berechnete freie Weglänge der Phononen für B_9C, die über SPS bei 1800 °C hergestellt wurde.

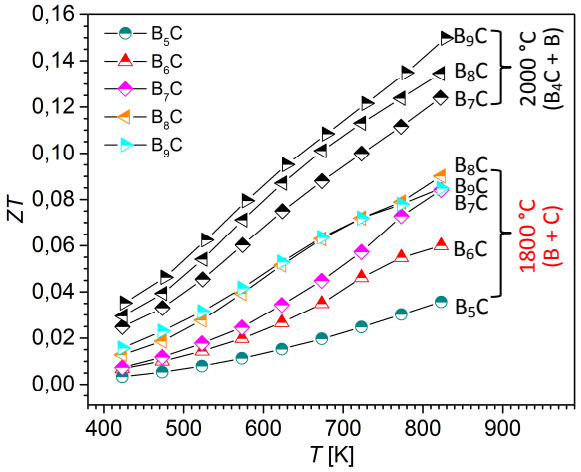


Abbildung 4.61: Temperaturabhängigkeit des dimensionslosen Güterfaktors für die bei 1800 °C gesinterten B_xC-Proben mit Vergleich zu den ZT-Werten der bei 2000 °C hergestellten Proben.

4.5 Modulaufbau und Charakterisierung

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Energietechnik der TU Dresden wurden keramische thermoelektrische Module auf Basis von Borcarbid mit Hilfe des Laserfügens hergestellt. Wie schon in **Abschnitt 2.1.1** erwähnt werden in der Regel n- und p-leitende thermoelektrische Materialien nach herkömmlichem Modul-Design benötigt. Als ein passendes n-Typ-Gegenstück zum Borcarbid wird Titansuboxid wegen der geringen Unterschiede der Wärmeausdehnungskoeffizienten und guter chemischer Stabilität bei hohen Temperaturen ausgewählt. **Abbildung 4.62a** zeigt den schematischen Aufbau eines p-n-Paars des Moduls. Das Modul besteht aus 7 Borcarbid- (B_7C, p-Typ)[22] und 7 Titansuboxid-Schenkeln ($TiO_{1,8}$, n-Typ)[22] mit Abmessungen von 5 mm x 5 mm x 4 mm, die elektrisch miteinander in Reihe geschaltet sind. Beide Substrate bilden den Rahmen für die Struktur des Moduls. Als Substrat dienen zwei AlN-Platten mit einer Fläche von 18 mm x 50 mm, die nicht nur Wärme ableiten, sondern auch die einzelnen Schenkel voneinander (einseitig) und gegenüber externen Montageflächen elektrisch isolieren. Zur elektrischen Verbindung der Schenkel werden Kupferbleche mit einer Dicke von 1 mm verwendet, und die Modulkomponenten werden mittels eines Titanhaltigen Aktivlots auf Ag-Cu-Basis miteinander verlötet. Die Gesamtdicke des Moduls nach der Herstellung beträgt 10 mm (**Abbildung 4.62b**).

[22] Die thermoelektrischen Eigenschaften des Materials finden sich im Anhang A.11.

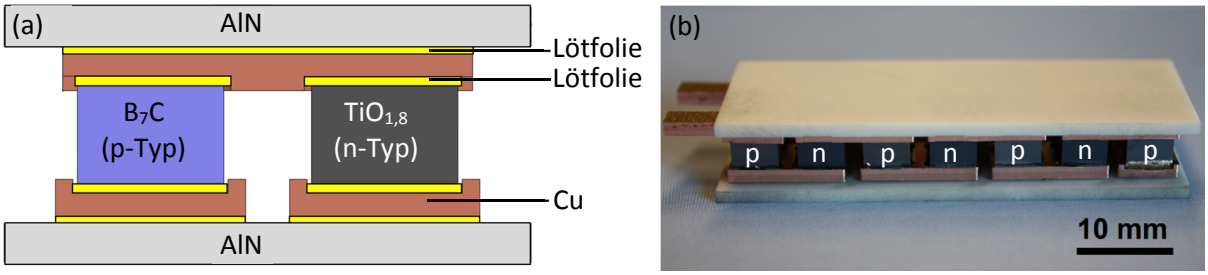


Abbildung 4.62: (a) Schematische Darstellung des Modul-Aufbaus und (b) thermoelektrisches Modul nach dem Laserprozess.

Die besonderen Vorteile des Laserfügens gegenüber dem konventionellen Ofenlöten sind die kurze Prozesszeit und die Möglichkeit der lokalen Energiezufuhr. Innerhalb von wenigen Minuten können thermoelektrische Module mit stabilen Verbindungen produziert werden. Dazu wird ein Diodenlaser mit Wellenlängen von 808 nm und 940 nm und einer maximalen Leistung von 3,1 kW für das Fügen verwendet. Unter Vakuum wurde der Laserstrahl kontinuierlich über die AlN-Oberfläche gescannt und erhitzt dadurch die Lotmaterialien. Die maximale Temperatur der Substratoberfläche erreicht ca. 900 °C. Die Modulkomponenten werden zuerst einseitig kontaktiert, nach dem zweiten Laserprozess auf der gegenüberliegenden Seite entsteht das vollständig zusammengebaute Modul. Details zum thermoelektrischen Modulaufbau werden in [225, 226] gegeben.

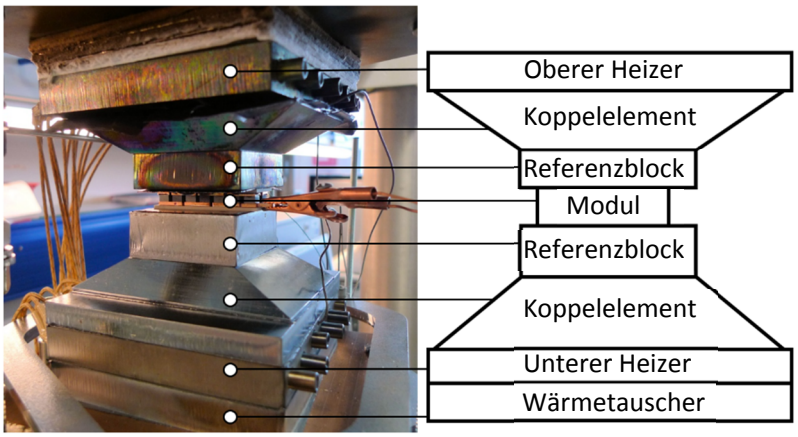


Abbildung 4.63: Darstellung der Versuchsanordnung der Modultestanlage.

Um die Funktionsfähigkeit und die Zuverlässigkeit des fertigen thermoelektrischen Moduls zu verifizieren, wurden Leistungstests in einer Modultestanlage (Mtec01-600, TEC COM GmbH, Deutschland) unter N_2-Atmosphäre durchgeführt. Die Temperatur der heißen Seite (T_h) und der kalten Seite (T_k) des Moduls wird durch Messung der Referenzblocktemperaturen an verschiedenen Positionen ermittelt. Während des Tests wurde T_h mit einem Wärmetauscher angepasst und bei $T_h \leq 62$ °C gehalten. Die schematische Darstellung der Versuchsanordnung der Modultestanlage ist in **Abbildung 4.63** zu sehen.

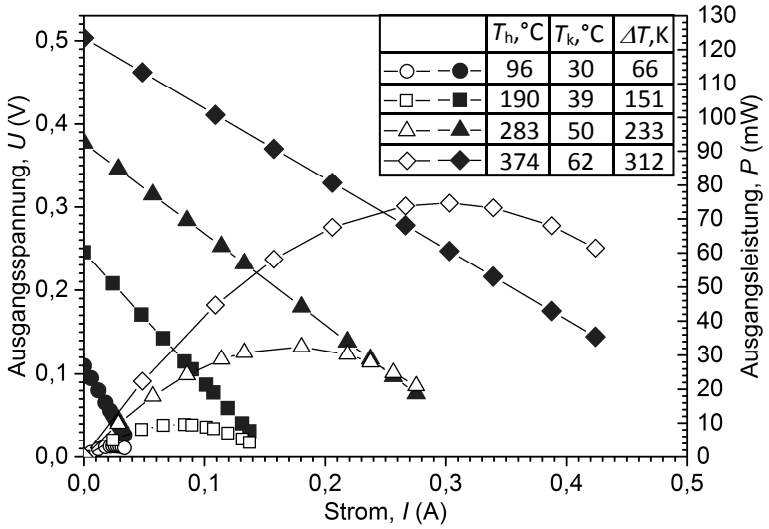


Abbildung 4.64: Ausgangsspannung (U) und Ausgangsleistung (P) des Moduls als Funktion des Stroms (I) für ΔT = 66 K, 151 K, 233 K und 312 K.

Abbildung 4.64 zeigt die Ausgangsspannung *U* und die Ausgangsleistung *P* (*P* = *U* x *I*) des Moduls als Funktion des Stroms *I* für verschiedene ΔT zwischen 66 K und 312 K. Mit zunehmender Temperaturdifferenz nehmen die Leerlaufspannung (bei *I* = 0) und die Ausgangsleistung *P* kontinuierlich zu; allerding nimmt die Spannung aufgrund des inneren Widerstands mit steigendem Strom ab. Die maximale Ausgangsleistung P_{max} erreicht 75 mW bei ΔT = 312 K, wobei der externe Widerstand der Last gleich dem Innenwiderstand des Moduls ist. Die Ergebnisse des Leistungstests zeigen, dass das hergestellte thermoelektrische Modul funktionsfähig ist. Die in dieser Arbeit erzeugte relativ niedrige Leistung ist auf den hohen Kontaktwiderstand des Moduls zurückzuführen, welcher ein bekanntes Problem beim Modulaufbau ist [227]. Bei Raumtemperatur wird ein elektrischer Widerstand des Moduls von ca. 5 Ω gemessen, der fast fünf Mal höher als der berechnete Wert ist. Die starke Differenz der elektronischen Struktur der beteiligten Materialien in der Verbindungsstelle der keramischen Schenkel, die zur Bildung eines nicht-ohmschen Kontakts führt, kann die Ursache des hohen Kontaktwiderstands sein. Da sowohl Borcarbid als auch Titansuboxid verbesserte thermoelektrische Eigenschaften bei hohen Temperaturen zeigen [225], ist es möglich eine erhöhte Leistung durch eine weitere Erhöhung der Temperaturdifferenzen zwischen der Kalt- und Warmseite des Moduls zu erreichen. Insbesondere liegt das Verbesserungspotenzial für keramische Module in der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, wie bereits unter **Abschnitt 4.5** dargestellt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden borcarbidbasierte Keramiken mit Hilfe von Spark-Plasma-Sintern (SPS) und Heißpressen hergestellt und der Einfluss der Bor-Addition, fremder Phase und der Nanostrukturierung auf die Phasenzusammensetzung, Mikrostruktur sowie die thermoelektrischen Eigenschaften der Proben untersucht. Des Weiteren wurden Syntheseverfahren zur Herstellung von nanoskaligen borreichen Borcarbid-Pulvern entwickelt. Für den Einsatz als Thermoelektrikum wurden thermoelektrische Module aus Borcarbid zum ersten Mal aufgebaut und die Funktionsfähigkeit bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen nachgewiesen.

Im ersten Teil der Arbeit erfolgte die umfangreiche Charakterisierung borreicher Borcarbide. Mittels des SPS-Verfahrens wurden Borcarbide innerhalb seines Homogenitätsbereiches aus B_4C und Bor hergestellt. Es wurde gezeigt, dass die Bildung von borreichen Carbiden durch Einbau von Bor in B_4C sehr gut realisierbar ist. Die Verdichtung bei 2000 °C führt zum Kornwachstum in B_xC mit hohen Borgehalten. Die thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid zeigen eine deutliche Abhängigkeit von dem Borgehalt. Dabei zeigen die Proben ein Minimum bei ca. 12 At.% Kohlenstoff für den Seebeck-Koeffizienten, und eine tendenzielle Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit und Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Borgehalt. Der höchste *ZT*-Wert erreichte 0,17 bei 873 K für B_9C.

