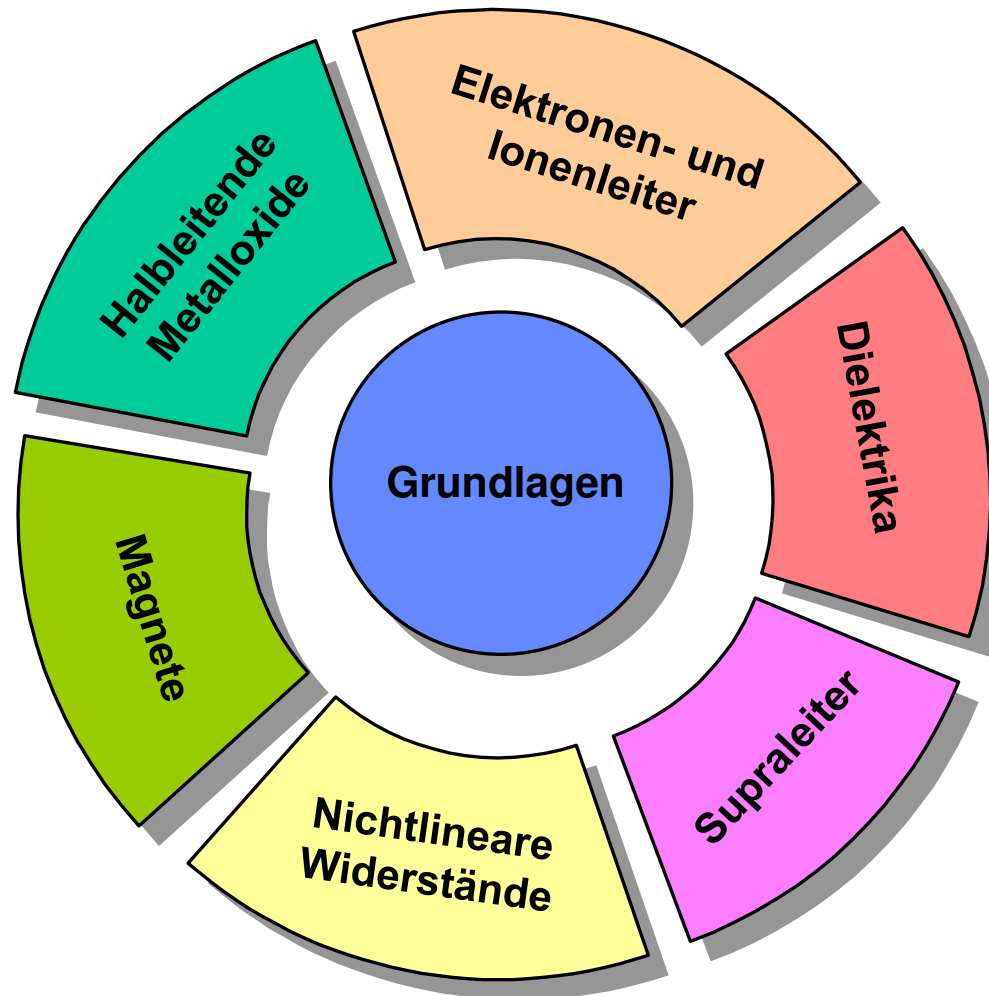




Dozent

Dr.-Ing. Wolfgang Menesklou

- Sekretariat: Forschungszentrum Umwelt, Geb. 50.40, Raum 319
- Telefon: 0721/608-47491



Forschungsgebiete am IWE

Materialentwicklung für und Modellierung von

- Brennstoffzellen
- Li-Ionen-Batterien
- Sensoren
- Gasseparationsmembranen

Weitere Lehrveranstaltungen des IWE

- Batterien und Brennstoffzellen (WS, SS)
- Sensoren (WS)
- Praktikum Sensoren und Aktoren (SS)
- Praktikum Batterien und Brennstoffzellen (WS, SS)
- Sensorsysteme (Integrierte-Sensor-Aktor-Systeme) (SS)
- Modellbildung elektrochemischer Systeme (SS)

Vorlesungsververtretung

Dr.-Ing. Stefan F. Wagner

- Büro: Forschungszentrum Umwelt, Geb. 50.40, Raum 315
- Telefon: 0721/608-48455
- E-Mail: stefan.wagner@kit.edu



Dr.-Ing. André Weber

Büro: Forschungszentrum Umwelt, Geb. 50.40, Raum 314

- Telefon: 0721/608-47572
- E-Mail: andre.weber@kit.edu



Betreuung

Dipl.-Ing. Michael Schönleber

Büro: Forschungszentrum Umwelt, Geb. 50.40, Raum 351

- Telefon: 0721/608-46484
- E-Mail: michael.schoenleber@kit.edu



Dipl.-Phys. Julian Szász

Büro: Forschungszentrum Umwelt, Geb. 50.40, Raum 351

- Telefon: 0721/608-41733
- E-Mail: julian.szasz@kit.edu



Sprechstunden

Nach Vereinbarung – einfach anrufen oder E-Mail schreiben.

Organisation

- Es gibt acht Übungsstunden.
- Übungen werden zu den normalen Vorlesungszeiten durchgeführt.
- Übungsblätter werden rechtzeitig vor der Übung ins Netz gestellt
- Eine Terminübersicht aller Vorlesungen und Übungen kann unter dem Stichwort „Veranstaltungsplan“ von der Vorlesungshomepage heruntergeladen werden.

Passive Bauelemente Sommersemester 2013

Veranstaltungszeiten

Gewicht: 3 SWS
4,5 ECTS

Zeit und Ort: Dienstag, 11.30 – 13.00 Uhr, 90 min, Hörsaal Benz
Donnerstag, 8.00 – 9.30 Uhr, 90 min, Hörsaal MTI

Termin	Veranstaltung	Termin	Veranstaltung
Dienstag	16.04.2013 Vorlesung 1	Donnerstag	06.06.2013 frei
Donnerstag	18.04.2013 Vorlesung 2	Dienstag	11.06.2013 Vorlesung 7
Dienstag	23.04.2013 Übung 1	Donnerstag	13.06.2013 Vorlesung 8
Donnerstag	25.04.2013 Vorlesung 3	Dienstag	18.06.2013 Übung 5
Dienstag	30.04.2013 Vorlesung 4	Donnerstag	20.06.2013 Vorlesung 9
Donnerstag	02.05.2013 Übung 2	Dienstag	25.06.2013 Vorlesung 10
Dienstag	07.05.2013 Vorlesung 5	Donnerstag	27.06.2013 Übung 6
Donnerstag	09.05.2013 frei (Feiertag)	Dienstag	02.07.2013 Vorlesung 11
Dienstag	14.05.2013 Übung 3	Donnerstag	04.07.2013 Übung 7
Donnerstag	16.05.2013 frei	Dienstag	09.07.2013 Vorlesung 12
Dienstag	21.05.2013 frei (Pfingstwoche)	Donnerstag	11.07.2013 Übung 8
Donnerstag	23.05.2013 frei (Pfingstwoche)		
Dienstag	28.05.2013 Vorlesung 6		
Donnerstag	30.05.2013 frei (Fronleichnam)	Donnerstag	05.09.2013 Klausurtermin
Dienstag	04.06.2013 Übung 4		

PB Folienskript

Die Vorlesungsfolien sind vor der jeweiligen Vorlesung unter <http://www.iwe.kit.edu> verfügbar.

Eine gebundene Version aller Folien ist ab sofort im Skriptenverkauf erhältlich.

Buch „Werkstoffe der Elektrotechnik“ (Ellen Ivers-Tiffée)

Teubner (10te Auflage 2007, Preis 26,90 €, siehe Literaturliste).

Wir stellen Ihnen weiterhin zur Verfügung

- Übungsblätter
- Formelsammlung (für die Klausur gültige Fassung ab 12.04.2013)
- Alte Klausurjahrgänge
- Liste ausgewählter Literatur

Internetauftritt

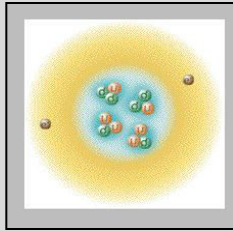
Ankündigungen unter <http://www.iwe.kit.edu>

Zugang zum Download

User: pb

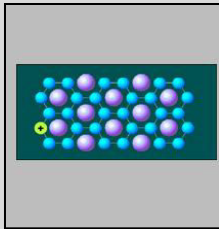
Passwort: Fcenter13

Kapitel 1: Aufbau von Atomen und Festkörpern



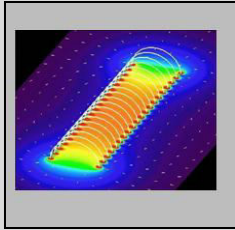
- 1.1 Atommodell
- 1.2 Periodensystem der Elemente
- 1.3 Chemische Bindungen
- 1.4 Ideale Kristalle
- 1.5 Kristallfehler und reale Festkörper
- 1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik
- 1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Kapitel 2: Leiterwerkstoffe und Ihre Bauelemente



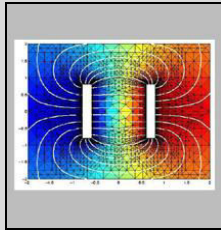
- 2.1 Einführung
- 2.2 Klassische Bandleiter
- 2.3 Halbleitende Metalloxide
- 2.4 Elektronische Hoppingleiter
- 2.5 Ionische Hoppingleiter
- 2.6 Supraleiter

Kapitel 3: Dielektrische Werkstoffe und Ihre Bauelemente



- 3.1 Einführung
- 3.2 Polarisationsmechanismen
- 3.3 Verhalten von Dielektrika im Wechselfeld
- 3.4 Piezoelektrische Werkstoffe
- 3.5 Ferroelektrische Werkstoffe
- 3.6 Pyroelektrische Werkstoffe
- 3.7 Kondensatoren

Kapitel 4: Magnetische Werkstoffe und Ihre Bauelemente



- 4.1 Einführung
- 4.2 Grundlagen
- 4.3 Polarisationsmechanismen
- 4.4 Magnetische Hysterese
- 4.5 Verhalten von Magnetika im Wechselfeld
- 4.6 Bauelemente und Anwendungen

Vorlesungsbegleitend

- E. Ivers-Tiffée, W. von Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, Teubner, 10. Aufl. 2007
- G. Fasching, *Werkstoffe für die Elektrotechnik*, Springer, 4. Aufl. 2005

Kapitel 1

- P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, 4. Aufl. 2006 (Standardwerk)
- C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie*, Thieme, 10. Aufl. 2010 (Vertiefung in anorganischer Chemie)
- P. A. Tipler, G. Mosca, *Physik*, Spektrum, 6. Aufl. 2009 (relativ eingängige Darstellung)

Kapitel 2

- W. Heywang (Hrsg.), *Amorphe und polykristalline Halbleiter*, Springer, 1984
- M. Reisch, *Elektronische Bauelemente*, Springer, 2. Aufl. 2007 (Nachschlagewerk)
- H. Schaumburg (Hrsg.), *Keramik*, Teubner, 1994
- O. Zinke, H. Seither, *Widerstände, Kondensatoren, Spulen und ihre Werkstoffe*, Springer, 2. Aufl. 1982

Kapitel 3

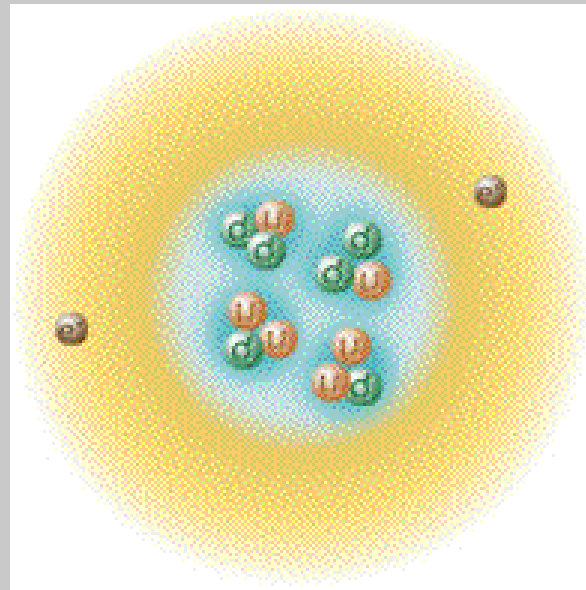
- M. Reisch, *Elektronische Bauelemente* (s.o.)
- O. Zinke, H. Seither, *Widerstände, Kondensatoren, Spulen und ihre Werkstoffe* (s.o.)

Kapitel 4

- W. von Münch, *Elektrische und magnetische Eigenschaften der Materie*, Teubner, 1987

Kapitel 1

Aufbau von Atomen und Festkörpern



[<http://particleadventure.org/>]

Kapitel 1

Aufbau von Atomen und Festkörpern

- 1.1 Atommodell
- 1.2 Periodensystem der Elemente
- 1.3 Chemische Bindungen
- 1.4 Ideale Kristalle
- 1.5 Kristallfehler und reale Festkörper
- 1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik
- 1.7 Thermische und mechanische Aspekte

1.1 Atommodell

Einige Wegbereiter



Niels Bohr
* 1885 † 1962

1913

Elektronen bewegen sich
auf Kreisbahnen um den
Atomkern



Erwin Schrödinger
* 1887 † 1961

1926

Formuliert Wellengleichung
(„Schrödingergleichung“)



Wolfgang Pauli
* 1900 † 1958

1925

Ausschlussprinzip
(„Pauli-Prinzip“)

1.1 Atommodell

Bohrsches Atommodell

- Positiv geladener Atomkern ($+Ze_0$) besteht aus Protonen und Neutronen.

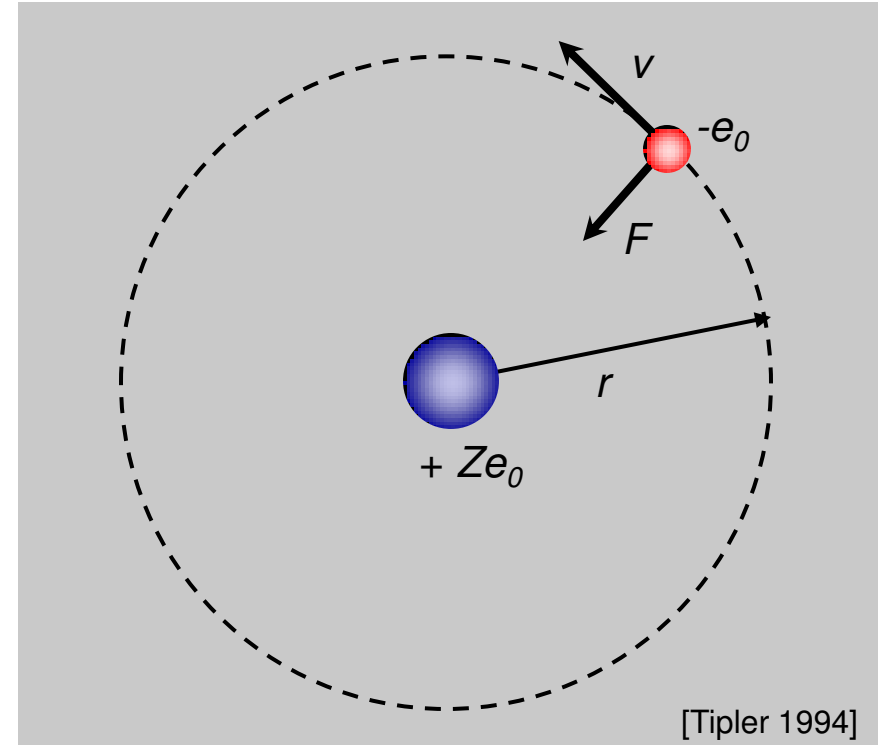
$$d_{\text{Kern}} \approx 10^{-15} \text{ m}$$

$$d_{\text{Atom}} \approx 0,8 \cdot 10^{-10} \dots 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

- Negativ geladenes Elektron ($-e_0$) umläuft Atomkern auf diskreten Kreisbahnen.

$$|F| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze_0^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

Coulomb-Kraft = Zentripetalkraft



Problem: Gemäß Elektrodynamik verliert beschleunigtes Elektron (Rotation) Strahlungsenergie.

1.1 Atommodell

Bohrsche Postulate

Lösung: Bohr postuliert (1913)

1. Nicht alle aufgrund der klassischen Mechanik möglichen Bahnen sind erlaubt, sondern nur solche, für die der Drehimpuls $L = m_e v r$ ein ganzzahliges Vielfaches der Größe $\hbar = h/2\pi$ ist.

2. Auf den erlaubten Bahnen finden die Gesetze der Elektrodynamik keine Anwendung. Die Bewegung des Elektrons erfolgt strahlungslos.

3. Ein Übergang zwischen zwei erlaubten Bahnen erfolgt unter Emission oder Absorption eines Photons. Dabei gilt $\nu h = E_1 - E_2$.

[Rudden 1995]

Bohr konnte mit seinem Atommodell u.a. das Spektrum des Wasserstoffatoms korrekt vorhersagen.

1.1 Atommodell

Schrödinger-Gleichung der Quantenmechanik

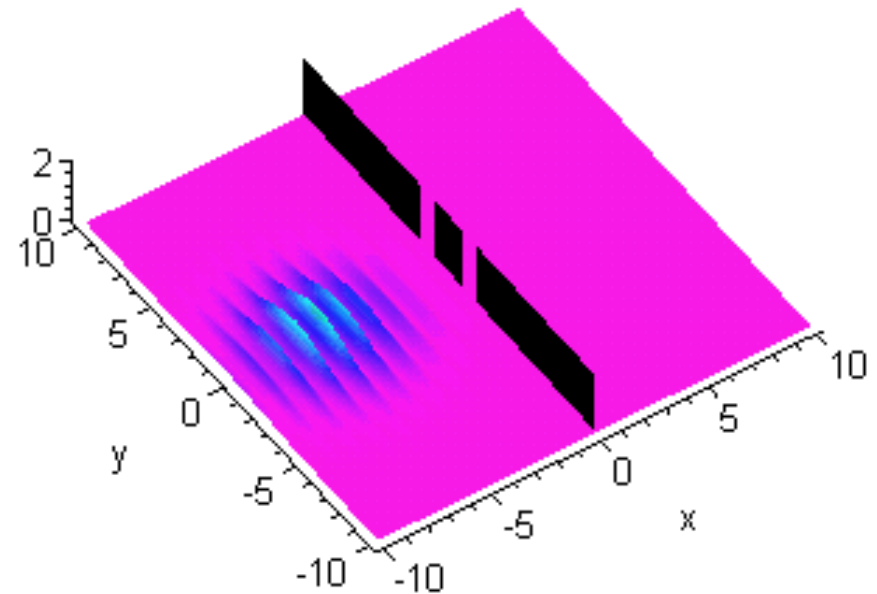
Im Doppelspaltexperiment entwickeln
Elektronen Wellencharakter (Interferenz).
→ Welle-Teilchen-Dualismus

Geburt der Quantenmechanik

Schrödinger formuliert 1926 eine Gleichung
für die Wellenfunktion ψ zur Beschreibung
der Bewegung massebehafteter Teilchen.

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

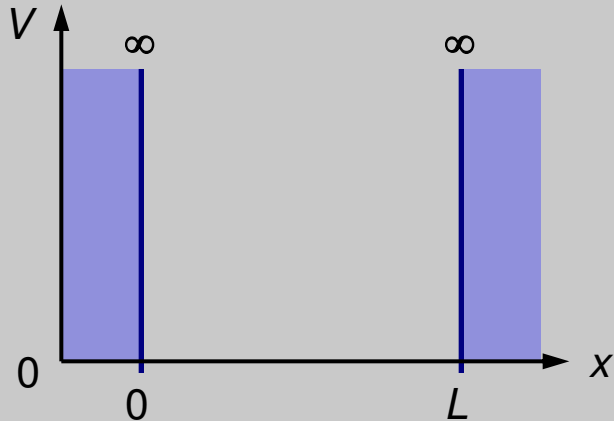
Aufenthaltswahrscheinlichkeit des
Teilchens am Ort x ist $|\Psi(x)|^2 dx$



[<http://www.ikg.rt.bw.schule.de>]

1.1 Atommodell

Elektron im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden (1)



Im Inneren des Potentialtopfs gilt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit $V = 0$.

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = E\Psi$$

[Rudden 1995]

Die Lösung ist die Wellenfunktion:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Ψ_n existiert nur für diskrete Werte der Energie E , die Eigenwerte:

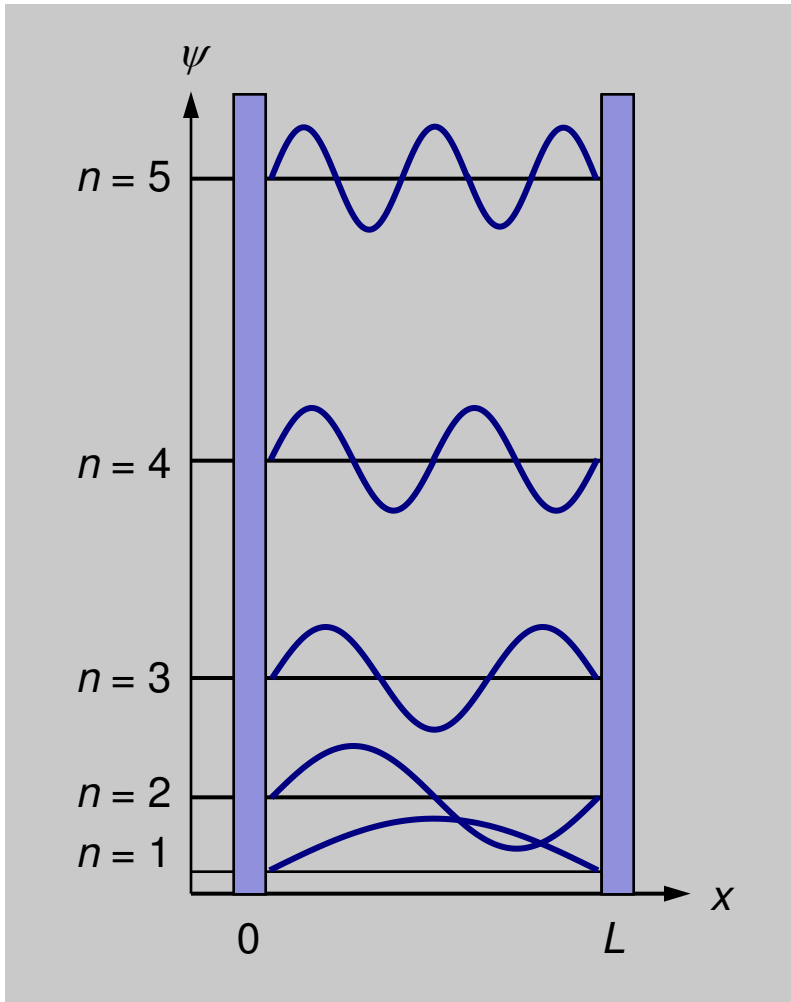
$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

→ Die Quantisierung der Energie ergibt sich zwanglos (n : sog. Quantenzahl).

Nullpunktsenergie: $E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$

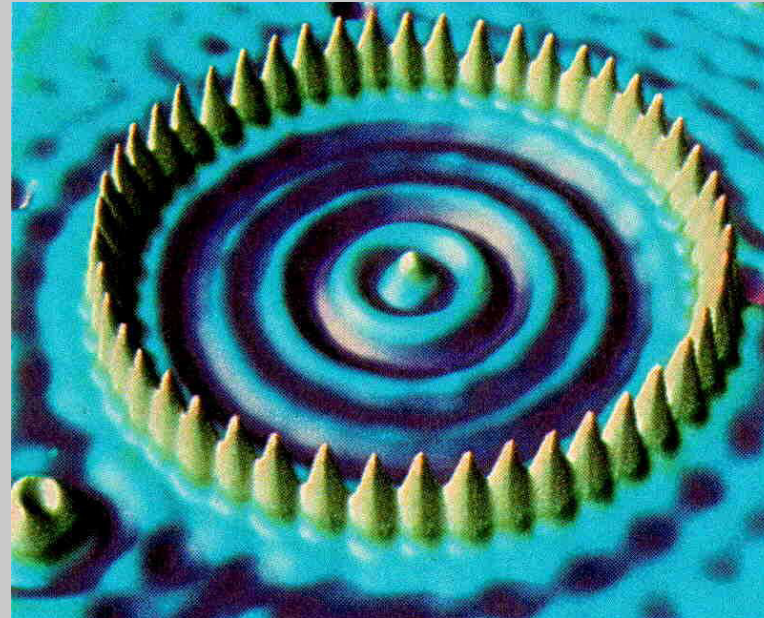
1.1 Atommodell

Elektron im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden (2)



Stehende Elektronenwellen (Leitungselektronen in Cu-Substrat) in einem Ring von ca. 50 Fe-Atomen.

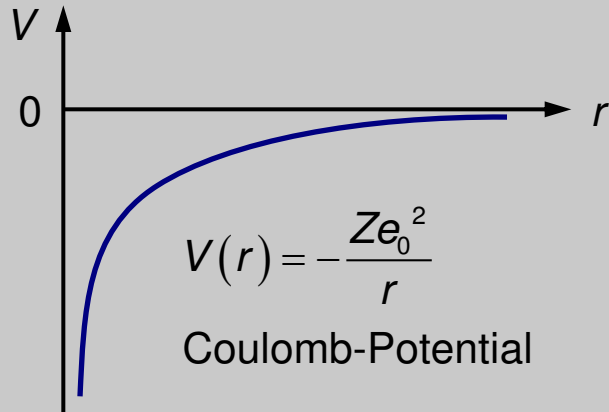
Verfahren: Rastertunnelmikroskopie



[Tipler 1994]

1.1 Atommodell

Elektron im Zentralpotential (Potential eines Atomkerns)



Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung wird zunächst auf Kugelkoordinaten transformiert.

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi(r,\Theta,\Phi) = E\psi(r,\Theta,\Phi)$$

Ein Separationsansatz gemäß

$$\Psi(r,\Theta,\varphi) = R(r)f(\Theta)g(\varphi)$$

löst die Schrödinger-Gleichung.

Die möglichen Lösungen für $\psi(r,\Theta,\varphi)$ werden durch drei ganzzahlige, voneinander abhängige Quantenzahlen n, l, m festgelegt.

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

$$l = 0, 1, 2 \dots (n - 1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$$

[Tipler 1994]

1.1 Atommodell

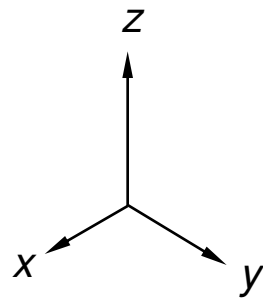
Orbitale der Atome

Orbitale

Tripel der
Quantenzahlen
(n, l, m)

Aufenthaltswahr-
scheinlichkeit
innerhalb $\approx 90\%$

Auf der Hüllfläche
gilt $|\Psi(x)|^2 = \text{const.}$



s-Orbital



(1, 0, 0)

p_x -Orbital



(2, 1, 1)

p_z -Orbital



(2, 1, 0)

p_y -Orbital



(2, 1, -1)

$d_{x^2-y^2}$ -Orbital



(3, 2, 2)

d_{xz} -Orbital



(3, 2, 1)

d_{z^2} -Orbital



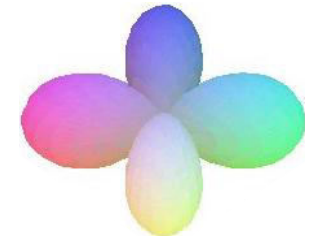
(3, 2, 0)

d_{yz} -Orbital



(3, 2, -1)

d_{xy} -Orbital



(3, 2, -2)

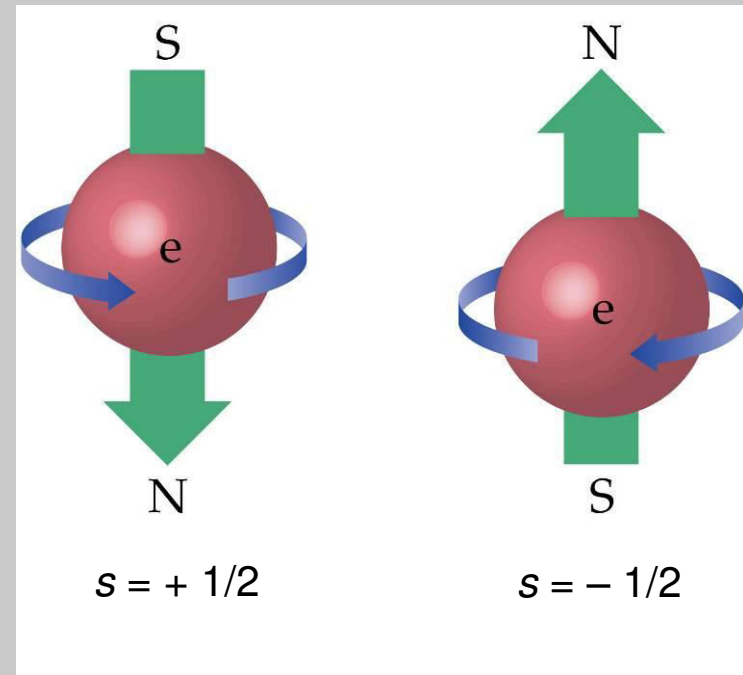
1.1 Atommodell

Eigenrotation des Elektrons

Bei der Messung der Emissionsspektren von Alkalimetallen wurde die Eigenrotation der Elektronen erstmals beobachtet, die sich durch eine Aufspaltung der einzelnen Spektrallinien bemerkbar macht. Wolfgang Pauli schlug 1924 für diese Phänomen einen quantenmechanischen Freiheitsgrad vor, der zwei Werte annehmen kann.

Elektronenspin $s = \pm 1/2$

Des weiteren konnte er damit begründen, dass sich genau zwei Elektronen ein Atomorbital teilen.

