



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 20 2008 006 946 U1** 2008.11.20

(12)

## Gebrauchsmusterschrift

(21) Aktenzeichen: **20 2008 006 946.7**

(22) Anmeldetag: **21.05.2008**

(47) Eintragungstag: **16.10.2008**

(43) Bekanntmachung im Patentblatt: **20.11.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 1/00** (2006.01)  
**B05D 1/02** (2006.01)

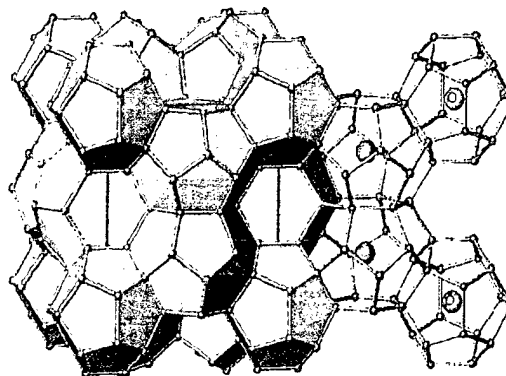
(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:  
**Technische Universität Wien, Wien, AT**

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:  
**Frank Wacker Schön Patentanwälte, 75173  
Pforzheim**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Gegenstand mit einer Beschichtung aus einer Clathratverbindung**

(57) Hauptanspruch: Gegenstand, der eine durch ein Abschreckverfahren hergestellte Beschichtung aus einer Clathratverbindung aufweist.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Gegenstände, die eine Beschichtung aus Clathratverbindungen aufweisen.

### STAND DER TECHNIK

**[0002]** Clathrat- oder Käfigeinschlussverbindungen sind seit rund 200 Jahren und ihre gezielte Herstellung seit etwa 60 Jahren bekannt. Die ersten entdeckten Vertreter waren Gashydrate, d. h. Einschlüsse von Gasmolekülen (z. B.  $\text{Cl}_2$ ) im Eisgitter. Heutzutage sind besonders die seit den 1960er-Jahren bekannten intermetallischen Clathrate Gegenstand umfangreicher Forschungen, da diese unter anderem Anwendung in thermoelektrischen Modulen finden. Siehe beispielsweise die US 5.800.794 A1, US 6.188.011 B1 und US 6.525.260 B2. Intermetallische Clathrate werden in 9 unterschiedliche Strukturtypen klassifiziert, wovon Typ 1 der am besten untersuchte ist, von dem daher auch zahlreiche Vertreter bekannt sind. [Fig. 1](#) zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Clathratverbindung, wobei die größeren Kugeln in der rechten Hälfte der Zeichnung die im Käfig eingelagerten Atome darstellen.

**[0003]** Zur Definition des Begriffs "Clathrat" sei angemerkt, dass darunter hierin vor allem solche Verbindungen gemeint sind, bei denen die käfigbildenden Atome ein raumfüllendes Netzwerk bilden, obwohl speziell im Englischen unter der Definition von "clathrate" mitunter alle Arten von Einschlussverbindungen ("inclusion compounds") verstanden werden.

**[0004]** Als Komponenten intermetallischer Clathrate können verschiedenste Kombinationen von Elementen fungieren. So offenbart etwa die EP 1.074.512 A1, die weitgehend der US 6.461.581 B1 entspricht, Käfigeinschlussverbindungen, in denen ein oder mehrere Elemente der 4. Hauptgruppe, insbesondere C oder Si, zusammen mit so genannten "Austauschatomen", die aus nahezu allen übrigen Elementen des Periodensystems – mit Ausnahme von Wasserstoff, Technetium, der Edelgase und der Transurane – ausgewählt sein können, die Matrix, d. h. den "Käfig" bilden. Auch die Auswahl der einlagerbaren Atome ist in den obigen Dokumenten in weiten Grenzen möglich: Es können Atome aus der 1. bis 3. Hauptgruppe sowie solche der Übergangselemente – mit Ausnahme der 7. Nebengruppe (Mn, Tc, Re) und der Transurane – in die Matrix eingeschlossen werden. Allgemein werden derzeit Atome der 1. und 2. Hauptgruppe als Einschlusskomponenten und beispielsweise Ga, Ge und Si als Käfigkomponenten bevorzugt.