Ausgehend von dieser Basis wurde **im zweiten Teil** der Einfluss der fremden Phase auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid untersucht. Durch Heißpressen wurde zuerst B_4C mit Si-Zusatz bei 2000 °C dicht gesintert. Der Komposit besteht aus SiC und einer B_4C_{1-x}-Phase. Es konnte nachgewiesen werden, dass die thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid durch Einbringen einer zweiten Phase und damit die Änderung der Mikrostruktur optimiert werden. So zeigt die Probe mit 10 Gew.% Si-Zusatz im Vergleich zu reinem B_4C einen 15% höheren *ZT*-Wert. Nach ähnlichem Konzept wurden dann B_4C_{1-x}-TiB_2-Komposite durch reaktive SPS-Sinterung von B_4C und Nano-TiO_2 bei 1900 °C hergestellt. Das Gefüge der Proben ist durch homogen verteilte Nano- und Mikro-TiB_2-Körner in einer B_4C_{1-X}-Matrix gekennzeichnet. Messungen an den Kompositen zeigen eine Korrelation der thermoelektrischen Eigenschaften mit dem TiO_2-Zusatz. So steigt die elektrische Leitfähigkeit der Komposite mit zuneh0mender TiO_2-Addition an, während der Seebeck-Koeffizient abnimmt. Bei Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde eine Eigenschaftsänderung von einem Halbleiter zu einem Metall festgestellt, dabei liegt die Perkolationsschwelle von TiB_2 im B_4C_{1-x}-TiB_2 System im Bereich von 0,139 bis 0,189. Unterhalb der Perkolationsschwelle wurde die Wärmeleitfähigkeit der Komposite reduziert. Dementsprechend wurde eine deutliche Erhöhung des dimensionslosen Gütefaktors gegenüber der von reinem Borcarbid erreicht, und der *ZT*-Wert der Komposite zeigt den Maximalwert bei 10 Gew.% TiO_2-Zugabe im Vergleich zu reinem B_4C.

Ein weiterer Ansatz zur Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid in dieser Arbeit ist die Nanostrukturierung. Zu diesen Zweck wurde **im dritten Teil** die Synthese von nanoskaligen Borcarbid-Pulvern untersucht. Hierbei wurden reine Borcarbid-Pulver durch schnelle carbothermische Reduktion unter Verwendung von Borsäure und carbonisierendem Bindemittel als B_2O_3- und Kohlenstoffquelle synthetisiert. Die Untersuchungen zeigen, dass die Ausgangszusammensetzung keinen Einfluss auf die Stöchiometrie der Produkte hat, alle synthetisierten Borcarbide haben eine Zusammensetzung von B_4C. Allerdings wurden die Partikelgröße der B_4C-Pulver stark von der Wärmebehandlungstemperatur und der Ausgangszusammensetzung (H_3BO_3/C) beeinflusst. Mit zunehmender Heizrate und B_2O_3-Menge im Ausgangsgemisch wurde die Teilchengröße von B_4C reduziert. Aus einer

Ausgangsmischung mit H_3BO_3/C = 8 konnte B_4C-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 300 nm hergestellt werden. Hinsichtlich B_2O_3-reicher Umgebung wurde ein Bildungsmechanismus für Borcarbid vorgeschlagen. Für Ausgangsmischungen mit $1{,}5 < H_3BO_3/C < 4$ erfolgt die Bildung von Borcarbid durch Flüssig-Festkörper-Reaktionen und Gas-Festkörper-Reaktionen, die synthesierten Pulver weisen eine nadelförmige und feine Morphologie auf. Für die Ausgangsmischungen mit $H_3BO_3/C \geq 4$ wurden feine B_4C-Teilchen durch Flüssig-Festkörper-Reaktionen gebildet.

Mit Untersuchungen der Gas-Festkörper-Reaktionen im System B_2O_3 und Kohlestoff wurden gezeigt, dass kleine Partikelgrößen des Ausgangskohlenstoffs und niedrige Temperaturen die Bildung von Nano-Borcarbid begünstigen. Unter Nutzung der Reaktionsmechanismen in der Anfangsphase der Gas-Festkörper-Reaktion wurde die Morphologie der Produkte gesteuert. Die Morphologie der Produkte wird durch die Konkurrenz zwischen der intrinsischen Reaktionsrate und der Diffusionsrate der Produktmoleküle bestimmt. Ausgehend von diesen Erkenntnissen konnten nanoskalige B_4C-Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 100 nm aus B_2O_3 und Nano-Kohlenstoff bei 1300 °C und 1400 °C synthetisiert werden.

Durch Festkörper-Festkörper-Reaktion von amorphem Bor und Nano-Kohlenstoff wurden nano-B_4C- und Nano-B_9C-Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 150 nm hergestellt. Dieser Ansatz bietet einen effektiven Weg, um Nano-Borcarbid mit unterschiedlicher Stöchiometrie herzustellen. Es zeigt sich, dass durch Variation des entsprechenden Molverhältnisses von Bor zu Kohlenstoff verschiedenen Nano-Borcarbide innerhalb des Homogenitätsbereichs synthesiert werden können.

Im vierten Teil wurde die Nanostrukturierung von Borcarbid sowie deren Auswirkung auf die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Zur Untersuchung der geeigneten Sinterparameter wurden hierbei Sinterversuche an nano-B_4C bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Anhand der mikroskopischen Analyse der temperaturabhängigen Entwicklung der Korngröße geht hervor, dass eine Sinterung ohne signifikantes Kornwachstum bei 1800°C möglich ist. Aus dem Sintermodell, welches vom Hochtemperaturkriechen abgeleitet ist, wurde der Sintermechanismus für Nano-B_4C phänomenologisch erklärt. Die Sinterung erfolgt durch die Korngrenzendiffusion und/oder Volumendiffusion in der Frühphase und das Versetzungsklettern in der Endphase. Für die Verdichtung von Nano-B_4C wurde eine Aktivierungsenergie von 560 ± 30 kJ/mol ermittelt.

Die bei 1800 °C aus Bor und Nano-Kohlenstoff gesinterten Borcarbide weisen eine feine Mikrostruktur mit hoher kristallographischer Defektdichte auf. Ein Vergleich der thermoelektrischen Eigenschaften mit denen der bei 2000 °C aus B_4C und Bor hergestellten Proben (mit gleicher Zusammensetzung) zeigt, dass die feine Mikrostruktur zu einer Zunahme der Seebeck-Koeffizienten und Abnahme der elektrischen Leitfähigkeiten führt. Dies kann auf den Energiefilterungseffekt der Löcher an den Korngrenzen zurückgeführt werden. Unter dem Einfluss der verstärkten Phononenstreuung an den Korngrenzen und Defekten, zeigen die bei 1800 °C gesinterten Proben geringere thermische Leitfähigkeiten. Allerdings konnte eine Erhöhung der *ZT*-Werte aufgrund der starken Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit durch Nanostrukturierung für Borcarbid nicht erreicht werden. Das Erhöhungspotenzial für *ZT* liegt in der geeigneten Modifizierung des Energiefilterungseffekts durch Gestaltung der Korngrenze.

Abschließend wurde **im fünften Teil** die Einsatzmöglichkeit von Borcarbid als thermoelektrisches Material zur Energiegewinnung aus Wärme evaluiert. Dazu wurden thermoelektrische Module, basierend auf p-leitendem B_7C und n-leitendem $TiO_{1,8}$, mittels des Laserfügens angefertigt. Unter verschiedenen Temperaturdifferenzen wurde die thermoelektrische Performance des Moduls geprüft. Bei ΔT = 312 K wurde eine maximale Leistung von 75 mW gemessen.

Es konnte im Rahmen der Arbeit gezeigt werden, dass die thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid über Veränderung des B/C-Verhältnisses, Kompositbildung, den Einsatz nanokristalliner Pulver und die Einstellung eines nanoskaligen Sintergefüges verändert werden. Eine aufeinander abgestimmte Kombination der gezeigten und teilweise bekannten Wege kann der Schlüssel zu einem technisch attraktiven *ZT*-Wert von Borcarbid bei moderaten Temperaturen < 1000 °C sein. Zum detaillierten Verständnis der thermoelektrischen Transporteigenschaften sind die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und Mobilität notwendig. Dazu sollten Hall-Effekt-Messungen an den Proben durchgeführt werden. Hieraus wird eine Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration erwartet. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen bei der Nanostrukturierung kann der Ansatz von Korn- und Korngrenzendesign weiter untersucht werden. Dabei lässt sich die systematische Untersuchung des Effekts der Dotierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften an Proben mit großen Körnen durchführen. Mögliche dotierende Elemente können Selten-Erde-Elemente sein. Eine Mikrostruktur mit großen Körnern und hoher Strukturdefektdichte (resultiert durch fremde Atome) kann dazu beitragen, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und gleichzeitig eine niedrige Wärmeleitfähigkeit für Borcarbid zu erreichen.

Für eine praktische Anwendung eines thermoelektrischen Generators auf Borcarbidbasis bedarf es der weiteren Optimierung beim Modulaufbau hinsichtlich des elektrischen Innenwiderstandes. Um die erzeugte Leistung zu erhöhen, sind Verbindungen der Modulkomponente mit geringen Kontaktwiderständen und eine Erhöhung des *ZT*-Werts von Borcarbid erforderlich.

Anhang

A.1: Datenblatt vom verwendeten B_4C-Pulver

B_4C-Pulver

Firma		H. C. Starck GmbH
Klasse		HD20
B/C-Verhältnis		3,7 ~ 3,9
C [Gew.%]		min. 21,8
N [Gew.%]		max. 0,7
O [Gew.%]		max. 2,6
Fe [Gew.%]		max. 0,1
Si [Gew.%]		max. 0,15
Al [Gew.%]		max. 0,05
Summe von Ca, Cr, Ma, Mn, Ni, Ti , W [Gew.%]		max. 0,1
Spezifische Oberfläche [m^2/g]		22 ~27
Partikelgrößenverteilung	D_{10} [μm]	0,2
	D_{50} [μm]	0,5
	D_{90} [μm]	1,0

A.2: Datenblatt vom verwendeten Bor-Pulver

Amorphes Bor-Pulver

Firma	H. C. Starck GmbH
Klasse	I
B [Gew.%]	min. 95,0
BH_2O, löslich [Gew.%]	max. 0,2
H_2O_2, unlöslich [Gew.%]	max. 1,0
Feuchtigkeit	max. 0,5
O [Gew.%]	max. 2,2
N [Gew.%]	max. 0,4
Mg [Gew.%]	max. 0,8
Spezifische Oberfläche [m^2/g]	10,0
Durchschnittliche Partikelgröße [μm]	1,0

A.3: Datenblatt vom verwendeten Silizium-Pulver

Si-Pulver

Firma		Elkem GmbH
Produkt		Silgrain® MicronCut
Si [Gew.%]		99,5
Fe [Gew.%]		max. 0,2
Al [Gew.%]		max. 0,25
Ca [Gew.%]		max. 0,05
Ti [Gew.%]		max. 0,02
P [ppm]		max. 35
B [ppm]		max. 35
Spezifische Oberfläche [m^2/g]		0,716
Partikelgrößenverteilung	D_{10} [μm]	2,3
	D_{50} [μm]	4,0
	D_{90} [μm]	6,7

A.4: Datenblatt vom verwendeten TiO_2-Pulver

TiO_2-Pulver

Firma	Crenox GmbH
Produkt	8602
Fe [ppm]	< 100
K_2O [ppm]	< 100
Na_2O [ppm]	< 100
SO_4 [Gew.%]	< 2
Spezifische Oberfläche [m^2/g]	350
Partikelgröße [nm]	< 20
Agglomeratgröße [μm, D_{50}]	1,0

A.5: Theoretische Berechnung der Stöchiometrie von B_4C_{1-x} und der Menge der gebildeten TiB_2-Phase im Endprodukt in Abhängigkeit der zugesetzten TiO_2-Menge nach Reaktionen 3.3 und 3.4.

$$(3+x)B_4C + 2xTiO_2 \rightarrow 3B_4C_{1-x} + 2xTiB_2 + 4xCO, \quad (3.3)$$

$$(1+x)B_4C + 2xTiO_2 \rightarrow B_4C_{1-x} + 2xTiB_2 + 2xCO_2. \quad (3.4)$$

Für die Berechnungen wurden folgende Daten verwendet:

Moleküle\Atome	B_4C	TiO_2	TiB_2	B	C	O
Molmasse [g/mol]	55,25	79,87	69,50	10,81	12	16

Es wird angenommen, dass die Gesamtmenge des Ausgangsgemisches (B_4C + TiO_2) 100 g beträgt.

(a) Für Reaktion 3.3

Wegen der Bildung von CO lässt sich der Masseverlust von Kohlenstoff in Borcarbid nach **Gleichung A1** berechnen:

$$\Delta m_C = \frac{100 \cdot y}{M_{TiO_2}} \cdot \frac{2 \cdot M_C}{100} = 0{,}3y, \quad (A1)$$

wobei *y* der zugesetzte Masseprozentanteil von TiO_2, M_{TiO_2} die Molmasse von TiO_2 und M_C die Molmasse von Kohlenstoff sind.