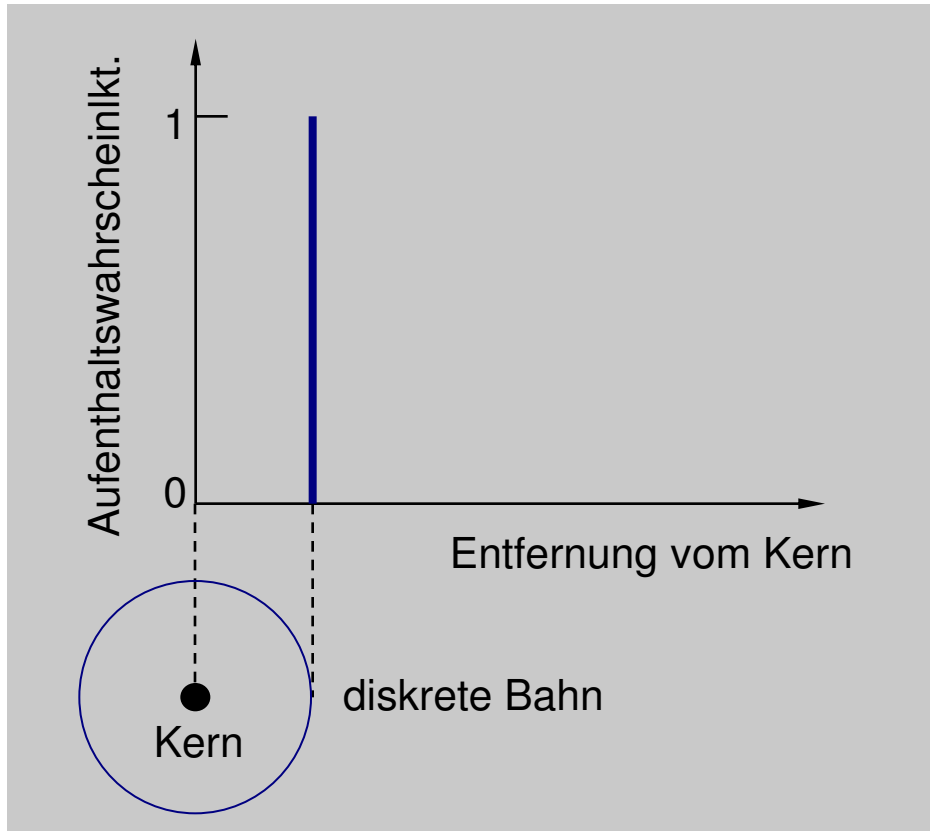


[<http://wps.prenhall.com/>]

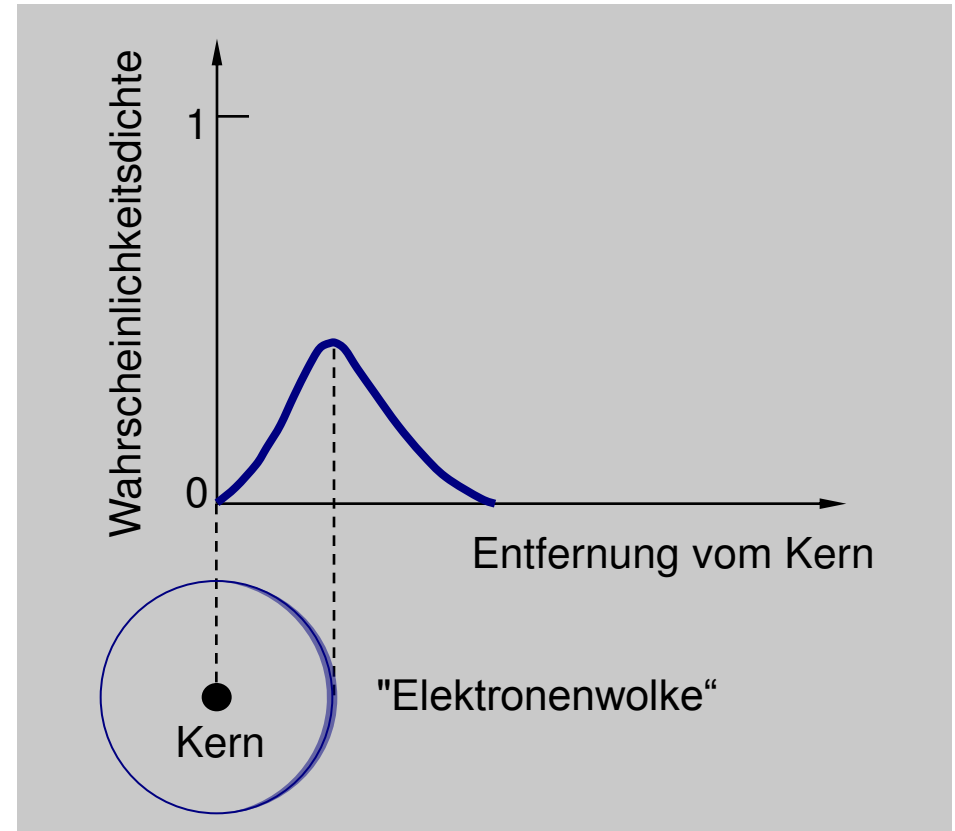
1.1 Atommodell

Gegenüberstellung der Atommodelle

Bohrsche Anschauung



Quantenmechanische Anschauung



1.1 Atommodell

Vollständiger Satz der Quantenzahlen

Die vollständige Charakterisierung der möglichen Elektronenzustände im Potential eines Atomkerns wird über die vier Quantenzahlen n , l , m und s vorgenommen.

n	1, 2, 3 ...	K, L, M, N ...	Hauptquantenzahl/ Hauptschale (Abstand des Elektrons vom Atomkern)
l	0, 1, 2... ($n - 1$)	s, p, d, f ...	Drehimpulsquantenzahl/ Unterschale/ Orbital (Bahndrehimpuls des Elektrons)
m	0, ± 1 , ± 2 ... $\pm l$	-	Magnetische Quantenzahl (z-Komponente des Bahndrehimpulses)
s	$\pm 1/2$	-	Eigendrehimpulsquantenzahl (z-Komponente des Elektronenspins)

[Tipler 1994]

s: sharp; p: principal; d: diffuse; f: fundamental
danach alphabetisch fortgesetzt

1.2 Periodensystem der Elemente

Termschema

Haupt-Quantenzahl	Schale	Elektronen pro Schale	Orbital	Elektronen pro Orbital
1	K	2	s	2
2	L	8	s	2
			p	6
3	M	18	s	2
			p	6
			d	10
4	N	32	s	2
			p	6
			d	10
			f	14

usw.

$$2 \cdot n^2$$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) \cdot 2$$

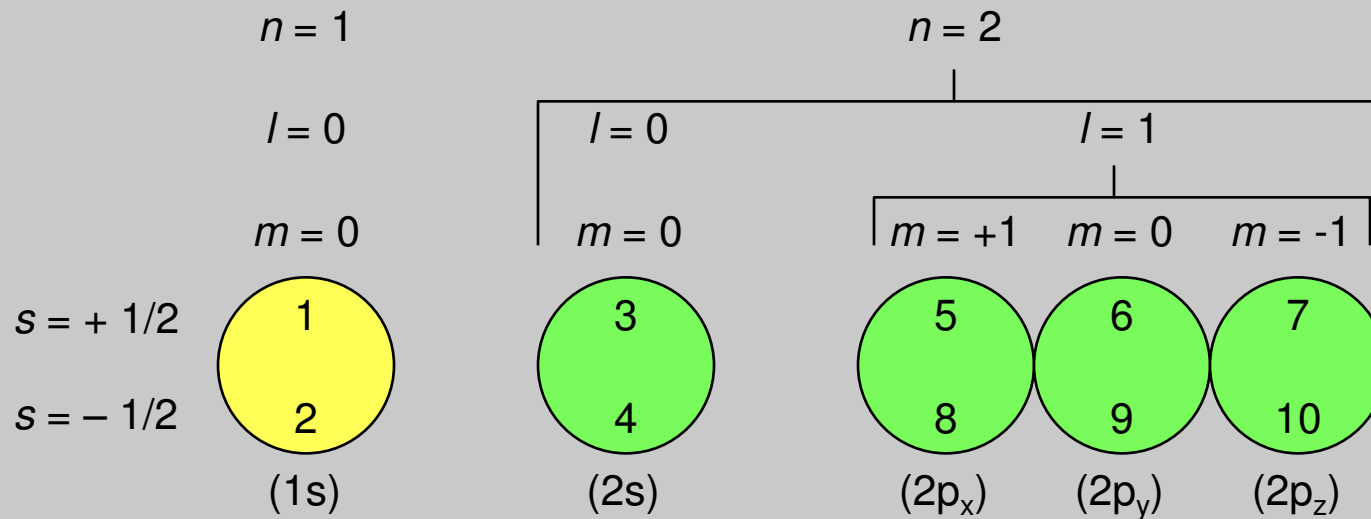
1.2 Periodensystem der Elemente

Besetzungsregeln für Atomorbitale (1)

Pauli-Prinzip: In einem Atom dürfen die Elektronenzustände nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Aufgrund dessen beträgt die maximale Elektronenzahl pro Hauptschale

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) \cdot 2 = 2 \cdot n^2$$

Hund'sche Regel: Die Atomorbitale werden zuerst von einzelnen Elektronen besetzt.



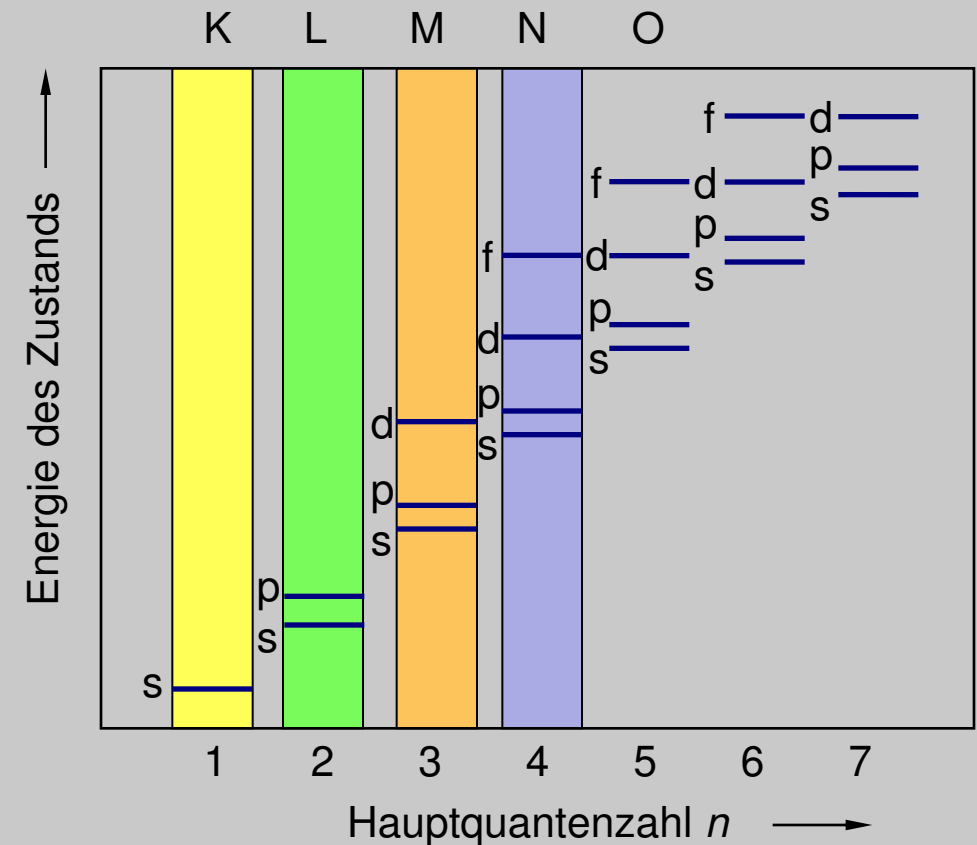
[Mortimer 1973]

1.2 Periodensystem der Elemente Besetzungsregeln für Atomorbitale (2)

Die Elektronen besetzen zuerst Atomorbitale mit niedrigerem Energieniveau.

Die Reihenfolge ist nicht konsistent mit der Hauptquantenzahl n . So liegt z.B. die 4s-Unterschale energetisch günstiger als die 3d-Unterschale.

Besonders stabile Konfigurationen treten auf, wenn der Abstand zum nächsten Niveau besonders groß wird (sog. Edelgaskonfiguration).



1.2 Periodensystem der Elemente

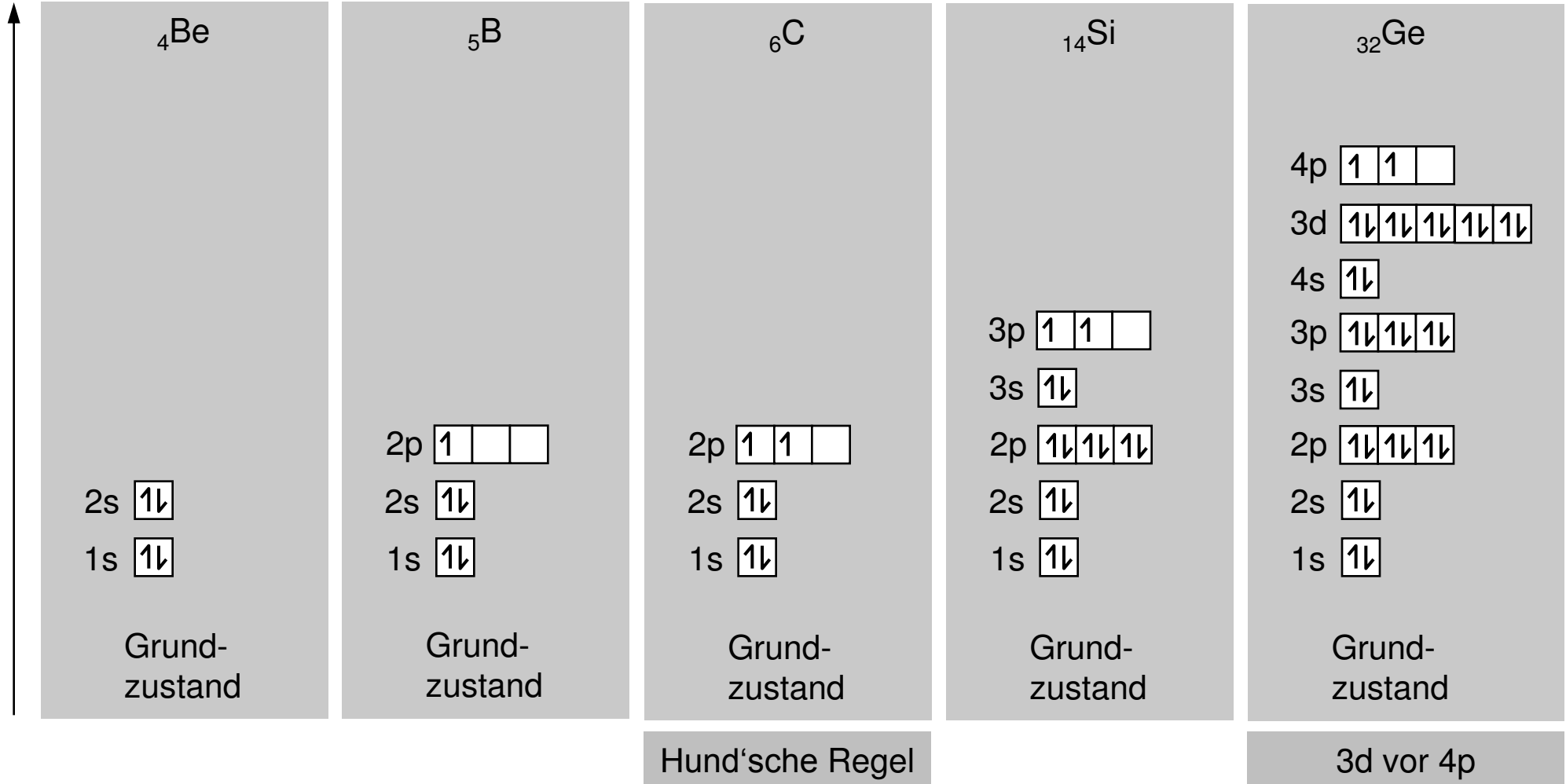
Elektronenkonfiguration bis Ordnungszahl Z = 36

Z	El.	Elektronenkonfiguration				
1	H	1s ¹				
2	He	1s ²				
3	Li	1s ²	2s ¹			
4	Be	1s ²	2s ²			
5	B	1s ²	2s ²	2p ¹		
6	C	1s ²	2s ²	2p ²		
7	N	1s ²	2s ²	2p ³		
8	O	1s ²	2s ²	2p ⁴		
9	F	1s ²	2s ²	2p ⁵		
10	Ne	1s ²	2s ²	2p ⁶		
11	Na	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹	
12	Mg	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	
13	Al	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ¹
14	Si	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ²
15	P	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ³
16	S	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁴
17	Cl	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁵
18	Ar	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶

Z	El.	Elektronenkonfiguration							
19	K	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ¹		
20	Ca	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²		
21	Sc	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹	4s ²	
22	Ti	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ²	4s ²	
23	V	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ³	4s ²	
24	Cr	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁵	4s ¹	
25	Mn	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁵	4s ²	
26	Fe	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁶	4s ²	
27	Co	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁷	4s ²	
28	Ni	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁸	4s ²	
29	Cu	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ¹	
30	Zn	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	
31	Ga	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ¹
32	Ge	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ²
33	As	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ³
34	Se	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁴
35	Br	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁵
36	Kr	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶

1.2 Periodensystem der Elemente Pauling-Schreibweise

W_{pot}



1.2 Periodensystem der Elemente

Standardisierte Darstellung

Perioden

	Gruppen																						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
1																		2 4,003 He Helium					
2																		5 10,81 B Bor	6 12,01 C Kohlenstoff	7 14,01 N Stickstoff	8 16,00 O Sauerstoff	9 19,00 F Fluor	10 20,18 Ne Neon
3																		13 26,98 Al Aluminium	14 28,09 Si Silicium	15 30,97 P Phosphor	16 32,06 S Schwefel	17 35,45 Cl Chlor	18 39,95 Ar Argon
4	19 39,10 K Kalium	20 40,08 Ca Calcium	21 44,96 Sc Scandium	22 47,87 Ti Titan	23 50,94 V Vanadium	24 52,00 Cr Chrom	25 54,94 Mn Mangan	26 55,85 Fe Eisen	27 58,93 Co Cobalt	28 58,69 Ni Nickel	29 63,55 Cu Kupfer	30 65,41 Zn Zink	31 69,72 Ga Gallium	32 72,64 Ge Germanium	33 74,92 As Arsen	34 78,96 Se Selen	35 79,90 Br Brom	36 83,80 Kr Krypton					
5	37 85,47 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,91 Y Yttrium	40 91,22 Zr Zirkonium	41 92,91 Nb Niob	42 95,94 Mo Molybdän	43 (98) Tc Technetium	44 101,1 Ru Ruthenium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Silber	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Zinn	51 121,8 Sb Antimon	52 127,6 Te Tellur	53 126,9 I Iod	54 131,3 Xe Xenon					
6	55 132,9 Cs Cäsium	56 137,3 Ba Barium	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantal	74 183,8 W Wolfram	75 186,2 Re Rhenium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platin	79 197,0 Au Gold	80 200,6 Hg Quecksilber	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Blei	83 209,0 Bi Bismut	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astat	86 (222) Rn Radon					
7	87 (223) Fr Francium	88 (226) Ra Radium	89 - 103 Ac-Lr	104 (261) Rf Rutherfordium	105 (262) Db Dubnium	106 (266) Sg Seaborgium	107 (264) Bh Bohrium	108 (277) Hs Hassium	109 (268) Mt Meitnerium	110 (271) Ds Darmstadtium	111 (272) Rg Roentgenium												

Ordnungszahl → 29 63,55 ← molare Masse (g/mol)

Elementname → **Cu** ← Elementsymbol

Kupfer

Lanthanoide	57 138,9 La Lanthan	58 140,1 Ce Cer	59 140,9 Pr Praseodym	60 (145) Nd Neodym	61 (145) Pm Promethium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutetium
Actinoide	89 (227) Ac Actinium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uran	93 (237) Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Americium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkelium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (258) Md Mendelevium	102 (259) No Nobelium	103 (262) Lr Lawrencium

1.2 Periodensystem der Elemente

Elementfamilien

		Gruppen																																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																		
Perioden	1	Nichtmetalle															Nichtmetalle			2 4,003 He Helium																	
	2	3 6,941 Li Lithium		4 9,012 Be Beryllium													5 10,81 B Bor		6 12,01 C Kohlenstoff		7 14,01 N Stickstoff		8 16,00 O Sauerstoff		9 19,00 F Fluor		10 20,18 Ne Neon										
	3	11 22,99 Na Natrium		12 24,31 Mg Magnesium													13 26,98 Al Aluminium		14 28,09 Si Silicium		15 30,97 P Phosphor		16 32,06 S Schwefel		17 35,45 Cl Chlor		18 39,95 Ar Argon										
	4	19 39,10 K Kalium		20 40,08 Ca Calcium		21 44,96 Sc Scandium		22 47,87 Ti Titan		23 50,94 V Vanadium		24 52,00 Cr Chrom		25 54,94 Mn Mangan		26 55,85 Fe Eisen		27 58,93 Co Cobalt		28 58,69 Ni Nickel		29 63,55 Cu Kupfer		30 65,41 Zn Zink		31 69,72 Ga Gallium		32 72,64 Ge Germanium		33 74,92 As Arsen		34 78,96 Se Selen		35 79,90 Br Brom		36 83,80 Kr Krypton	
	5	37 85,47 Rb Rubidium		38 87,62 Sr Strontium		39 88,91 Y Yttrium		40 91,22 Zr Zirkonium		41 92,91 Nb Niob		42 95,94 Mo Molybdän		43 (98) Tc Technetium		44 101,1 Ru Ruthenium		45 102,9 Rh Rhodium		46 106,4 Pd Palladium		47 107,9 Ag Silber		48 112,4 Cd Cadmium		49 114,8 In Indium		50 118,7 Sn Zinn		51 121,8 Sb Antimon		52 127,6 Te Tellur		53 126,9 I Iod		54 131,3 Xe Xenon	
	6	55 132,9 Cs Cäsium		56 137,3 Ba Barium		57 - 71 La-Lu		72 178,5 Hf Hafnium		73 180,9 Ta Tantal		74 183,8 W Wolfram		75 186,2 Re Rhenium		76 190,2 Os Osmium		77 192,2 Ir Iridium		78 195,1 Pt Platin		79 197,0 Au Gold		80 200,6 Hg Quecksilber		81 204,4 Tl Thallium		82 207,2 Pb Blei		83 209,0 Bi Bismut		84 (209) Po Polonium		85 (210) At Astat		86 (222) Rn Radon	
	7	87 (223) Fr Francium		88 (226) Ra Radium		89 - 103 Ac-Lr		Übergangsmetalle											sonstige Metalle					Halbmetalle		Edelgase											
		Alkalimetalle		Erdalkalimetalle		seltene Erden																															

1.2 Periodensystem der Elemente

Chemische Eigenschaften der Elemente

Edelgaskonfiguration

In der Edelgaskonfiguration liegt ein großer energetischer Abstand zur nächstmöglichen Schale vor. Dies ist der Fall, wenn das s-Orbital als äußere Schale komplett gefüllt ist (für $n = 1$) bzw. das p-Orbital als äußere Schale komplett gefüllt ist (für $n > 1$).

- Helium: $1s^2$
- Neon: $1s^2 2s^2 2p^6$
- Argon: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

→ energetisch besonders günstig, damit stabil und chemisch inert

Periodizität

Für das chemische Verhalten ist die Elektronenkonfiguration der äußeren Schale maßgebend.

→ periodisches Auftreten gleicher bzw. ähnlicher chemischer Eigenschaften

- Ionisierungsenergie
- Elektronenaffinität
- Atom- und Ionenradien

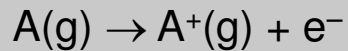
[Lindner 1997]

1.2 Periodensystem der Elemente

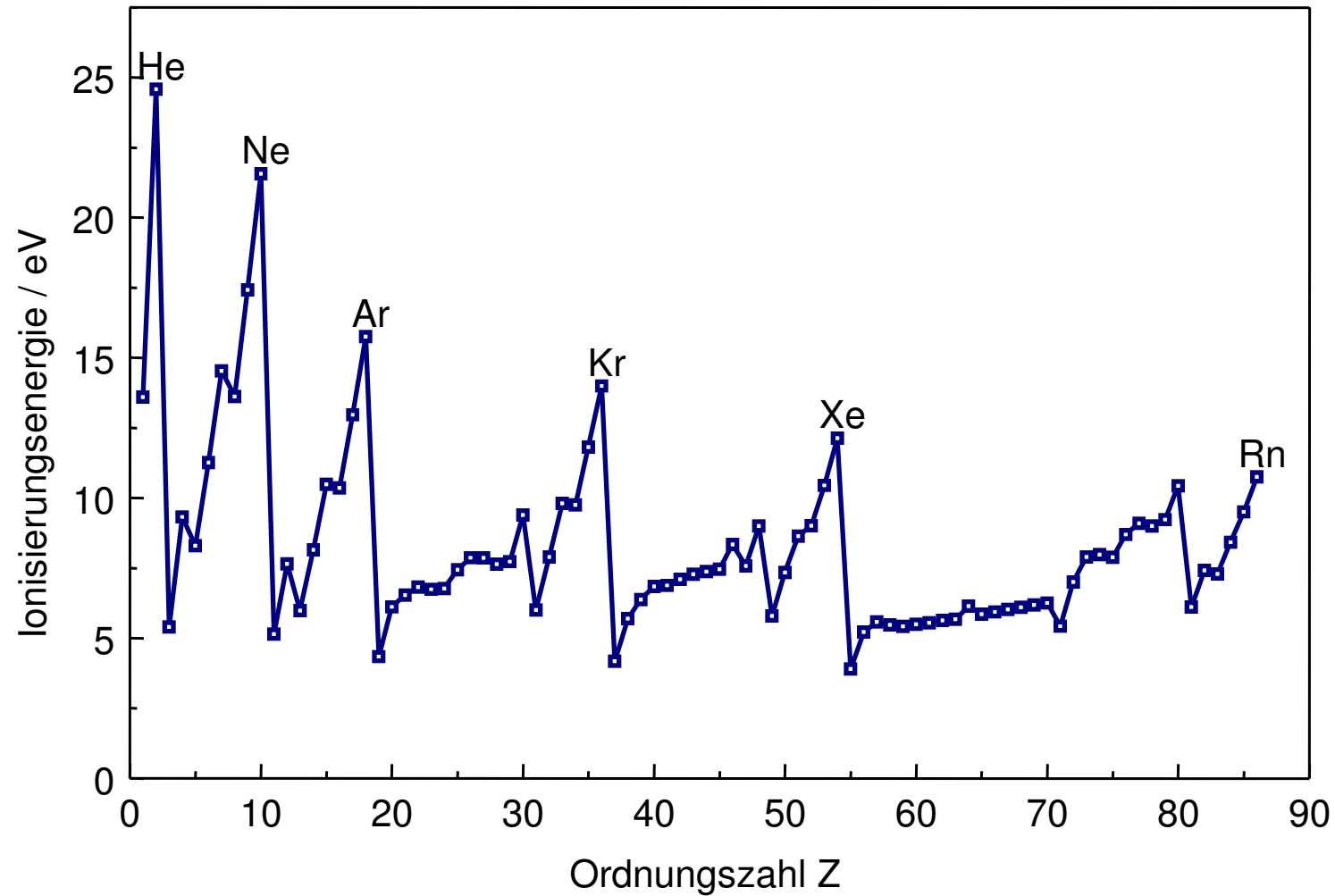
Ionisierungsenergie (1)

Ionisierungsenergie ist der Energiebetrag, der benötigt wird, um das am schwächsten gebundene Elektron e^- von einem Atom A abzuspalten.

Reaktion



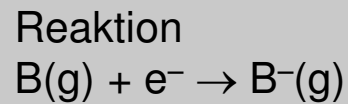
A^+ ist ein positives Ion (Kation)



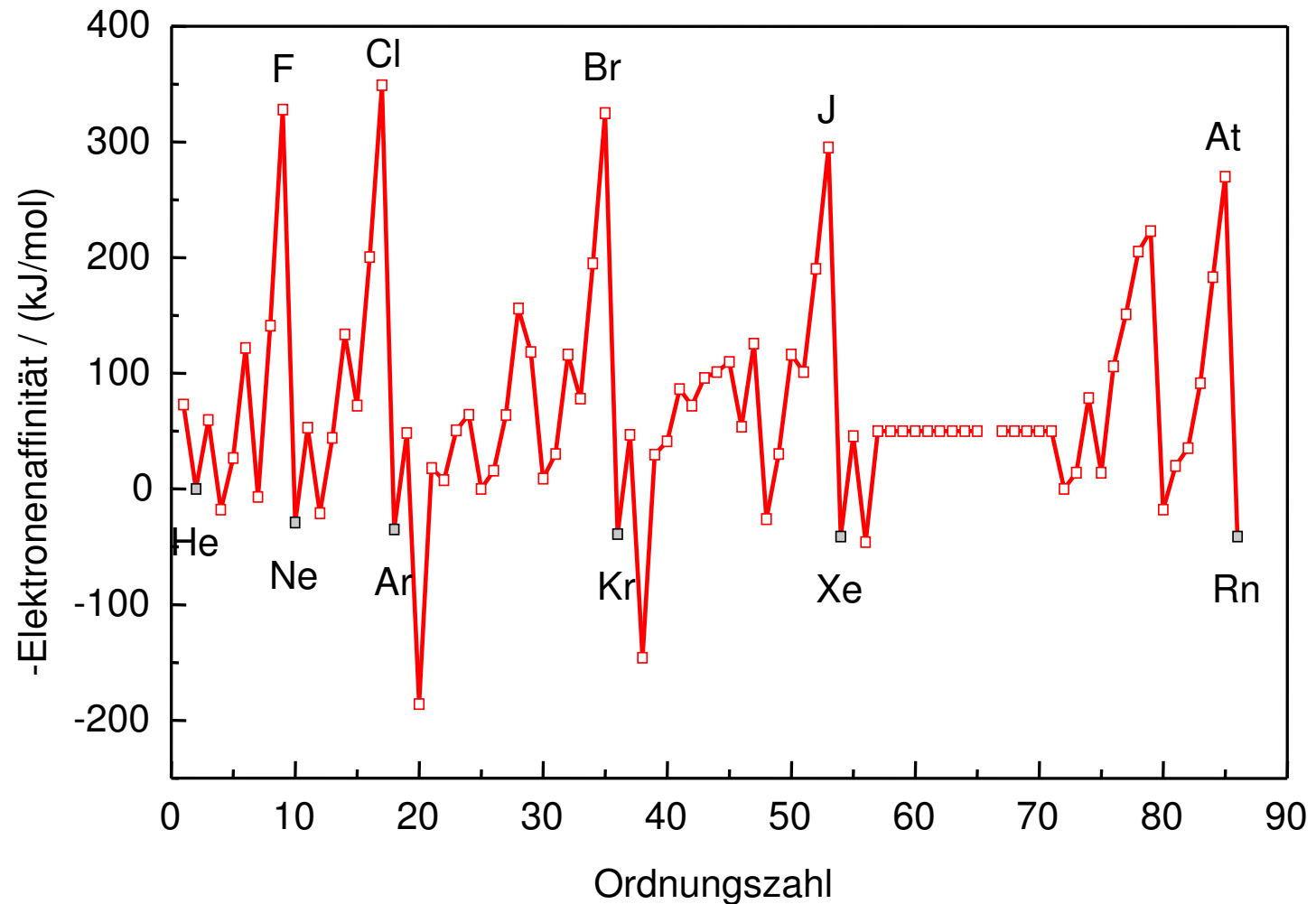
1.2 Periodensystem der Elemente

Elektronenaffinität (1)

Elektronenaffinität bezeichnet den Energiebeitrag, der mit Aufnahme eines Elektrons e^- durch ein neutrales Atom B verbunden ist.



B^- ist ein negatives Ion (Anion)



1.2 Periodensystem der Elemente

Elektronegativität (1)

Beschreibung der Elektronegativität nach Pauling (1964):

"Unter der Elektronegativität versteht man das Bestreben eines neutralen Atoms in einem stabilen Molekül Elektronen auf sich zu ziehen.

[...]

Wie Mulliken zeigen konnte, ist der **Mittelwert** der ersten **Ionisierungsenergie** und der **Elektronenaffinität** eines Atoms ein Maß für die Anziehung eines Elektrons durch das neutrale Atom und damit für dessen Elektronegativität."

[Pauling 1964]

1.2 Periodensystem der Elemente

Elektronegativität (3)

Elektronegativitätsskala der Elemente (alle Werte bei 25 °C)

													H 2,1				
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0											C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5											Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	J 2,5	
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,1—1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np-No 1,3											

[Pauling 1964]

1.3 Chemische Bindungen

Bindungsarten der Festkörper

Bildung von Verbindungen durch Wechselwirkungen der äußeren Atomorbitale
(z.B. Elektronenabgabe und -aufnahme, Überlappung der Elektronenwolken)

Idealtypen (Grenzfälle)

Beispiele

- ionische Bindung (heteropolare, ungerichtete Bindung)
- kovalente Bindung (homöopolare, gerichtete Bindung)
- metallische Bindung

- Kochsalz (NaCl)
- Silizium (Si)
- Kupfer (Cu)

Ursache der Bildung von Verbindungen sind elektrostatische Kräfte zwischen den Atomen.
⇒ Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Anziehung und Abstoßung

1.3 Chemische Bindungen

Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen

Kräfte und Energien

Anziehung $F_{an} \sim \frac{1}{r^2}$ z.B. zwischen pos. und neg. Ionen

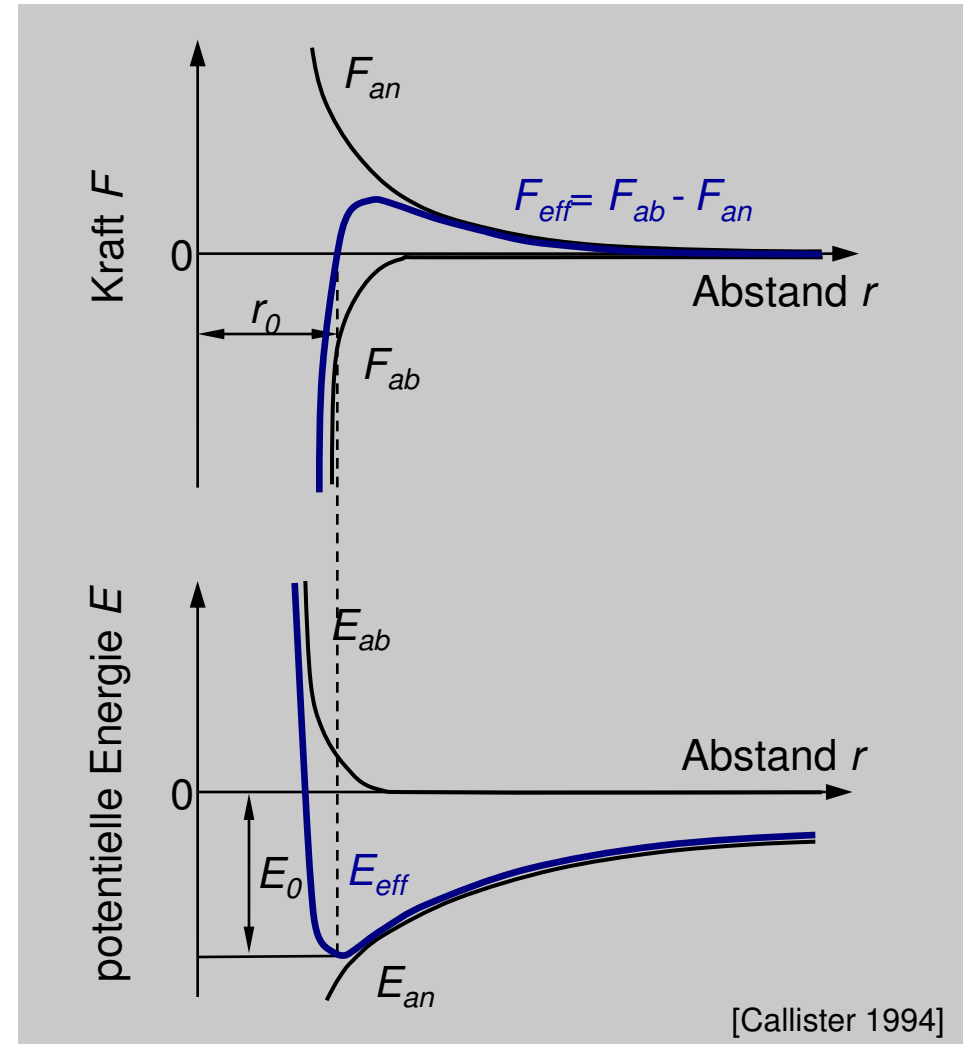
Abstoßung $F_{ab} \sim \frac{1}{r^{9...12}}$ z.B. zwischen den inneren, vollständig gefüllten Elektronenschalen

frei werdende Energie

zu zuführende Energie $E_{ab} = \int_{\infty}^r F_{ab} dr$

Energiebilanz $E_{eff} = \int_{\infty}^r F_{eff} dr = E_{an} + E_{ab}$

Gleichgewichtsabstand r_0 bei resultierende Bindungsenergie



1.3 Chemische Bindungen

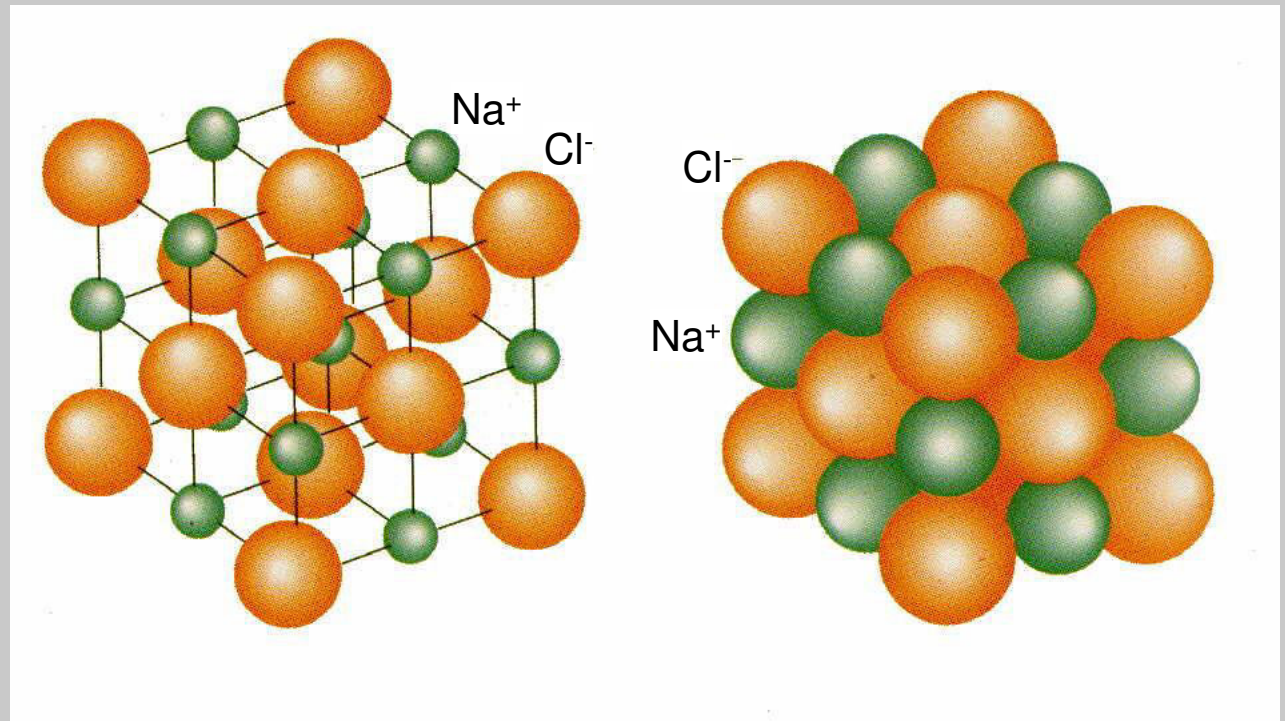
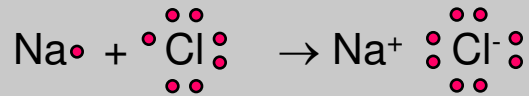
Ionische Bindung am Beispiel von Natriumchlorid (1)