**[0005]** Die Herstellung derartiger Clathrate erfolgt üblicherweise durch Zusammenschmelzen der Elemente, nach deren Abkühlung unter den Schmelzbe-

reich des Gemischs meist mehrere Phasen erhalten werden, die entweder noch gar nicht die gewünschten Clathratverbindungen oder zu geringe Anteile an der gewünschten festen Clathratphase in Kombination mit unerwünschten, störenden Fremdphasen umfassen. Zum Erhalt phasenreiner Clathratverbindungen ist daher eine anschließende Wärmebehandlung bei Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius, zumeist über einen Zeitraum von einigen Tagen oder sogar Wochen erforderlich, bis eine im Wesentlichen reine, feste Phase des gewünschten Clathrats vorliegt.

**[0006]** Eine Variante dieser Verfahren umfasst Heiß-Formpressen ("hot compression molding") oder Entladungsplasma-Sinterung von Pulvern der Ausgangsmaterialien bei rund 700°C, wodurch das Herstellungsverfahren beschleunigt kann (vgl. beispielsweise US 6.525.260 B2).

**[0007]** Nichtsdestotrotz leiden alle bekannten Methoden neben dem Nachteil des zumeist sehr hohen zeitlichen Aufwands auch unter jenem des hohen Energiebedarfs zum Erreichen und Aufrechterhalten der erforderlichen Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius während der Wärmebehandlung.

**[0008]** Darüber hinaus liegen die so erhaltenen Clathratverbindungen üblicherweise in Form von Blöcken oder kompakten Massen vor und müssen für die spätere Verwendung aufwändig mechanisch bearbeitet werden. Dünne Schichten von Clathratverbindungen wurden zwar ebenfalls bereits hergestellt, allerdings sind dazu aufwändige Impulslaserablations- oder Helicon-Magnetron-Sputterverfahren erforderlich, und die Dicken der resultierenden Schichten liegen lediglich im Nanometer-Bereich.

**[0009]** Wünschenswert wäre daher ein Verfahren, durch das a) Clathratverbindungen in kurzer Zeit mit vergleichsweise geringem Energieaufwand in Schichtdicken im Mikrometerbereich herstellbar sind, b) die Clathrate direkt auf einem damit zu beschichtenden Werkstück oder Gegenstand erzeugt werden können, wodurch solche Gegenstände rasch und kostengünstig zu fertigen sind, und c) Clathrate in höherer Reinheit und mit besseren Eigenschaften herstellbar sind.

### OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Diese Ziele erreichen die Erfinder durch Bereitstellung von Gegenständen, die eine durch ein Abschreckverfahren hergestellte Beschichtung aus einer Clathratverbindung aufweisen. Die Gegenstände werden direkt durch ein Verfahren beschichtet, welches das Herstellen einer die gewünschten Elemente im gewünschten Verhältnis enthaltenden, homogenen Schmelze und das anschließende Verfestigen der Schmelze zur Clathratverbindung durch ra-

sches Abkühlen, d. h. Abschrecken oder "Quenchen" der Schmelze auf einer Oberfläche eines Gegenstands umfasst.

**[0011]** In diametralem Gegensatz zum Stand der Technik, nach dem die erstarrte Schmelze über längere Zeit erhitzt ("getempert") werden muss, damit sich Phasen der gewünschten Käfigeinschlussverbindungen bilden können, und die erhaltenen Blöcke der Clathratphasen mittels weiterer, mehr oder weniger aufwändiger Verfahrensschritte auf Substrate aufgebracht werden müssen, haben die vorliegenden Erfinder festgestellt, dass sich gewünschte Clathratverbindungen auch bilden, wenn eine Schmelze der Komponenten abgeschreckt oder gequencht wird, was enorme Zeit-, Energie- und damit Kostenersparnisse bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Gegenstände bedeutet. Diese werden demnach bereits im Verlauf des Herstellungsverfahrens der Clathrate damit beschichtet und können unmittelbar ihrer weiteren Verwendung zugeführt werden.