Wegen der Bildung von TiB_2 lässt sich der Masseverlust von Bor in Borcarbid nach **Gleichung A2** berechnen:

$$\Delta m_B = \frac{100 \cdot y}{M_{TiO_2}} \cdot \frac{2 \cdot M_B}{100} = 0{,}27y, \quad (A2)$$

wobei M_B die Molmasse von Bor ist.

Der Borgehalt (At.%) und Kohlenstoffgehalt (At.%) im Endprodukt von B_4C_{1-x} in Abhängigkeit der TiO_2-Menge sind durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\text{At.\% B} = \frac{[(100-y) \cdot 0{,}783 - \Delta m_B]}{100 - y - \Delta m_C - \Delta m_B} \cdot \frac{100}{M_B} = \frac{[(100-y) \cdot 0{,}783 - 0{,}27y]}{100 - 1{,}57y} \cdot \frac{100}{10{,}81}, \quad (A3)$$

$$\text{At.\% C} = \frac{[(100-y)\cdot 0{,}217-\Delta m_C]}{100-y-\Delta m_C-\Delta m_B}\cdot\frac{100}{M_C} = \frac{[(100-y)\cdot 0{,}217-0{,}3y]}{100-1{,}57y}\cdot\frac{100}{12}. \quad \text{(A4)}$$

Hierbei sind 0,783 und 0,217 der Masseprozentanteil von Bor bzw. Kohlenstoff in B_4C.

Die Menge der gebildeten TiB_2-Phase (Gew.%) in der Probe ergibt sich nach **Gleichung A5**:

$$\text{Gew.\% } TiB_2 = \frac{0{,}871\cdot y}{100-0{,}7y}\cdot 100\,. \quad \text{(A5)}$$

(b) Für Reaktion 3.4

Der Masseverlust von Kohlenstoff in Borcarbid lässt sich nach **Gleichung A6** berechnen:

$$\Delta m_C = \frac{100\cdot y}{M_{TiO_2}}\cdot\frac{\cdot M_C}{100} = 0{,}15y. \quad \text{(A6)}$$

Der Masseverlust von Bor in Borcarbid lässt sich nach **Gleichung A7** berechnen:

$$\Delta m_B = \frac{100\cdot y}{M_{TiO_2}}\cdot\frac{2\cdot M_B}{100} = 0{,}27y. \quad \text{(A7)}$$

Der Borgehalt (At.%) und Kohlenstoffgehalt (At.%) im Endprodukt von B_4C_{1-x} in Abhängigkeit der TiO_2-Menge sind durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\text{At.\% B} = \frac{[(100-y)\cdot 0{,}783-\Delta m_B]}{100-y-\Delta m_C-\Delta m_B}\cdot\frac{100}{M_B} = \frac{[(100-y)\cdot 0{,}783-0{,}27y]}{100-1{,}42y}\cdot\frac{100}{10{,}81}, \quad \text{(A8)}$$

$$\text{At.\% C} = \frac{[(100-y)\cdot 0{,}217-\Delta m_C]}{100-y-\Delta m_C-\Delta m_B}\cdot\frac{100}{M_C} = \frac{[(100-y)\cdot 0{,}217-0{,}15y]}{100-1{,}42y}\cdot\frac{100}{12}. \quad \text{(A9)}$$

Die Menge der gebildeten TiB_2-Phase (Gew.%) in der Probe ergibt sich nach **Gleichung A10**:

$$\text{Gew.\% } TiB_2 = \frac{0{,}871\cdot y}{100-0{,}55y}\cdot 100\,. \quad \text{(A10)}$$

A.6: Datenblatt von der verwendeten Borsäure

Borsäure	
Firma	ABCR GmbH
Produkt Nr.	AB208227
SO_4 [ppm]	0,2
Fe [ppm]	< 0,2
Cl [ppm]	< 0,006
F [ppm]	< 0,2
PO_4 [ppm]	< 0,2
Ca [ppm]	0,19
Na [ppm]	0,62
Mg [ppm]	0,02
Pb [ppm]	< 0,5
Si [ppm]	0,48
As [ppm]	< 0,2

A.7: Datenblatt vom verwendeten Kohlenstoff-Precursor

Kohlenstoff-Precursor	
Firma	Zschimmer&Schwarz GmbH
Produkt	OPTAPIX CS76
Chemische Grundlagen	Organisch modifizierte Kohlenhydrate, Stärke-Basis
Aussehen	Gelbe Flüssigkeit
Dichte bei 20 °C [g/cm^3]	1,44
Löslichkeit	Wassermischbar
PH	2
Viskosität bei 20 °C [mPas]	2000
Kohlenstoffausbeute nach Pyrolyse bei 1000 °C [%]	20

A.8: Datenblatt vom verwendeten B_2O_3-Pulver

Borsäure	
Firma	ABCR GmbH
Produkt Nr.	AB114087
SO_4 [Gew.%]	0,0051
Fe [ppm]	4
H_20 [Gew.]	0,97

A.9: Datenblatt vom verwendeten Nano-Kohlenstoff-Pulver

Nano-Kohlenstoff-Pulver	
Firma	Degussa GmbH
Produkt Nr.	Printex U
C [Gew.%]	90,5
H [Gew.%]	0,7
N [Gew.%]	0,22
S [Gew.%]	0,15
O [Gew.%]	8,4
Partikelgröße [nm]	< 30
Spezifische Oberfläche [m^2/g]	95

A.10: Datenblatt vom verwendeten Nano-Borcarbid-Pulver

Nano-Borcarbid-Pulver

Firma		ABCR GmbH
Produkt Nr.		AB274611
B	[Gew.%]	41,3
C	[Gew.%]	39,9
C-frei	[Gew.%]	27,7
O	[Gew.%]	17,6
N	[Gew.%]	1,13
Fe	[Gew.%]	0,02
Si	[Gew.%]	0,03
Ti	[Gew.%]	0,02
Ca	[Gew.%]	0,006
W	[Gew.%]	0,006
Cr	[Gew.%]	0,004
Partikelgröße [nm]		< 70

A.11: Thermoelektrische Eigenschaften von B_7C und $TiO_{1,8}$

Thermoelektrische Eigenschaften

B_7C					$TiO_{1,8}$				
T	*S*	σ	κ	*ZT*	*T*	*S*	σ	κ	*ZT*
K	μV/K	S/cm	W/m·K		K	μV/K	S/cm	W/m·K	
373	293	30	5,8	0,01	373	-83	252	3,2	0,02
473	272	56	6,0	0,03	473	-100	268	3,4	0,04
573	246	105	6,2	0,06	573	-116	266	3,6	0,05
673	224	164	6,3	0,09	673	-131	263	3,7	0,08
773	212	205	6,4	0,11	773	-145	265	3,7	0,11
873	208	232	6,4	0,14	873	-158	257	3,8	0,15

Literaturverzeichnis

[1] Z. Abdmouleh, Alammari, Rashid A. M., and A. Gastli, Review of policies encouraging renewable energy integration & best practices, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **45**, (2015), 249–262.

[2] M. Chen, H. Lund, L. A. Rosendahl, and T. J. Condra, Energy efficiency analysis and impact evaluation of the application of thermoelectric power cycle to today's CHP systems, *Applied Energy* **87**, (2010), 1231–1238.

[3] K. M. Saqr, M. K. Mansour, and M. N. Musa, Thermal design of automobile exhaust based thermoelectric generators: Objectives and challenges, *International Journal of Automotive Technology* **9**, (2008), 155–160.

[4] J. Vázquez, M. A. Sanz-Bobi, R. Palacios, and A. Arenas, State of the Art of Thermoelectric Generators Based on Heat Recovered from the Exhaust Gases of Automobiles, *Proceedings of 7th European workshop on thermoelectrics,* (2002), 17–25.

[5] B. I. Ismail, and W. H. Ahmed, Thermoelectric Power Generation Using Waste-Heat Energy as an Alternative Green Technology, *Recent Patents on Electrical Engineering* **2***,* (2009), 27–39.

[6] D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics,* CRC Press, Boca Raton, (1995).

[7] T. M. Tritt, Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications, *Annu. Rev. Mater. Res.* **41**, (2011), 433–448.

[8] S. O. Kasap, *Principles of electronic materials and devices,* 3rd Ed., McGraw-Hill, Boston, (2006).

[9] R. E. Hummel, *Electronic properties of materials,* 4th Ed., Springer, New York, (2011).

[10] H. Fritzsche, A general expression for the thermoelectric power, *Solid State Communications* **9**, (1971), 1813–1815.

[11] M. Hamid Elsheikh, D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, S. B. M. Said, M. Haji Hassan, M. B. Ali Bashir, and M. Mohamad, A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **30**, (2014), 337–355.

[12] J. C. A. Peltier: Nouvelles experiences sur la caloricite des courans electrique, *Annales de chimie et de physique* **56**, (1834), 371–386.

[13] H. Baltes, D. Moser, and F. Völklein, Thermoelectric Microsensors and Microsystems, in *Sensors,* Vol. **7***,* VCH Verlag, (1994), 13–55.

[14] W. Thomson, Account of researches in thermoelectricity, *Philos Mag* **5**, (1854).

[15] A. L. Rockwood, Relationship of thermoelectricity to electronic entropy, *Phys. Rev. A* **30**, (1984), 2843–2844.

[16] E. Altenkirch, Über den Nutzeffekt der Thermosäule, *Physikalische Zeitschrift* **10**, (1909), 560–580.

[17] E. Altenkirch, Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung, *Physikalische Zeitschrift* **12**, (1911), 920–924.

[18] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling,* Infosearch Limited, London, (1957).

[19] S. K. Bux, J.-P. Fleurial, and R. B. Kaner, Nanostructured materials for thermoelectric applications, *Chem. Commun.* **46**, (2010), 8311–8324.

[20] Z. G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, and J. Zou, Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge, *Progress in Natural Science: Materials International* **22**, (2012), 535–549.

[21] Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, and Z. Ren, Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach, *Adv. Funct. Mater.* **20**, (2010), 357–376.

[22] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, and G. J. Snyder, Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications, *Entropy* **13**, (2011), 1481–1517.

[23] A. I. Hochbaum, and P. Yang, Semiconductor Nanowires for Energy Conversion, *Chem. Rev.* **110**, (2010), 527–546.

[24] C. B. Vining, An inconvenient truth about thermoelectrics, *Nat. Mater.* **8**, (2009), 83–85.

[25] Z. Li, Q. Sun, X. D. Yao, Z. H. Zhu, and G. Q. Lu, Semiconductor nanowires for thermoelectrics, *J. Mater. Chem.* **22**, (2012), 22821.

[26] M. R. El-Saden, Irreversible Thermodynamics and the Theoretical Bound on the Thermomagnetic Figure of Merit, *J. Appl. Phys.* 33, (1962), 3145–3146.

[27] H. Littman, and B. Davidson, Theoretical Bound on the Thermoelectric Figure of Merit from Irreversible Thermodynamics, *J. Appl. Phys.* **32**, (1961), 217–219.

[28] C. B. Vining, The thermoelectric limit ZT~1: Fact or Artifact, *Proceeding of the 11th International Conference on Thermoelectrics,* (1992), 223–231.

[29] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy Environ. Sci.* **2**, (2009), 466–479.

[30] G. J. Snyder, and E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* **7**, (2008), 105–114.

[31] W. Liu, X. Yan, G. Chen, and Z. Ren, Recent advances in thermoelectric nanocomposites, *Nano Energy* **1**, (2012), 42–56.

[32] P. Pichanusakorn, and P. Bandaru, Nanostructured thermoelectrics, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **67**, (2010), 19–63.

[33] P. Vaqueiro, and A. V. Powell, Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics, *J. Mater. Chem.* **20**, (2010), 9577–9584.

[34] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion, *Rep. Prog. Phys.* **51**, (1988), 459–539.

[35] T. M. Tritt, and M. A. Subramanian, Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View, *MRS Bull.* **31**, (2006), 188–198.

[36] H. Scherrer, and S. Scherrer, Thermoelectric Properties of BismuthAntimony Telluride Solid Solutions, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC Press*, (2005) 27-1–27-18.

[37] V. Kutasov, Shifting the Maximum Figure-of-Merit of $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ Thermoelectrics to Lower Temperatures, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano,* CRC Press, (2005), 37-1–37-18.

[38] W. M. Yim, E. V. Fitzke, and F. D. Rosi, Thermoelectric properties of Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-Sb_2Se_3 pseudoternary alloys in the temperature range 77 to 300 K, *J. Mater. Sci.* **1**, (1966), 52–65.