Chlor (Cl)

hohe Elektronenaffinität
Cl⁻ ist ein Anion

Natrium (Na)

niedrige Ionisierungsenergie
Na⁺ ist ein Kation



[Tipler 1994]

Eigenschaften: nicht plastisch verformbar, gute Isolatoren

1.3 Chemische Bindungen

Ionische Bindung am Beispiel von Natriumchlorid (2)

Vereinfachte Darstellung der Bildung von NaCl

Elektronenabgabe verbraucht Energie
(Ionisierungsenergie des Natrium-
Atoms)

$$5,12 \text{ eV} + \text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$$

Elektronenaufnahme setzt Energie frei
(Elektronenaffinität des Chlor-Atoms)

$$\text{e}^-(\text{g}) + \text{Cl(g)} \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g}) + 3,81 \text{ eV}$$

Kondensation gasförmiger Ionen in ein
Kristallgitter setzt Energie frei

$$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(Kristall)} + 7,93 \text{ eV}$$

Energiegewinn der Reaktion: 6,62 eV

1.3 Chemische Bindungen

Oxidationszahlen bzw. Wertigkeiten der Elemente

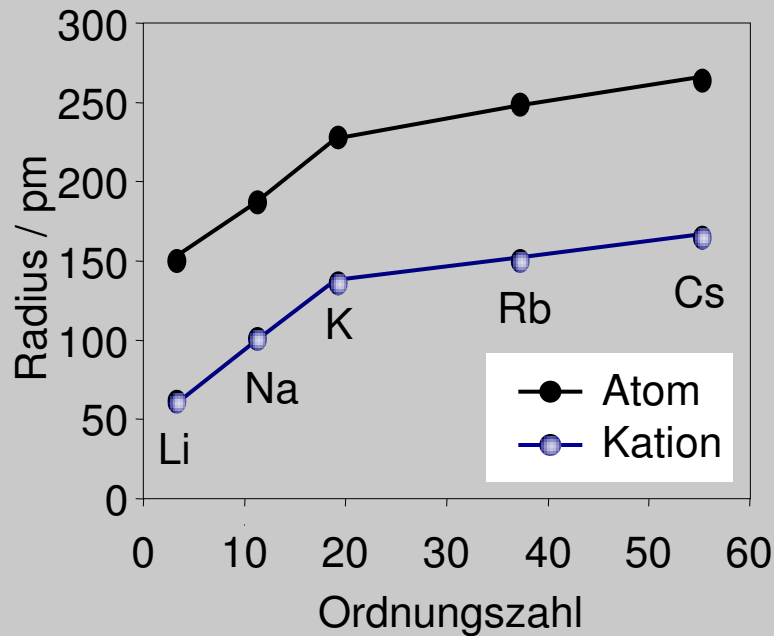
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
		Gruppen																				
Perioden	1																	2 4,003 He				
	2															5 10,81 B 3		6 12,01 C -4,4 (2)	7 14,01 N -3 (2,3,4,5)	8 16,00 O -2 (-1)	9 19,00 F -1	10 20,18 Ne
	3															13 26,98 Al 3 3	14 28,09 Si 4 (-4)	15 30,97 P 5 (-3,3)	16 32,06 S 6 (-2,2,4)	17 35,45 Cl -1 (1,3,5,7)	18 39,95 Ar	
	4	19 39,10 K 1	20 40,08 Ca 2	21 44,96 Sc 3	22 47,87 Ti 4 3	23 50,94 V 5 (0,2,3,4)	24 52,00 Cr 3 (0,2,6)	25 54,94 Mn 2 (-1,0,3,4,6,7)	26 55,85 Fe 3 (-2,0,2,6)	27 58,93 Co 2 (-1,0,3)	28 58,69 Ni 2 (0,3)	29 63,55 Cu 2 (1)	30 65,41 Zn 2	31 69,72 Ga 3	32 72,64 Ge 4	33 74,92 As 3 (-3,5)	34 78,96 Se 4 (-2,6)	35 79,90 Br -1 (1,3,5,7)	36 83,80 Kr (2)			
	5	37 85,47 Rb 1	38 87,62 Sr 2	39 88,91 Y 3	40 91,22 Zr 4	41 92,91 Nb 5 (3)	42 95,94 Mo 6 (*0,2,3,4,5)	43 (98) Tc 7	44 101,1 Ru 3,4 (-2,0,2,6,8)	45 102,9 Rh 1,3 (0,2,4,5)	46 106,4 Pd 2 (0,4)	47 107,9 Ag 1 (2)	48 112,4 Cd 2	49 114,8 In 3	50 118,7 Sn 2,4	51 121,8 Sb 3 (-3,5)	52 127,6 Te 4 (-2,6)	53 126,9 I -1 (1,5,7)	54 131,3 Xe (2,4,6)			
	6	55 132,9 Cs 1	56 137,3 Ba 2	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf 4	73 180,9 Ta 5	74 183,8 W 6 (0,2,3,4,5)	75 186,2 Re 7 (-1,2,4,6)	76 190,2 Os 4 (-2,0,2,3,6,8)	77 192,2 Ir 1,4 (-1,0,2,3,6)	78 195,1 Pt 2,4 (0)	79 197,0 Au 3 (1)	80 200,6 Hg 2 (1)	81 204,4 Tl 1 (3)	82 207,2 Pb 2 (4)	83 209,0 Bi 3 (5)	84 (209) Po 4 (2,6)	85 (210) At -1 (1,3,5,7)	86 (222) Rn (2)			
	7	87 (223) Fr 1	88 (226) Ra 2	89 - 103 Ac-Lr																		

Lanthanoide	57 138,9 La <u>3</u>	58 140,1 Ce <u>3</u> (4)	59 140,9 Pr <u>3</u> (4)	60 (145) Nd <u>3</u>	61 (145) Pm <u>3</u>	62 150,4 Sm <u>3</u> (2)	63 152,0 Eu <u>3</u> (2)	64 157,3 Gd <u>3</u>	65 158,9 Tb <u>3</u> (4)	66 162,5 Dy <u>3</u>	67 164,9 Ho <u>3</u>	68 167,3 Er <u>3</u>	69 168,9 Tm <u>3</u> (2)	70 173,0 Yb <u>3</u> (2)	71 175,0 Lu <u>3</u>
Actinoide	89 (227) Ac <u>3</u>	90 232,0 Th <u>4</u>	91 231,0 Pa <u>5</u> (4)	92 238,0 U <u>6</u> (3,4,5)	93 (237) Np <u>5</u> (3,4,6)	94 (244) Pu <u>4</u> (3,5,6)	95 (243) Am <u>3</u> (4,5,6)	96 (247) Cm <u>3</u> (4)	97 (247) Bk <u>3</u> (4)	98 (251) Cf <u>3</u> (4)	99 (252) Es <u>3</u>	100 (257) Fm <u>3</u>	101 (258) Md <u>3</u>	102 (259) No <u>2</u> (3)	103 (262) Lr <u>3</u>

1.3 Chemische Bindungen

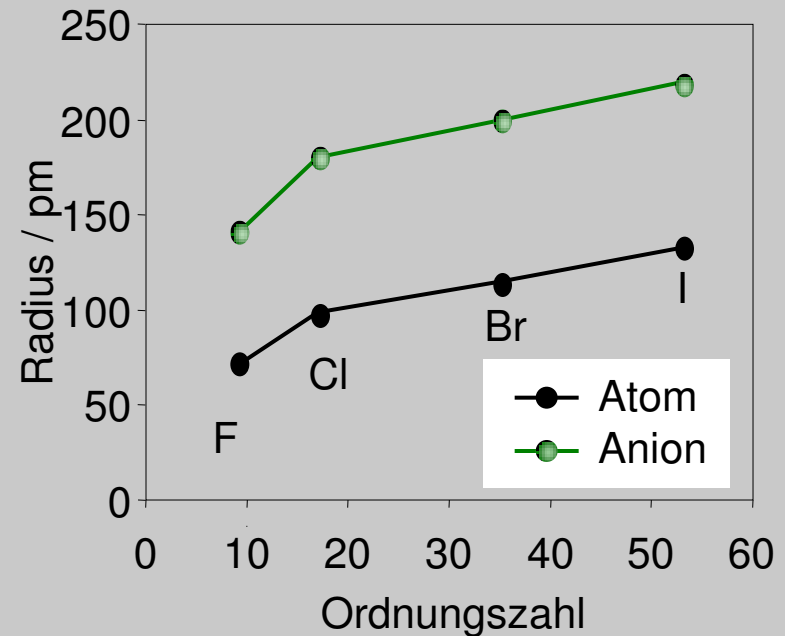
Radien von Atomen und Ionen

Elemente der 1. Gruppe
(früher I. Hauptgruppe)



[Mortimer 1973]

Elemente der 17. Gruppe
(früher VII. Hauptgruppe)



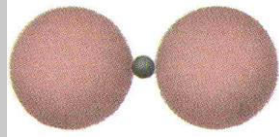
[Mortimer 1973]

1.3 Chemische Bindungen

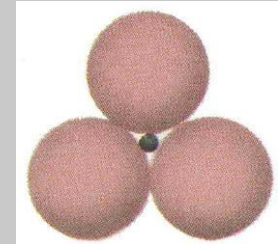
Koordinationszahl von Verbindungen

Das Radienverhältnis von Kation zu Anion bestimmt die Geometrie und damit die Koordinationszahl

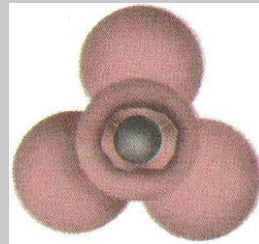
Koordinationszahl 2
Radienverhältnis:
 $r_K/r_A < 0,155$



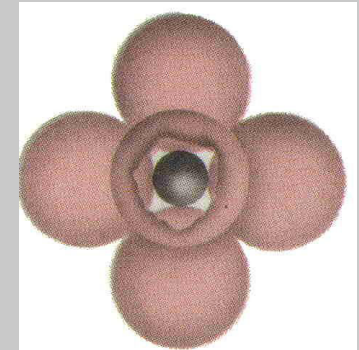
Koordinationszahl 3
Radienverhältnis:
 $0,155 < r_K/r_A < 0,225$



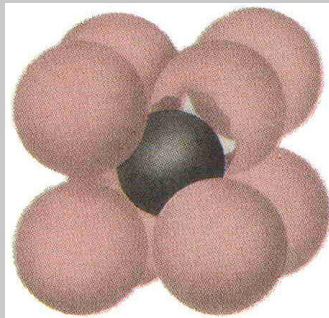
Koordinationszahl 4
Radienverhältnis:
 $0,225 < r_K/r_A < 0,414$



Koordinationszahl 6
Radienverhältnis:
 $0,414 < r_K/r_A < 0,732$



Koordinationszahl 8
Radienverhältnis:
 $0,732 < r_K/r_A < 1,000$



Koordinationszahl 12
Radienverhältnis:
 $1,000 < r_K/r_A$

[Callister 1994]

1.3 Chemische Bindungen

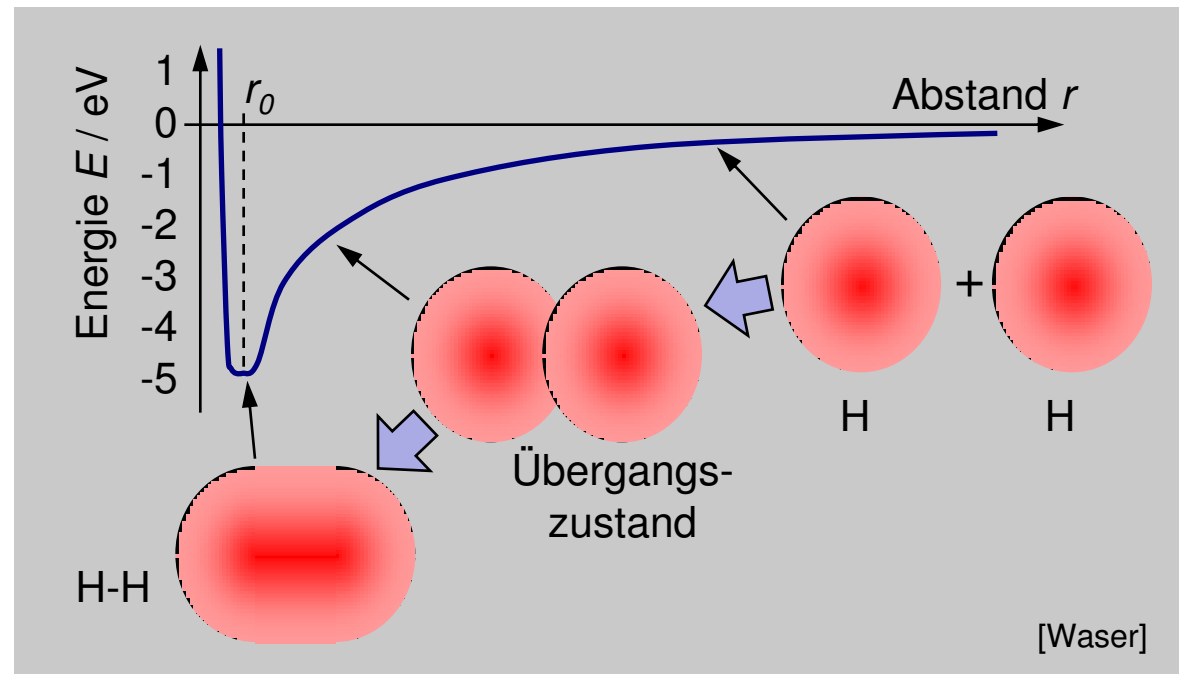
Kovalente Bindung am Beispiel von Wasserstoff (1)

- Überlappung von (teilbesetzten) Elektronenschalen bzw. Atomorbitalen
- Partnerelektron hilft bei der Erreichung einer komplett besetzten Schale
- Elektronendichte zwischen den (positiven) Atomkernen erhöht

Beispiel: Wasserstoffmolekül (H_2)

Gleichgewichtsabstand
 $r_0 = 0,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

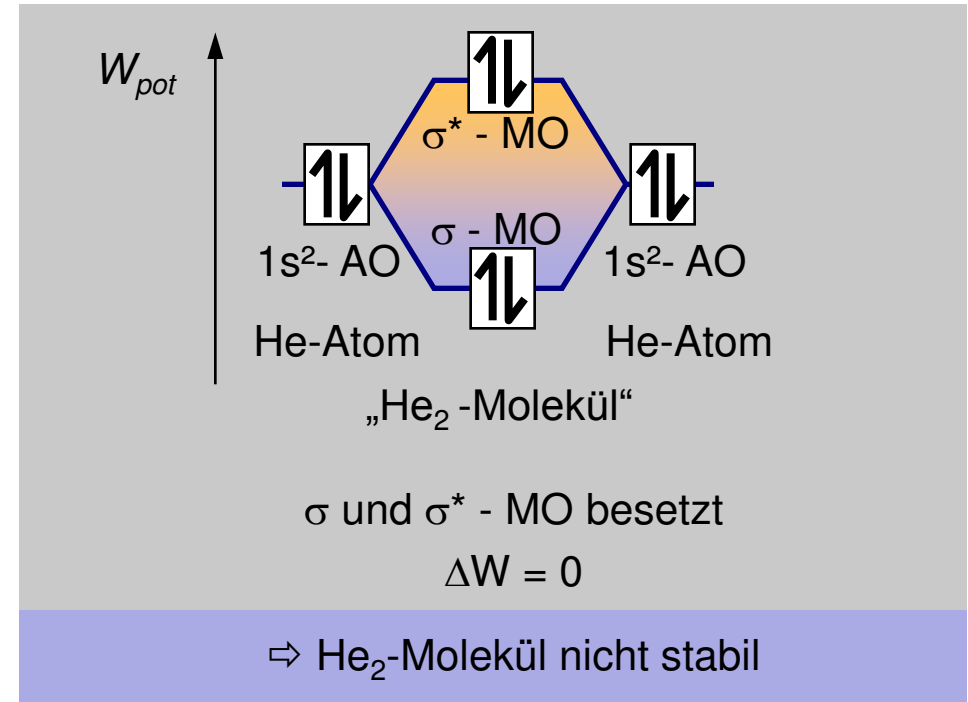
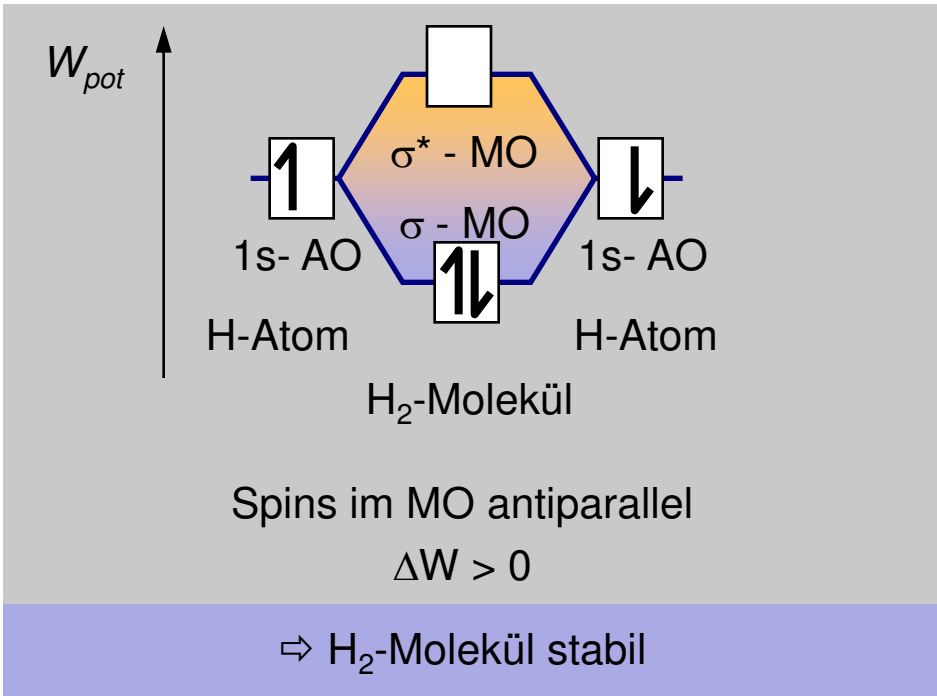
Bindungsenergie
 $E_0 = 4,33 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$



1.3 Chemische Bindungen

Kovalente Bindung am Beispiel von Wasserstoff (2)

kovalente Bindung: aus Atomorbitalen (AO) entstehen Molekülorbitale (MO)



σ - Molekülorbital: bindend

(Absenkung der potentiellen Energie W_{pot})

σ^* - Molekülorbital: anti-bindend

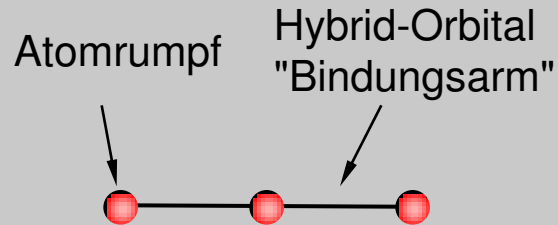
(Anstieg der potentiellen Energie W_{pot})

[Waser]

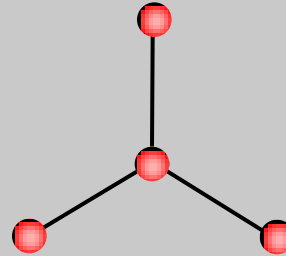
1.3 Chemische Bindungen

Typische Hybridisierungsstrukturen kovalenter Bindungen

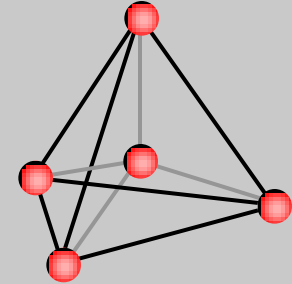
[Schaumburg 1990]



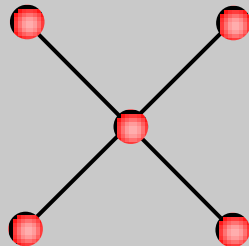
sp linear



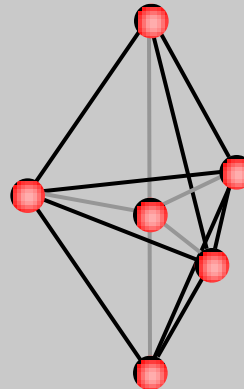
sp^2 dreieckig planar



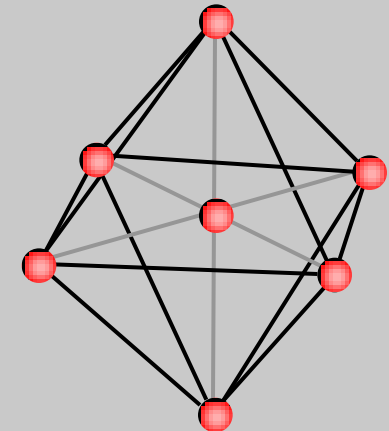
sp^3 tetraedrisch



dsp^2 quadratisch planar



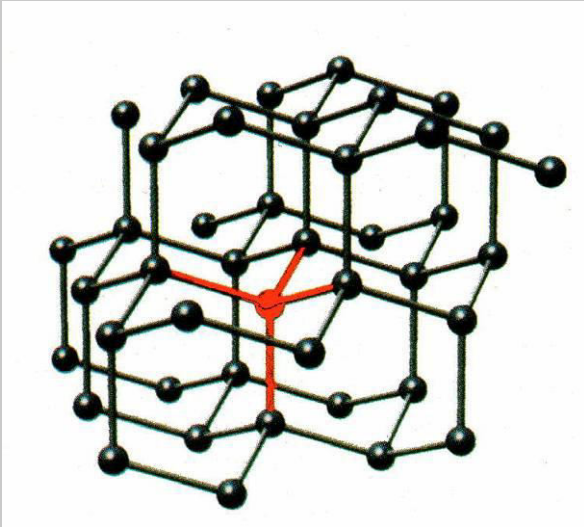
dsp^3 trigonal bipyramidal



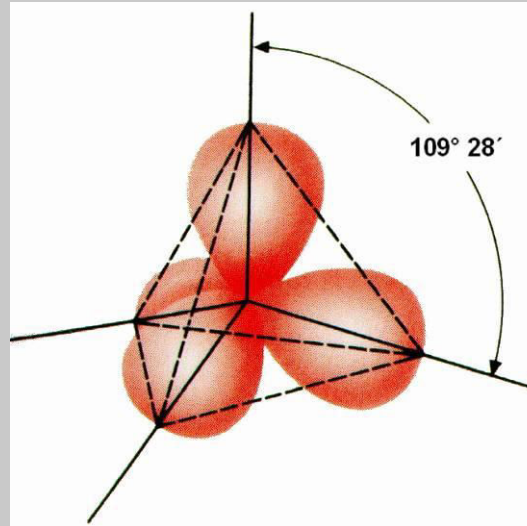
$d^2 sp^3$ oktaedrisch

1.3 Chemische Bindungen

Kohlenstoff in Diamantstruktur

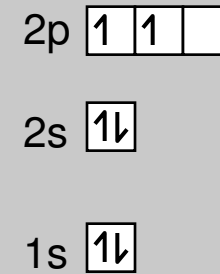


Koordinationszahl: 4



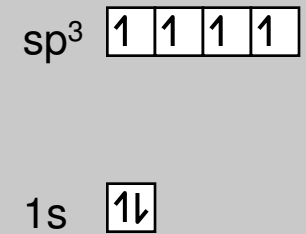
sp^3 -Hybridorbitale

Energietermine
der Elektronen
im Element C



Grund-
zustand

Energietermine
der Elektronen
im Diamant



hybridisierter
Zustand

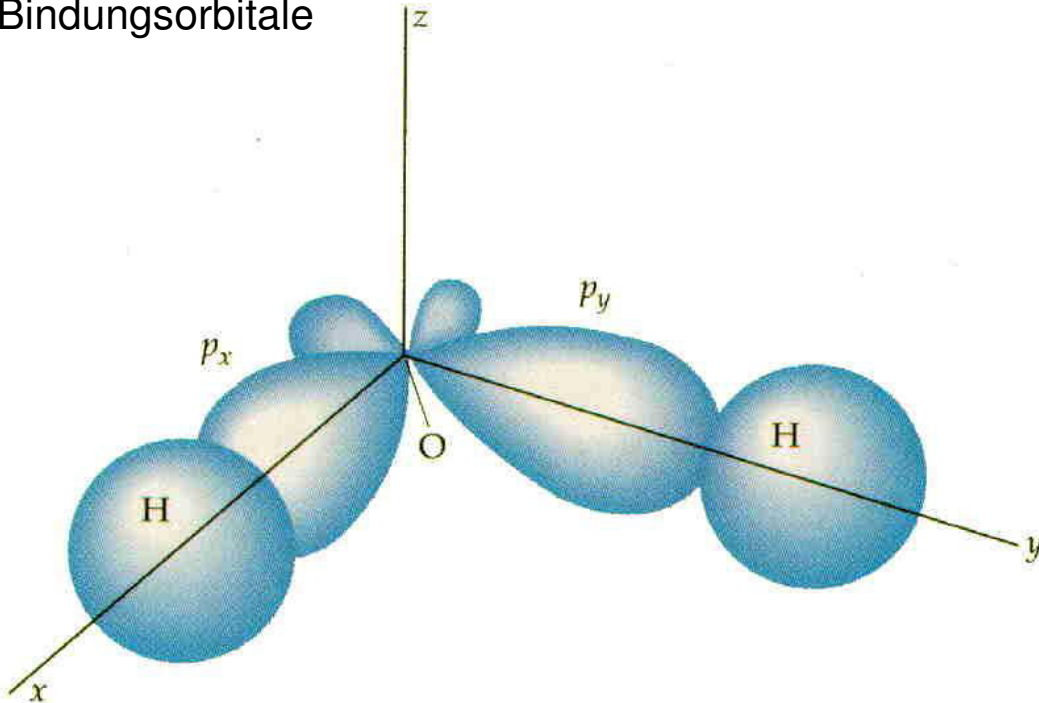
Diamantstruktur (isomorph: Si, Ge)

[Tipler 1994, Mortimer 1973]

1.3 Chemische Bindungen

Wasser (H₂O-Molekül)

Bindungsortbitale



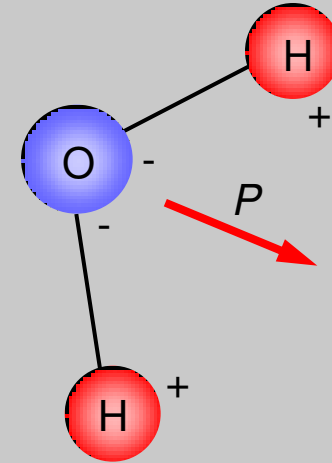
Bindungswinkel: 104,5°

Hybridorbital: sp³

px, py - Orbitale des Sauerstoff

s - Orbital des Wasserstoffs

Sauerstoff besitzt eine höhere Elektronenaffinität als Wasserstoff.



Es entsteht ein permanentes Dipolmoment P .

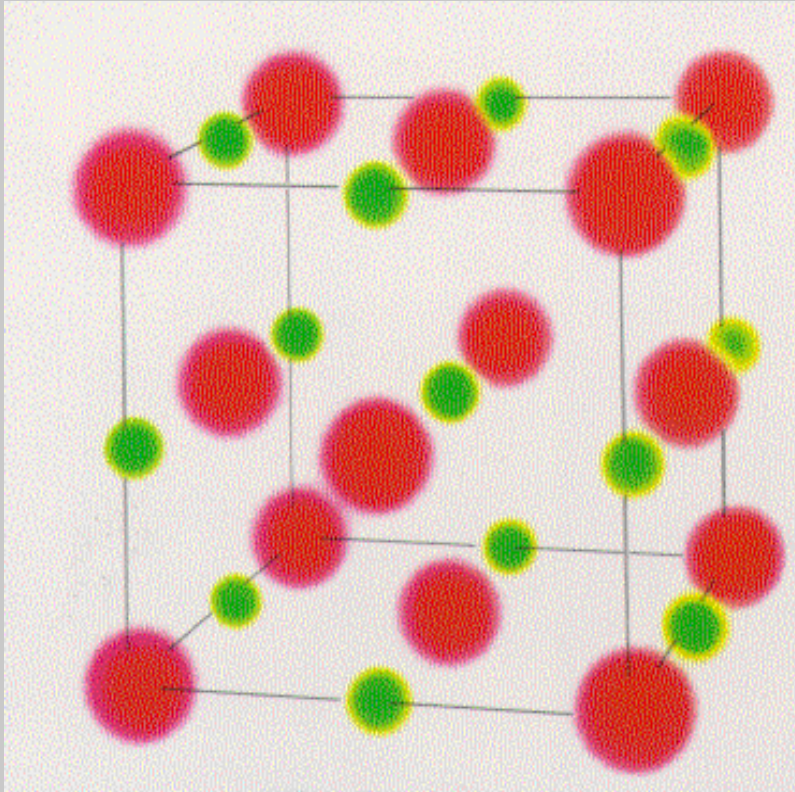
⇒ Wasser ist ein Dielektrikum (Orientierungspolarisation)

[Tipler 1994]

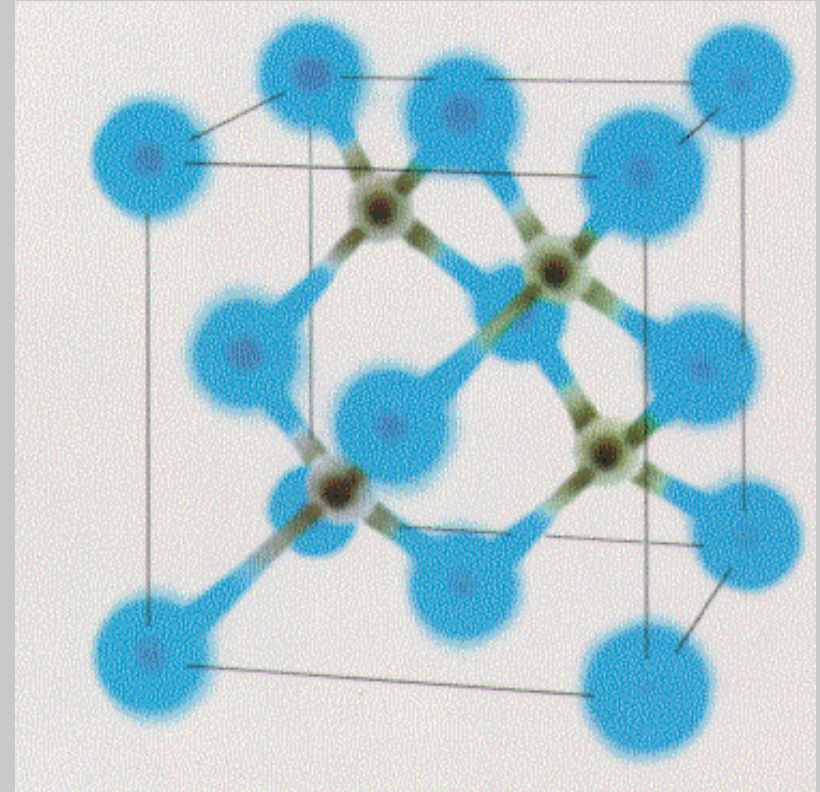
1.3 Chemische Bindungen

Vergleich ionischer/ kovalenter Bindungstyp

ionische Bindung



kovalente Bindung



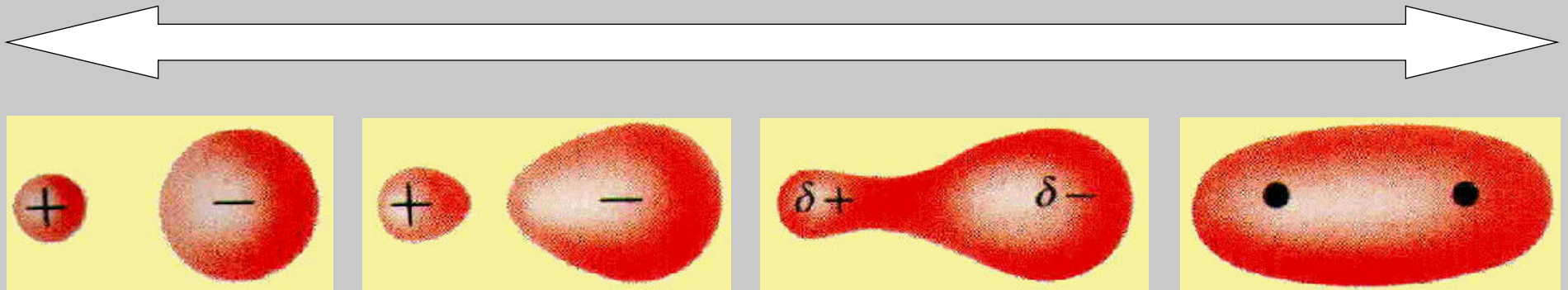
1.3 Chemische Bindungen

Übergang zwischen ionischer und kovalenter Bindung

In der Realität sind nur die wenigsten Verbindungen rein ionisch oder rein kovalent.
⇒ normalerweise herrschen gemischte Bindungen vor.