**[0012]** Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, nehmen die Erfinder an, dass der Bildungsmechanismus der Clathrate beim Herstellungsverfahren darauf beruht, dass sich bei einer derartig raschen Abkühlung die feste, kristalline Phase der Matrix, also des "Käfigs", rascher ausbildet, als die Phasentrennung der noch nicht kristallisierten Einschlusskomponente(n) vonstatten geht, wodurch Atome der Letzteren in der festen Matrix eingefangen und eingeschlossen werden. Auf diese Weise sind zudem Clathrate mit sehr hoher Phasenreinheit, d. h. mit durch übliche Methoden, wie z. B. Röntgenpulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie, kaum detektierbaren Anteilen an Fremdphasen herstellbar. Gegebenenfalls im Transmissionselektronenmikroskop detektierbare Fremdphasen weisen typischerweise eine Submikronstruktur auf, d. h. sie liegen zwischen den Körnern oder Kristalliten der gewünschten Clathratphase als intergranulare Phase mit Dicken von 0,05 bis 0,1  $\mu\text{m}$  vor, wohingegen nach dem Stand der Technik üblicherweise Verunreinigungen in Form von isometrischen Körnern mit 10 bis 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser anfallen. Dadurch werden die Einhaltung der gewünschten Atomverhältnisse und die Eigenschaften, wie z. B. die Thermokraft, des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Materials verbessert.

**[0013]** Falls gewünscht können solche geringfügige Verunreinigungen durch Fremdphasen auf herkömmliche Weise durch Wärmebehandlung, d. h. "Tempern", der mit den Clathraten beschichteten Gegenstände entfernt werden, wobei jedoch aufgrund des geringen Anteils und der Submikrostruktur der Verunreinigungen die Dauer der Wärmebehandlung gegenüber dem Stand der Technik deutlich verkürzt ist und bei erheblich niedrigeren Temperaturen getempert werden kann.

**[0014]** Unter dem "gewünschten Verhältnis" ist nicht notwendigerweise eine exakte Stöchiometrie zu verstehen, da besonders gute Ergebnisse mitunter mit Clathraten aus Elementen in nichtstöchiometrischen, d. h. nicht ganzzahligen Anteilen erzielt werden.

**[0015]** Die Gegenstände können prinzipiell Beschichtungen aus nahezu alle bekannte Clathratverbindungen aufweisen, d. h. sowohl aus Clathraten auf Basis organischer Verbindungen als auch anorganischer Verbindungen, wie z. B. intermetallischer Clathrate. Im Falle organischer Verbindungen sind zuvor mit "Elementen" zur Herstellung der Schmelze die jeweiligen "Moleküle" zur Ausbildung der Gitter- bzw. Einschlusskomponenten gemeint. In diesem Zusammenhang ist weiters festzustellen, dass unter "intermetallisch" je nach Kontext und Sprache neben den klassischen Metallelementen auch Halbleiter und gelegentlich auch Kohlenstoff subsummiert werden, wobei dieser Begriff hierin in seiner breitesten Auslegung zu verstehen ist. Vorzugsweise sind die Gegenstände mit solchen intermetallischen Clathraten beschichtet, da in diesem Fall der Zeit- und der Kostenfaktor besonders stark ins Gewicht fallen.

**[0016]** Die Auswahl der Matrix- und Einschlusskomponenten ist nicht speziell eingeschränkt. Bevorzugt sind allerdings ein oder mehrere aus Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In und Übergangselementen ausgewählte Elemente als Matrix- oder Käfigkomponenten, sowie ein oder mehrere aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangselementen, einschließlich Lanthanoiden und Actinoiden, noch bevorzugter aus Erdalkalimetallen und Lanthanoiden und mitunter auch Actinoiden, ausgewählte Elemente als Einschlusskomponenten, da diese Elemente gegenwärtig bevorzugt zur Herstellung von Clathraten für thermoelektrische und Halbleiter-Anwendungen eingesetzt werden.

**[0017]** Bei geeigneter Auswahl der Komponenten ist durch die Erfindung ein zusätzlicher Vorteil erzielbar, nämlich die vergleichsweise einfache Lösung für ein hochaktuelles und nach dem Stand der Technik nicht zufrieden stellend gelöstes Problem: die Erhöhung der Thermokraft der Clathrate durch Einbringen von f-Elementen, d. h. Lanthanoiden oder (weniger bevorzugten) Actinoiden, in die Käfige von Clathratstrukturen.

**[0018]** Während sich die Clathratphase bildet, werden nach dem Stand der Technik die im Käfig einzulagernden Atome des f-Elements aus der Clathratstruktur verdrängt, was als Segregation bezeichnet wird, weil sich neben den Clathratphasen andere, thermodynamisch stabilere Phasen mit dem f-Element bilden können. Durch das neue Herstellungsverfahren können aufgrund des raschen Abschreckens metastabile kristalline Phasen mit f-Elementen als Einschlussatome hergestellt werden. Letztere haben dadurch, dass sie im Käfig eingefangen und da-

durch innerhalb der Clathratphase sozusagen "eingefroren" werden, nicht die Möglichkeit zur Segregation.