[39] H. J. Goldsmid, *Introduction to thermoelectricity,* 1st Ed., Springer, Berlin, (2009).

[40] D. I. Bilc, S. D. Mahanti, and M. G. Kanatzidis, Electronic transport properties of PbTe and Ag-Pb_mSbTe_{2+m} systems, *Phys. Rev. B* **74**, (2006), 125202.

[41] R. Amatya, and R. J. Ram, Trend for Thermoelectric Materials and Their Earth Abundance, *J. Electron. Mater.* **41**, (2012), 1011–1019.

[42] G. S. Nolas, D. T. Morelli, and T. M. Tritt, SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, (1999), 89–116.

[43] M. S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Müller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, and M. Muhammed, The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb3, *Adv. Funct. Mater.* **14**, (2004), 1189–1196.

[44] W. Zeier, M. Panthöfer, J. Janek, and W. Tremel, Thermoelektrische Verbindungen. Strom aus Abwärme, *Chem. Unserer Zeit* **45**, (2011), 188–200.

[45] G. S. Nolas, J. Poon, and M. Kanatzidis, Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials, *MRS Bull.* **31**, (2006), 199–205.

[46] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, (2009), 8616–8639.

[47] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C., Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K., Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, and G. D. Stucky, Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$, *J. Appl. Phys.* **99**, (2006), 023708.

[48] S. Chen, and Z. Ren, Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications, *Materials Today* **16**, (2013), 387–395.

[49] Z. Wang, P. Fiorini, V. Leonov, and C. van Hoof, Characterization and optimization of polycrystalline $Si_{70\%}$ $Ge_{30\%}$ for surface micromachined thermopiles in human body applications, *J. Micromech. Microeng.* **19**, (2009), 094011.

[50] G. A. Slack, and M. A. Hussain, The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators, *J. Appl. Phys.* **70**, (1991), 2694–2718.

[51] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, and G. Jeffrey Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, *Dalton Trans.* **21***,* (2007), 2099–2107.

[52] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, and M. V. Vedernikov, Highly effective $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ thermoelectrics, *Phys. Rev. B* **74**, (2006), 045207.

[53] H. Ohta, K. Sugiura, and K. Koumoto, Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: p-Type $Ca_3Co_4O_9$ and n-Type $SrTiO_3$, *Inorg. Chem.* **47**, (2008), 8429–8436.

[54] J. W. Fergus, Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion, *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, (2012), 525–540.

[55] K. Koumoto, R. Funahashi, E. Guilmeau, Y. Miyazaki, A. Weidenkaff, Y. Wang, C. Wan, and X. D. Zhou, Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, (2013), 1–23.

[56] M. Beauvy, Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases, *Journal of The Less-Common Metals* **90**, (1983), 169–175.

[57] F. Thévenot, Boron carbide - A comprehensive review, *J. Eur. Ceram. Soc.* **6**, (1990), 205–225.

[58] K. A. Schwetz, and P. Karduck, Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis, *Journal of the Less Common Metals* **175**, (1991), 1–11.

[59] V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, and M. Chhowalla, Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, (2011), 3605–3628.

[60] S. V. Konovalikhin, and V. I. Ponomarev, Carbon in boron carbide: The crystal structure of $B_{11.4}C_{3.6}$, *Russ. J. Inorg. Chem.* **54**, (2009), 197–203.

[61] M. Bouchacourt, and F. Thevenot, The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase, *Journal of the Less Common Metals* **67**, (1979), 327–331.

[62] M. Bouchacourt, and F. Thevenot, Analytical investigations in the B-C system, *Journal of the Less Common Metals* **82**, (1981), 219–226.

[63] H. Werheit, Present knowledge of electronic properties and charge transport of icosahedral boron-rich solids, *J. Phys.: Conf. Ser.* **176**, (2009), 012019.

[64] N. Vast, J. Sjakste, and E. Betranhandy, Boron carbides from first principles, *J. Phys.: Conf. Ser.* **176**, (2009), 012002.

[65] F. Mauri, N. Vast, and C. J. Pickard, Atomic Structure of Icosahedral B_4C Boron Carbide from a First Principles Analysis of NMR Spectra, *Phys. Rev. Lett.* **87**, (2001), 085506.

[66] H. K. Clark, and J. L. Hoard, The Crystal Structure of Boron Carbide, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, (1943), 2115–2119.

[67] B. Morosin, G. H. Kwei, A. C. Lawson, T. L. Aselage, and D. Emin, Neutron powder diffraction refinement of boron carbides nature of intericosahedral chains, *Journal of Alloys and Compounds* **226**, (1995), 121–125.

[68] J. E. Saal, S. Shang, and Z.-K. Liu, The structural evolution of boron carbide via ab initio calculations, *Appl. Phys. Lett.* 91, (2007), 231915.

[69] D. Emin, Structure and single-phase regime of boron carbides, *Phys. Rev. B* **38**, (1988), 6041–6055.

[70] U. Kuhlmann, H. Werheit, and K. A. Schwetz, Distribution of carbon atoms on the boron carbide structure elements, *Journal of Alloys and Compounds* **189**, (1992), 249–258.

[71] H. Werheit, H. W. Rotter, F. D. Meyer, H. Hillebrecht, S. O. Shalamberidze, T. G. Abzianidze, and G. G. Esadze, FT-Raman spectra of isotope-enriched boron carbide: Boron, Borides and Related Compounds, *Journal of Solid State Chemistry* **177**, (2004), 569–574.

[72] H. Werheit, U. Kuhlmann, H. W. Rotter, and S. O. Shalamberidze, Isotopic effects on the phonon modes in boron carbide, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, (2010), 395401.

[73] U. Kuhlmann, and H. Werheit, On the microstructure of boron carbide, *Solid State Communications* **83**, (1992), 849–852.

[74] R. Telle, Boride - eine neue Hartstoffgeneration?, *Chem. Unserer Zeit* **22**, (1988), 93–99.

[75] D. Ghosh, G. Subhash, T. S. Sudarshan, R. Radhakrishnan, and X.-L. Gao, Dynamic Indentation Response of Fine-Grained Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, (2007), 1850–1857.

[76] J. H. Gieske, T. L. Aselage, and D. Emin, Elastic properties of boron carbides, *AIP Conf. Proc.* **231**, (1991), 376–379.

[77] R. D. Allen, The Solid Solution Series, Boron-Boron Carbide, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, (1953), 3582–3583.

[78] K. Niihara, A. Nakahira, and T. Hirai, The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, (1984), C-13–C-14.

[79] R. Schmechel, and H. Werheit, Correlation between structural defects and electronic properties of icosahedral boron-rich solids, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, (1999), 6803–6813.

[80] D. Emin, Icosahedral Boron-Rich Solids, *Phys. Today* **40**, (1987), 55–62.

[81] H. Werheit, H. Binnenbruck, and A. Hausen, Optical properties of boron carbide and comparison with β-rhombohedral boron, *phys. stat. sol. (b)* **47**, (1971), 153–158.

[82] H. Werheit, Present knowledge of electronic properties and charge transport of icosahedral boron-rich solids, *J. Phys.: Conf. Ser.* **176**, (2009), 012019.

[83] H. Dekura, K. Shirai, and A. Yanase, Metallicity of boron carbides at high pressure, *J. Phys.: Conf. Ser.* **215**, (2010), 012117.

[84] D. M. Bylander, L. Kleinman, and S. Lee, Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of $B_{12}C_3$, *Phys. Rev. B* **42**, (1990), 1394–1403.

[85] R. Riedel, *Handbook of Ceramic Hard Materials,* WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, (2000).

[86] H. Salmang, and H. Scholze, *Keramik,* 7th Ed., Springer, Berlin, (2007).

[87] G. Dufek, W. Wruss, A. Vendl, R. Kieffer, A contribution to the production of fine boron carbide powder, *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* **24**, (1976), 280–283.

[88] J. J. Scott, *Arc furnace process for the production of boron carbide,* patent, US3161471, (1964).

[89] Y. N. Tumanov, The synthesis of boron carbide in a high frequency electromagnetic field, *Journal of the Less Common Metals* **67**, (1979), 521–529.

[90] A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, and N. Ehsani, Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, (2004), 3227–3234.

[91] A. W. Weimer, W. G. Moore, R. P. Roach, J. E. Hitt, R. S. Dixit, and S. E. Pratsinis, Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, (1992), 2509–2514.

[92] S. Mondal, and A. K. Banthia, Low-temperature synthetic route for boron carbide, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, (2005), 287–291.

[93] T. Pilladi, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, and V. Ganesan, Synthesis of nanocrystalline boron carbide from boric acid–sucrose gel precursor, *J. Mater. Sci.* **47**, (2012), 1710–1718.

[94] N. Tahara, M. Kakiage, I. Yanase, and H. Kobayashi, Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product, *Journal of Alloys and Compounds* **573**, (2013), 58–64.

[95] A. Sinha, T. Mahata, and B. P. Sharma, Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor, *Journal of Nuclear Materials* **301**, (2002), 165–169.

[96] C. H. Jung, M. J. Lee, and C. J. Kim, Preparation of carbon-free B_4C powder from B_2O_3 oxide by carbothermal reduction process, *Materials Letters* **58**, (2004), 609–614.

[97] G. Goller, C. Toy, A. Tekin, and C. K. Gupta, The Production of Boron Carbide by Carbothermic Reduction, *High Temperature Materials and Processes* **15**, (1996), 117–122.

[98] A. W. Weimer, R. P. Roach, C. N. Haney, W. G. Moore, and W. Rafaniello, Rapid carbothermal reduction of boron oxide in a graphite transport reactor, *AIChE J.* **37**, (1991), 759–768.

[99] R. Ma, and Y. Bando, High purity single crystalline boron carbide nanowires, *Chemical Physics Letters* **364**, (2002), 314–317.

[100] F. F. Xu, and Y. Bando, Formation of Two-Dimensional Nanomaterials of Boron Carbides, *J. Phys. Chem. B* **108**, (2004), 7651–7655.

[101] B. Chang, B. L. Gersten, S. T. Szewczyk and J. W. Adams, Towards the preparation of boron carbide nanorods by carbothermal reaction method, *Technical Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show*, Vol. **1***,* (2006), 369–372.

[102] S. Herth, W. J. Joost, R. H. Doremus, and R. W. Siegel, New Approach to the Synthesis of Nanocrystalline Boron Carbide, *J. Nanosci. Nanotech.* **6**, (2006), 954–959.

[103] J. Greim, and K. A. Schwetz, Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,* Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2000), 219–236.

[104] A. K. Khanra and M. M. Godkhindi, Synthesis of boron carbide by self-propagating high temperature synthesis, *Journal of the Australian Ceramics Society* **41**, (2005), 30–35.

[105] A. W. Weimer, *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing,* Springer Netherlands, Dordrecht, (1996).

[106] S. Roszeitis, B. Feng, H. P. Martin, and A. Michaelis, Reactive sintering process and thermoelectric properties of boron rich boron carbides, *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, (2014), 327–336.

[107] B. Chang, B. L. Gersten, S. T. Szewczyk, and J. W. Adams, Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction, *Appl. Phys. A* **86**, (2007), 83–87.

[108] S. Chen, D. Z. Wang, J. Y. Huang, and Z. F. Ren, Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles, *Appl. Phys. A* **79**, (2004), 1757–1759.

[109] J. Wei, B. Jiang, Y. Li, C. Xu, D. Wu, and B. Wei, Straight boron carbide nanorods prepared from carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.* **12**, (2002), 3121–3124.

[110] A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, and T. S. R. C. Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, *International Materials Reviews* **55**, (2010), 4–40.

[111] J. Berjonneau, G. Chollon, and F. Langlais, Deposition Process of Amorphous Boron Carbide from $CH_4/BCl_3/H_2$ Precursor, *J. Electrochem. Soc.* **153**, (2006), C795–C800.

[112] J. Oliveira, P. Paiva, M. Oliveira, and O. Conde, Laser-assisted CVD of boron carbide at atmospheric pressure, *Applied Surface Science* **138-139**, (1999), 159–164.

[113] E. W. James, *Catalyst for growth of boron carbide crystal whiskers,* patent, US3423179, (1969).

[114] D. Zhang, D. N. Mcilroy, Y. Geng, and M. G. Norton, Growth and Characterization of Boron Carbide Nanowires, *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, (1999), 349–351.

[115] C. Wood, and D. Emin, Conduction mechanism in boron carbide, *Phys. Rev. B* **29**, (1984), 4582–4587.

[116] M. Bouchacourt, and F. Thevenot, The correlation between the thermoelectric properties and stoichiometry in the boron carbide phase B_4C-$B_{10.5}C$, *J. Mater. Sci.* **20**, (1985), 1237–1247.