Ionische Bindung
ungerichtet

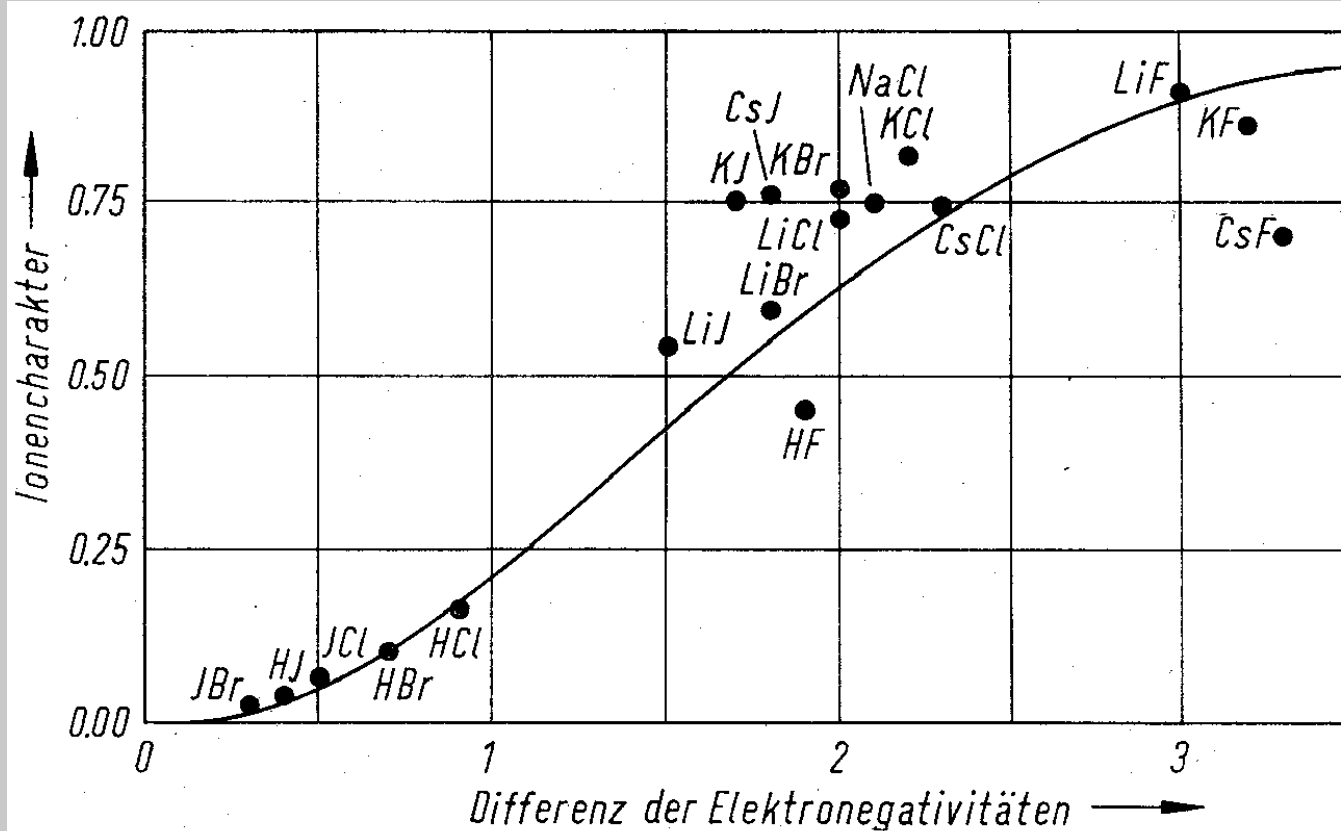
Kovalente Bindung
gerichtet



[Mortimer 1973]

1.3 Chemische Bindungen

Ionischer Grad einer Bindung



[Pauling 1964]

Ionencharakter

ionischer Grad einer Verbindung

$$1 - \exp \left[- \frac{(x_A - x_B)^2}{4} \right]$$

x_i : Elektronegativität des Elements i

1.3 Chemische Bindungen

Ionischer Bindungsanteil bei verschiedenen binären Verbindungen

Kristall	Ionen- charakter	Kristall	Ionen- charakter	Kristall	Ionen- charakter
Si	0,00	InP	0,42	MgO	0,84
SiC	0,18	InAs	0,36	MgS	0,79
Ge	0,00	InSb	0,32	MgSe	0,79
ZnO	0,62	GaAs	0,31	LiF	0,92
ZnS	0,62	GaSb	0,26	NaCl	0,94
ZnSe	0,63			RbF	0,96
ZnTe	0,61	CuCl	0,75	Al ₂ O ₃	0,63
		CuBr	0,74	SiO ₂	0,51
CdO	0,79			Si ₃ N ₄	0,30
CdS	0,69	AgCl	0,86		
CdSe	0,70	AgBr	0,85		
CdTe	0,67	AgI	0,77		

vollständig bzw.
überwiegend
ionisch

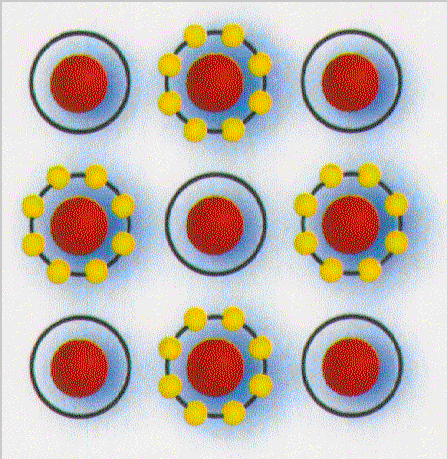
vollständig bzw.
überwiegend
kovalent

[Schaumburg 1990]

1.3 Chemische Bindungen

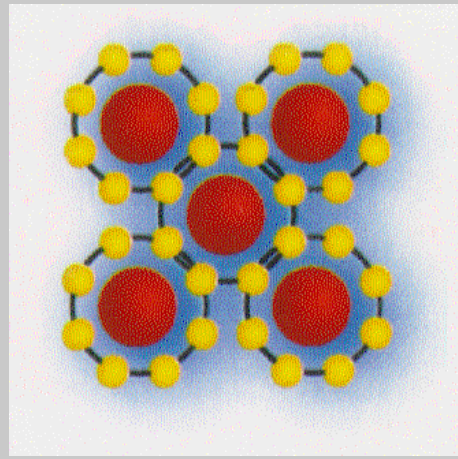
Vergleich der ionischen, kovalenten und metallischen Bindung

ionisch



Verbindungen
der Haupt-
gruppen-
elemente:
 $1 + 17 : \text{NaCl}$
 $2 + 16 : \text{MgO}$

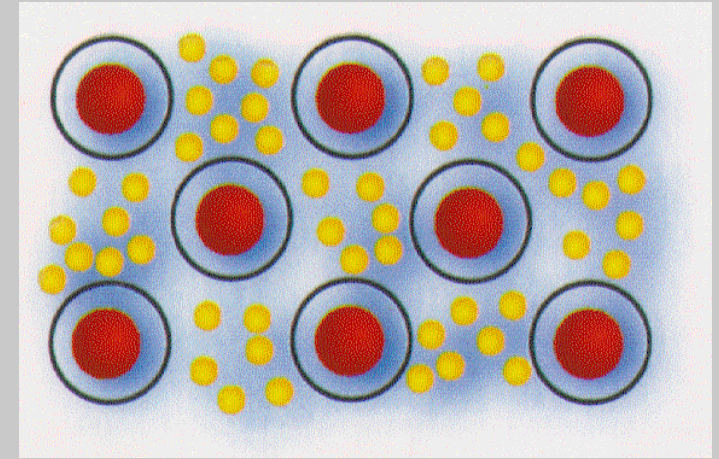
kovalent



Halbleiter:
 GaAs ,
 InSb ,
 SiC

Moleküle: CH_4
Element-
verbindungen:
 C , Si , Ge

metallisch



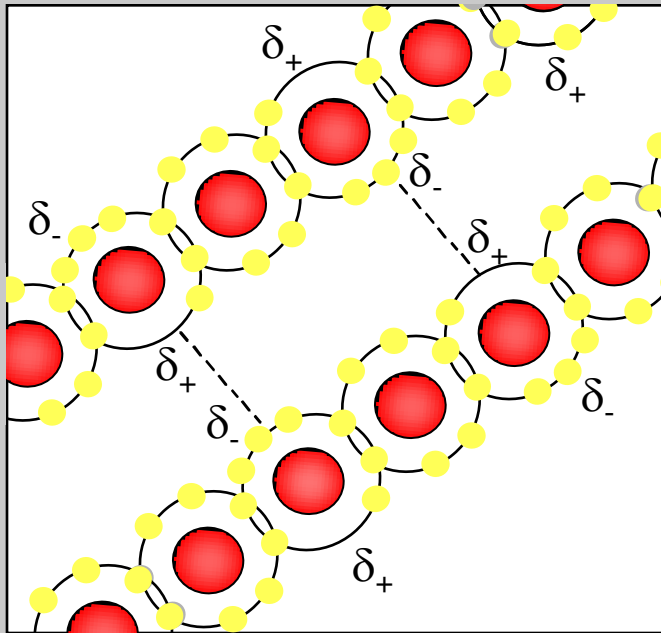
Intermetallische
Verbindungen

Element-
verbindungen
der Metalle

1.3 Chemische Bindungen

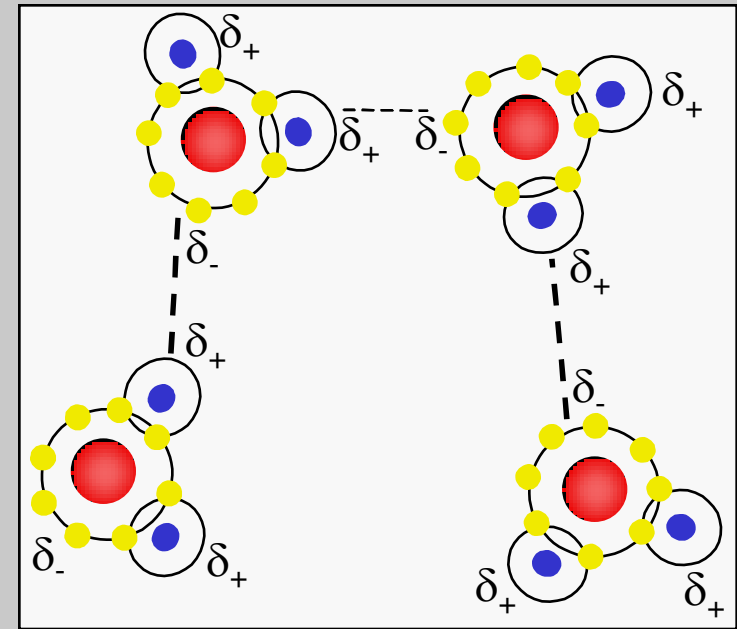
Exkurs: Van-der-Waals- und Wasserstoffbrückenbindung

Van-der-Waals-Bindung



Bindung aufgrund Ausbildung momentaner Dipolmomente

Wasserstoffbrücken-Bindung



Bindung aufgrund der permanenten Dipolmomente

1.3 Chemische Bindungen

Typen kristalliner Feststoffe

Bindung	Teilchen	Elektronen- verteilung	Elektrische Eigenschaften	Typische Bindungsenergie	Beispiele
ionisch	Positive und negative Ionen	Kugelförmig am Ion lokalisiert	Ionenleiter	800 kJ/mol	NaCl
kovalent	Atome	Zwischen 2 Atomen lokalisiert	Isolator	600 kJ/mol	C (Diamant), SiC, Ge, AsIn
metallisch	Positive Ionen Bewegliche Elektronen	Völlig delokalisiert	Sehr guter elektrischer Leiter	100 kJ/mol	Cu, Ag, Pt, Fe
Van-der-Waals	Moleküle			50 kJ/mol	Paraffin

[IWE]

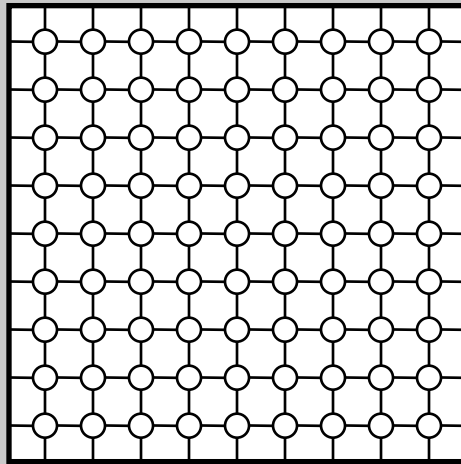
Ende Vorlesung 1

1.4 Ideale Kristalle

Einkristalline, polykristalline und amorphe Festkörper

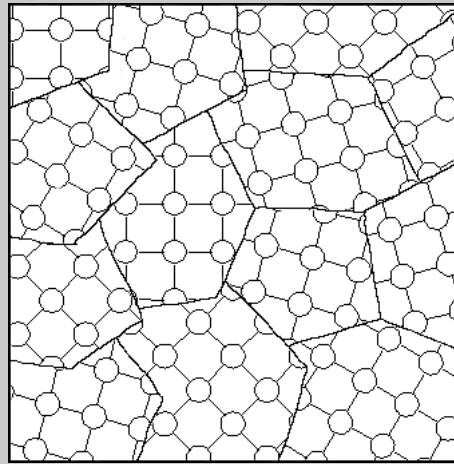
Festkörper

Einkristallin



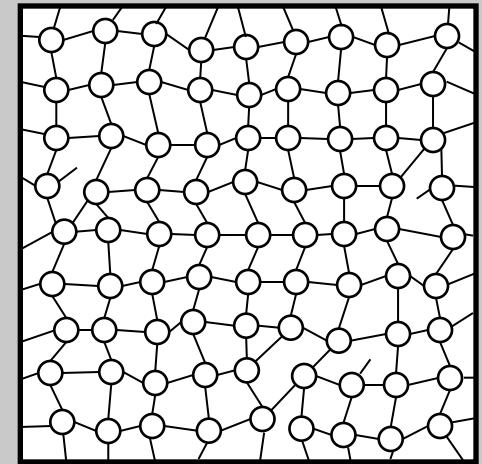
Fernordnung der Atome im gesamten Festkörper.

Polykristallin



Fernordnung der Atome in bestimmten Bereichen des Festkörpers.

Amorph



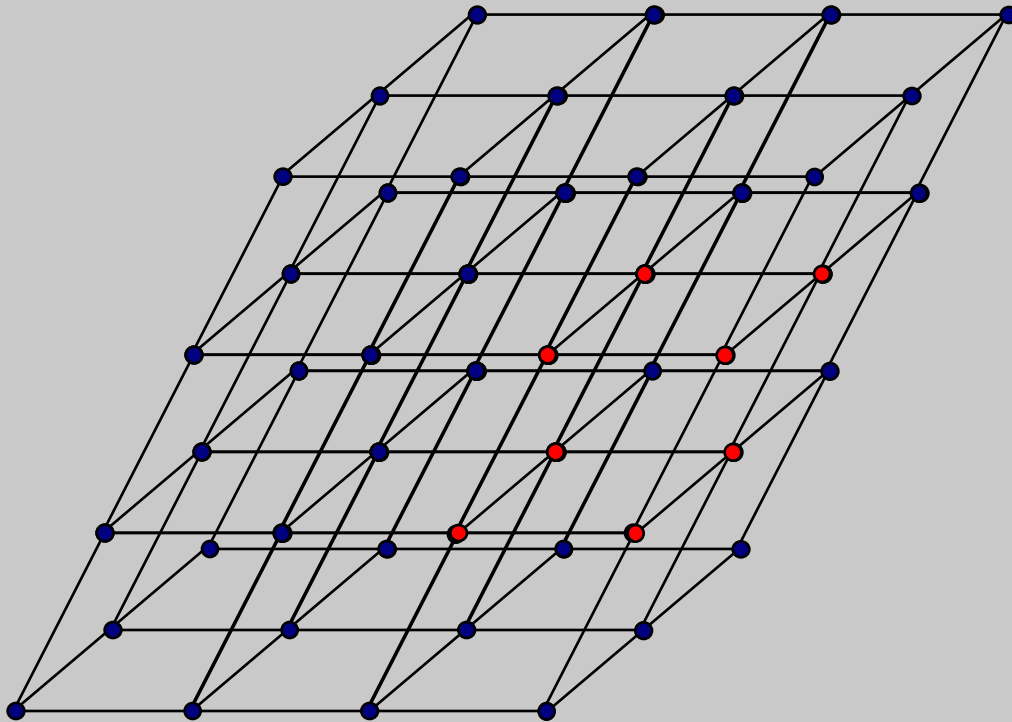
Fernordnung der Atome ist gestört, es existiert lediglich eine Nahordnung.

1.4 Ideale Kristalle

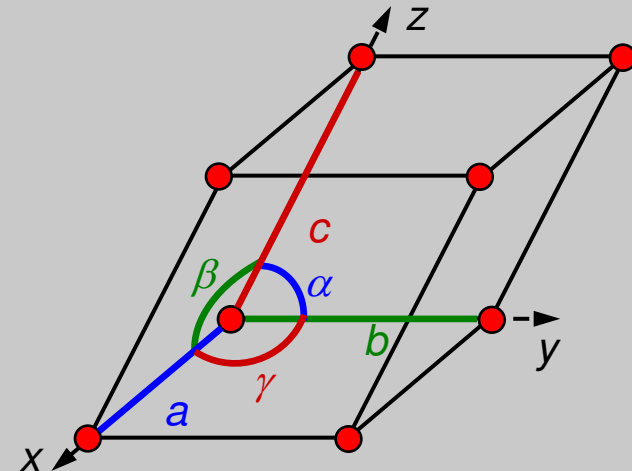
Punktgitter, Elementarzelle und Gitterkonstanten

Angabe der Fernordnung durch Punktgitter und Elementarzelle

Punktgitter



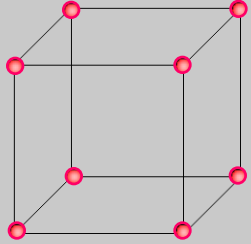
Elementarzelle



x, y, z - Achsenrichtungen
 a, b, c - Achsenabschnitte
der Elementarzelle
 α, β, γ - Gitterwinkel der Elementarzelle

1.4 Ideale Kristalle Kristallgitter-Typen

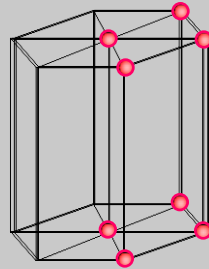
[Callister 1994]



kubisch

$$a = b = c$$

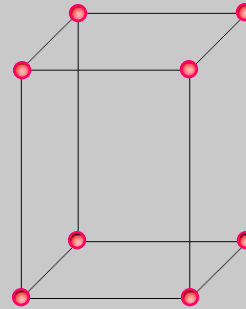
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



hexagonal

$$a = b \neq c$$

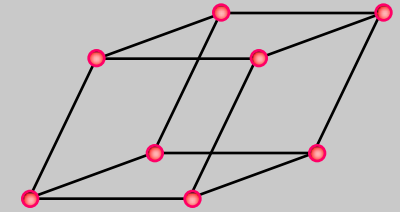
$$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$$



tetragonal

$$a = b \neq c$$

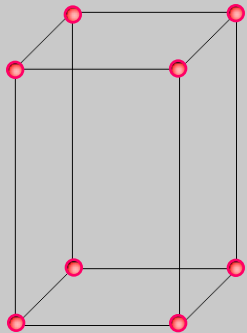
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



rhomboedrisch

$$a = b = c$$

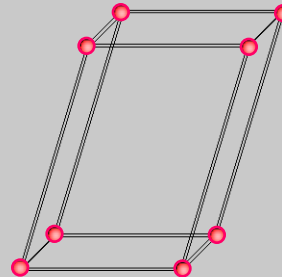
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



orthorhombisch

$$a \neq b \neq c$$

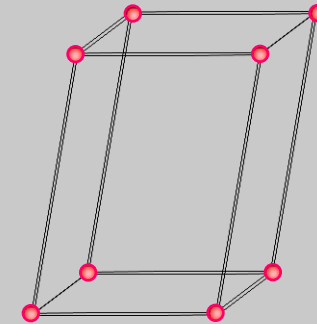
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



monoklin

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



triklin

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \gamma \neq 90^\circ \neq \beta$$

1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Kristallstrukturen (bei Raumtemperatur)

		Gruppen																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Perioden	1																			
	2	3 6,941 Li Lithium	4 9,012 Be Beryllium																	
	3	11 22,99 Na Natrium	12 24,31 Mg Magnesium												13 26,98 Al Aluminium					
	4	19 39,10 K Kalium	20 40,08 Ca Calcium	21 44,96 Sc Scandium	22 47,90 Ti Titan	23 50,94 V Vanadium	24 52,00 Cr Chrom	25 54,94 Mn Mangan	26 55,85 Fe Eisen	27 58,93 Co Cobalt	28 58,71 Ni Nickel	29 63,55 Cu Kupfer	30 65,37 Zn Zink							
	5	37 84,45 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,91 Y Yttrium	40 91,22 Zr Zirkonium	41 92,91 Nb Niob	42 95,94 Mo Molybdän	43 (98) Tc Technetium	44 101,1 Ru Ruthenium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Silber	48 112,4 Cd Cadmium							
	6	55 132,9 Cs Cäsium	56 137,3 Ba Barium	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantal	74 183,9 W Wolfram	75 186,2 Re Rhenium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platin	79 197,0 Au Gold	80 200,6 Hg Quecksilber	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Blei					

Lanthanoide		57 138,9 La Lanthan	58 104,1 Ce Cer	59 140,9 Pr Praseodym	60 144,2 Nd Neodym	61 147,0 Pm Promethium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutetium
--------------------	--	----------------------------------	------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------



kubisch raumzentriert (krz)



kubisch flächenzentriert (kfz)



hexagonal dichteste Packung (hdp)



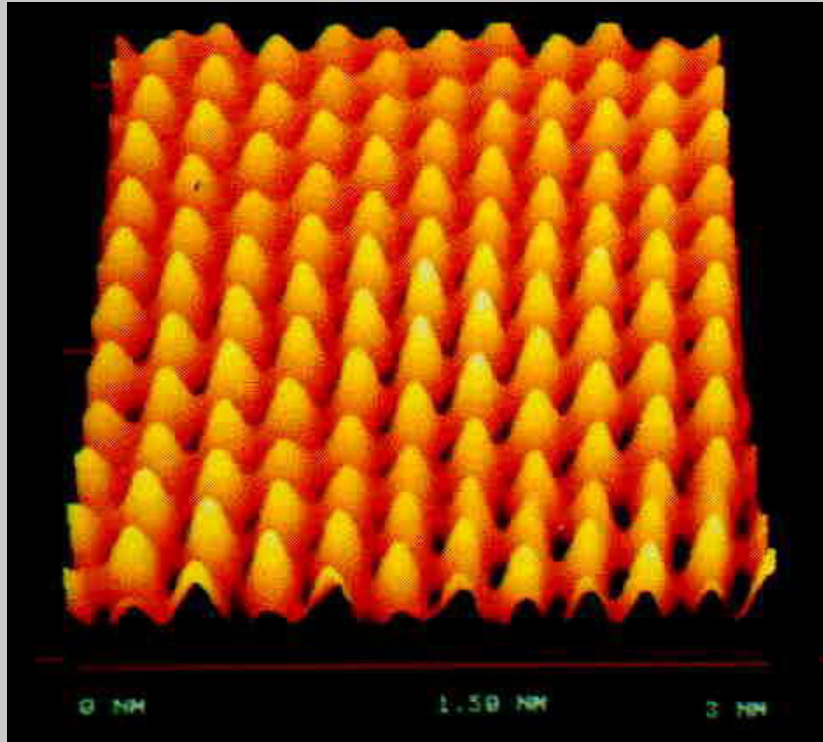
rhomboedrisch

[Mortimer 1973]

1.4 Ideale Kristalle

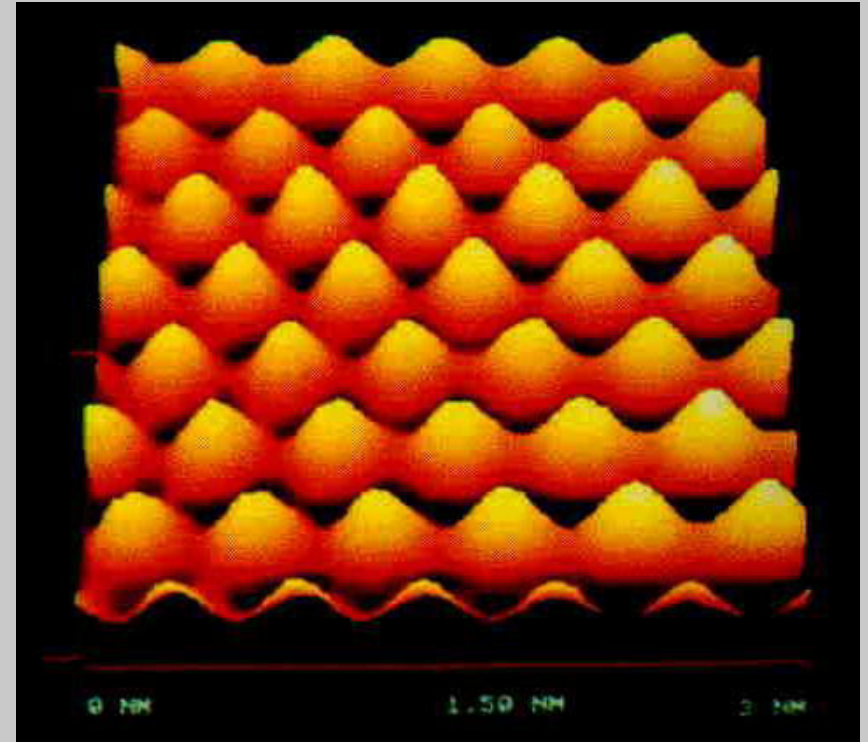
Metalle: Rasterelektronenmikroskopie von Atomebenen

(111)-Ebene in Gold



3 nm

1 Monolage Kupferatome zusätzlich



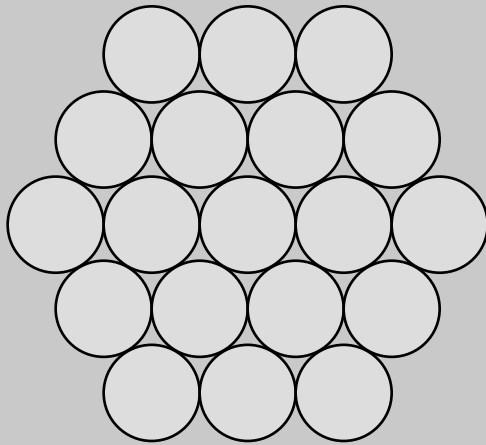
3 nm

[Callister 1994]

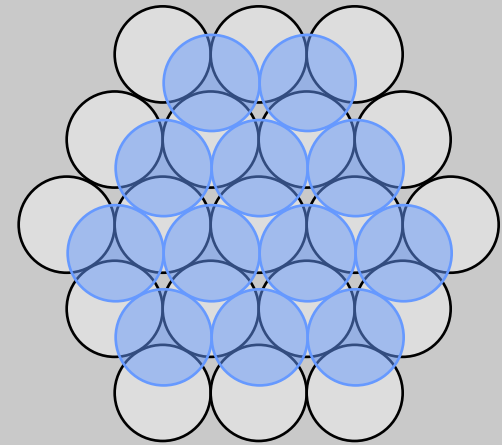
1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Räumlich dichteste Kugelpackungen

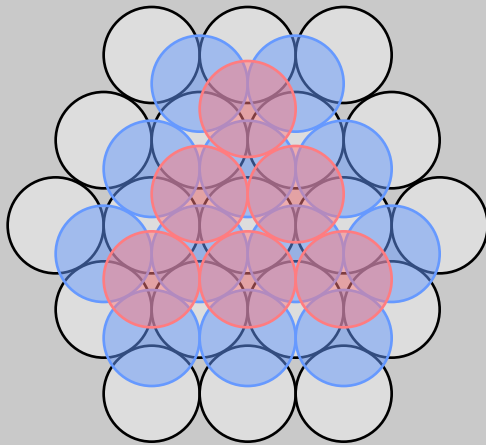
A-Lage



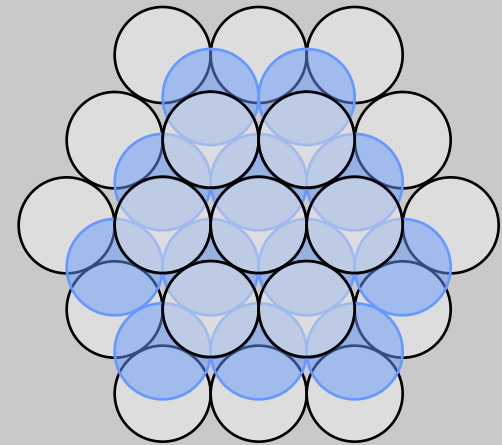
A-Lage
B-Lage



A-Lage
B-Lage
C-Lage



A-Lage
B-Lage
A-Lage



1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Hexagonales Gitter (hdp)

Hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp)

74% Raumerfüllung
Koordinationszahl 12

a, c = Gitterkonstanten
 d = Ionendurchmesser

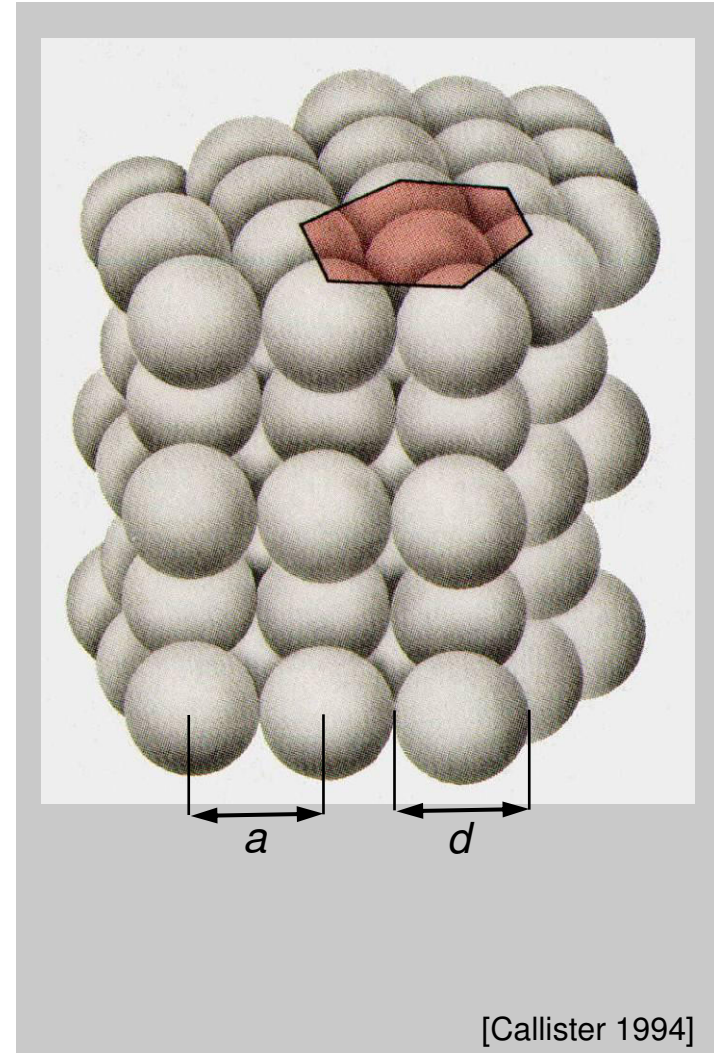
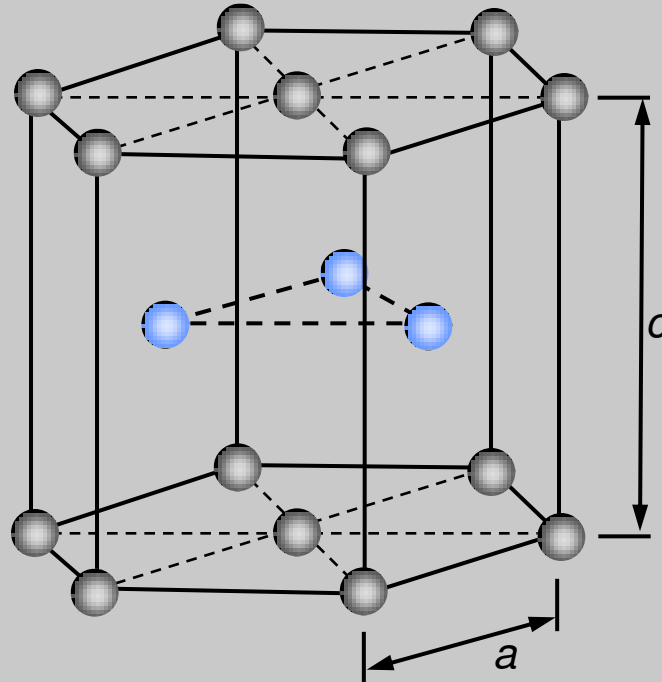
$$a = d$$