**[0019]** Da die Wärmeleitfähigkeit zahlreicher Clathrate deutlich niedriger ist als jene von reinen Metallen, werden im neuen Herstellungsverfahren vorzugsweise dünne Schichten oder Tröpfchen der Schmelze mit einer Dicke bzw. einem Durchmesser von unter 300 µm, vorzugsweise unter 100 µm, abgeschreckt, um so deren Abkühlgeschwindigkeit zu erhöhen. Die sich beim raschen Abkühlen bildende, feste Clathratverbindung fällt dabei außerdem direkt als Dünnschicht bzw. als Granulat auf dem erfindungsgemäßen Gegenstand an, wodurch einige spätere Bearbeitungsschritte entfallen können, die nach dem Stand der Technik, wo zumeist Blöcke der Clathrate erhalten werden, zwingend erforderlich sind. Die nach dem neuen Herstellungsverfahren erhaltenen Clathratverbindungen können freilich auf Wunsch mittels bekannter Methoden, z. B. Heißpressen oder Spark Plasma Sintering, ebenfalls zu Blöcken kompaktiert werden.

**[0020]** Wie oben zum Mechanismus der Clathratbildung erläutert wurde, liegt der Kern der Erfindung im sehr raschen Abkühlen oder Abschrecken der Schmelze auf dem gewünschten Gegenstand. Die erforderliche Abkühlrate hängt zwar von den Komponenten der jeweiligen Clathratverbindung ab und ist nicht speziell eingeschränkt, solange ein gewünschtes Clathrat erhalten wird. Die Erfinder haben jedoch festgestellt, dass besonders gute Ergebnisse in Bezug auf die Phasenreinheit mit Kühlraten von zumindest  $10^3$  K/s, vorzugsweise zumindest  $10^5$  K/s, erzielbar sind.

**[0021]** Die Art der raschen Abkühlung der Schmelze ist nicht speziell eingeschränkt und diese kann durch Einbringen derselben in ein Kühlmittel, in dem der Gegenstand vorliegt, erfolgen. Dabei kann die Schmelze beispielsweise durch eine Düse, z. B. unter Verwendung eines Inertgases als Träger, in ein Kühlgas oder in eine Kühlflüssigkeit, das/die den Gegenstand umgibt, eingespritzt und dabei gleichzeitig zu feinen Tröpfchen zerstäubt werden, die sich auf der Oberfläche des Gegenstands ablagern. Alternativ dazu kann die Schmelze in eine, gegebenenfalls beheizte, den Gegenstand enthaltende Form gefüllt oder direkt darin aus Pulvern der Ausgangskomponenten erzeugt werden, wonach die Form in das Kühlmittel eingebracht, z. B. eingetaucht wird. Als Kühlmittel können beispielsweise Stickstoff, Edelgase oder andere, unter den Verfahrensbedingungen zu keinen Reaktionen mit den Clathratbestandteilen fähige Gase oder Flüssigkeiten, z. B. verflüssigte Inertgase, eingesetzt werden.

**[0022]** Das Kühlmittel kann – vor allem, wenn ein großes Volumen davon für die Kühlung zur Verfü-

gung steht und es während des Abkühlvorgangs zur besseren Wärmeverteilung optional durchmischt wird – Raumtemperatur aufweisen, vorzugsweise wird das Kühlmittel jedoch zur Erhöhung der Abkühlungsgeschwindigkeit auf eine Temperatur von  $< 5^\circ\text{C}$  (vor)gekühlt.

**[0023]** Vorzugsweise erfolgt das rasche Abkühlen der Schmelze einfach durch Verteilen derselben auf einer Oberfläche des Gegenstands, die somit gleichsam als festes Kühlmittel dient, auf dem sich die Schmelze zur gewünschten Clathratverbindung verfestigt. Die Oberfläche des Gegenstands besteht vorzugsweise aus einem Material mit hohem Wärmeleitvermögen, wie z. B. Kupfer oder Silber, ist aber nicht darauf beschränkt. Analog zur Abkühlung in flüssigen oder gasförmigen Kühlmitteln wird die Gegenstandsoberfläche vor dem und/oder während des Verteilens der Schmelze darauf gekühlt, besonders bevorzugt wiederum auf eine Temperatur von  $< 5^\circ\text{C}$ . Die Kühlung der Oberfläche kann auf beliebige Weise erfolgen, etwa durch Aufblasen oder Aufspritzen eines Hilfskühlmittels, z. B. eines – gegebenenfalls verflüssigten – Inertgases, oder durch eine mit der Oberfläche wärmeleitend verbundene Kühlvorrichtung wie etwa einen Kühlmantel oder dergleichen.