[117] T. L. Aselage, D. Emin, and S. S. McCready, Conductivities and Seebeck coefficients of boron carbides: Softening bipolaron hopping, *Phys. Rev. B* **64**, (2001), 054302.

[118] H. Werheit, Thermoelectric Properties of Boron-Rich Solids and their Possibilities of Technical Application, *Proceedings of 25th International Conference on Thermoelectrics, (2006)*, 159–163.

[119] T. L. Aselage, D. Emin, S. S. McCready, and R. Duncan, Large Enhancement of Boron Carbides' Seebeck Coefficients through Vibrational Softening, *Phys. Rev. Lett.* **81**, (1998), 2316–2319.

[120] D. Emin, G. A. Samara, L. J. Azevedo, E. L. Venturini, H. H. Madden, G. C. Nelson, J. A. Shelnutt, B. Morosin, M. Moss, and C. Wood, Small bipolaronic hopping in boron carbides, *Proceedings of the 8th international symposium on boron, borides, carbides, nitrides and related compounds* **117**, (1986), 415–419.

[121] I. A. Howard, C. L. Beckel, and D. Emin, Bipolarons in boron-rich icosahedra: Effects of carbon substitution, *Phys. Rev. B* **35**, (1987), 9265–9270.

[122] G. A. Samara, H. L. Tardy, E. L. Venturini, T. L. Aselage, and D. Emin, ac hopping conductivities, dielectric constants, and reflectivities of boron carbides, *Phys. Rev. B* **48**, (1993), 1468–1477.

[123] H. Werheit, and K. de Groot, Metal-Insulator Transition in Boron Carbide, *phys. stat. sol. (b)* **97**, (1980), 229–238.

[124] H. Werheit, K. de Groot, and W. Malkemper, On the metal-insulator transition of boron carbide, *Journal of the Less Common Metals* **82**, (1981), 153–162.

[125] R. Schmechel, and H. Werheit, Evidence of the Superposition of Drude Type and Hopping Type Transport in Boron-Rich Solids, *Journal of Solid State Chemistry* **133**, (1997), 335–341.

[126] R. Franz, and H. Werheit, Jahn-Teller Effect of the B_{12} Icosahedron and Its General Influence on the Valence Band Structures of Boron-Rich Solids, *Europhys. Lett.* **9**, (1989), 145–150.

[127] H. Werheit, Are there bipolarons in icosahedral boron-rich solids?, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, (2007), 186207.

[128] C. Wood, D. Emin, and P. Gray, Thermal conductivity behavior of boron carbides, *Phys. Rev. B* **31**, (1985), 6811–6814.

[129] V. M. Kenkre, and X. Fan, A Theoretical Approach to the Thermal Conductivity of Boron Carbides, *MRS Online Proceedings Library* **97**, (1987), 89–94.

[130] R. Schmechel, H. Werheit, K. Robberding, T. Lundström, and H. Bolmgren, IR Active Phonon Spectra of B–C–Al Compounds with Boron Carbide Structure, *Journal of Solid State Chemistry* **133**, (1997), 254–259.

[131] C. H. Liu, Structure and properties of boron carbide with aluminum incorporation, *Materials Science and Engineering: B* **72**, (2000), 23–26.

[132] K. F. Cai, C. W. Nan, and X. M. Min, The effect of silicon addition on thermoelectric properties of a B_4C ceramic, *Materials Science and Engineering: B* **67**, (1999), 102–107.

[133] Y. Aoki, Y. Miyazaki, J. Okino, N. Okinaka, S. Yatsu, N. Kayukawa, H. Takahashi, T. Hirai, M. Omori, and Y. Abe, Study of B_4C-Fe, B_4C-V and B_4C-P Thermoelectric Materials made by SPS for MHD Power System, *Proceedings of the 33rd Plasmadynamics and Lasers Conference, (2002)*, 377–380.

[134] T. L. Aselage, D. Emin, G. A. Samara, D. R. Tallant, S. B. van Deusen, M. O. Eatough, H. L. Tardy, E. L. Venturini, and S. M. Johnson, Phosphorus doping of boron carbides, *Phys. Rev. B* **48**, (1993), 11759–11766.

[135] C. Wood, Boron carbides as high temperature thermoelectric materials, *AIP Conference Proceedings* **140***, (1986)*, 362–372.

[136] K. F. Cai, and C. W. Nan, The influence of W_2B_5 addition on microstructure and thermoelectric properties of B_4C ceramic, *Ceramics International* **26**, (2000), 523–527.

[137] T. Goto, J. H. Li, and T. Hirai, Thermoelectric properties of boron-rich boride composites prepared through eutectic and peritectic reactions, *Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics, (1998)*, 574–577.

[138] J. Li, T. Goto, and T. Hirai, Thermoelectric Properties of B_4C-SiB_n (n = 4, 6, 14) In-situ Composites, *Materials Transactions JIM,* **40**, (1999), 314–319.

[139] C. H. Liu, Conductivity transition of semiconducting boron carbide by doping, *Materials Letters* **49**, (2001), 308–312.

[140] M. Takeda, M. Terui, N. Takahashi, and N. Ueda, Improvement of thermoelectric properties of alkaline-earth hexaborides, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, (2006), 2823–2826.

[141] T. Mori, T. Nishimura, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi, High temperature thermoelectric properties of a homologous series of n-type boron icosahedra compounds: A possible counterpart to p-type boron carbide, *J. Appl. Phys.* **101**, (2007), 093714.

[142] T. Mori, and T. Nishimura, Thermoelectric properties of homologous p- and n-type boron-rich borides, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, (2006), 2908–2915.

[143] S. Maruyama, Y. Miyazaki, K. Hayashi, T. Kajitani, and T. Mori, Excellent p-n control in a high temperature thermoelectric boride, *Appl. Phys. Lett.* **101**, (2012), 152101.

[144] V. Jovanovic, S. Ghamaty, D. Krommenhoek, and J. C. Bass, High coefficient of performance quantum well thermoelectric nano cooler, *Proceedings of the ASME 2007 InterPACK Conference,* (2007), 595–601.

[145] I. Gunjishima, T. Akashi, and T. Goto, Thermoelectric Properties of Single Crystalline B_4C Prepared by a Floating Zone Method, *Materials Transactions* **42**, (2001), 1445–1450.

[146] K. F. Cai, C. W. Nan, Y. Paderno, and D. S. McLachlan, Effect of titanium carbide addition on the thermoelectric properties of B_4C ceramics, *Solid State Communications* **115**, (2000), 523–526.

[147] T. Goto, J. Li, and T. Hirai, Thermoelectric Properties of B_4C-Based Composite Ceramics Prepared by Arc-Melting, *Proceedings of the 11th international conference on composite materials,* (1997), 603–612.

[148] T. Goto, E. Ito, M. Mukaida, and T. Hirai, Microstructure and Seebeck Coefficient of SiC-B_4C Eutectic Ceramics, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **41**, (1994), 1304–1307.

[149] J. Li, T. Goto, and T. Hirai, Microstructure and Thermoelectric Properties of B_4C-SiB_n-Si Composites Prepared by Arc Melting, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **106**, (1998), 194–197.

[150] J. Li, T. Goto, and T. Hirai, Microstructure and thermoelectric properties of B-C-Y system composites, *Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics, (1998)*, 587–590.

[151] N. B. Elsner, G. H. Reynolds, J. H. Norman, and C. H. Shearer: Preparation and verification of boron carbide-based thermoelectric alloys, *AIP Conf. Proc.* **140***,* (1986), 59–69.

[152] T. L. Aselage, High temperature thermoelectric properties of boron carbide, *MRS Proceedings* **234***,* (1991), 145–156.

[153] L. C. De Jonghe, and M. N. Rahaman, Sintering of Ceramics, in *Handbook of Advanced Ceramics,* Oxford, Academic Press, (2003), 187–264.

[154] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering,* 2nd Ed., M. Dekker, New York, (2003).

[155] R. German, *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles,* Elsevier Science, Waltham, USA, (2014).

[156] S. L. Dole, S. Prochazka, and R. H. Doremus, Microstructural Coarsening During Sintering of Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, (1989), 958–966.

[157] K. A. Schwetz, and W. Grellner, The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide, *Journal of the Less Common Metals* **82**, (1981), 37–47.

[158] M. D. Vlajic and V. D. Kristic, *Process for the production of dense boron carbide and transition metal borides,* patent, US5720910, (1998).

[159] H. R. Baharvandi, A. M. Hadian, A. Abdizadeh, and N. Ehsani, Investigation on addition of ZrO_2-3 mol% Y_2O_3 powder on sintering behavior and mechanical properties of B_4C, *J. Mater. Sci.* **41**, (2006), 5269–5272.

[160] M. S. Koval'chenko, Y. G. Tkachenko, L. F. Ochkas, D. Z. Yurchenko, and V. B. Vinokurov, Densification kinetics of boron carbide in hot pressing, *Powder Metall. Met. Ceram.* **26**, (1987), 881–884.

[161] R. Angers, and M. Beauvy, Hot-pressing of boron carbide, *Ceramics International* **10**, (1984), 49–55.

[162] M. Tokita, Mechanism of spark plasma sintering, *Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials,* Vol. **22***,* (1999), 1–13.

[163] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mater. Sci.* **41**, (2006), 763-777.

[164] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **63**, (2009), 127–287.

[165] X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen, and Z. Huang, Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide, *Ceramics International* **40**, (2014), 4359–4366.

[166] S. Hayun, S. Kalabukhov, V. Ezersky, M. P. Dariel, and N. Frage, Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics, *Ceramics International* **36**, (2010), 451–457.

[167] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis, Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features, *Adv. Mater.* **22**, (2010), 3970–3980.

[168] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, and A. Majumdar, Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* **96**, (2006), 045901.

[169] N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayashi, M. Plissonnier, and A. Shakouri, "Nanoparticle-in-alloy" approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe, *Nano Lett.* **9**, (2009), 711–715.

[170] H. Alam, and S. Ramakrishna, A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials, *Nano Energy* **2**, (2013), 190–212.

[171] J. P. Heremans, B. Wiendlocha, and A. M. Chamoire, Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors, *Energy Environ. Sci.* **5**, (2012), 5510–5530.

[172] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Adv. Mater.* **19**, (2007), 1043–1053.

[173] R. Telle, *Aufbau und Sinterverhalten mehrphasiger Keramiken im Hartstoffsystem B_4C-Si,* Dissertation, Universität Stuttgart, (1985).

[174] L. Levin, N. Frage, and M. P. Dariel, The effect of Ti and TiO_2 additions on the pressureless sintering of B_4C, *Metall. and Mat. Trans. A* **30**, (1999), 3201–3210.

[175] L. Levin, N. Frage, and M. P. Dariel, A novel approach for the preparation of B_4C-based cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **18**, (2000), 131–135.

[176] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica* **22**, (1967), 151–152.

[177] J. Biskupek, *Charakterisierung von Nanokristallen in Siliziumkarbid mittels Transmissionselektronenmikroskopie,* Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, (2004).

[178] T. M. Tritt, *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications,* Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, MA, (2004).

[179] M. Anhalt, and B. Weidenfeller, Leitfähige Füllstoffe: Wirtschaftlicher produzieren, *Kunststoffe* **1**, (2011), 62–65.

[180] P. Larsson, N. Axén, and S. Hogmark, Improvements of the microstructure and erosion resistance of boron carbide with additives, *J. Mater. Sci.* **35**, (2000), 3433–3440.

[181] G. H. Kwei, and B. Morosin, Structures of the Boron-Rich Boron Carbides from Neutron Powder Diffraction: Implications for the Nature of the Inter-Icosahedral Chains, *J. Phys. Chem.* **100**, (1996), 8031–8039.

[182] T. L. Aselage, and R. G. Tissot, Lattice Constants of Boron Carbides, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, (1992), 2207–2212.

[183] M. Reben, and H. Li, Thermal Stability and Crystallization Kinetics of $MgO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ Glasses, *International Journal of Applied Glass Science* **2**, (2011), 96–107.

[184] X. F. Zhang, M. E. Sixta, and L. C. De Jonghe, Grain Boundary Evolution in Hot-Pressed ABC-SiC, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, (2000), 2813–2820.

[185] D. Emin, Unusual properties of icosahedral boron-rich solids, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, (2006), 2791–2798.

[186] C. M. Xu, H. Zeng, and G. J. Zhang, Pressureless sintering of boron carbide ceramics with Al–Si additives, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **41**, (2013), 2–6.

[187] S. Hayun, N. Frage, and M. P. Dariel, The morphology of ceramic phases in $B_xC–SiC–Si$ infiltrated composites, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, (2006), 2875–2879.