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot d$$

$$\frac{c}{a} = 1,633$$

(ideal)

Stapelfolge der Ebenen A-B-A-



1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Kubisch flächenzentriertes Gitter (kfz)

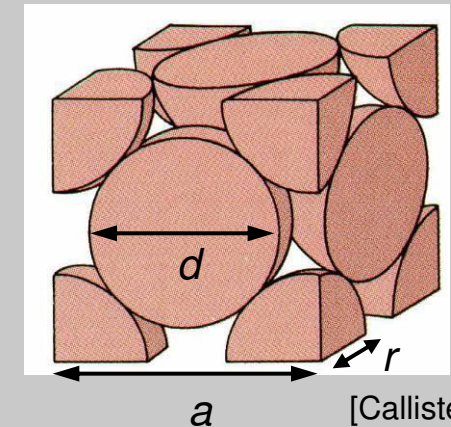
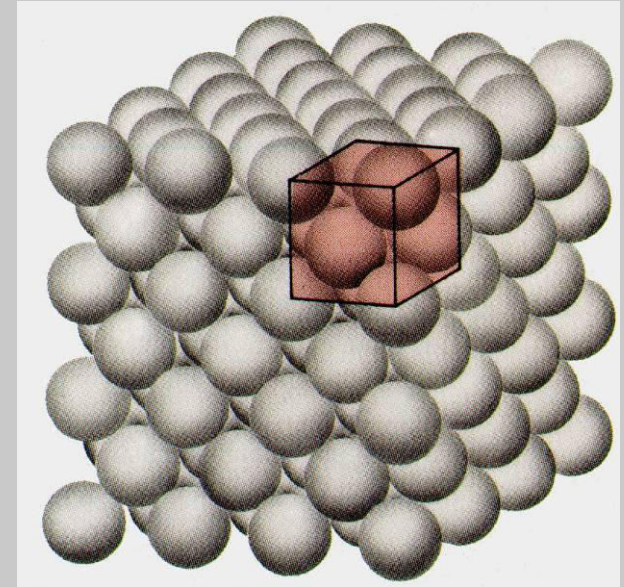
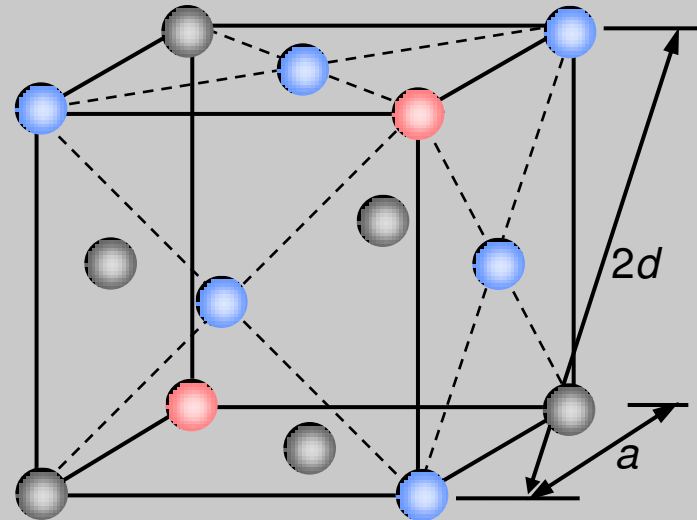
Kubisch dichteste Kugelpackung

74% Raumerfüllung
Koordinationszahl 12

a = Gitterkonstante
 d = Ionendurchmesser

$$a = \sqrt{2} \cdot d$$

Stapelfolge der Ebenen A-B-C-A-



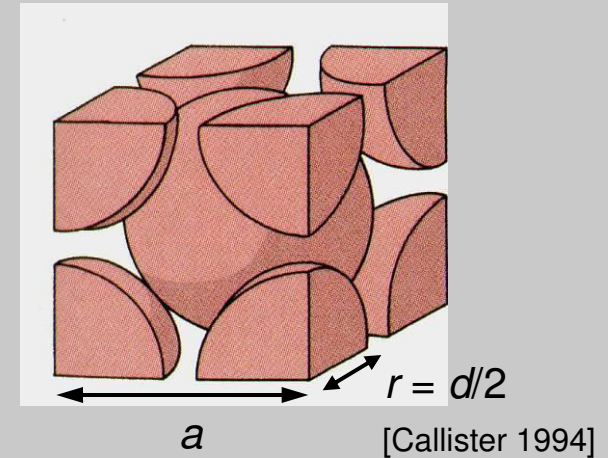
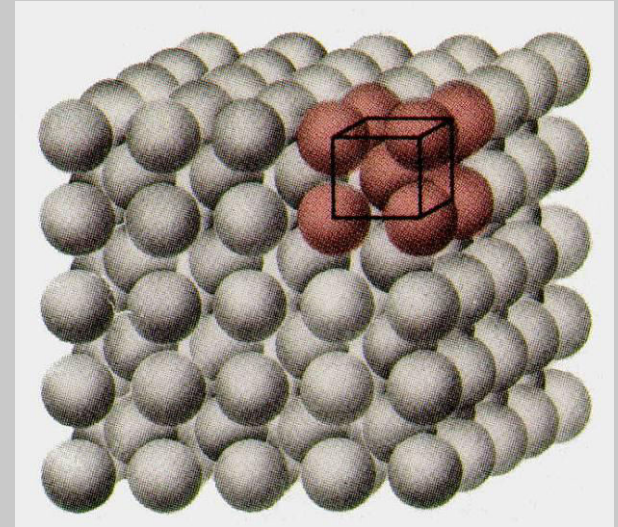
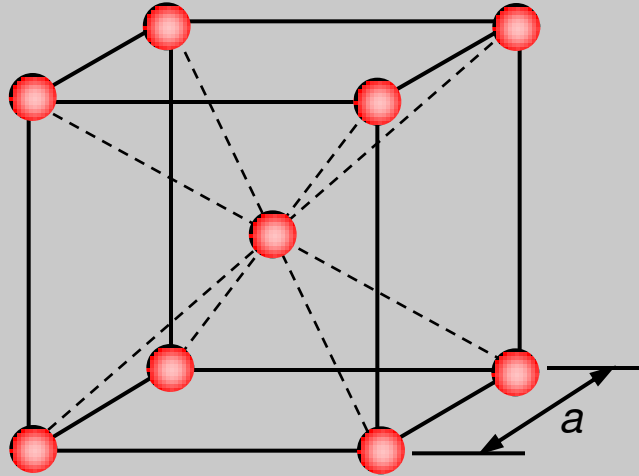
1.4 Ideale Kristalle

Metalle: Kubisch raumzentriertes Gitter (krz)

68% Raumerfüllung
Koordinationszahl 8

a = Gitterkonstante
 d = Ionendurchmesser

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}} \cdot d$$



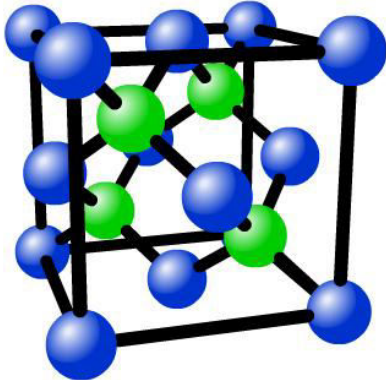
1.4 Ideale Kristalle

Applet: 3D Crystal Viewer

Flash: 3D Crystal Viewer Flash 3D Atomic Structure Model Viewer

[HOME \[en\]](#) / [\[ja\]](#) | [ARCHIVES](#) | [HELP](#)

Zinc Blende Structure



EDIT
SVG
Theta: 76
Phi: 344
200
25
3D Crystal Viewer ver2.00
dawgsk.org/crystal

ARCHIVES

- [hcp](#)
- [fcc](#)
- [diamond](#)
- [NaCl](#)
- [wurtzite](#)
- [CaF2](#)
- [rutile](#)
- [CsCl](#)
- [bcc](#)
- [zinc-blende](#)
- [C60](#)

3D APP LINKS

-  [3D Earth](#)
-  [3D Panorama](#)

[Download standalone viewer for this model \(zinc-blende#0000\)](#)

[to page top](#)

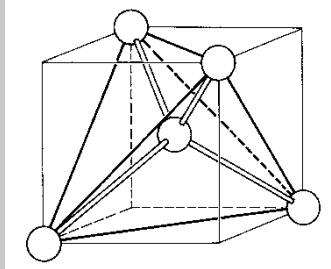
Copyright©2004-2009 <http://www.dawgsk.org/crystal/>, Some rights reserved.

[<http://www.dawgsk.org/crystal/en/library/zinc-blende#0000>]

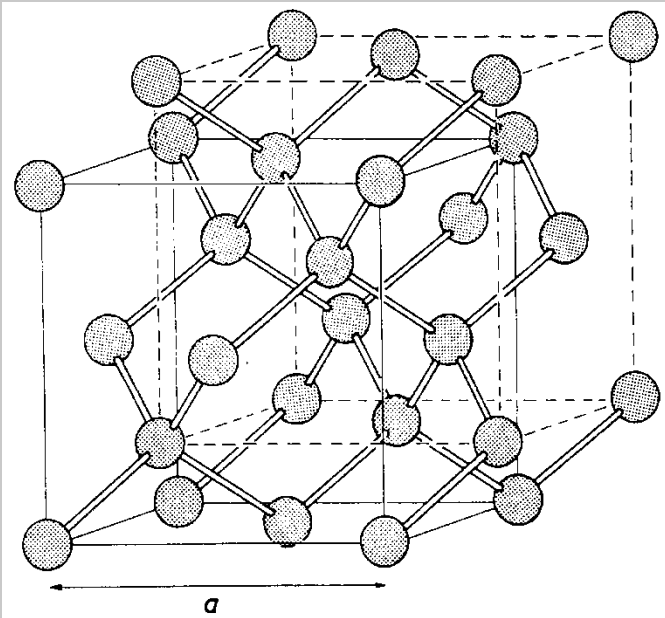
1.4 Ideale Kristalle

Kovalente Bindung: Tetraedrische Koordination

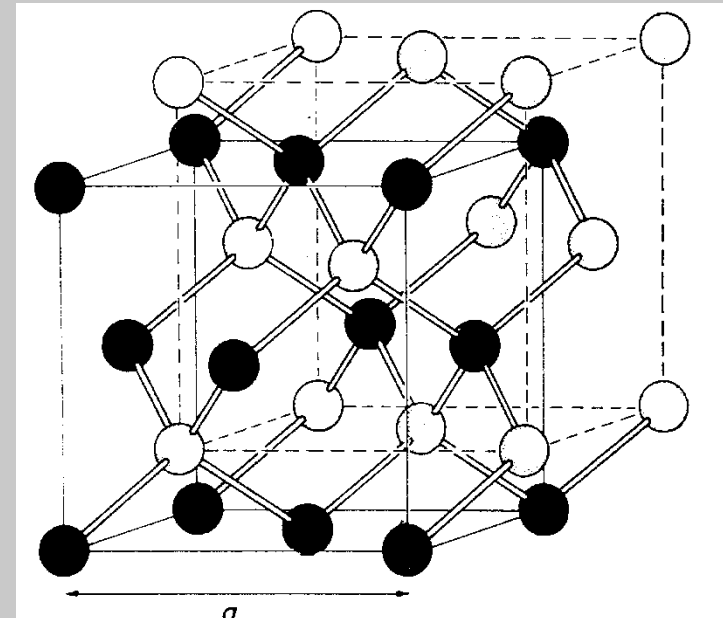
Tetraedrische
Koordination
von Atomen



Diamantgitter

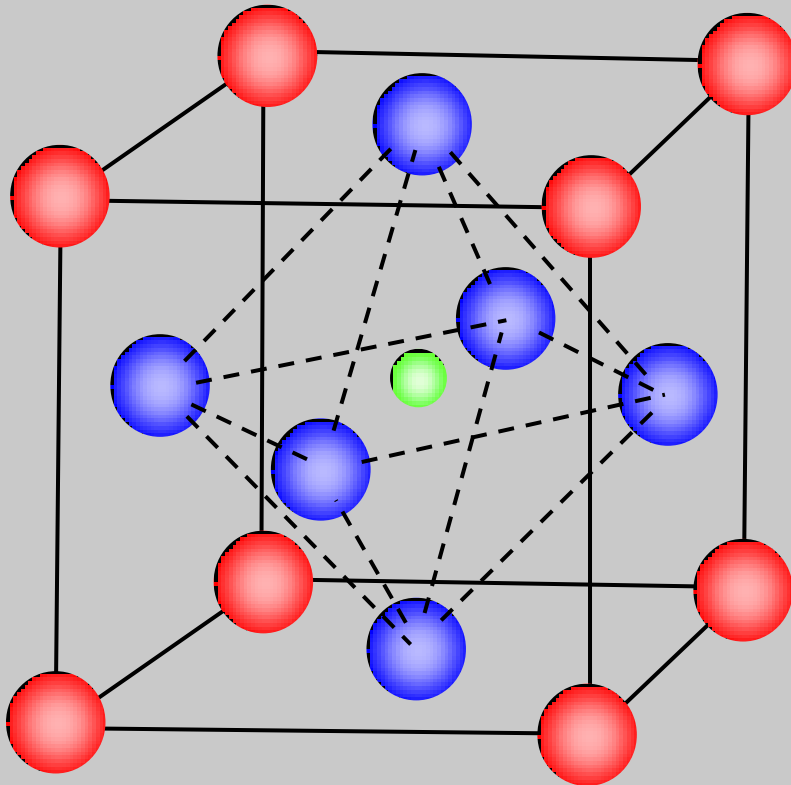


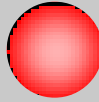
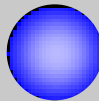
Zinkblendegitter



1.4 Ideale Kristalle

Perowskit ABO_3



-  **A-Kationen:**
kubisch primitives Gitter
-  **B-Kationen:**
Besetzung der Raumzentren
-  **O-Anionen:**
Besetzung der Flächenzentren

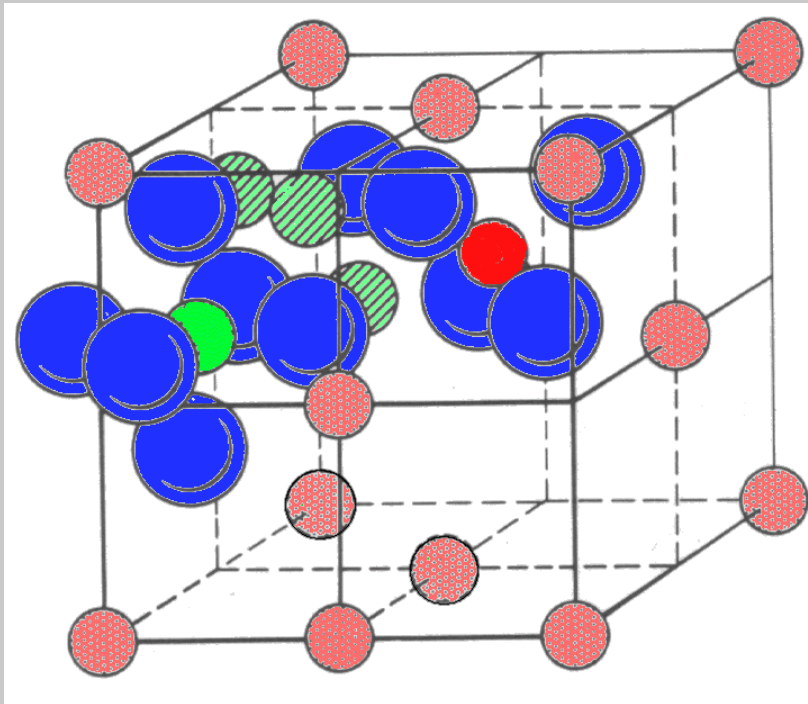
Oxidationszahlen	Beispiele
II / IV $\text{A}^{2+} / \text{B}^{4+}$	BaTiO_3 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$
I / V $\text{A}^{+} / \text{B}^{5+}$	KTaO_3
III / III $\text{A}^{3+} / \text{B}^{3+}$	LaMnO_3

Anwendungen: nichtlineare Widerstände (PTC), SMD-Kondensatoren, piezoelektrische Sensoren und Aktoren, Pyrodetektoren, ferroelektrische Speicher

[Chiang 1997]

1.4 Ideale Kristalle

Spinell AB_2O_4 ($AO \cdot B_2O_3$)

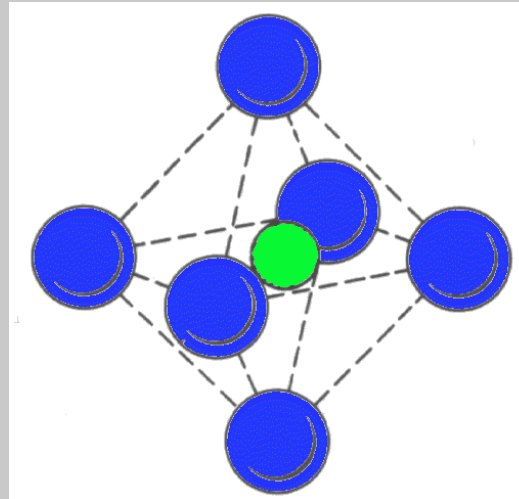


O-Anionen:

kfz- oder hdp-Packung

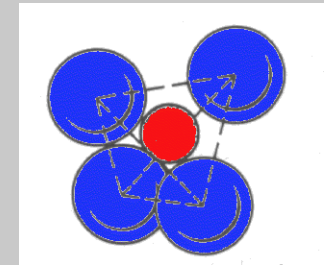
B-Kationen:

größeres Kation in
Oktaeder-Umgebung



A-Kationen:

kleineres Kation in
Tetraeder-Umgebung



Beispiele:

A = Mg, Mn, Co, Ni, Zn

B = Al, Cr, Fe, Mn, Co

$MgAl_2O_4$ (Spinell),

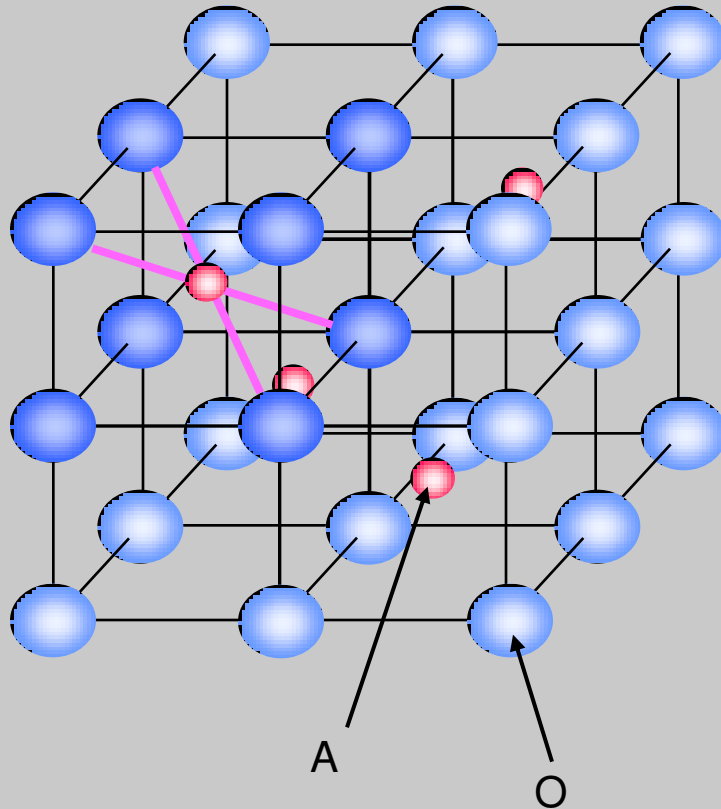
Fe_3O_4 ($Fe^{3+}Fe^{3+}Fe^{2+}O_4^{2-}$)
(inverser Spinell)

Anwendungen: nichtmetallische, polykristalline Magnetwerkstoffe,
Weichferrite und Hartferrite

[Chiang 1997]

1.4 Ideale Kristalle

Fluorit AO_2



A-Kationen:

(kleine) Kationen in jedem zweiten O-Würfel

O-Anionen:

(große) Anionen in kubischer Kugelpackung

Koordinationszahlen:

8 für Kation / 4 für Anion

Beispiel:

ZrO_2 , CeO_2

Anwendungen: ZrO_2 als Sauerstoff-Ionenleiter in der Lambda-Sonde, Regelung von Verbrennungsmotoren

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

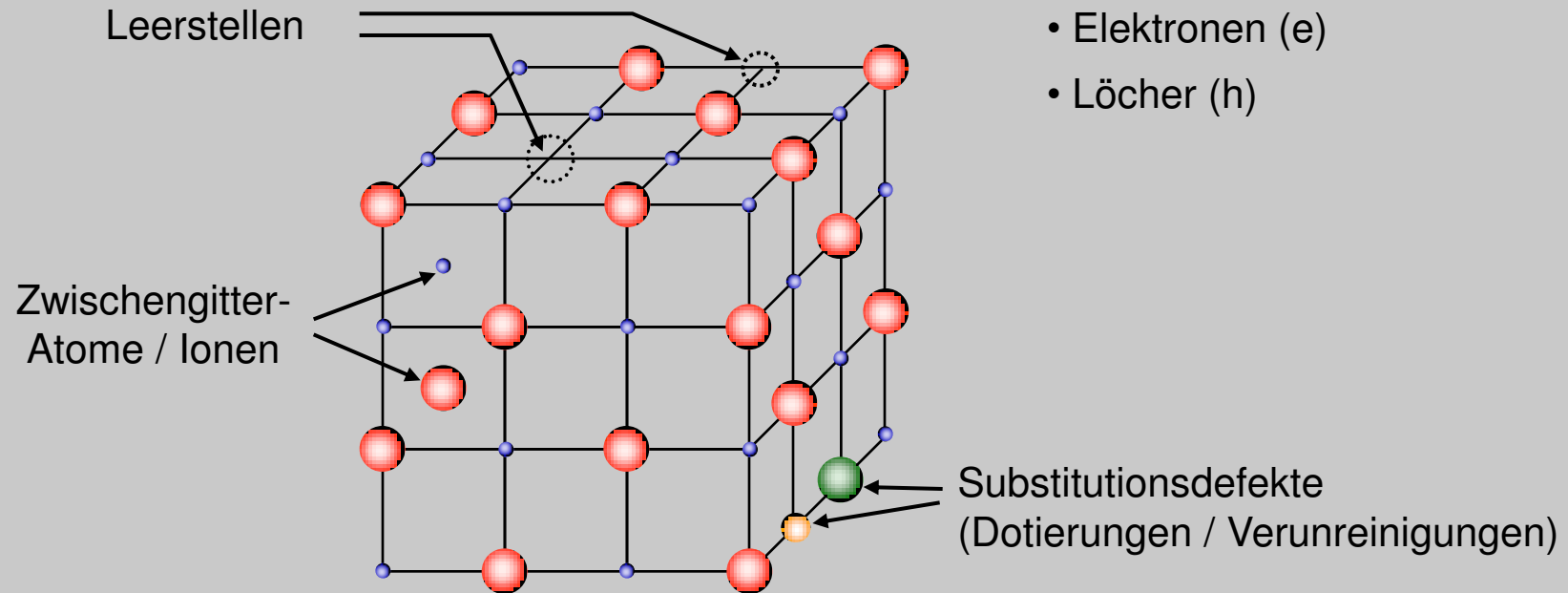
Übersicht der Kristallfehler

Dimension	Typ	Bildung / Ursache
0-dimensional (in 3 Dimensionen von atomarer Ausdehnung)	Eigenfehlordnung (Schottky, Frenkel)	thermodynamisch bedingt, d.h. temperaturabhängig
	Fremdstörstelle / Substitution (Verunreinigung)	unreines Ausgangsmaterial
1-dimensional (in 2 Dimensionen von atomarer Ausdehnung)	Stufenversetzung Schraubenversetzung	herstellungsbedingt • Wachstumsprozesse (intern) • mechanische Beanspruchung (extern)
2-dimensional (in 1 Dimension von atomarer Ausdehnung)	Korngrenze Zwillingsebene Stapelfehler	
3-dimensional	Pore	

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Punktdefekte/ 0-dimensionale Kristallfehler (1)

Defekte im Atom/Ionen-Gitter



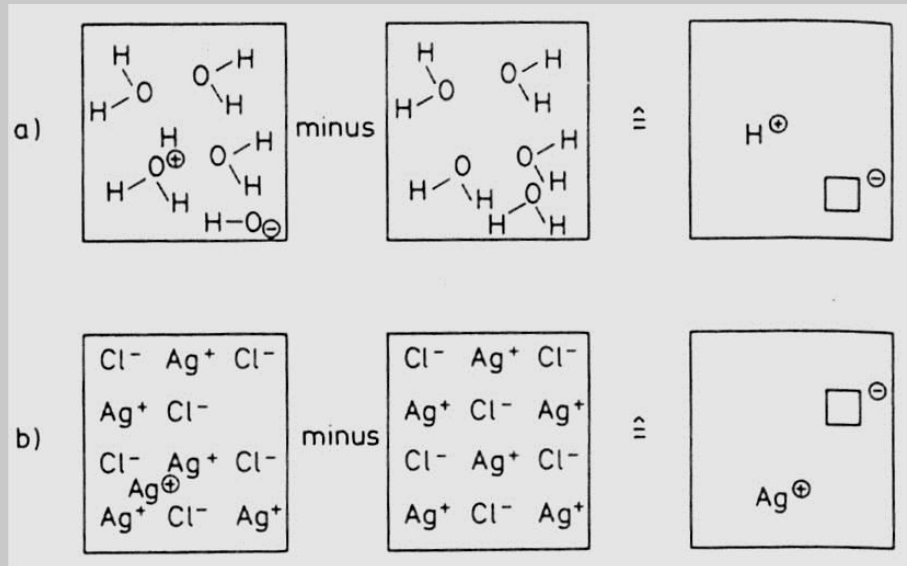
[Waser]

In vielen Werkstoffen (z.B. Halbleitern) bestimmen Punktdefekte die elektrischen Eigenschaften.

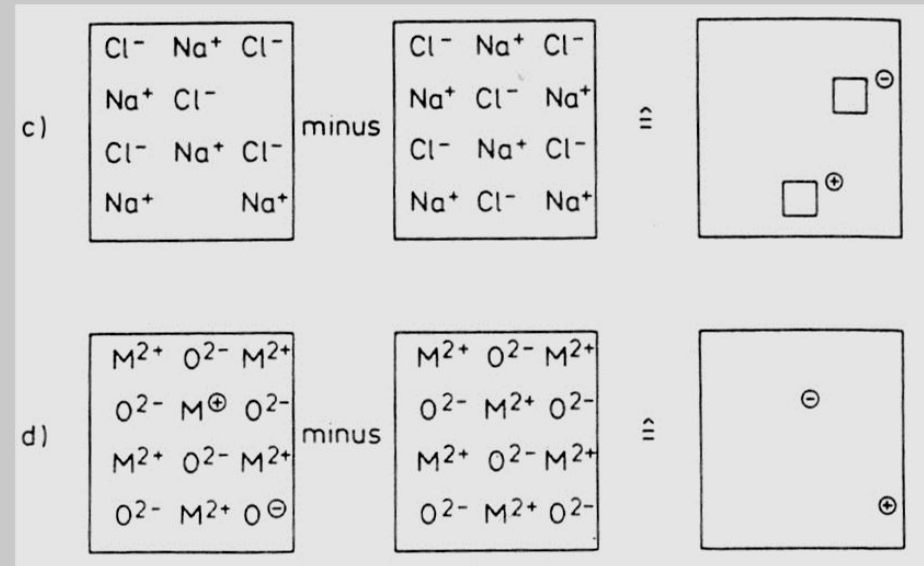
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Punktdefekte/ 0-dimensionale Kristallfehler (2)

Realstruktur – Idealstruktur = Defektgitter



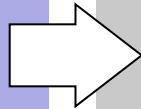
Realstruktur – Idealstruktur = Defektgitter



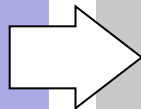
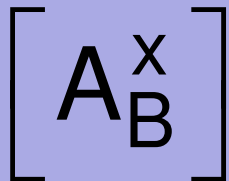
[Maier 1993]

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Kröger-Vink-Notation zur Beschreibung von Defekten



- A Betrachtete Defektspezies, z.B.
- chemisches Element : Al, P, Ni, etc.
 - Elektron : e^- oder Loch (hole) : h^+
 - Leerstelle (vacancy) : V
- B Kristallographischer Platz der Spezies A im Bezugsgitter
- chemisches Element : Si, Ti, Ba, etc.
 - Zwischengitterplatz (interstitial) : i
- x Ladungszahl der Spezies A relativ zum Bezugsgitter
- Berechnung: Differenz der Oxidationszahlen (A – B)
 - negativ: $^-, ^{--}, ^{---}, \dots$
 - positiv: $^+, ^{++}, ^{+++}, \dots$
 - neutral: x



- [] Steht die Kröger-Vink-Notation in eckigen Klammern ist nicht die Defektspezies, sondern ihre Konzentration [mol/m³] gemeint.