**[0024]** Vorzugsweise wird die Schmelze durch eine Düse auf die Oberfläche aufgespritzt und fein darauf verteilt, was wiederum die Abkühlrate erhöht. Zu demselben Zweck der feinen Verteilung können die Oberfläche, d. h. der Gegenstand, und die Düse während des Aufbringens der Schmelze relativ zueinander bewegt werden, womit sowohl Bewegungen nur eines von beiden als auch von beiden gleichzeitig umfasst sind.

**[0025]** Die Art der Bewegung ist nicht speziell eingeschränkt. Vorzugsweise wird die Oberfläche jedoch in einem definierten Abstand zur Düse rotiert, wodurch die Erfindung unter Einsatz von Schmelzspinn-Methoden und -Vorrichtungen ("melt spinning") ausgeführt werden kann. Diese Technik wird üblicherweise zur Herstellung von amorphen und nanokristallinen intermetallischen oder keramischen Materialien sowie von Polymerfasern eingesetzt, ist demnach gut bekannt und mit geringfügigen Adaptationen einfach an die Erfordernisse des neuen Herstellungsverfahrens anpassbar. Schmelzspinnen vereint einige der hierin, zuvor und nachstehend erläuterten, bevorzugten Merkmale des neuen Herstellungsverfahrens; unter anderem sind auf diese Weise Kühlraten von  $10^5$  bis  $10^7$  K/s erzielbar.

**[0026]** Die Rotation des Gegenstands erfolgt vorzugsweise mit Umdrehungszahlen von zumindest 1.300 U/min, was zum einen eine besonders gute Verteilung der Schmelze auf der rotierenden Oberfläche gewährleistet und zum anderen übliche Umdrehungszahlen beim Schmelzspinnen darstellt, für wel-

che die entsprechenden existierenden Vorrichtungen ausgelegt sind.

**[0027]** Alternativ oder zusätzlich zur Rotationsbewegung der Oberfläche kann die Düse während des Aufspritzens der Schmelze, z. B. motorgetrieben, über die Oberfläche hinweg geführt werden, wodurch in kurzer Zeit ebenfalls eine größere Oberfläche für die Kühlung zur Verfügung steht.

**[0028]** Alternativ dazu kann die Schmelze vor dem Abkühlen in elektromagnetischer Schwebe gehalten und durch Aufheben des Schwebezustands auf die gegebenenfalls in einem Kühlmittel, vorzugsweise -gas, vorliegende Oberfläche des Gegenstands fallen gelassen werden, wodurch sie wiederum auf der Oberfläche verteilt und dabei abgekühlt wird. Die Schmelze kann in diesem Fall beispielsweise auch bereits nach einem bekannten Schwebeschmelzverfahren, z. B. durch Induktionserhitzen, hergestellt werden. Zur weiteren Verbesserung der Verteilung und somit der Kühlung wird die Schmelze bei Aufhebung des Schwebezustands vorzugsweise zwischen zwei Oberflächen, d. h. einer Oberfläche des Gegenstands und z. B. einer Druckplatte, flachgepresst, die beide erneut optional gekühlt werden können.

**[0029]** Wie den obigen Ausführungen zu entnehmen ist, wird das Ziel der besonders raschen Abkühlung, d. h. Abschreckung der Clathratvorläufer-Schmelze vorwiegend dadurch erreicht, dass diese auf dem Gegenstand möglichst fein verteilt wird. Dies kann wie erwähnt auf unterschiedliche Arten erzielt werden, wobei diese auch miteinander kombinierbar sind. Bei der Verteilung der Schmelze auf einer Oberfläche kann diese von einem Kühlgas umgeben sein und/oder zur Gänze oder, vorzugsweise, nur zum Teil in eine Kühlflüssigkeit eintauchen und gegebenenfalls zusätzlich dazu relativ zu einer die Schmelze aufspritzenden Düse bewegt werden.