[188] S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, and N. Frage, Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, (2010), 1007–1014.

[189] R. Telle and G. S. Petzow, Mechanisms in the liquid-phase sintering of boron carbide with silicon based melts, *Materials Science Monographs* **38A**, (1987), 961–973.

[190] X. Du, Z. Zhang, W. Wang, H. WANG, and Z. Fu, Microstructure and properties of B_4C-SiC composites prepared by polycarbosilane-coating/B_4C powder route, *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, (2014), 1123–1129.

[191] M. A. Einarsrud, E. Hagen, G. Pettersen, and T. Grande, Pressureless Sintering of Titanium Diboride with Nickel, Nickel Boride, and Iron Additives, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, (1997), 3013–3020.

[192] V. Skorokhod, Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of $B_4C–TiB_2$ Particulate Sintered Composites. Part I. Pressureless Sintering and Microstructure Evolution, *Powder Metall. Met. Ceram.* **39**, (2000), 414–423.

[193] K. F. Cai, E. Mueller, C. Drasar, and C. Stiewe, The effect of titanium diboride addition on the thermoelectric properties of β-$FeSi_2$ semiconductors, *Solid State Communications* **131**, (2004), 325–329.

[194] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, and R. E. Newnham, Electrical Resistivity of Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, (1990), 2187–2203.

[195] K. F. Cai, and C. W. Nan, The effect of TiB_2 addition on the thermoelectric properties of B_4C ceramics, *Proceedings of the 20th International Conference on Thermoelectrics,* (2001), 270–273.

[196] R. Pankajavalli, S. Anthonysamy, K. Ananthasivan, and P. R. Vasudeva Rao, Vapour pressure and standard enthalpy of sublimation of H_3BO_3, *Journal of Nuclear Materials* **362**, (2007), 128–131.

[197] A. K. Khanra, Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material, *Bull. Mater. Sci.* **30**, (2007), 93-96.

[198] A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani, and H. R. Baharvandi, Production of boron carbide powder by carbothermic reduction from boron oxide and petroleum coke or carbon active, *Advances in Applied Ceramics* **105**, (2006), 291–296.

[199] X. Y. Liu, K. Maiwa, and K. Tsukamoto, Heterogeneous two-dimensional nucleation and growth kinetics, *The Journal of Chemical Physics* **106**, (1997), 1870–1879.

[200] P. Rentzepis, D. White, and P. N. Walsh, The reaction between B_2O_3(l) and C(s): Heat of formation of B_2O_2(g), *J. Phys. Chem.* **64**, (1960), 1784–1787.

[201] J. H. Kang, H. M. Cha, J. H. Lee, Y. G. Jung, H. S. Lee, and V. K. Srivastava, Synthesis and characterization of non-oxide ceramic coatings on graphite substrates by solid–vapor reaction process, *Progress in Organic Coatings* **61**, (2008), 291–299.

[202] C. Ratsch, and J. A. Venables, Nucleation theory and the early stages of thin film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, (2003), S96–S109.

[203] F. Fang, Z. S. Li, N. S. Cai, X. Y. Tang, and H. T. Yang, AFM investigation of solid product layers of $MgSO_4$ generated on MgO surfaces for the reaction of MgO with SO_2 and O_2, *Chemical Engineering Science* **66**, (2011), 1142–1149.

[204] J. Szekely, J. W. Evans, and H. Y. Sohn, *Gas-solid reactions,* Academic Press, New York, (1976).

[205] Z. Zhang, Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth, *Science* **276**, (1997), 377–383.

[206] J. E. Saal, S. Shang, and Z. K. Liu, The structural evolution of boron carbide via ab initio calculations, *Appl. Phys. Lett.* **91**, (2007), 231915.

[207] G. Bernard-Granger, and C. Guizard, Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification, *Acta Materialia* **55**, (2007), 3493–3504.

[208] L. Ramond, G. Bernard-Granger, A. Addad, and C. Guizard, Sintering of a quasi-crystalline powder using spark plasma sintering and hot-pressing, *Acta Materialia* **58**, (2010), 5120–5128.

[209] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, and D. Vernat, Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: Comparison with hot-pressing, *Acta Materialia* **58**, (2010), 3390–3399.

[210] H. Mehrer, *Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion controlled processes,* Springer, Berlin, Heidelberg, (2007).

[211] J. H. Gieske, T. L. Aselage, and D. Emin, Elastic properties of boron carbides, *AIP Conference Proceedings* **231**, 376–379.

[212] P. Badica, H. Borodianska, S. Xie, T. Zhao, D. Demirskyi, P. Li, A. I. Y. Tok, Y. Sakka, and O. Vasylkiv, Toughness control of boron carbide obtained by spark plasma sintering in nitrogen atmosphere, *Ceramics International* **40**, (2014), 3053–3061.

[213] B. M. Moshtaghioun, D. G. García, A. D. Rodríguez, and N. P. Padture, High-temperature creep deformation of coarse-grained boron carbide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, (2015), 1423–1429.

[214] I. Mizrahi, A. Raviv, H. Dilman, M. Aizenshtein, M. P. Dariel, and N. Frage, The effect of Fe addition on processing and mechanical properties of reaction infiltrated boron carbide-based composites, *J. Mater. Sci.* **42**, (2007), 6923-6928.

[215] M. S. Kovalchenko, Y. G. Tkachenko, and D. Z. Yurchenko, Kinetics of nonisothermal hot pressing of boron carbide powder and its mixtures with alumina and additions of metallic aluminum, *Powder Metall. Met. Ceram.* **50**, (2012), 677-682.

[216] U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, Y. Kodera, T. Imai, and M. Ohyanagi, Influence of Synthesis Temperature on the Defect Structure of Boron Carbide: Experimental and Modeling Studies, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, (2005), 1382–1387.

[217] K. Kishimoto, and T. Koyanagi, Preparation of sintered degenerate n-type PbTe with a small grain size and its thermoelectric properties, *J. Appl. Phys.* **92**, (2002), 2544–2549.

[218] J. Martin, L. Wang, L. Chen, and G. Nolas, Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites, *Phys. Rev. B* **79**, (2009).

[219] W. J. Xie, Y. G. Yan, S. Zhu, M. Zhou, S. Populoh, K. Gałązka, S. J. Poon, A. Weidenkaff, J. He, X. F. Tang, and T. M. Tritt, Significant ZT enhancement in p-type Ti(Co,Fe)Sb–InSb nanocomposites via a synergistic high-mobility electron injection, energy-filtering and boundary-scattering approach, *Acta Materialia* **61**, (2013), 2087–2094.

[220] R. Z. Zhang, and K. Koumoto, Grain-Size-Dependent Thermoelectric Properties of $SrTiO_3$ 3D Superlattice Ceramics, *J. Electron. Mater.* **42**, (2013), 1568–1572.

[221] J. Y. W. Seto, The electrical properties of polycrystalline silicon films, *J. Appl. Phys.* **46**, (1975), 5247–5254.

[222] B. Paul, V. Ajay Kumar, and P. Banerji, Embedded Ag-rich nanodots in PbTe: Enhancement of thermoelectric properties through energy filtering of the carriers, *J. Appl. Phys.* **108**, (2010), 064322.

[223] Y. Wang, X. Zhang, L. Shen, N. Bao, C. Wan, N. H. Park, K. Koumoto, and A. Gupta, Nb-doped grain boundary induced thermoelectric power factor enhancement in La-doped $SrTiO_3$ nanoceramics, *Journal of Power Sources* **241**, (2013), 255–258.

[224] K. J. McClellan, F. Chu, J. M. Roper, and I. Shindo, Room temperature single crystal elastic constants of boron carbide, *J. Mater. Sci.* **36**, (2001), 3403–3407.

[225] B. Feng, H. P. Martin, F. D. Börner, W. Lippmann, M. Schreier, K. Vogel, A. Lenk, I. Veremchuk, M. Dannowski, C. Richter, P. Pfeiffer, G. Zikoridse, H. Lichte, J. Grin, A. Hurtado, and A. Michaelis, Manufacture and Testing of Thermoelectric Modules Consisting of B_xC and TiO_x Elements, *Adv. Eng. Mater.* **16**, (2014), 1252–1263.

[226] F. D. Börner, M. Schreier, B. Feng, W. Lippmann, H. P. Martin, A. Michaelis, and A. Hurtado, Development of laser-based joining technology for the fabrication of ceramic thermoelectric modules, *J. Mater. Res.* **29**, (2014), 1771–1780.

[227] S. Lemonnier, C. Goupil, J. Noudem, and E. Guilmeau, Four-leg $Ca_{0.95}Sm_{0.05}MnO_3$ unileg thermoelectric device, *J. Appl. Phys.* **104**, (2008), 014505.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Seebeck-Effekts, eine Temperaturdifferenz ($T_2 > T_1$) erzeugt eine Thermospannung ΔU aufgrund der inhomogenen Verteilung der Ladungsträger (Elektronen Θ) eines Leiters. 4

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines thermoelektrischen Generators (a) und thermoelektrischen Kühlers (b), ⊕ und Θ sind jeweilige Ladungsträger für p- und n-leitenden Halbleiter, Bild nach [7]. 5

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Peltier-Effekts für eine Metall/n-Halbleiter/Metall-Kombination, Bild nach [13] 5

Abbildung 2.4: Berechneter Wirkungsgrad des thermoelektrischen Generators in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz und ZT mit T_k = 300 K 8

Abbildung 2.5: Darstellung der Variation des Seebeck-Koeffizienten (S), elektrische Leitfähigkeit (σ), Powerfaktor ($S^2\sigma$), thermische Leitfähigkeit aus Ladungsträger (κ_e) und Phonon (κ_{ph}) in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration n [18, 34]. 9

Abbildung 2.6: ZT-Werte p- (a) und n-leitenden (b) thermoelektrischen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur, Bilder aus [30]. 9

Abbildung 2.7: Phasendiagramm von Borcarbid, nach [56], $(B_4C)_{ss}$ bzw. B_{ss} bedeuten feste Lösung (solid solution) von Borcarbid bzw. Bor. 12

Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der idealen Gitterstruktur von B_4C aus [64], schwarze Kugeln: Atome in polaren Plätzen, hellgraue Kugeln: Atome in äquatorialen Plätzen, dunkelgraue Kugeln: Atome in Ketten. 13

Abbildung 2.9: Darstellung des E-Moduls und der Vickershärte von Borcarbid in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration, Daten Δ aus [76] und ◊ aus [78]. 15

Abbildung 2.10: Berechnete Bandstruktur für Borcarbid, (a) Polytyp B_{12}(CCC), 1 Ry = 13,6 eV, die Bandlücke beträgt 1,56 eV [83], (b) Polytyp $B_{11}C$(CBC), mit einer Bandlücke von 2,78 eV [84] 16

Abbildung 2.11: Seebeck-Koeffizienten von B_xC in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stöchiometrie, Bild aus [118]. 20

Abbildung 2.12: Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit von Borcarbid in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration bei verschiedenen Temperaturen, Bild aus [59], Daten aus a [122], b [123, 124], c [115] und d [125]. 20

Abbildung 2.13: Energiebandschema für Borcarbid, basierend auf optischen Absorptionsmessungen, Photolumineszenz-Spektren und Transporteigenschaften [127], Energieangaben beziehen sich auf links: Valenzbandoberkante und rechts: Leitungsbandunterkante, Pfeile zeigen die Richtung der gemessenen Übergänge. 21

Abbildung 2.14: Wärmeleitfähigkeit von B_xC in Abhängigkeit von der Temperatur und Stöchiometrie, Bild aus [118]. 22

Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Materialtransportmechanismen beim Sintern für zwei sphärische kristalline Partikel. 25

Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Sinterstadien, (a) Ausgangspulver mit loser Struktur, (b) Anfangsstadium, (c) Zwischenstadium und (d) Endstadium. 26

Abbildung 2.17: Schematische Darstellung verschiedener Mechanismen der Phononenstreuung an Defekten, Nanopartikeln und Korngrenzen innerhalb eines thermoelektrischen Materials, Bild nach [167]. 29

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Herstellungsschritte der Probenpräparation und Charakterisierungsmethoden. 32

Abbildung 3.2: FESEM-Aufnahme von (a) B_4C- und (b) amorphem Borpulver. 33

Abbildung 3.3: TEM-Aufnahme von TiO_2-Pulver. 35

Abbildung 3.4: Theoretische Berechnung der x-Werte im Endprodukt von B_xC in Abhängigkeit der zugesetzten TiO_2-Menge. 35