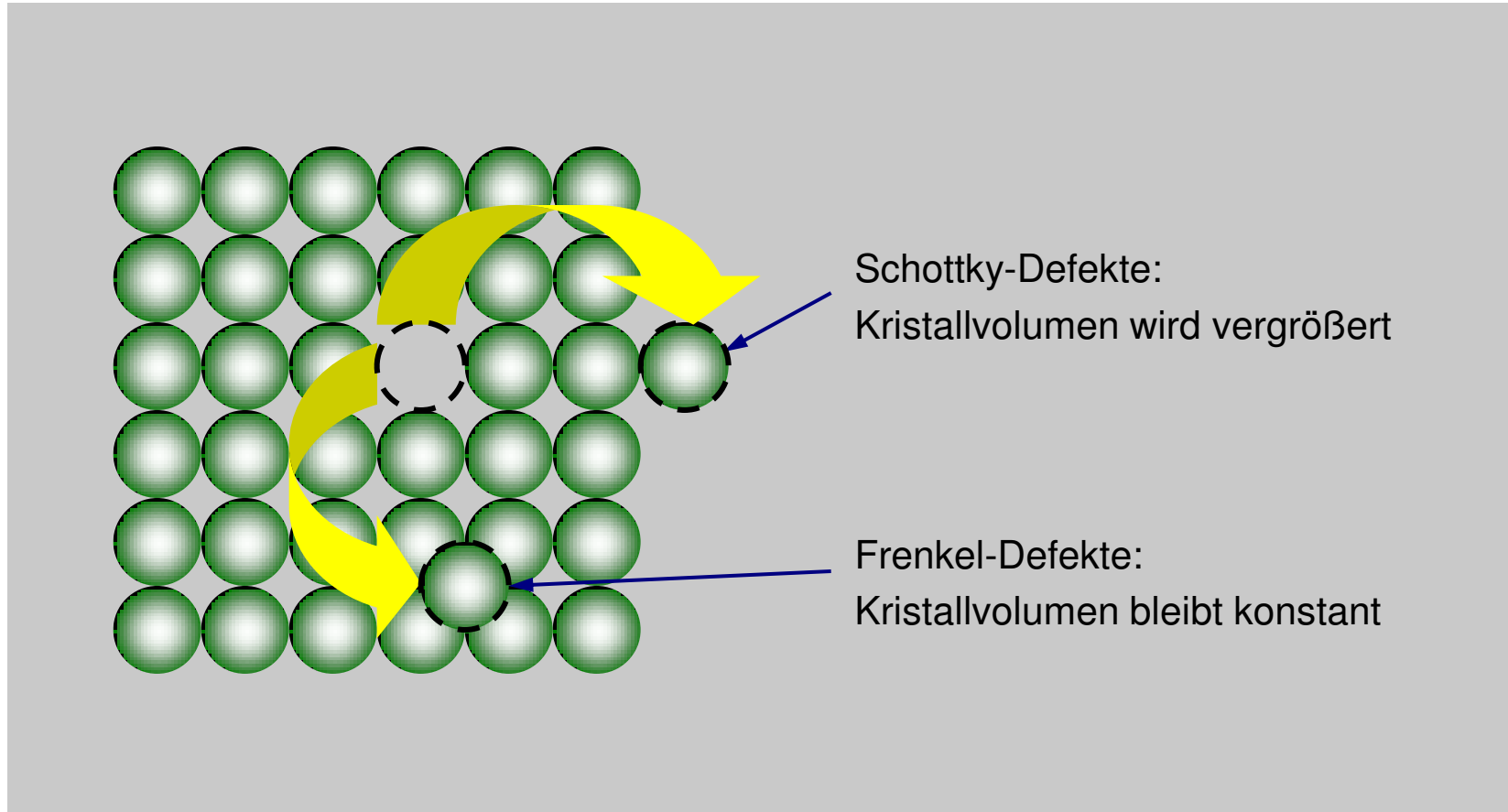
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Beispiele für Kröger-Vink-Notation

Bezugsgitter	Notation	Beschreibung (Ladungen relativ zum Gitterplatz)
Silizium	P_{Si}	Phosphor auf Silizium-Gitterplatz
	$P_{Si}^{\bullet}$	einfach positiv geladenes P auf Si-Gitterplatz
	$[P_{Si}^{\bullet}]$	Konzentration der einfach positiv geladenen P-Atome auf Si-Plätzen (entspricht Konzentration ionisierter Donatoren bei Halbleitern)
	$[e']$	Konzentration freier Elektronen (n bei Halbleitern)
$BaTiO_3$	Al_{Si}'	einfach negativ geladenes Aluminium auf Si-Gitterplatz
	$Ni_{Ti}^{//}$	zweifach negativ geladenes Nickel auf Titanplatz
	Sr_{Ba}^x	neutrales Strontium auf Bariumplatz
	$[V_O^{\bullet\bullet}]$	Konzentration der zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

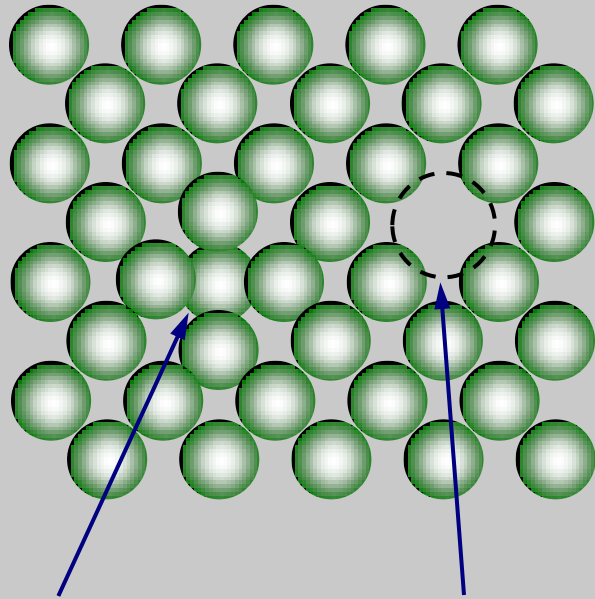
Schottky- und Frenkel-Fehlordnung



1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Frenkel-Fehlordnung

Bezugsgitter aus Atomen A



Atom/ Ion auf
Zwischengitterplatz
 A_i

Leerstelle
 V_A

[Callister 1994]

Ausbildung von Frenkelpaaren

Atom (Ion) auf Zwischengitterplatz hinterlässt
Leerstelle im Gitter

Zwischengitterplätze können nur von Atomen/Ionen
mit relativ kleinen Radien eingenommen werden

Frenkel-Fehlstellen im Gleichgewichtszustand:

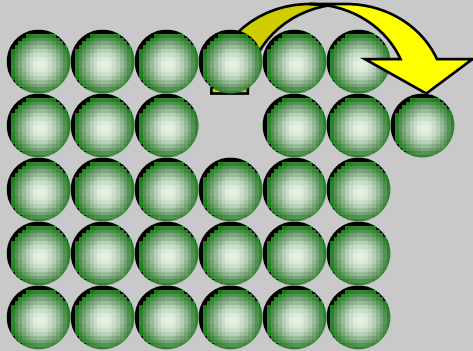
$$[V_A] = [A_i] = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_{Fr}}{kT}\right)$$

W_{Fr}	Frenkel-Fehlordnungsenergie
N_0	Dichte der Gitterplätze
k	Boltzmannkonstante

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

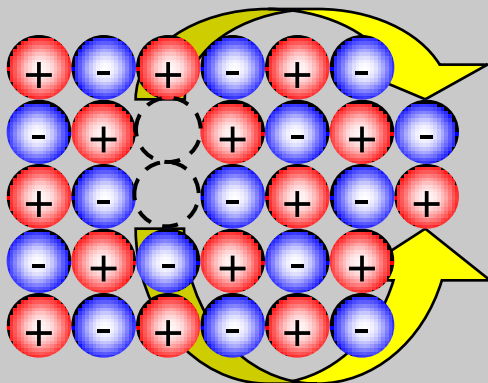
Schottky-Fehlordnung

Gitter A



Kovalenter Kristall
⇒ Leerstelle

Gitter A+B⁻



Ionenkristall
⇒ Leerstellenpaare

Die Anlagerung der Bausteine an der Kristalloberfläche ist mit einer Volumenänderung des Kristalls verbunden.

Kovalenter Kristall $[V_A] = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_s}{kT}\right)$

Ionischer Kristall $[V'_A] = [V_B^\bullet] = N_0 \cdot \exp\left(\frac{-W_s}{2kT}\right)$

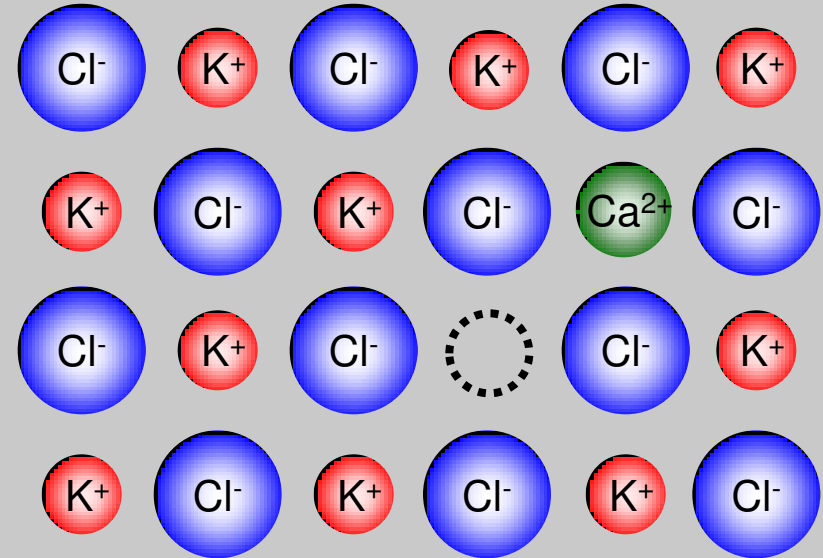
W_s	Schottky-Fehlordnungsenergie
N_0	Dichte der Gitterplätze
k	Boltzmannkonstante

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

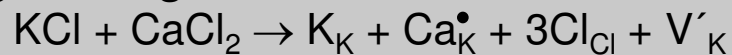
Verunreinigungen und Leerstellen

Kristallgitter:
 $\text{KCl (K}^+ \text{Cl}^-)$

Verunreinigung/ Dotierung:
 $\text{CaCl}_2 (\text{Ca}^{2+} \text{Cl}_2^-)$



Einbaugleichung:



Randbedingung: Erhaltung der elektrischen Neutralität im Kristall erfolgt durch die Bildung von Leerstellen (Ladungskompensation).

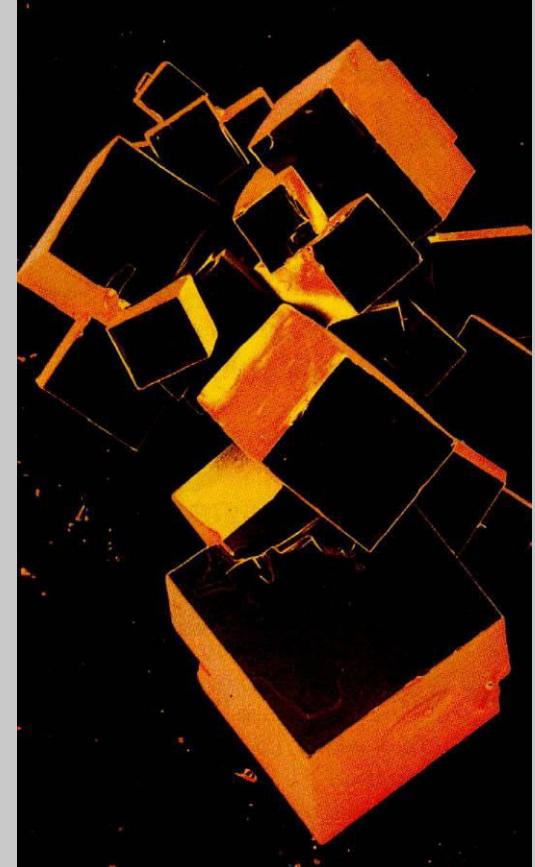
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einkristalline und polykristalline Werkstoffe

Einkristall
Si (Silizium)
BasisØ 15 cm



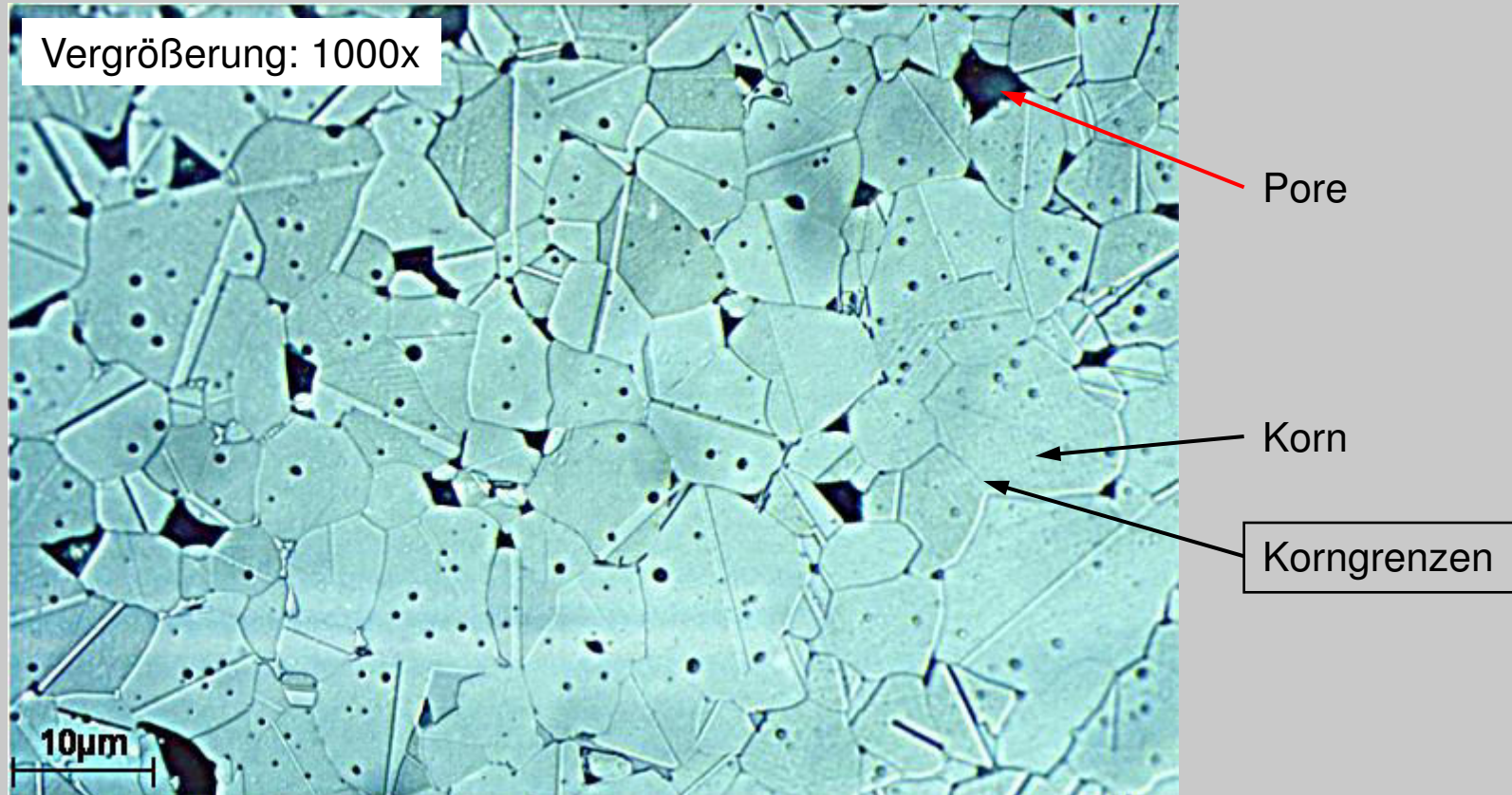
Polykristall
NaCl (Kochsalz)



[Tipler 1994]

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

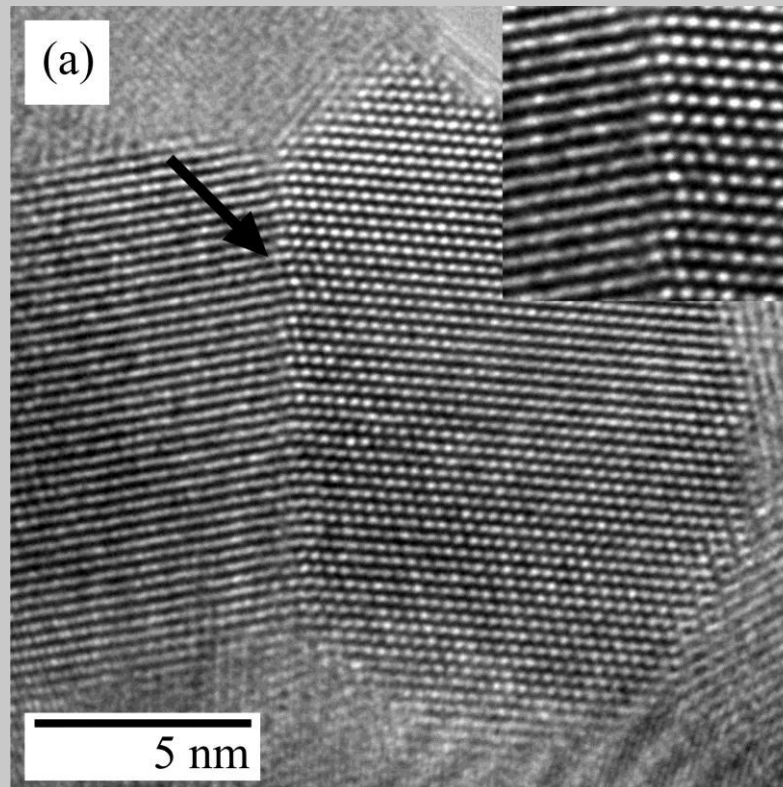
Schliffbild einer Kondensatorkeramik ($\text{Ba,L a}\text{TiO}_3$) Lichtmikroskopie



1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Korngrenze im Materialsystem $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$

$\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid
High Resolution Transmissionselektronenmikroskopie

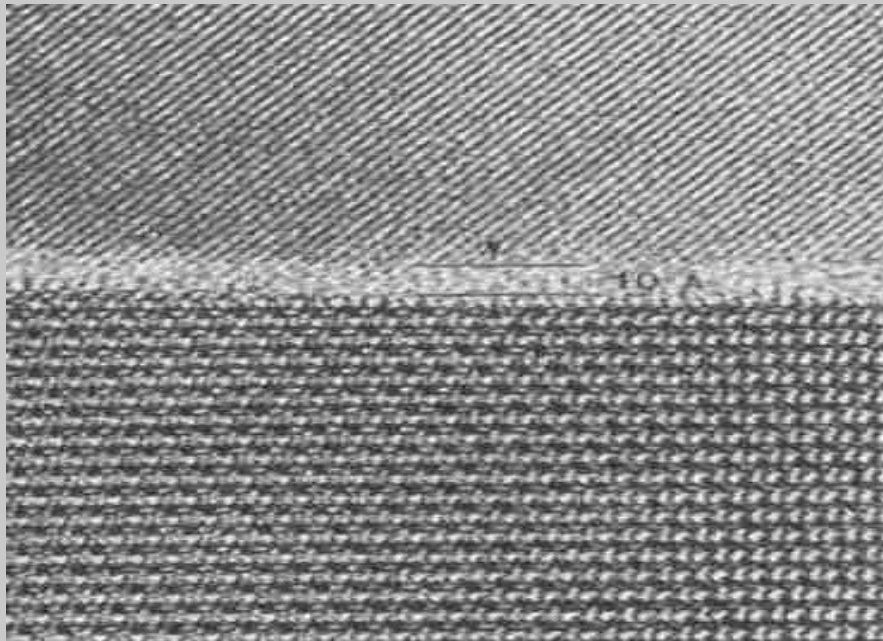


[LEM 2007]

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

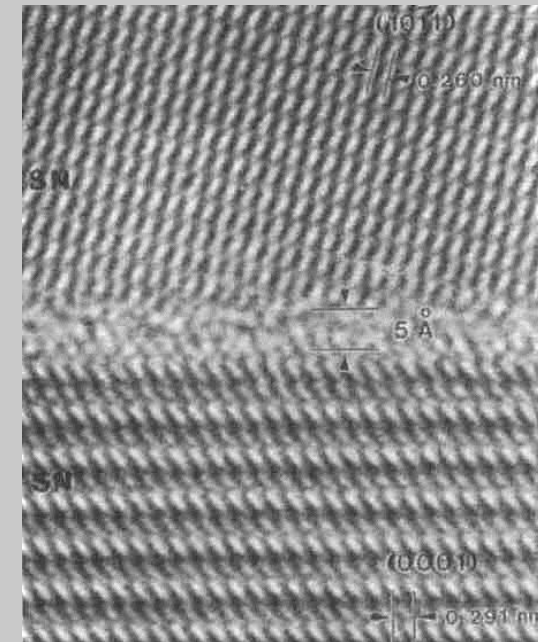
Einlagerung von Fremdatomen entlang einer Korngrenze

Si_3N_4 Siliziumnitrid mit Yb_2O_3 -Verunreinigung
Transmissionselektronenmikroskopie



[Chiang 1997]

Si_3N_4 Siliziumnitrid mit ZrO_2 -Verunreinigung
Transmissionselektronenmikroskopie



[Chiang 1997]

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Volumen-, Grenz- und Oberflächeneigenschaften

Phasengrenz- und Oberflächeneigenschaften von Werkstoffen:

elektronisch: Raum- und Oberflächenladungen

Anwendung:

Halbleiterbauelemente (p-n-Übergänge)
Varistoren (Flächen- und Raumladungen an Korngrenzen)
Gassensoren (Oberflächenladungen, Verarmungsrandschichten)

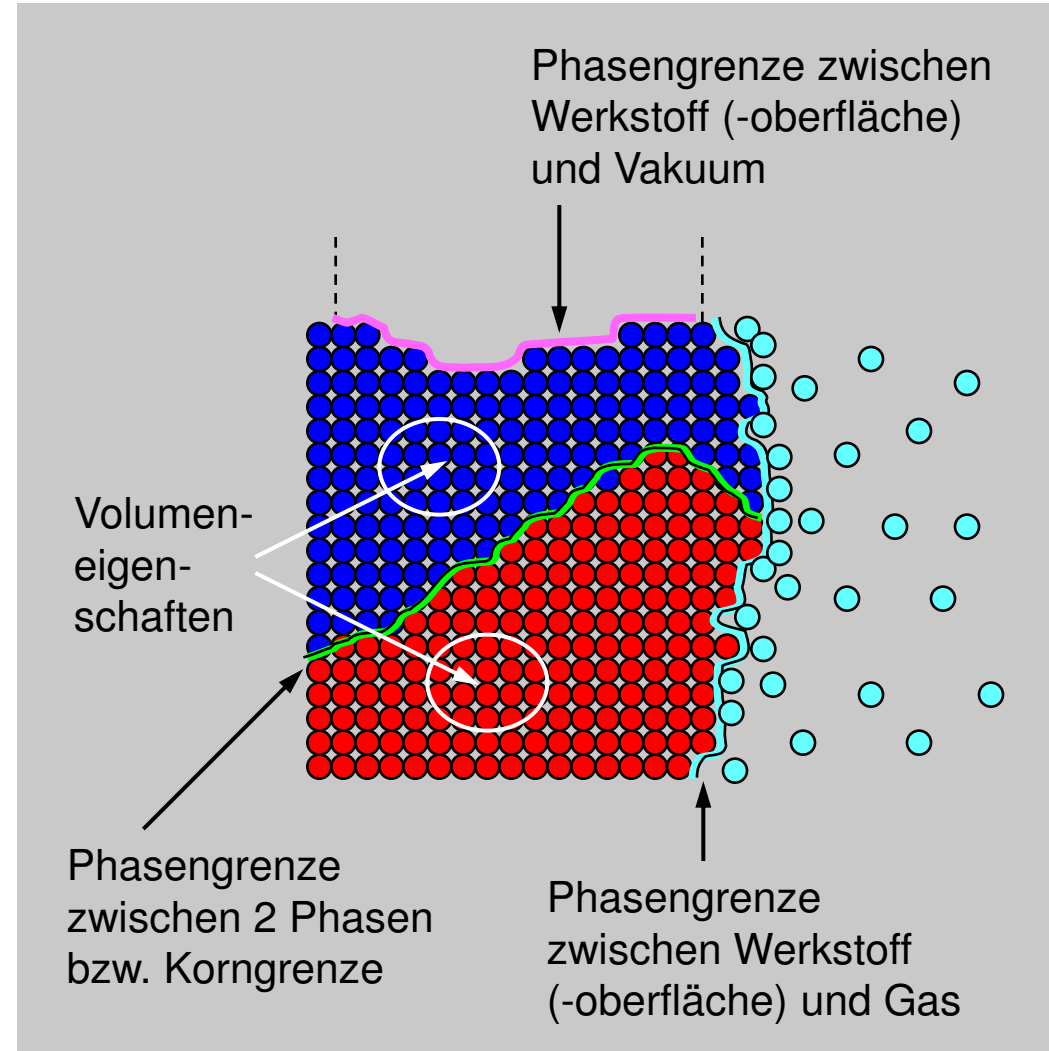
mechanisch: Oberflächenspannung

optisch: Reflexion, Brechung

Anwendung:

Lichtwellenleiter

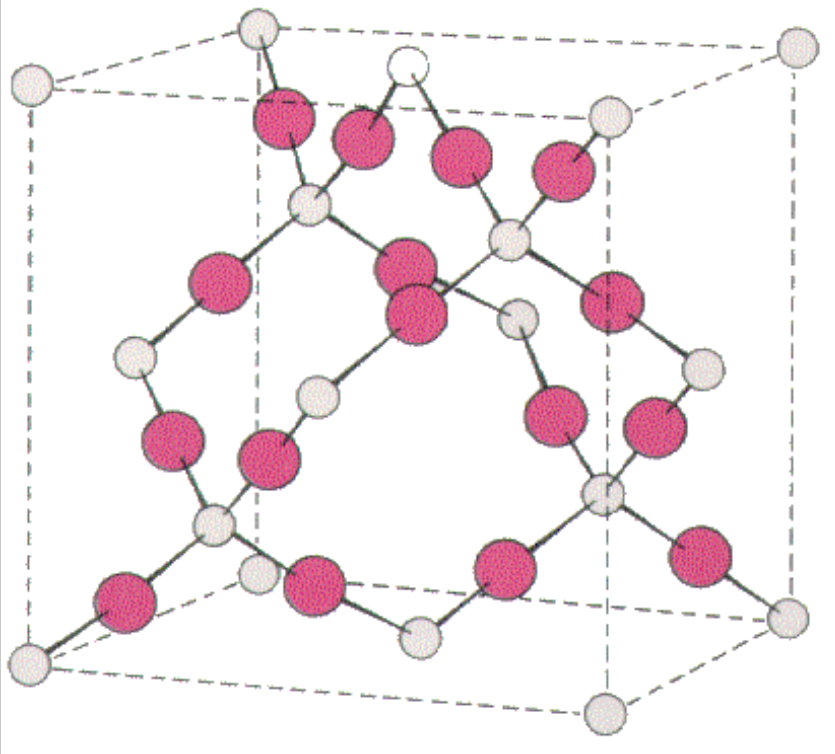
[Waser]



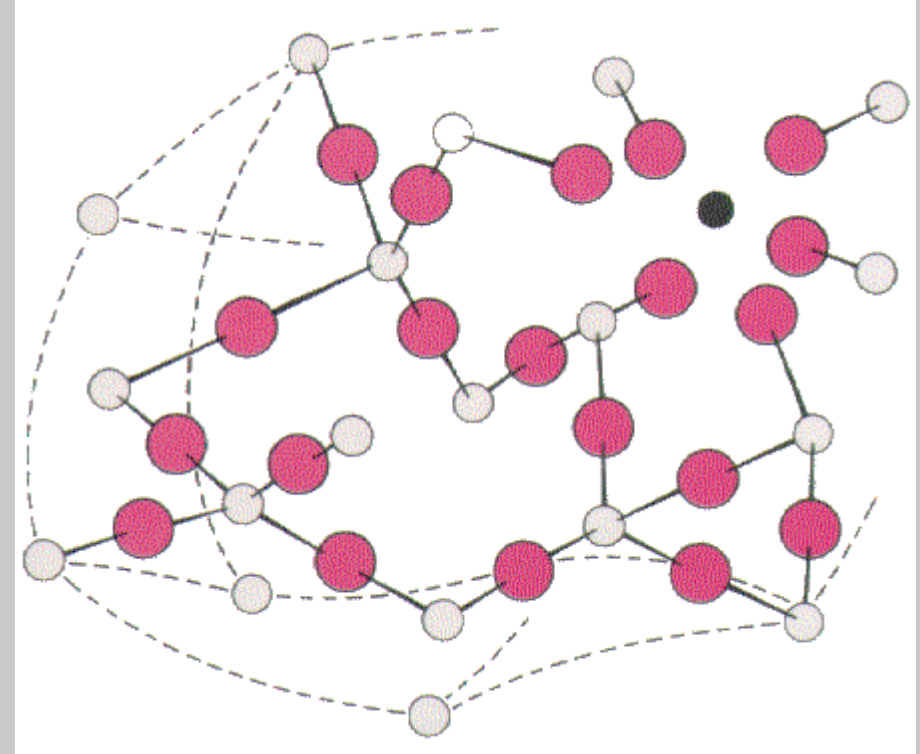
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Kristalline und Glasförmige Festkörper

Kristallin (Fernordnung vorhanden)

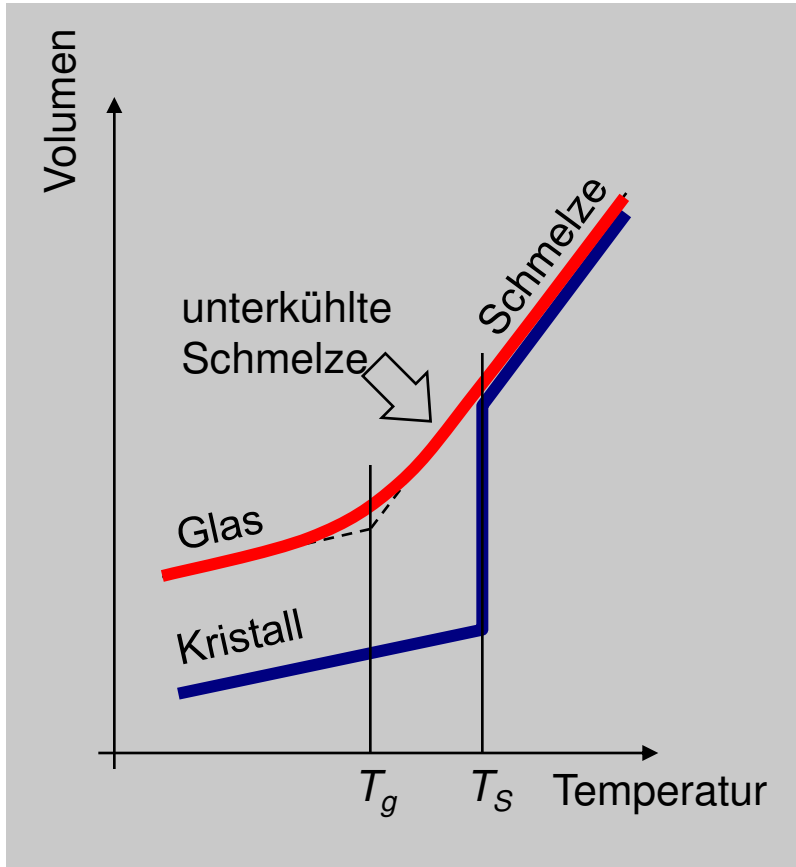


Amorph (nur Nahordnung vorhanden)



1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Gläser



Amorpher Festkörper (Glas)

Der Übergang von der Schmelze zum Glas erfolgt über eine unterkühlte Flüssigkeit und das Volumen ändert sich kontinuierlich ($V_{Glas} > V_{Kristall}$).

T_g Glastransformationstemperatur
bei einer Viskosität von 10^{12} Pas
 $T > T_g$ unterkühlte Flüssigkeit, d.h. Schmelze
 $T < T_g$ Glas, d.h. amorpher Festkörper

Kristalliner Festkörper

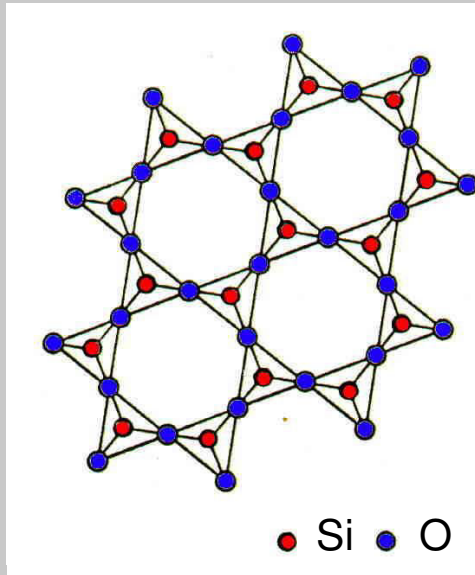
Beim Übergang von der Schmelze zum Kristall erfolgt eine diskontinuierliche Volumenänderung bei T_S .