**[0030]** Durch das direkte Aufspritzen der Schmelze eine Oberfläche des mit der Clathratverbindung zu beschichtenden Gegenstands wird die Produktionseffizienz bei der Herstellung solcher Gegenstände enorm verbessert. Die Gegenstände oder "Substrate" für derartige Direktbeschichtungen mit Clathratverbindungen sind nicht speziell eingeschränkt. So können unter anderem Halbleiter-Wafer oder auch thermoelektrische oder elektrothermische Bauteile wie etwa thermoelektrische Generatoren zur Umwandlung von Abwärme in elektrische Energie, wie z. B. Bleche für Auspuffrohre oder Schornsteinauskleidungen, sowie Peltier-Elemente zur aktiven Kühlung auf weitaus ökonomischere Weise gefertigt werden, als dies bisher möglich war, zumal die Gegenstände, auf welche die Clathratvorläufer-Schmelze vorzugsweise aufspritzt wird, nahezu beliebige Form aufweisen können.

**[0031]** Die Oberfläche des so mit einer Clathratverbindung zu beschichtenden Gegenstands kann zur Verbesserung der Haftung der Clathratschicht vorbehandelt werden, womit sowohl Oberflächenstrukturierungen, z. B. Aufrauen und dergleichen, als auch das Aufbringen einer Haftschrift oder -grundierung umfasst sind. Letztere ist vorzugsweise ebenfalls aus einem gut wärmeleitenden Material und kann beispielsweise aus einer dünnen Schicht, z. B. 10 bis 200 µm, eines leichtschmelzenden Metalls, wie z. B. Ga oder Sn, bestehen, das bei Kontakt mit der heißen Schmelze oberflächlich anschmilzt, wodurch die Haftschrift und die Clathratschicht fest miteinander verbunden werden.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0032]** [Fig. 1](#) zeigt schematisch den Aufbau eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Clathrats.

**[0033]** [Fig. 2](#) zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von in Verfahrensbeispiel 1 erhaltenem  $\text{Ba}_8\text{Pd}_4\text{Ge}_{42}$ .

#### BEISPIELE

**[0034]** Nachstehend wird die Erfindung anhand konkreter Ausführungsbeispiele beschrieben, die lediglich der Illustration dienen und nicht als Einschränkung zu verstehen sind.

##### Beispiel 1

##### Allgemeine Vorgangsweise

**[0035]** Es wurden einige, nachstehend angeführte intermetallische Clathratverbindungen unter Verwendung einer Schmelzspinnvorrichtung auf folgende Weise hergestellt. Zunächst wurden Pulvergemische der gewünschten Elemente in den gewünschten Verhältnissen mit einem Gesamtgewicht von jeweils zumindest 1 g in einer wassergekühlten Kupferinne mittels Hochfrequenzheizung aufgeschmolzen, in mit Kohlenstoff beschichtete Quarzampullen übertragen, zur Homogenisierung mehrere Stunden lang im flüssigen Zustand gehalten und erstarren gelassen.

**[0036]** Anschließend wurde das Material in vertikalen, konischen Quarzröhrchen, mit einem als Düse dienenden unteren Öffnungsschlitz mit den Dimensionen 0,3–0,5 mm × 2–5 mm und einer oberen Einfüllöffnung mit 10 bis 20 mm Durchmesser induktiv geschmolzen, wobei die Schmelze aufgrund der Kapillarkräfte im Quarzröhrchen verblieb. Das Quarzröhrchen wurde in einer Schmelzspinnvorrichtung in einem Abstand von 0,3 mm oberhalb der Lauffläche eines Kupferrads mit 30 cm Durchmesser und 8 cm Breite angeordnet und das Rad anschließend mit einer Geschwindigkeit von 1.300 U/min rotiert. Die obe-

re Öffnung des Röhrchens wurde mit einer Argonflasche verbunden und die Schmelze mittels Argonüberdruck durch die Düse auf das rotierende Kupferrad aufgespritzt. Das auf dem Rad erstarrte Material fiel in Form von 20 bis 50 µm dicken Lamellen mit einer Fläche von bis zu 4 × 20 mm an. Das Kupferrad wies vor dem Aufspritzen der Schmelze Raumtemperatur auf, und aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen Rad und Schmelze änderte sich die Temperatur des Rades während des Spitzvorgangs kaum. Trotz der enormen Abkühlungsgeschwindigkeiten wiesen sämtliche hergestellte Proben eine gut ausgeprägte Kristallstruktur ohne feststellbare Anteile amorpher Phasen auf.