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Ofenanlage zur Synthese von Borcarbid über carbothermische Reduktion von Borsäure mit Bindemittel (CS76). 38

Abbildung 3.6: Aufbau des Graphitreaktors zur Herstellung von Borcarbid über Gas-Festkörper-Reaktion. 38

Abbildung 3.7: (a) FESEM-Aufnahme von Mikro-Kohlenstoff-Pulver und (b) TEM-Aufnahme von Nano-Kohlenstoff-Pulver. 39

Abbildung 3.8: TEM-Aufnahme des Nano-Borcarbid-Pulvers, die schwarzen Streifen stellen die C-Verunreinigung in Form von Nanoröhrchen dar. 41

Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Bragg-Brentano-Geometrie des Röntgendiffraktometers. 44

Abbildung 3.10: Abbildungsmodi im Transmissionselektronenmikroskop. 46

Abbildung 3.11: Messanordnung zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit. 47

Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Vier-Punkt-Messung. 48

Abbildung 3.13: Laser-Flash-Prinzip und Auswertung des Messsignals zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit. 50

Abbildung 4.1: (a) Temperaturverlauf und Sinterkurven für Borcarbide während des SPS-Prozesses und (b) relative Dichte der Borcarbid-Proben in Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration. 52

Abbildung 4.2: (a) Diffraktogramme der gesinterten Borcarbide, die mittels SPS bei 2000 °C für 5 min hergestellt wurden, ICDD PDF-Nummer (powder diffraction file number): 00-035-0798 (B_4C) und (b) Diffraktogramme der Proben bei höherer Vergrößerung für 2θ zwischen 22,5° und 24,5°. 52

Abbildung 4.3: Gitterparameter der bei 2000 °C gesinterten Borcarbide in Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration, die über Rietveld Analyse ermittelt wurde. (a) Parameter a über C-Gehalt und (b) Parameter c über C-Gehalt, Literaturwerte von Telle [173], Kwei et al. [181] und Aselage et al. [182]. 53

Abbildung 4.4: FESEM-Aufnahmen der Borcarbide mit verschiedener Zusammensetzung: (a) B_4C, (b) B_5C, (c) B_6C, (d) B_7C, (e) B_8C, (f) B_9C, (g) $B_{10}C$, (h) EDX-Spektrum der schwarze Phase in $B_{10}C$. 54

Abbildung 4.5: TEM-Aufnahmen der gesinterten Proben, B_5C (a) und B_9C (b, c). Das Bild c zeigt die Stapelfehler in einem großen Korn von B_9C. 55

Abbildung 4.6: HRTEM-Aufnahme der gesinterten Proben, (a) B_5C und (b) B_9C. 55

Abbildung 4.7: TEM-Aufnahmen und entsprechende EELS-Spektren der einzelnen Körner in B_5C. .. 56

Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen und entsprechende EELS-Spektren der einzelnen Körner in B_9C. .. 56

Abbildung 4.9: (a) Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten für B_xC-Proben, die bei 2000 °C für 5 min gesintert wurden, (b) Kohlenstoffkonzentrationsabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten bei 873 K, die niedrigste Seebeck-Koeffizienten wurde in der Probe $B_{7,3}C$ mit 12,0 At.% Kohlenstoff aus der gefitteten Kurve gefunden. 57

Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für B_xC-Proben, die bei 2000 °C für 5 min gesintert wurden. 58

Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für B_xC-Proben, (a) Auftragung von $\ln(\sigma T)$ gegen $1/T$ nach „small bipolaron hopping“ Modell und (b) Auftragung von $\ln(\sigma)$ gegen $T^{-1/4}$ nach Transportmechanismus für „variable range hopping“. 59

Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit (a) und (b) des dimensionslosen Güterfaktors ZT für B_xC-Proben. 60

Abbildung 4.13: TG- und DTA-Kurve der Pulvergemisch von B_4C und 10 Gew.% Si. 61

Abbildung 4.14: Diffraktogramme der B_4C- und B_4C-Si-Proben, die mittels Heißpressen bei 2000 °C für 30 min hergestellt wurden, ICDD PDF-Nummer: 00-035-0798 (B_4C) und 00-029-1129 (3C-SiC). 62

Abbildung 4.15: Gitterparameter der bei 2000 °C gesinterten B_4C- und B_4C-Si-Proben, die über Rietveld Analyse ermittelt wurde, (a) Parameter a und (b) Parameter c. 62

Abbildung 4.16: FESEM-Aufnahmen der bei 2000 °C gesinterten B_4C- und B_4C-Si-Proben (a, b, c, d), die Pfeile zeigen die hell erscheinende SiC-Phase, und EDX-Spektrum der hellen und dunklen Phase in der Probe mit 15 Gew.% Si (e, f). 64

Abbildung 4.17: Ergebnisse der TEM-Untersuchungen für das bei 2000 °C heißgepresste B_4C mit 10 Gew.% Si, Hellfeld-Aufnahmen (a, b), HRTEM-Aufnahme von Korngrenze zwischen B_xC_{1-x} und SiC (c) und fouriertransformierte Bilder (FFT) mit Auswertung (d,e). 65

Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten (a), elektrischen Leitfähigkeit (b), Wärmeleitfähigkeit (c) und *ZT* (d) für B_4C- und B_4C-Si-Proben, die bei 2000 °C über heißpressen gesintert wurden. 66

Abbildung 4.19: TG-, DTG- und DTA-Kurve des Pulvergemischs von 85 Gew.% B_4C und 15 Gew.% TiO_2. 68

Abbildung 4.20: Diffraktogramme von reinem B_4C-Pulver und Pulvergemisch mit 85 Gew.% B_4C und 15 Gew.% TiO_2, das bei 1250 °C und 1450 °C wärmebehandelt wurde. Der Einschub zeigt die Anwesenheit von borreicher B_4C_{1-x}-Phase in den wärmebehandelten Proben, ICDD PDF-Nummer: 00-035-0798 (B_4C) und 00-035-0741 (TiB_2). 68

Abbildung 4.21: Diffraktogramme der Proben, die mit unterschiedlichen TiO_2-Mengen mittels SPS bei 1900 °C hergestellt wurden, ICDD PDF-Nummer: 00-035-0798 (B_4C) und 00-035-0741 (TiB_2). 69

Abbildung 4.22: TiB_2-Menge in den Proben in Abhängigkeit der TiO_2-Zusatz im Vergleich mit den berechneten Werten nach **Gleichungen 3.3 und 3.4.** 69

Abbildung 4.23: FESEM-Aufnahmen der bei 1900 °C gesinterten B_4C-TiO_2-Proben (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, die Pfeile zeigen die hellerscheinende TiB_2-Phase, die Proben wurden mittels Argonionenstrahl präpariert. 70

Abbildung 4.24: Ergebnisse der TEM-Untersuchungen für das bei 1900 °C gesinterte B_4C mit 10 Gew.% TiO_2, Hellfeld-Aufnahmen (a, b), TEM-Aufnahmen und Energieverlustanalysen (EFTEM) zur Identifizie-rung und Verteilung der Elemente (c), HRTEM-Aufnahme von Korngrenze zwischen B_xC_{1-x} und TiB_2 (d) und fouriertransformierte Bilder (FFT) mit Auswertung (e,f). 71

Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten (a), elektrischen Leitfähigkeit (b), Wärmeleitfähigkeit (c) und *ZT* (d) für B_4C- und B_4C-TiO_2-Proben, die bei 1900 °C über SPS gesintert wurden. Der Einschub zeigt, dass der maximale *ZT*-Wert bei 773 K und 10% TiO_2-Addition liegt. 72

Abbildung 4.26: TG-, DTG- und DTA-Kurve des Pulvergemischs mit einem Molverhältnis von H_3BO_3/C = 4:1. 75

Abbildung 4.27: Diffraktogramme des Ausgangspulvers mit H_3BO_3/C = 1,5 und dessen Produkte, die bei 1300 ~ 1900 °C für 20 min wärmebehandelt sind. ICDD PDF-Nummer: 00-035-0798 (B_4C) und 00-041-1487 (2H-C). 76

Abbildung 4.28: FESEM-Aufnahmen der Pulver, die aus Mischung von H_3BO_3/C = 1,5 bei verschiedenen Temperaturen für 20 Minuten synthetisiert sind, (a) 1700 °C, (b) 1800 °C, (c) 1900 °C, (d) 1900 °C und (e) 1600 °C, und EDX-Spektrum des Pulvers (f), die Pfeile in (d) und (e) zeigen den Schichtenstruktur und die Reaktionsoberfläche von Borcarbid..... 77

Abbildung 4.29: Diffraktogramme der Pulver, die aus Mischung von H_3BO_3/C = 1,5 ~ 8:1 bei 1900 °C für 20 Minuten hergestellt wurden. 78

Abbildung 4.30: Abhängigkeit der Gitterparameter der Borcarbide vom Molverhältnis H_3BO_3/C, (a) Parameter a und (b) Parameter c, die bei 1900 °C für 20 min hergestellt wurden. Die Einschübe zeigen die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Kohlenstoffgehalt, Literaturwerte von Aselage et al. [182], Telle [173], und Kwei et al. [181]..... 79

Abbildung 4.31: FESEM-Aufnahmen der Pulver, die aus Mischungen mit verschiedenen Molverhältnissen H_3BO_3/C bei 1900 °C für 20 Minuten hergestellt wurden, (a) 3:1, (b) 4:1, (c) 6:1 und (d) 8:1..... 80

Abbildung 4.32: Schematische Darstellung der Bildungsmechanismen von Borcarbid-Teilchen für (a) H_3BO_3/C < 4, und (b) H_3BO_3/C ≥ 4. 81

Abbildung 4.33: Änderung der freien Enthalpie ΔG in Abhängigkeit der Temperatur unter unterschiedlichem Systemdruck, (a) $2B_2O_3$ (g) + 7C (s) → B_4C (s) + 6CO (g), (b) B_2O_3 (g) + C (s) → B_2O_2 (g) + CO (g), (C) $2B_2O_2$ (g) + 5C (s) → B_4C (s) + 4CO (g) und (d) Partialdruck von B_2O_3 bei unterschiedlicher Temperatur mit P_{gesamt} = 1,01325 bar... 82

Abbildung 4.34: Diffraktogramme des Ausgangspulvers und der Produkte, die bei verschiedenen Temperaturen aus gasförmigen Boroxiden und Mikro-Kohlenstoff hergestellt wurden..... 83

Abbildung 4.35: FESEM-Aufnahme der Bruchfläche des Produktes nach Reaktion bei 1600 °C für 360 min (a) und Schichtdicke der gebildeten B_4C-Schicht (b). 84

Abbildung 4.36: FESEM-Aufnahmen der Querschnittfläche der Pulverprodukte, 360 min bei verschiedenen Temperaturen, (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C und (d) 1600 °C.84

Abbildung 4.37: FESEM-Aufnahmen der Oberfläche der Pulverprodukte, die bei verschiedenen Temperaturen für 360 min reagiert wurden, (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C und (d) 1600 °C. 85

Abbildung 4.38: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus während der Anfangsphase einer Gas-Festkörper-Reaktion. 86

Abbildung 4.39: Diffraktogramme der Produkte, die bei verschiedenen Temperaturen aus gasförmigen Boroxiden und Nano-Kohlenstoff hergestellt wurde. 87

Abbildung 4.40: FESEM-Aufnahmen der Pulverprodukte, die bei 1300 °C und 1400 °C aus gasförmigen Boroxiden und Nano-Kohlenstoff hergestellt wurden. 88

Abbildung 4.41: TEM-Aufnahmen des Pulverproduktes, das bei 1400 °C für 360 min hergestellt wurde. 88

Abbildung 4.42: TG- und DTA-Kurve der Pulvergemische mit einem Molverhältnis von B/C = 4 bzw. 9. 89

Abbildung 4.43: Diffraktogramme der Borcarbidpulver, die aus Gemischen von Bor und Nanokohlenstoff mit einem Molverhältnis B/C = 4 bzw. 9 bei 1300 °C für 30 min hergestellt wurden. Der Einschub zeigt den Vergleich der Diffraktogramme für 2θ zwischen 33,2° und 39,8°. 90

Abbildung 4.44: FESEM-Aufnahmen der Pulverprodukte, die bei 1300 °C aus amorphem Bor und Nano-Kohlenstoff hergestellt wurden. 90

Abbildung 4.45: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus zwischen Bor und Kohlenstoff, die Pfeile zeigen die Diffusion von Bor- und Kohlenstoffatomen. 91

Abbildung 4.46: Sinterkurven der Nano-B_4C-Probe in Abhängigkeit von der Haltezeit, die bei Temperaturen 1600 °C, 1700 °C, 1800 °C und 1900 °C über SPS verdichtet wurden. 92