Im physikochemischen Sinn ist Glas eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

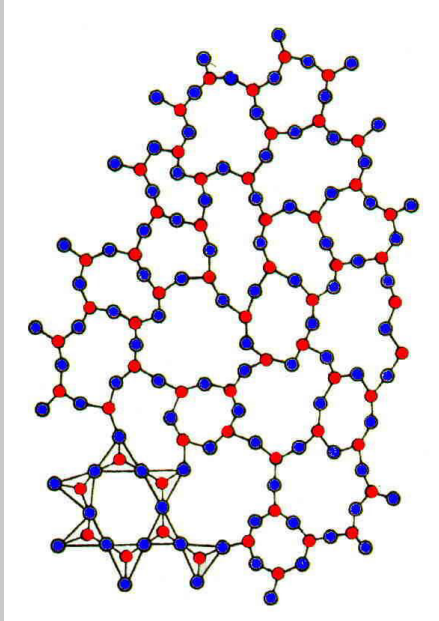
Netzwerkhypothese

Kristallines SiO_2 (Quarz)



- Geordnete Vernetzung von SiO_4 -Tetraedern
- Nahordnung
- streng periodische Fernordnung

Amorphes SiO_2 (Glas)



- Ungeordnete Vernetzung von SiO_4 -Tetraedern
- weitgehend feste Nahordnung
- keine Fernordnung

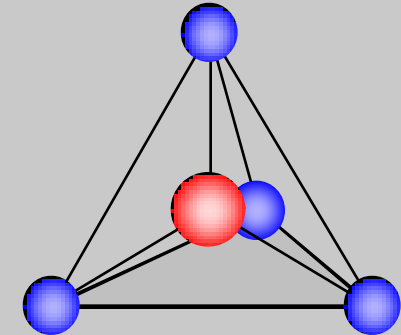
SiO_4 -Tetraeder (sp^3 -Hybrid)



Sauerstoff O^{2-}



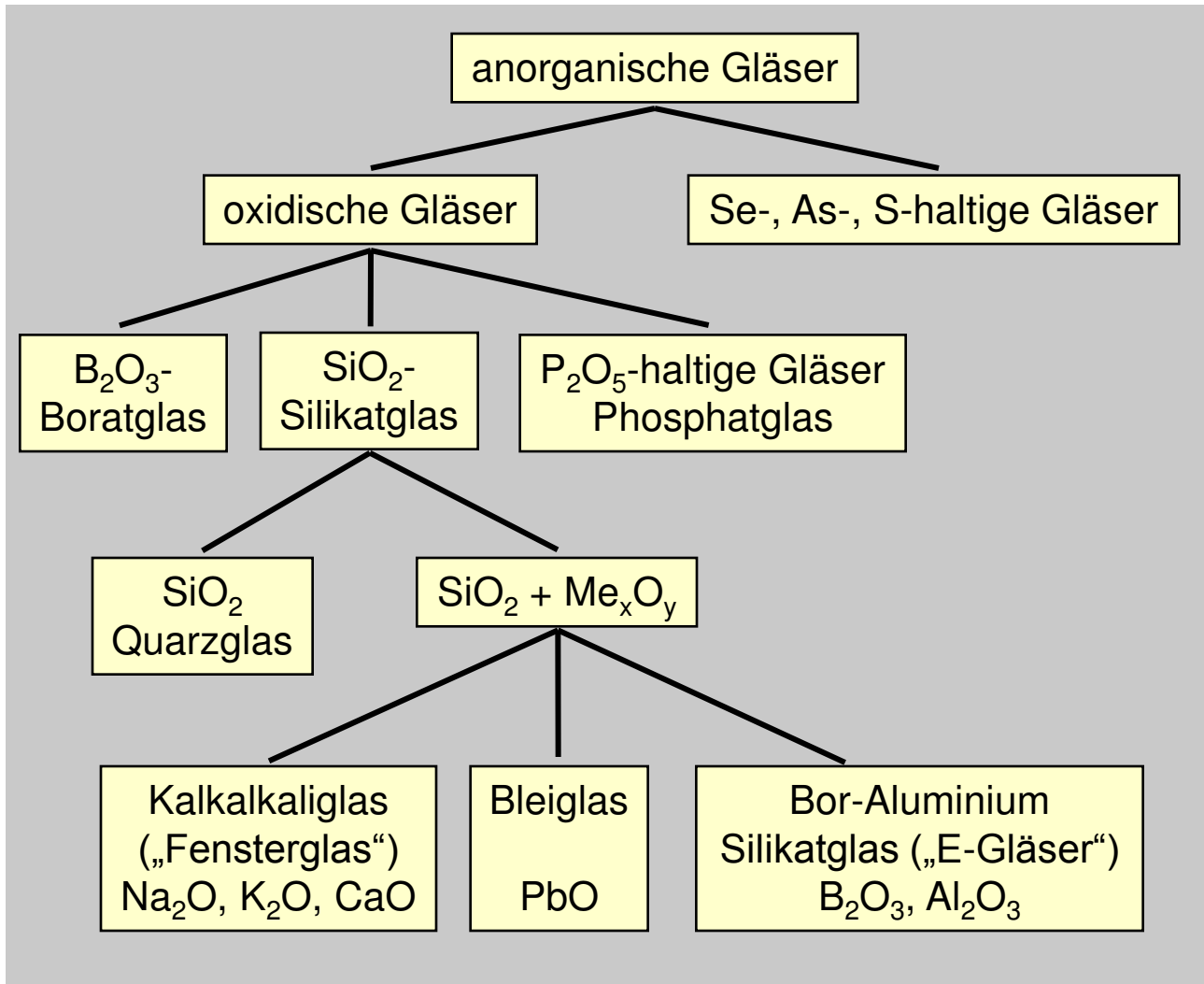
Silizium Si^{4+}



Bindungs- winkel	Kristall	Glas
O-Si-O	$109,5^\circ$	$109,5^\circ$
Si-O-Si	150°	$150^\circ \pm 15^\circ$

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Glassorten und deren Eigenschaften



Eigenschaften

→ **einstellbar über Zusammensetzung**

- Glastransformations-temperatur T_g
- thermischer Ausdehnungskoeffizient α
- Farbe
- **Brechungsindex n**
- **Dielektrizitätszahl ε** und **Verlustwinkel δ**
- **elektrische Leitfähigkeit σ**

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Anwendungsbeispiele in der Elektrotechnik

Produkt	Eigenschaft	Anwendung
Glasseide (Faser, $\varnothing$ wenige μm)	gute Isolation hohe Wärmebeständigkeit	Isolation von Drähten und Kabeln
Glasisolatoren	gute Isolation	Durchführungen
Glasuren	gute Isolation korrosions- und thermoschockbeständig	Schutzglasur für Hochspannungsisolatoren
Glaslote	angepasster Ausdehnungskoeffizient korrosions- und temperaturbeständig Haftung auf Substrat	IC-Dickschichtschaltungen (Glaslot + Metallpulver)
Lichtleiterfaser (Faser, $\varnothing$ ca. 100 μm)	unempfindlich gegen elektromagnetische Störungen große Bandbreite geringe Dämpfung (wenige dB/km)	optische Nachrichten- übertragung (Bordnetze im Flugzeug Datenbusse im PC)
Glassubstrate	plan dünn 0,7 mm bei 2 m x 2 m	LCD-Displays



1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einführung Kunststoffe/Polymere am Bsp. Polyethylen (PE)

Organische Verbindungen

Es existieren über 1 Million organische Kohlenstoffverbindungen

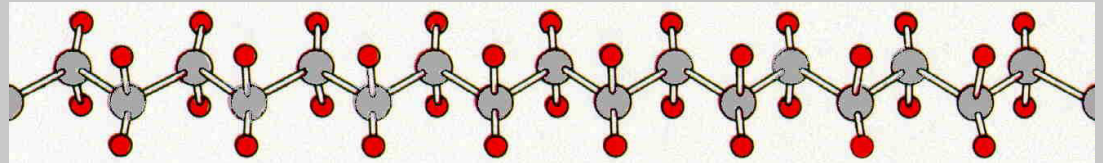
Kunststoffe sind synthetisierte organische Verbindungen

Kohlenstoff C bildet kovalente Bindungen mit wenigen Elementen H, O, N, S, P den Halogenen (17. Gruppe)

Kettenmoleküle sind kovalente Bindungen vieler Kohlenstoffatome und Partner ($10^3 \dots 10^5$ Grundbausteine)

Polymer

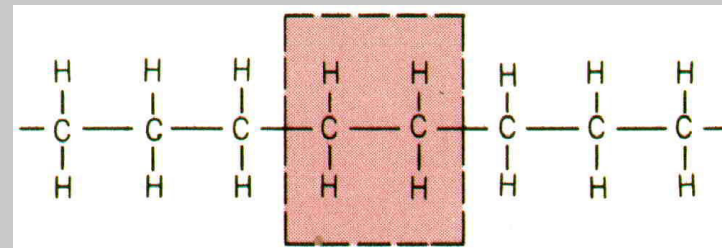
räumliche Molekülstruktur aus Monomeren



[Callister 1994]

Monomer

kleinstes, als Molekül stabiles, sich im Kunststoff wiederholendes Strukturelement

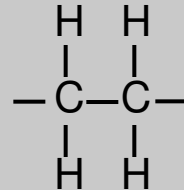


1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Übersicht der Monomere üblicher Kunststoffe/ Polymere

Polyethylen (PE)

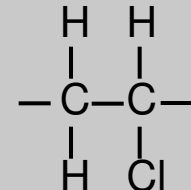
Chemikalienbeständig,
Kabelisolierung



„Hostalen“

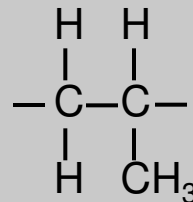
Polyvinylchlorid (PVC)

Gute Isolierfähigkeit,
aber hohe DK,
Kabelummantelungen



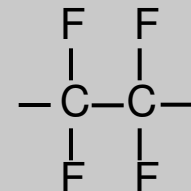
Polypropylen (PP)

Alterungsstabil,
Dichtungen



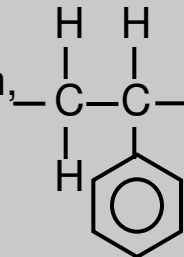
Polytetrafluorethylen (PTFE)

Wärmefest
„Teflon“



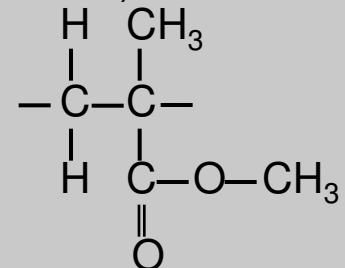
Polystyrol (PS)

Gute mech. Eigenschaften,
HF-Isolierungen



„Styropor“

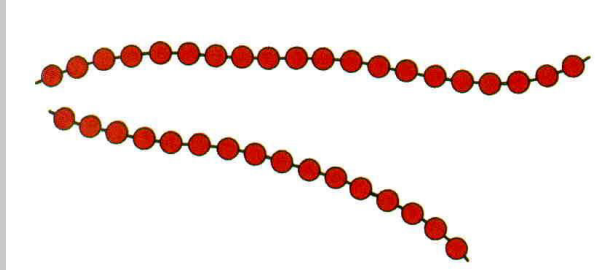
Polymethylmethacrylat (PMMA) (Acrylglass bzw. Plexiglas)



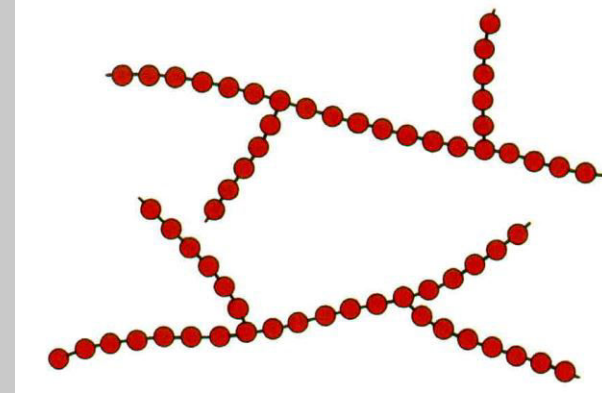
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Verbindung zwischen Polymeren

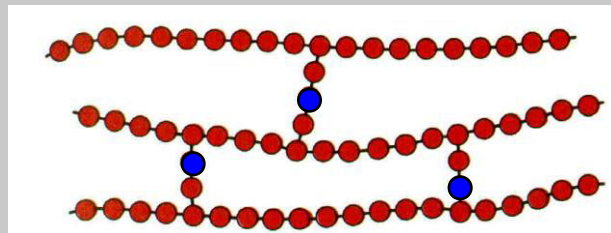
Ketten, linear



Ketten, verzweigt

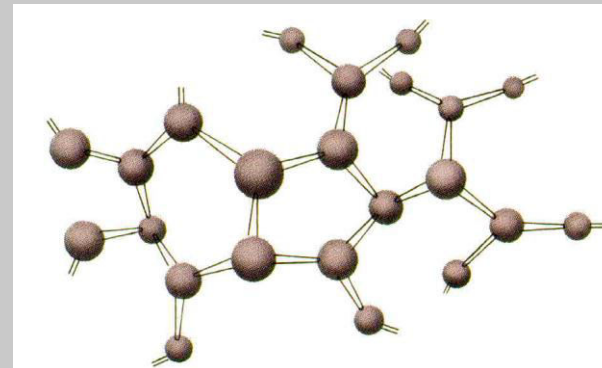


Ketten, verknüpft



● O- oder S-Atom

dreidimensionale Netze

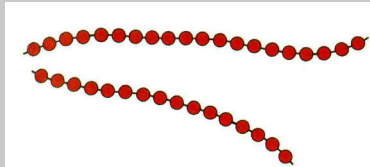


[Callister 1994]

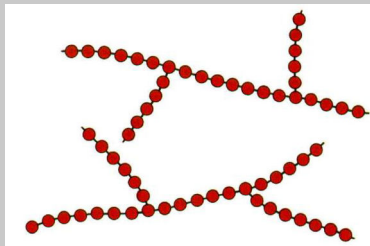
1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

Einteilung der Kunststoffe/ Polymere

Thermoplaste



und

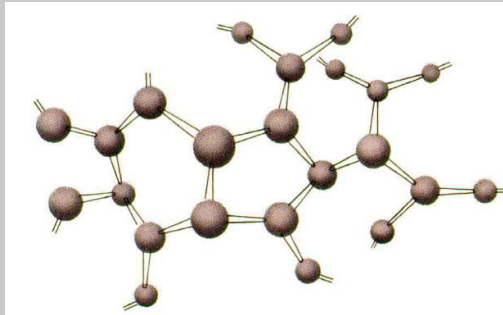


- lineare Ketten
- elastisch/plastisch verformbar bei 100...300 °C

PE, PVC, PTFE, PP

→ Isolierstoffe

Duroplaste

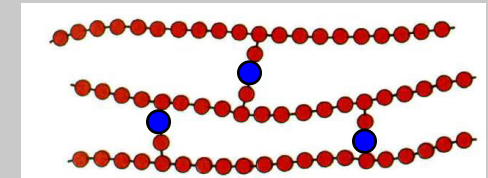


- räumlich vernetzte Ketten
- große Festigkeit formstabil, temperaturbeständig

Epoxidharz, Polyester

→ Vergussmassen, Gehäuse

Elastomere



● O- oder S-Atom

- schwach vernetzte Ketten, über O- oder S-Atome Modifikation der Thermoplaste
- weichelastisch (gummiartig) bis zur Zersetzung

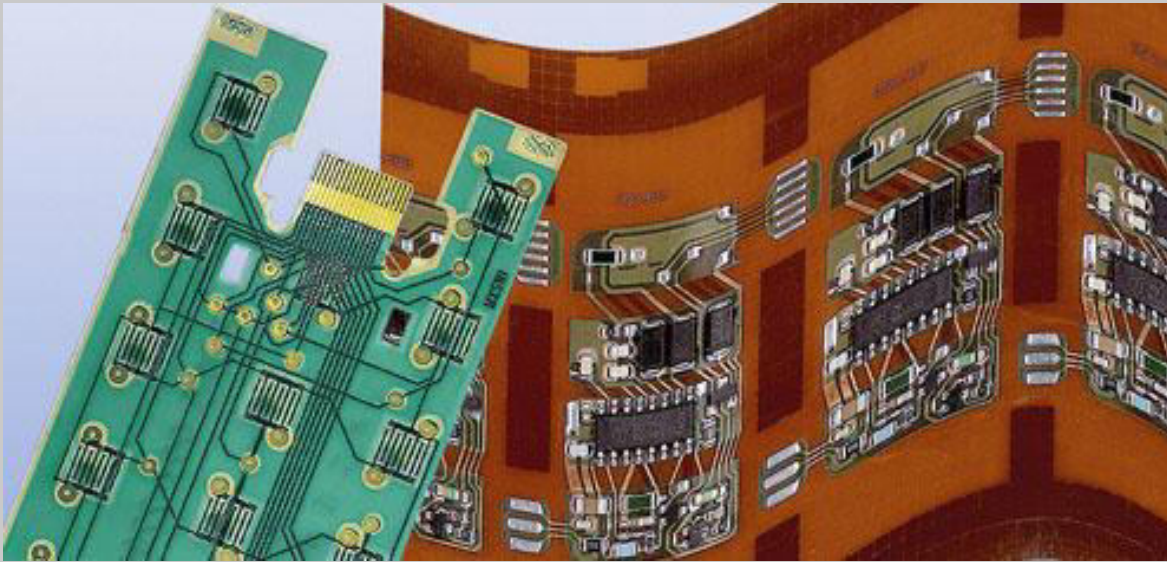
Silikon, Neopren, Gummi

→ Draht/Kabel-Ummantelung

1.5 Kristallfehler und reale Festkörper

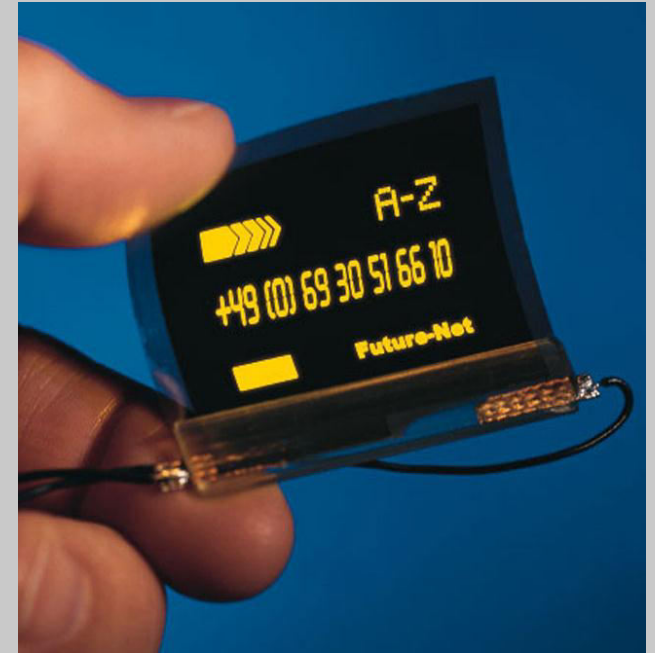
Innovative Anwendungen leitfähiger Polymere in der Elektrotechnik

Gedruckte Low-Cost ICs



[www.krempel-group.com]

Polymer Flächen-LEDs



[Covion Organic Semiconductors GmbH]

Ende Vorlesung 2

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

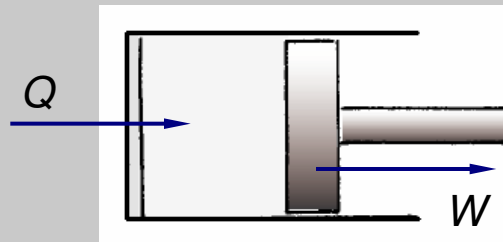
Erster Hauptsatz der Thermodynamik



Hermann v. Helmholtz
* 1821 † 1894

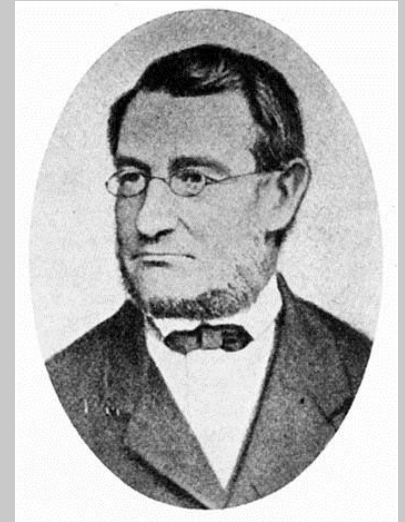
1. Hauptsatz

(Energieerhaltungssatz 1842/47):
Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant. Sie kann weder erzeugt noch vernichtet werden.



Lediglich Umwandlung verschiedener Energieformen (Wärmemenge Q , mechanische Energie W , etc.)

Bsp: Gas im Kolben $\Delta U = W + Q$



Julius Robert Mayer
* 1814 † 1878

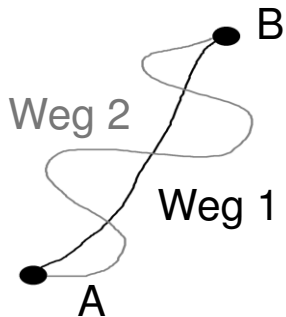
1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Zustandsgrößen und Entropie

Zustandsgröße X

In einem Zustand hat die Größe X einen festen Wert (mathematisch beschreibbar durch ein totales Differential dX).

$$\rightarrow \oint dX = 0$$



Wärme und Arbeit sind keine Zustandsgrößen.

Problem: Wärme ist keine Zustandsgröße, sondern eine Prozessgröße. Die Wärmemenge Q , die nötig ist, um ein System von einem Zustand A in B überzuführen, ist nicht eindeutig.

Jedoch ist die Größe $S = \frac{\partial Q_{\text{rev}}}{T}$ ist Zustandsgröße.

Man bezeichnet sie als Entropie. Irreversible Prozesse produzieren Entropie. Bei reversiblen Prozessen wird keine Entropie erzeugt.

(Insbesondere beim Kreisprozess gilt: $\oint dS = 0$)

Die Verwendung von Entropie S statt Wärme Q zur Beschreibung thermodynamischer Vorgänge ist sinnvoll.

Boltzmann liefert statistischen Ausdruck für Entropie: $S = k \cdot \ln \Omega$

Ω : Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten des Zustands

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik



Sadi Carnot
* 1796 † 1832

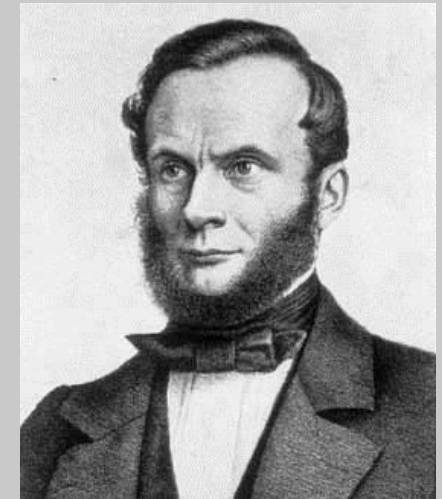
2. Hauptsatz

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems strebt einem Maximum zu.

Beispiele

- Defektbildung im Festkörper
- Vermischung von Gasen
- Unordnung in Kinderzimmer
- etc.

Physikalische Gesetze sind zeitinvariant. Doch der 2. Hauptsatz definiert irreversible Prozesse: Durch die Zunahme der Entropie ist eine Zeitrichtung vorgegeben.



Rudolf Clausius
* 1822 † 1888

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Entropie und Boltzmann-Faktor (1)

Boltzmann: $S = k \cdot \ln \Omega$ Ω : Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten / k : Boltzmannkonstante

Beispiel:

N Teilchen auf N Plätze zu verteilen, wobei unter den N Teilchen $N_1, N_2, \dots, N_i$ identische sind.

$$\rightarrow S = k \cdot \ln \Omega = k \cdot \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}$$

$$A_0 \rightleftharpoons A_n$$

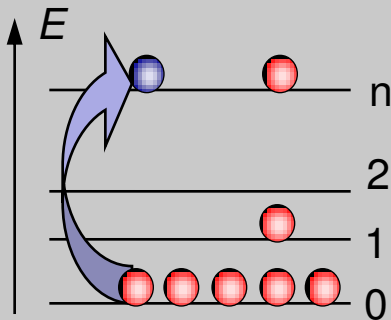
Betrachte Übergang von Atomen im Grundzustand A_0 in den n -ten angeregten Zustand A_n . Für die Entropie vor dem Übergang gilt:

$$S_{\text{vorher}} = k \cdot \ln \Omega = k \cdot \ln \frac{N!}{A_0! A_1! \dots A_n! \dots}$$

A_k : Anzahl der Atome im k -ten Zustand

Nach dem Übergang vermindert sich die Zahl der Atome im Grundzustand um eins, die Zahl der Atome im n -ten Zustand ist um eins erhöht.

$$S_{\text{nachher}} = k \cdot \ln \frac{N!}{(A_0 - 1)! A_1! \dots (A_n + 1)! \dots}$$



1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Entropie und Boltzmann-Faktor (2)

Die damit verbundene Entropieänderung beträgt:

$$\Delta S_{0 \rightarrow n} = S_{\text{nachher}} - S_{\text{vorher}} = k \cdot \ln \frac{N!}{(A_0 - 1)! A_1! \dots (A_n + 1)! \dots} - k \cdot \ln \frac{N!}{A_0! A_1! \dots A_n! \dots} = k \cdot \ln \frac{A_0}{A_n + 1}$$

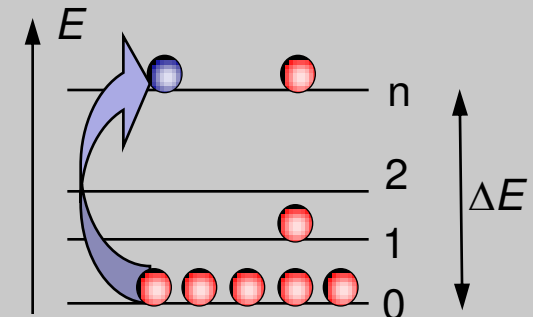
Für große Zahlen ist $A_n + 1 \approx A_n$, daher gilt $\Delta S_{0 \rightarrow n} \approx k \cdot \ln \frac{A_0}{A_n}$

Andererseits muss beim Übergang in einen höherenergetischen Zustand das System die mit der Energieaufnahme ΔE aus der Umgebung verbundene Entropieaufnahme $\Delta S = \Delta E / T$ mindestens kompensieren. Im Gleichgewicht gilt demnach:

$$\frac{\Delta E}{T} + \Delta S_{0 \rightarrow n} = 0 \rightarrow \frac{\Delta E}{T} = -k \cdot \ln \frac{A_n}{A_0}$$

Boltzmann-Faktor

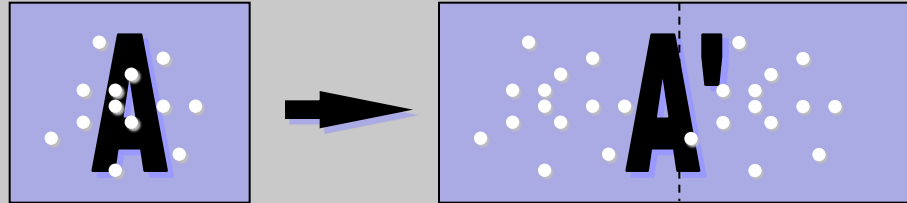
$$A_n = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$



1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Definition: extensive und intensive Größen

Physikalisches
System
(z. B. Gas
in Behälter)



Physikalische Größen heißen **extensiv**, wenn sich ihre Werte bei Zusammensetzung zweier identischer Systeme verdoppeln. Bleiben sie gleich, sind die Größen **intensiv**.

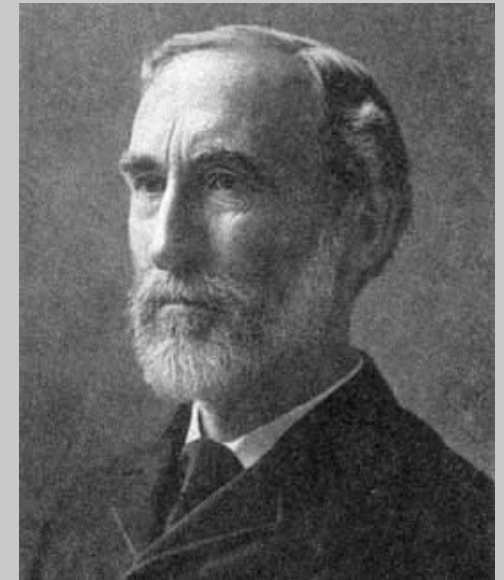
Beispiele:

extensive Größe: $Y_{A'} = 2 \cdot Y_A$

Volumen V , Entropie S ,
Ladung Q , Teilchenzahl $N, \dots$

intensive Größe: $x_{A'} = x_A$

Druck p , Temperatur T ,
elektrisches Potential Φ ,
chemisches Potential $\mu, \dots$



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Formalismus der Gibbs'schen Fundamentalform

Jede Energieform verknüpft intensive und extensive Größen.

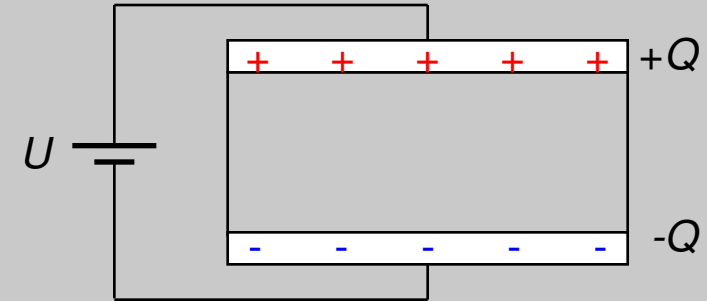
$$dE = (\text{intensive Größe}) \quad d(\text{extensive Größe})$$

“konjugierte” Variable

z.B. Druck p und Volumen V , Ladung Q und Potential Φ ,
Entropie S und Temperatur T , etc.

$$\begin{aligned} dE_{\text{mechanisch}} &= -pdV \Rightarrow \text{Arbeit} \\ dE_{\text{thermisch}} &= TdS \Rightarrow \text{Wärme} \\ dE_{\text{elektrisch}} &= \Phi dQ \Rightarrow \text{elektrische Energie} \\ dE_{\text{chemisch}} &= \mu dN \Rightarrow \text{chemische Energie} \end{aligned}$$

Bsp.: Kondensator



$$\begin{aligned} dE &= \Phi dQ \rightarrow E = \int U d(C \cdot U) \\ &= \frac{CU^2}{2} \end{aligned}$$

Der Energiesatz stellt die innere Energie E als Summe aus all diesen Energieformen dar:

$$\text{Gibbs'sche Fundamentalform} \quad dE = -pdV + TdS + \Phi dQ + \mu dN + \dots$$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Gleichgewicht, Nichtgleichgewicht und Ausgleichsvorgänge

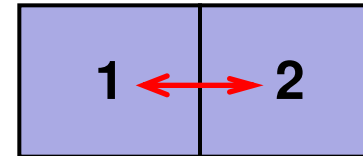
Gibbs'sche Fundamentalform:
$$dE = -pdV + TdS + \Phi dQ + \mu dN + \dots = \sum_i x_i dY_i$$

Ein System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die intensiven Variablen aller Teilsysteme gleich sind.

Gleichgewichtsbedingung: $x_{i,1} = x_{i,2}$

Im Nichtgleichgewicht gleichen sich die intensiven Variablen x_i an, indem die entsprechenden extensiven Größen Y_i ausgetauscht werden.

zwei Teilsysteme im Kontakt:



Beispiele:

- Thermometer (1) im Kontakt mit Probe (2)
- Gasbehälter mit beweglicher Zwischenwand
- zwei elektrische Leiter im Kontakt

falls $T_1 > T_2 \rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} \Rightarrow$ thermisches Gleichgewicht erreicht durch Austausch von Entropie

falls $p_1 > p_2 \rightarrow \Delta V_{1 \rightarrow 2} \Rightarrow$ Druckgleichgewicht erreicht durch Austausch von Volumen

falls $\Phi_1 > \Phi_2 \rightarrow \Delta Q_{1 \rightarrow 2} \Rightarrow$ elektrisches Gleichgewicht erreicht durch Austausch von Ladung

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

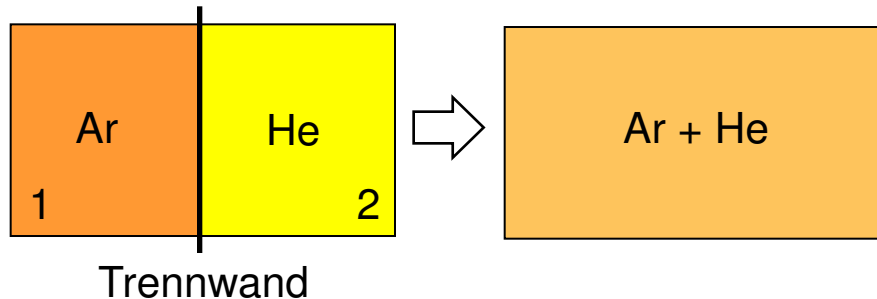
Elektrochemisches Potential

Gibbs'sche Fundamentalform: $dE = -pdV + TdS + \Phi dQ + \mu dN + \dots = \sum_i x_i dY_i$

Das chemische Potential μ drückt die Neigung eines Stoffes aus, sich umzuwandeln (chemische Reaktion, Verdampfung,...) bzw. sich im Raum umzuverteilen (Diffusion).

Beispiel:

Gaskanister mit 2 Kammern ($p_1 = p_2$, $T_1 = T_2$)



Chemisches Gleichgewicht: $\mu_{i,1} = \mu_{i,2}$

Zugehörige Ausgleichsvorgänge:

$$\mu_{\text{Ar},1} > \mu_{\text{Ar},2} \rightarrow \Delta N_{\text{Ar},1 \rightarrow 2}$$

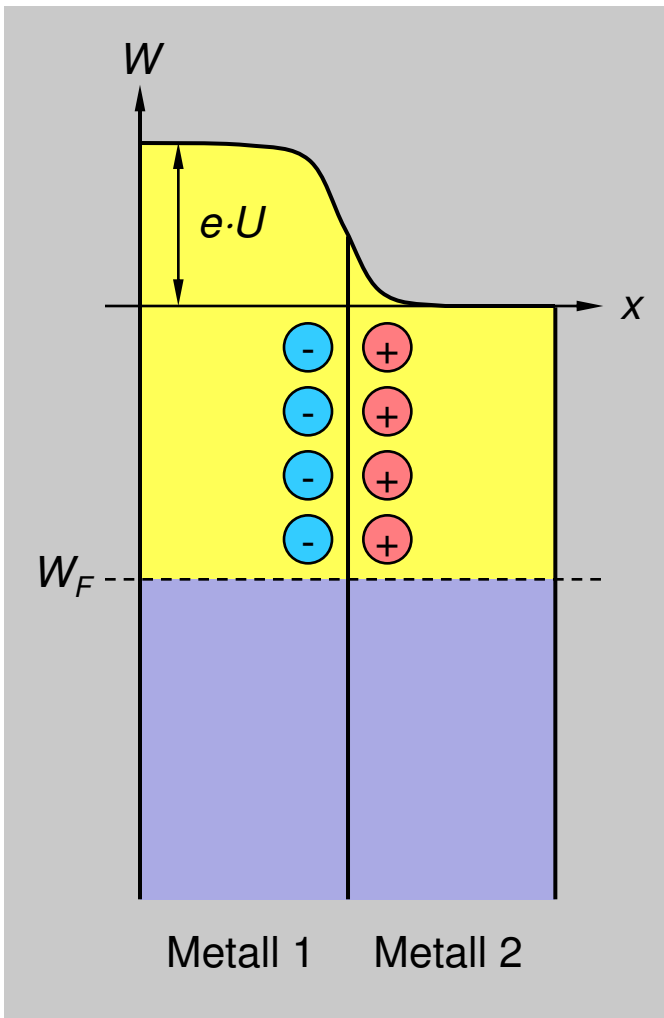
$$\mu_{\text{He},2} > \mu_{\text{He},1} \rightarrow \Delta N_{\text{He},2 \rightarrow 1}$$

Im Falle elektrisch geladener Teilchen (Ladungsträger), Kopplung von Ladung an Teilchen:

$$dE = -pdV + TdS + \Phi dQ + \mu dN + \dots \quad dQ = ze_0 dN \rightarrow \tilde{\mu} = ze_0 \Phi + \mu \quad \text{elektrochemisches Potential}$$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Zusammenhang zur Fermienergie



Kontaktspannung

Beim Kontakt zweier Metalle gehen Elektronen von Metall 2 mit geringerer Austrittsarbeit (= höheres chemisches Potential) in das Metall 1 über. Dadurch bildet sich die Kontaktspannung U .