**[0037]** Folgende intermetallische Clathratverbindungen wurden mittels der obigen Schmelzspinn-technik hergestellt, wobei die unterstrichenen Elemente die im Kristallgitter der übrigen Elemente eingeschlossenen Atome bilden:

Eu<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, Sr<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>,  
Ba<sub>8</sub>Pd<sub>4</sub>Ge<sub>42</sub>, Ba<sub>8</sub>Ni<sub>4</sub>Ge<sub>42</sub>, Ba<sub>8</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>40</sub>, Ba<sub>8</sub>Au<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub>,  
Ba<sub>8</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>40</sub>, Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub>, Eu<sub>2</sub>Ba<sub>6</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> und  
Eu<sub>4</sub>Sr<sub>4</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>.

**[0038]** Die Phasenreinheit der erhaltenen dünnen Schichten der gewünschten Clathratverbindungen wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft, wobei keine Fremdphasen feststellbar waren, zumal die Messdaten mit simulierten Diffraktogrammen in Lage und Intensität jeweils vollkommen übereinstimmten. Das heißt, der Anteil an Verunreinigungen, sofern vorhanden, lag jedenfalls unter der Nachweisgrenze des Detektionsverfahrens (3%). [Fig. 2](#) zeigt beispielhaft das Röntgenpulverdiffraktogramm von in Beispiel 1 erhaltenem Ba<sub>8</sub>Pd<sub>4</sub>Ge<sub>42</sub>.

**[0039]** Somit wurden 11 verschiedene, mit Clathratverbindungen beschichtete Kupferräder erhalten.

#### Beispiel 2

**[0040]** Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch ein dünnes Kupferblech mit 5 cm Breite um den Umfang des Rades gespannt war und gleichzeitig mit dem Aufspritzen der Schmelze durch eine zweite Düse Stickstoffgas mit einer Temperatur von etwa –180 bis –170°C auf das Blech aufgeblasen wurde. Zur Verbesserung der Haftung der Clathratschicht auf dem Blech wurde dieses durch Schmelzspinnen mit einer dünnen Haftschrift aus Sn mit einer Dicke von etwa 50 µm vorbeschichtet.

**[0041]** Anschließend wurde das Rad wie in Beispiel 1 mit 1.300 U/min rotiert und eine Schmelze auf das Blech aufgespritzt und rasch abgekühlt, wodurch eine Schicht aus Sr<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> auf dem Kupferblech ausgebildet wurde. Eine Probe der Clathratschicht wies im Röntgenpulverdiffraktogramm erneut keinerlei Fremdphasen

auf.

**[0042]** Das so erhaltene, mit der Clathratverbindung beschichtete Kupferblech wurde vom Rad abgenommen und flachgewalzt und ist zur Herstellung verschiedenster Arten thermoelektrischer Module bestens geeignet.

**[0043]** Die obigen Beispiele belegen eindeutig, dass das neue Herstellungsverfahren unter Abschrecken von Vorläuferschmelzen erstmalig direkt zu Gegenständen führt, welche mit Clathratverbindungen beschichtet sind, die in ausgezeichneter Phasenreinheit in Form von dünnen Schichten mit Dicken im Mikrometerbereich erhalten werden.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 5800794 A1 [0002]
- US 6188011 B1 [0002]
- US 6525260 B2 [0002, 0006]
- EP 1074512 A1 [0004]
- US 6461581 B1 [0004]

### Schutzansprüche

1. Gegenstand, der eine durch ein Abschreckverfahren hergestellte Beschichtung aus einer Clathratverbindung aufweist.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Schichtdicke von 10 bis 300  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 100  $\mu\text{m}$ , aufweist.

3. Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Oberfläche des Gegenstands und der Beschichtung aus der Clathratverbindung eine Grundierungsschicht zur Haftungsverbesserung vorgesehen ist.

4. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Clathratverbindung eine intermetallische Clathratverbindung ist.

5. Gegenstand nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix- oder Käfigkomponenten ein oder mehrere aus Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In und Übergangselementen ausgewählte Elemente sind.

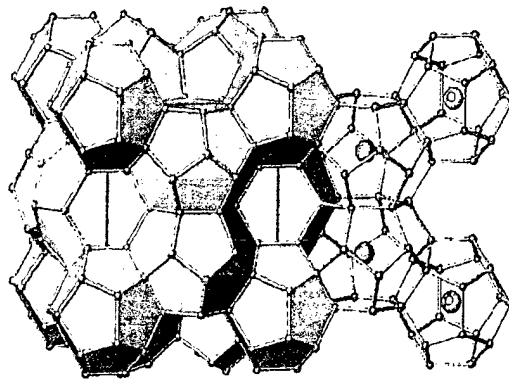
6. Gegenstand nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einschlusskomponenten ein oder mehrere aus Erdalkalimetallen und Lanthanoiden ausgewählte Elemente sind.