Abbildung 4.47: FESEM-Aufnahmen der Bruchfläche der Proben, die bei Temperaturen von 1600 °C, 1700 °C, 1800 °C und 1900 °C über SPS für 10 min verdichtet wurden. 93

Abbildung 4.48: Durchschnittliche Korngröße der Proben in Abhängigkeit von der relativen Dichte. Die Nummer und Pfeile kennzeichnen die Haltezeit bei entsprechenden Sintertemperaturen zwischen 1600 °C und 1900 °C. 93

Abbildung 4.49: Auftragung von $ln(\frac{1}{G_{eff}}\frac{1}{\rho_{aref}}\frac{d\rho_{aref}}{dt})$ gegen $ln(\frac{\sigma_{eff}}{G_{eff}})$, der Spannungsexponent *n* ergibt sich aus Steigung der Linien. 95

Abbildung 4.50: Auftragung von $ln[\frac{T}{G_{eff}}\frac{1}{\rho_{aref}}\frac{d\rho_{aref}}{dt}(\frac{G_{eff}}{\sigma_{eff}})]$ gegen $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q_a nach dem Kriechen-Model für $n = 2$, die Steigung der Linie entspricht $-E_a/R$. 96

Abbildung 4.51: Vergleich der Aktivierungsenergie Q_a für das Sintern von B_4C mit unterschiedlichen Verfahren, Daten aus Skorokhod et al. [192], Mizrahi et al. [214] und Kovalchenko et al. [215]. 97

Abbildung 4.52: (a) Temperaturverlauf und Sinterkurven für B_xC und (b) Relative Dichte der B_xC-Proben in Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration, die aus amorphem Bor und Nano-Kohlenstoff bei 1800 °C über SPS hergestellt wurden. 98

Abbildung 4.53: Diffraktogramme der B_xC-Proben, die die aus amorphem Bor und Nano-Kohlenstoff bei 1800 °C über SPS hergestellt wurden. Der Einschub zeigt Diffraktogramme der Proben bei höherer Vergrößerung zwischen 37° und 38,5°. 99

Abbildung 4.54: FESEM-Aufnahme der B_xC-Probe: (a) B_5C, (b) B_6C, (C) B_7C, (d) B_8C, (e) B_9C, (h) EDX-Spektrum der schwarzen Phase in B_9C. 100

Abbildung 4.55: (a) TEM- und (b) HRTEM-Aufnahme der B_9C-Probe. 101

Abbildung 4.56: (a) Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten für B_xC-Proben, die bei 1800 °C für 30 min gesintert wurden, (b) Vergleich der Seebeck-Koeffizienten für B_6C, B_7C und B_9C, die jeweils bei 1800 °C (aus Bor und Kohlenstoff) und 2000 °C (aus B_4C und Bor) über SPS hergestellt wurden. 102

Abbildung 4.57: Schematische Darstellung des Energiefilterungseffekts an der Korngrenze, Bild nach [217]. E_L und E_V sind das Leitungsband und Valenzband, A_b und A_a stehen für die Energieverteilung der Elektronen vor und nach dem Passieren durch die Potentialbarriere E_b, und E_{ave} entspricht der durchschnittlichen Energie der Elektronen. 102

Abbildung 4.58: (a) Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für B_xC-Proben, die bei 1800 °C für 30 min gesintert wurden, (b) Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit für B_6C, B_7C und B_9C, die jeweils bei 1800 °C (aus Bor und Kohlenstoff) und 2000 °C (aus B_4C und Bor) über SPS hergestellt wurden. 103

Abbildung 4.59: (a) Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit für B_xC-Proben, die bei 1800 °C für 30 min gesintert wurden, (b) Vergleich der thermischen Leitfähigkeit für B_6C, B_7C und B_8C, die jeweils bei 1800 °C (aus Bor und Kohlenstoff) und 2000 °C (aus B_4C und Bor) über SPS hergestellt wurden. 104

Abbildung 4.60: Berechnete freie Weglänge der Phononen für B_9C, die über SPS bei 1800 °C hergestellt wurde..... 105

Abbildung 4.61: Temperaturabhängigkeit des dimensionslosen Güterfaktors für die bei 1800 °C gesinterten B_xC-Proben mit Vergleich zu den *ZT*-Werten der bei 2000 °C hergestellten Proben. 105

Abbildung 4.62: (a) Schematische Darstellung des Modul-Aufbaus und (b) thermoelektrisches Modul nach dem Laserprozess..... 106

Abbildung 4.63: Darstellung der Versuchsanordnung der Modultestanlage. 106

Abbildung 4.64: Ausgangsspannung (*U*) und Ausgangsleistung (*P*) des Moduls als Funktion des Stroms (*I*) für ΔT = 66 K, 151 K, 233 K und 312 K..... 107

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Konzentration struktureller Einheiten in der Elementarzelle von Borcarbid. 14

Tabelle 2.2: Zusammenfassung der maximalen berichteten *ZT*-Werte von Borcarbid-Materialien. ... 24

Tabelle 3.1: Zusammensetzung und Sinterparameter der Borcarbid-Proben. 33

Tabelle 3.2: Zusammensetzung und Sinterparameter der B_4C-Si-Proben. 34

Tabelle 3.3: Zusammensetzung und Sinterparameter der B_4C-TiO_2-Proben. 36

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter für die Herstellung von Borcarbid-Pulvern über die carbothermische Reduktion von Borsäure mit Kohlenstoff-Precursor (CS76). 37

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter für die Herstellung von Borcarbid-Pulvern über Gas-Festkörper-Reaktion. 39

Tabelle 3.6: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter für die Herstellung von Borcarbid-Pulvern über Reaktion von elementarem Bor und Kohlenstoff. 40

Tabelle 3.7: Prozessparameter zur die Sinterung von Nano-B_4C-Pulver. 41

Tabelle 3.8: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter für Nanostrukturierung von Nano-B_xC-Proben 42

Tabelle 4.1: Ergebnisse der quantitativen Analyse der einzelnen Körner in den B_5C- und B_9C-Proben. 57

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Ausgangspulver, Sintertemperatur, Dichte und Zusammensetzung der gesinterten Proben. 60

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Ausgangspulver, Dichte und Zusammensetzung der gesinterten Proben. 67

Tabelle 4.4: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien, Prozessparameter und Phasenzusammensetzung des über carbothermische Reduktion synthetisierten Pulvers. 74

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
a	[mm^2/s]	Temperaturleitfähigkeit
α	[1/K]	Thermische Ausdehnungskoeffizient
b		Burgersvektor
C_p	[J/kg·K]	Spezifische Wärmekapazität
D	[m^2/s]	Diffusionskonstante
e	[C]	Elementarladung, 1,602·10^{-19} C
E	[eV]	Energie eines Ladungsträgers
E_a	[eV]	Aktivierungsenergie
E_{ave}	[eV]	Durchschnittliche Energie der Ladungsträger
E_b	[eV]	Potentialbarriere der Korngrenze
E_f	[eV]	Fermienergie
$\dot{\varepsilon}$	[%/s]	Verdichtungsrate
$f(E)$		Fermi-Dirac-Verteilung
G_{eff}	[GPa]	Augenblicklicher effektiver Schubmodul der Probe während der Sinterung
I	[A]	Stromstärke
Δh	[mm]	Augenblickliche Schwindung des Sinterkörpers
h	[mm]	Augenblicklicher Stempelweg des SPS-Werkzeugs
h_f	[mm]	Finaler Stempelweg des SPS-Werkzeugs
L	[WΩ/K^2]	Lorenz-Zahl, für metallische Materialien L = 2,4·10^{-8} WΩ/K^2
l_{ph}	[nm]	Mittlere freie Weglänge des Phonons
k_B	[J/K]	Boltzmann-Konstante, 1,38·10^{-23} J/K
κ	[W/m·K]	Wärmeleitfähigkeit
m^*		Effektive Masse der Ladungsträger
n	[1/cm^3]	Ladungsträgerkonzentration
P	[MPa]	Druck
ρ	[g/cm^3]	Dichte
ρ_{arel}	[%]	Augenblickliche relative Dichte der gesinterten Probe
ρ_{rel}	[%]	Relative Dichte der gesinterten Probe
$\dot{Q}$	[W]	Wärmestrom
Q_a	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie der Sinterung
R	[Ω]	Elektrischer Widerstand

Symbol	Einheit	Beschreibung
R	[J/mol·K]	Universelle Gaskonstante, 8,314 J/mol·K
S	[μV/K]	Seebeck-Koeffizient
t	[s] oder [min]	Zeit
ΔT	[K]	Temperaturdifferenz
T	[K] oder [°C]	Temperatur
ΔU	[V]	Thermoelektrische Spannung
μ	[cm²/V·s]	Beweglichkeit der Ladungsträger
ν_{eff}		effektive Poissonzahl
σ	[S/cm]	Elektrische Leitfähigkeit
σ_{eff}	[MPa]	Augenblickliche effektive Spannung, die während der Sinterung auf die Probe angelegt wird
Π	[W/A] = [V]	Peltier-Koeffizient
τ	[V/K]	Thomson-Koeffizient
Z	[1/K]	Thermoelektrischer Gütefaktor
ZT		Dimensionsloser thermoelektrischer Gütefaktor
η	[%]	Thermoelektrischer Wirkungsgrad
□		Leerstelle

Abkürzung	Beschreibung
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPS (FAST)	Spark-Plasma-Sintern (Field Assisted Sintering Technology)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TEG	Thermoelektrischer Generator
XRD	Röntgendiffraktometrie
At.%	Atomprozent
Gew.%	Gewichtsprozent
Mol.%	Molprozent
Vol.%	Volumenprozent

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2010 bis Juni 2015 am Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS) und am Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Dresden durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Alexander Michaelis danke ich für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten und für die Betreuung der Arbeit.

Herrn Dr.-Ing. Wolfgang Lippmann danke ich für das Übernehmen des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dr.-Ing. Hans-Peter Martin für die Ratschläge, Diskussionen und Unterstützung während meiner Arbeit.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Bernd Weise für die Probenherstellung, Frau Sabine Henschke für die Anfertigung der Röntgenmessungen, Frau Maria Striegler für die mikroskopischen Aufnahmen der FESEM, Herrn Andreas Böhme für die Durchführung thermischer Analyse der Proben und Frau Christine Peschka für die Bestimmung thermischer Leitfähigkeit der Proben. Auch bei allen Mitarbeitern der Abteilung „Nichtoxidkeramik“ von IKTS sowie der Professur für Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe der TU Dresden bedanke ich mich für die freundliche Atmosphäre und die permanente Hilfsbereitschaft.

Ebenso danke ich Frau Dr.-Ing. Floriana-Dana Börner, Institut für Energietechnik der TU Dresden, für das Laser-Löten der Module, Frau Dipl.-Ing. Marianne Reibold, Frau Dr.-Ing. Karin Vogel, Institut für Strukturphysik der TU Dresden, für die TEM-Aufnahmen der Proben und Herrn Prof. Dr. Ernst Bauer, Leiter des Instituts für Festkörperphysik der TU Wien, für die Betreuung der Seebeck-Messungen.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Frau und meinen Eltern danken, die mich immer unterstützt haben.

Die Energiegewinnung mittels eines thermoelektrischen Generators (TEG) ist eine aussichtsreiche Technologie zur direkten Nutzung von Abwärme als elektrische Energie. Der Wirkungsgrad des TEGs hängt primär von den Eigenschaften der eingesetzten Materialien und der verfügbaren Temperaturdifferenz zwischen der heißen und kalten Seite ab. Eine hohe thermische Stabilität, gute Verfügbarkeit, geringe Kosten sowie Umweltverträglichkeit lassen keramische Thermoelektrika zu einer attraktiven Alternative zu den herkömmlichen thermoelektrischen Materialien werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden borcarbidbasierte Keramiken mit Hilfe von Spark-Plasma-Sintern (SPS) und Heißpressen hergestellt und der Einfluss der Bor-Addition, fremden Phasen und der Nanostrukturierung auf die Phasenzusammensetzung, Mikrostruktur sowie die thermoelektrischen Eigenschaften des Werkstoffs untersucht. Des Weiteren wurden Syntheseverfahren zur Herstellung von nanoskaligen borreichen Borcarbid-Pulvern entwickelt. Für den Einsatz als Thermoelektrikum wurden thermoelektrische Module aus Borcarbid mit Hilfe des Laserfügens zum ersten Mal aufgebaut und die Funktionsfähigkeit bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen nachgewiesen.

ISBN 978-3-8396-1007-7