7. Gegenstand nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass etwaige unerwünschte Fremdphasen in der Clathrat-Beschichtung in Form von intergranularen Phasen mit Dicken von 0,05 bis 0,1  $\mu\text{m}$  vorliegen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen



**Figur 1**

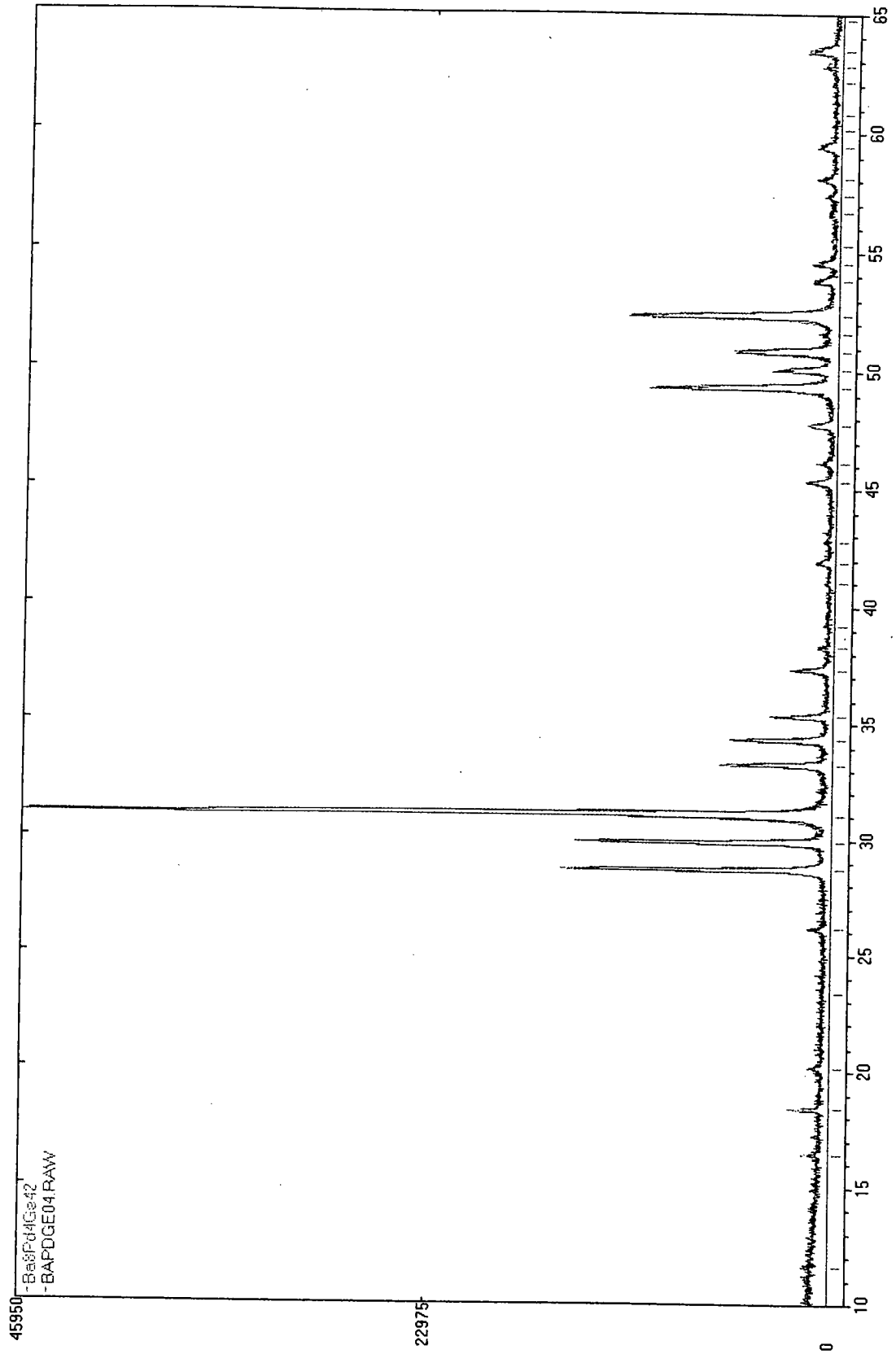


Figure 2