Gleichgewichtsbedingung für geladene Teilchen ist die Angleichung des elektrochemischen Potentials:

$$\begin{aligned}\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2 &\longrightarrow e_0 \Phi_1 + \mu_1 = e_0 \Phi_2 + \mu_2 \\ &\longrightarrow -e_0 (\Phi_1 - \Phi_2) = \mu_1 - \mu_2 \\ &\longrightarrow e_0 U = \mu_2 - \mu_1 = W_{A2} - W_{A1}\end{aligned}$$

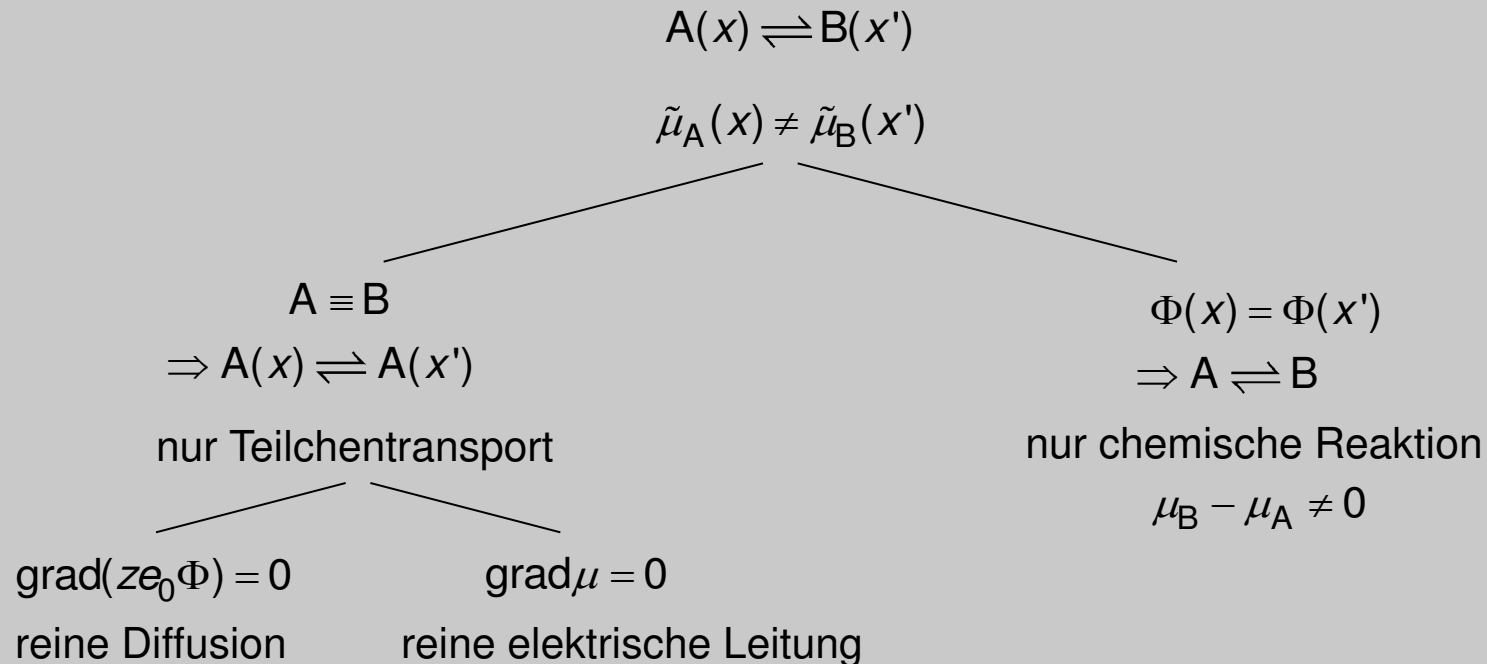
Elektrochemisches Potential entspricht der Fermienergie, chemisches Potential entspricht der Austrittsarbeit.

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Nichtgleichgewicht des elektrochemischen Potentials

Elektrochemisches Potential: $\tilde{\mu} = ze_0\Phi + \mu$

Allgemeine Formulierung eines Nichtgleichgewichts-Vorgangs:

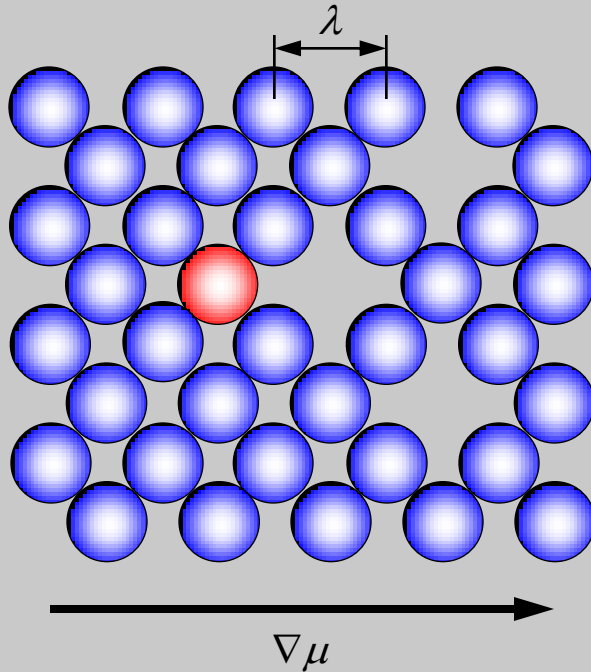


[Maier 2000]

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Teilchendiffusion (1)

Konzentrationsgefälle

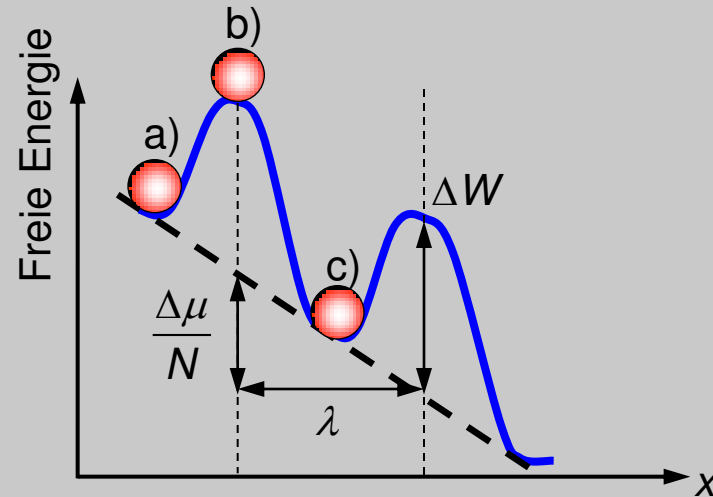


Gradient des chemischen Potentials

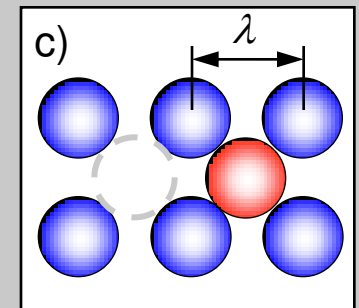
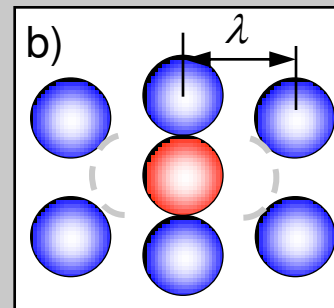
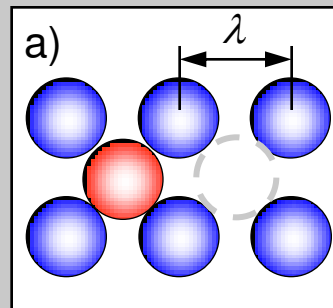
Näherungsweise gilt:

$$\nabla\mu = \frac{kT}{N} \cdot \nabla N$$

Bewegung eines Atoms in eine Leerstelle

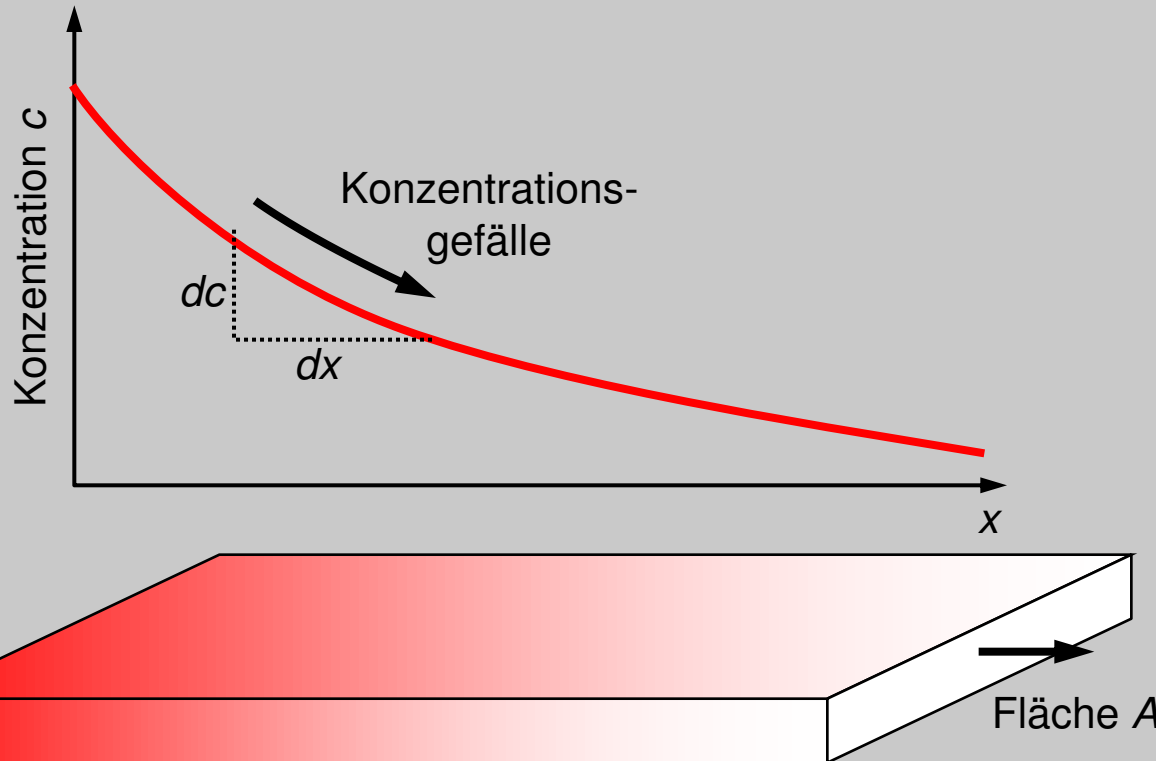


$\Delta\mu$ chem. Potential-
differenz
 N Anzahl der
Gitterplätze
pro mol
 ΔW Aktivierungs-
energie



1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Teilchendiffusion (2)



[Fasching 1994]

Teilchenstromdichte

$$j_{\text{Diff}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt}$$

Berechnung

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

mit $c = \frac{N}{V}$ und

Diffusionskoeffizient D

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta W}{kT}}$$

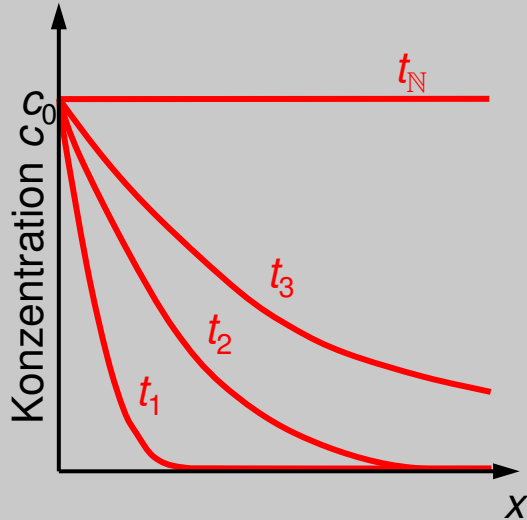
Erstes Ficksches Gesetz

$$\vec{j}_{\text{Diff}} = -D \cdot \nabla c = -D \frac{\nabla N}{V}$$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Diffusion von Dotierungen von der Oberfläche ins Volumen

Dotierungsprofil bei konstanter Quelle

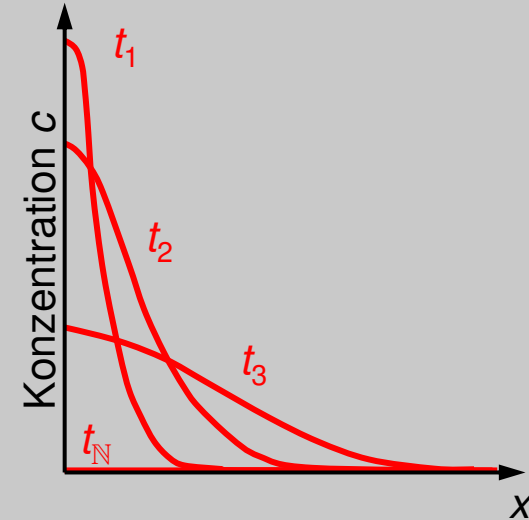


Diffusionsprofil $c(x, t) = c_0 \cdot \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^a e^{-u^2} du \right)$

mit $a = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

Eindringtiefe $x_0 = 1,28 \cdot \sqrt{Dt}$

Dotierungsprofil bei begrenzter Quelle



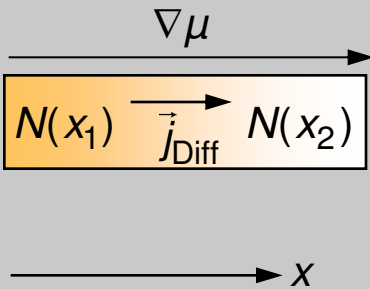
Diffusionsprofil $c(x, t) = \frac{N_F}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$

Eindringtiefe $x_0 = 2 \cdot \sqrt{Dt}$

[Braithwaite 1990]

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

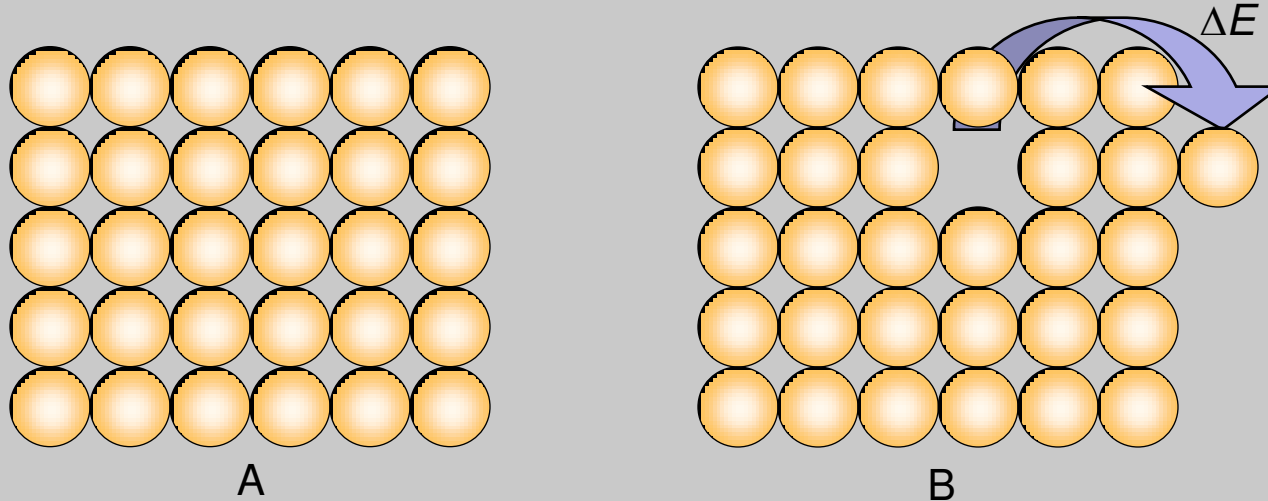
Analogie zwischen elektrischer Leitung und Diffusion

Physikalischer Effekt	„Triebkraft“ (intensive Größe)	zugehörige extensive Größe	Gesetz
Elektrische Leitung $U = \Phi_1 - \Phi_2$ 	elektrisches Potential Φ (Spannung)	elektrische Ladung Q	Ohmsches Gesetz $\vec{j}_Q \propto -\nabla\Phi$ $\vec{j}_Q = -\sigma\nabla\Phi$ bzw.: $\vec{j}_Q$: Stromdichte σ: Leitfähigkeit
Diffusion 	chemisches Potential μ	Teilchenzahl N (Konzentration c)	erstes Ficksches Gesetz $\vec{j}_{\text{Diff}} \propto -\nabla\mu$ Für verdünnte Lösungen: $\vec{j}_{\text{Diff}} = -D\nabla c$ D: Diffusionskoeffizient

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Defektbildung in Kristallen (1)

Der ideale Kristall A ist energetisch am günstigsten. Wieso bilden sich bei einem realen Kristall (B) dennoch Fehlstellen?



1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Defektbildung in Kristallen (2)

Innere Energie: $dE = -pdV + TdS + \mu dN + \dots \rightarrow E = E(V, S, N, \dots)$

Charakteristische Variable der Energie E sind Volumen V , Entropie S und Teilchenzahl N . Betrachtet man ein System unter der Bedingung, dass diese charakteristischen Variablen V , S , N konstant sind, so wird ein Gleichgewicht beschrieben durch die **Minimierung** der Energie E .

Von praktischer Bedeutung ist aber nicht der Fall konstanter Entropie, sondern der Fall konstanter Temperatur (Austausch von Entropie mit Umgebung zur Konstanthaltung der Temperatur).

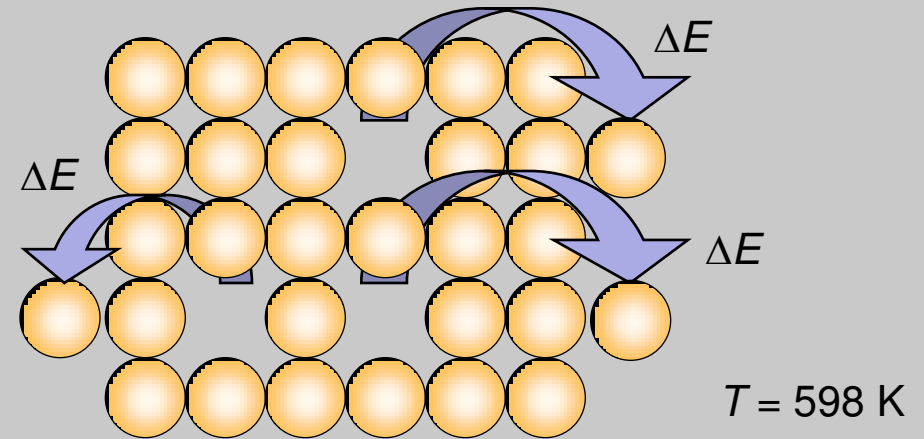
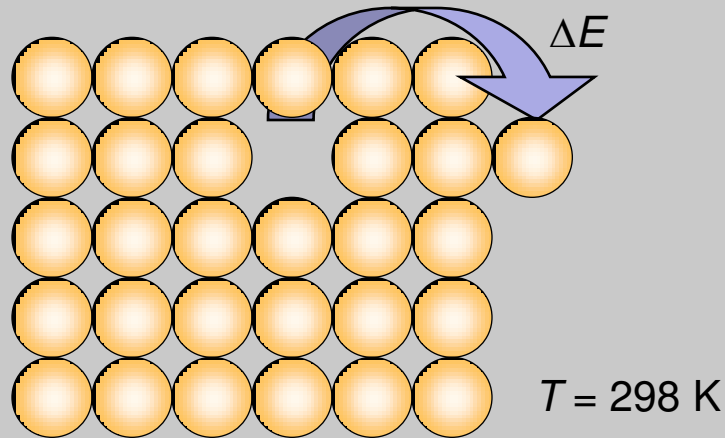
Betrachte daher die Funktion $F = E - T \cdot S$

$$\begin{aligned} dF &= dE - TdS - SdT \\ &= -pdV + TdS + \mu dN + \dots - TdS - SdT \\ &= -pdV - SdT + \mu dN + \dots \end{aligned}$$

$\rightarrow F = F(V, T, N, \dots)$ **Zustandsfunktion der Freien Energie F**

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Defektbildung in Kristallen (3)



Fehlordnung im Kristall

Minimum der Freien Energie F : $dF = dE - TdS - SdT \stackrel{!}{=} 0$

$T = \text{const.}$
 $= dE - TdS = 0$

Erzeugung von Leerstellen: $\begin{cases} dE > 0 \\ dS > 0 \end{cases}$

Je höher die Kristalltemperatur, desto stärker wird der Term TdS gewichtet.

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Weitere thermodynamische Zustandsfunktionen

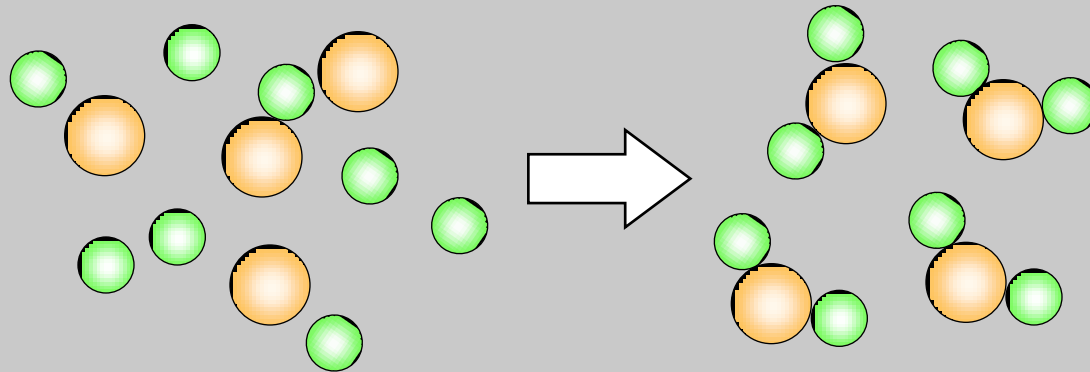
Analog zur Freien Energie F lassen sich aus der inneren Energie E auch die Enthalpie H und die Freie Enthalpie G herleiten:

$$H = E + p \cdot V \quad \rightarrow H = H(p, S, N, \dots)$$

$$G = E - T \cdot S + p \cdot V \quad \rightarrow G = G(p, T, N, \dots)$$

chemische Reaktion

$p, T = \text{const.}$



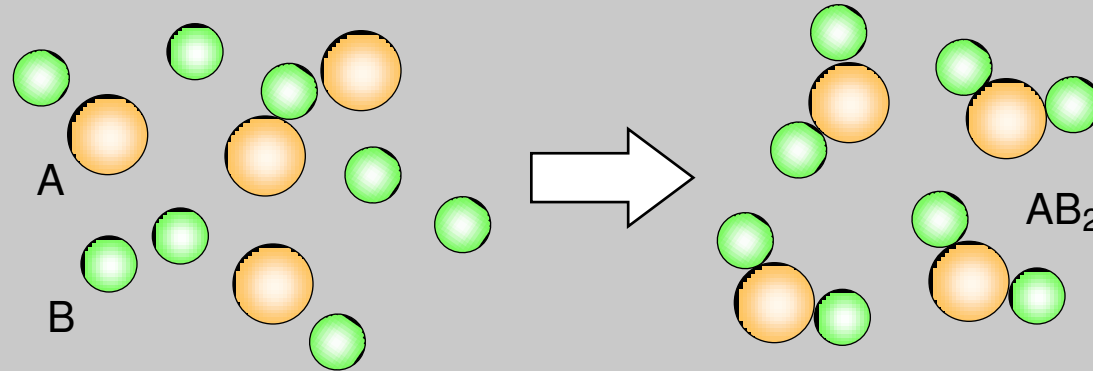
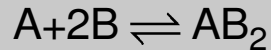
Bei chemischen Reaktionen sind meist p und T konstant.

$\Rightarrow$ Gleichgewichtsbedingung ist das Minimum der Freien Enthalpie: $dG = 0$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Gleichgewicht einer chem. Reaktion/Massenwirkungsgesetz (1)

chemische Reaktion



Reaktion ist bei konstantem Druck p und Temperatur T im chemischen Gleichgewicht, wenn die Änderung der Freien Enthalpie verschwindet, d.h. $dG = 0$:

$$dG(p, T, N) = \cancel{Vdp} - \cancel{SdT} + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \mu_{AB_2} dN_{AB_2} = 0 \quad \rightarrow \quad \mu_A dN_A + \mu_B dN_B = -\mu_{AB_2} dN_{AB_2}$$

$$\text{Mit } dN_A + \frac{1}{2}dN_B = -dN_{AB_2} \text{ und } dN_A = \frac{1}{2}dN_B \text{ folgt: } \mu_A + 2\mu_B = \mu_{AB_2}$$

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Gleichgewicht einer chem. Reaktion/ Massenwirkungsgesetz (2)

Für verdünnte Lösungen gilt der Ansatz: $\mu = \mu_0 + kT \cdot \ln \frac{c}{c_0}$ c : Konzentrationen

$$\rightarrow \mu_{A,0} + kT \cdot \ln \frac{c_A}{c_{A,0}} + 2\mu_{B,0} + 2kT \cdot \ln \frac{c_B}{c_{B,0}} - \mu_{AB_2,0} - kT \cdot \ln \frac{c_{AB_2}}{c_{AB_2,0}} = 0$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} + 2 \ln \frac{c_B}{c_{B,0}} - \ln \frac{c_{AB_2}}{c_{AB_2,0}} = \frac{\mu_{AB_2,0} - \mu_{A,0} - 2\mu_{B,0}}{kT} \rightarrow \frac{c_A \cdot c_B^2}{c_{AB_2}} = \frac{c_{A,0} \cdot c_{B,0}^2}{c_{AB_2,0}} \exp\left(\frac{\mu_{AB_2,0} - \mu_{A,0} - 2\mu_{B,0}}{kT}\right)$$

Massenwirkungsgesetz (Guldberg/Waage, 1867)

für die chemische Reaktion $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$

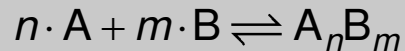
$$\frac{c_{AB_2}}{c_A \cdot c_B^2} = K(T) = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

ΔG : Freie Reaktionsenthalpie

1.6 Exkurs in die Gibbs'sche Thermodynamik

Massenwirkungsgesetz in Kröger-Vink-Schreibweise

Die Konzentrationen der Edukte und Produkte im Gleichgewicht der chemischen Reaktion



ergeben sich aus dem Massenwirkungsgesetz.

$$\frac{[A_n B_m]}{[A]^n \cdot [B]^m} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

ΔG : Freie Reaktionsenthalpie

k : Boltzmannkonstante

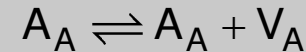
T : absolute Temperatur

k_0 : Konstante

Die stöchiometrischen Koeffizienten n , m erscheinen dabei als Potenzen der Teilchenkonzentration $[A]$, $[B]$.

Beispiel: Bildung von Schottky-Defekten

In Kröger-Vink-Notation lautet die Bildung von Schottky-Punktdefekten der Atomsorte A:



Anwendung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{[V_A] \cdot [A_A]}{[A_A]} = [V_A] = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

(vergleiche Abschnitt Kristallfehler)

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Wärmeübertragung durch Wärmeleitung



Joseph Fourier
* 1768 † 1830

Wärmeleitung durch
Gitterschwingungen
(Phononen)
Elektronen

Durchtretende Wärmeleistung P

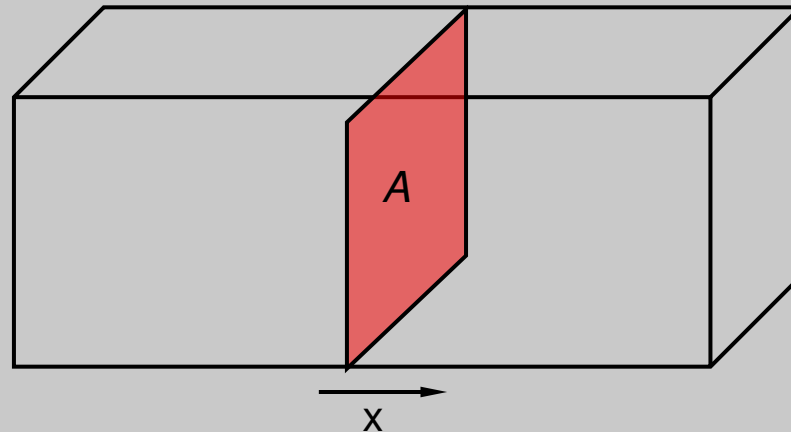
Fourier-Gesetz

$$P = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx}$$

λ : Wärmeleitfähigkeit (Einheit W/(m·K))

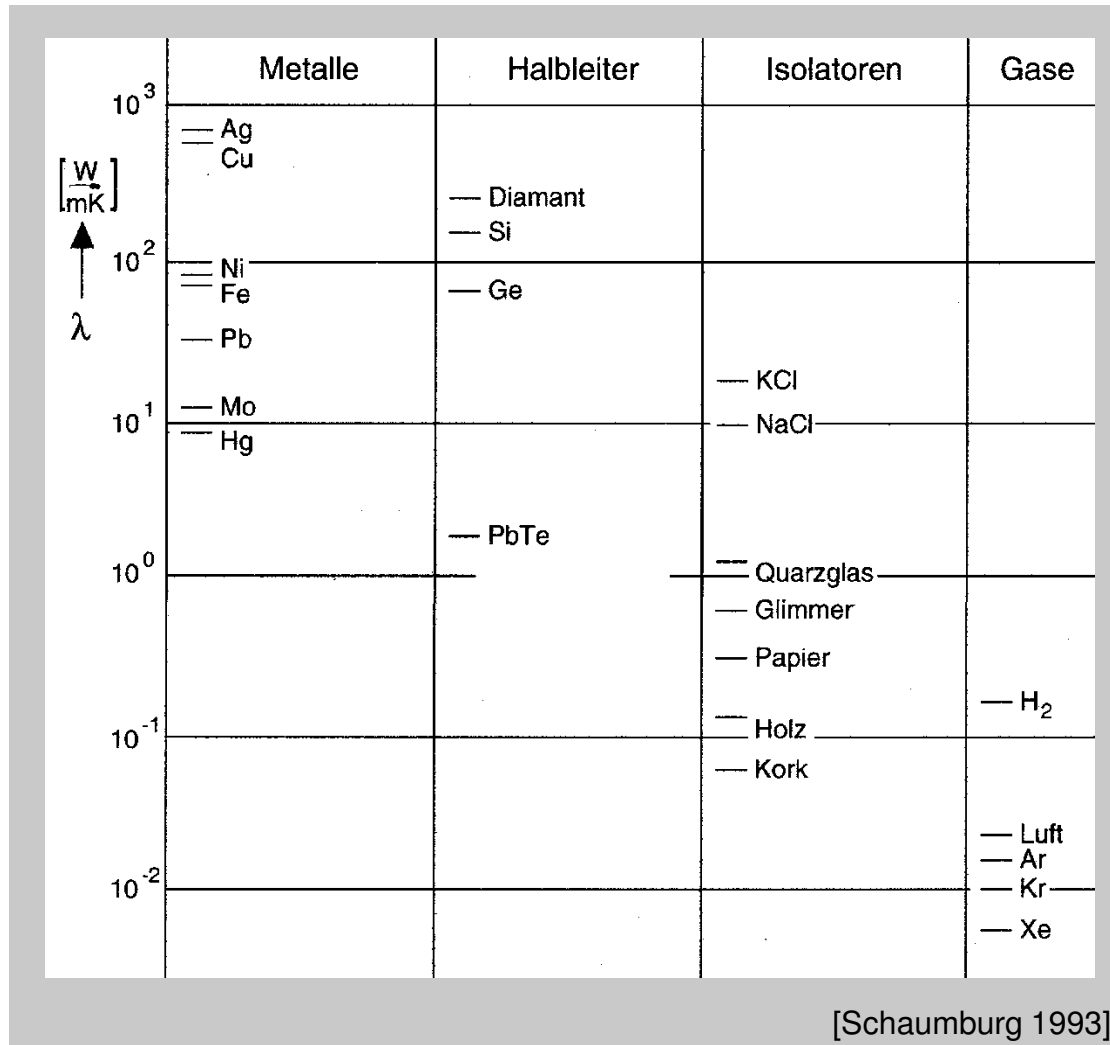
Wärmestromdichte

$$q_W = -\lambda_W \cdot \frac{dT}{dx}$$



1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Wärmeleitfähigkeit verschiedener Stoffe



1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Wärmeübertragung durch Strahlung

Ausgetauschte Wärmeleistung P_{AB}

Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$P_{AB} = c \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_A^4 - T_B^4)$$

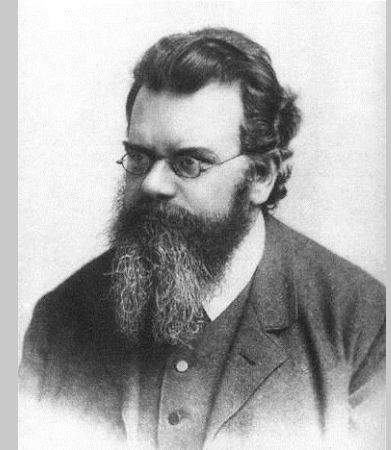
P_{AB} von A an B abgegebene Strahlungsleistung

σ Stefan-Boltzmann-Konstante (abgestrahlte Leistung eines schwarzen Strahlers)

c Materialkonstante berücksichtigt geringere Abstrahlungsfähigkeit ($0 < c < 1$)

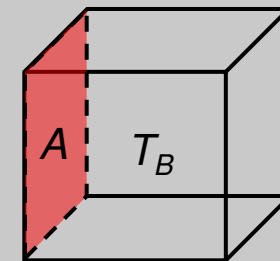
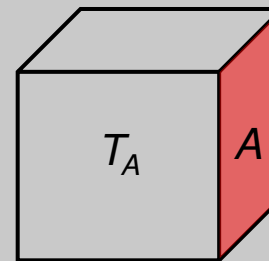


Josef Stefan
* 1835 † 1893



Ludwig Boltzmann
* 1844 † 1906

Wärmeaustausch durch Photonen



1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Wärmeübertragung durch Konvektion



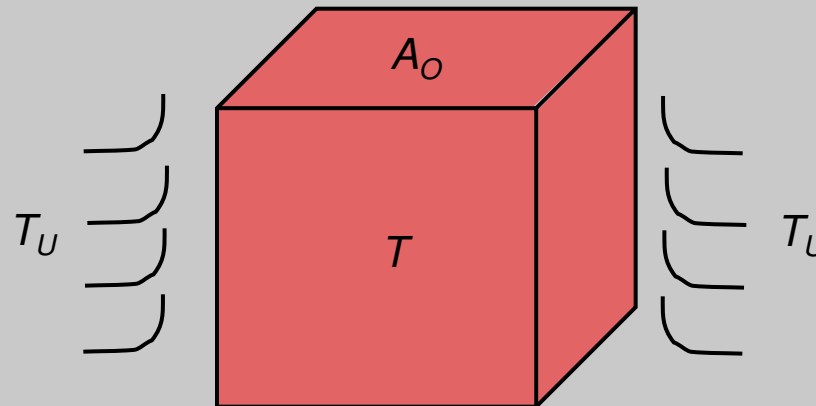
Isaac Newton
* 1643 † 1727

Übergehende Wärmeleistung P

Newton-Gesetz $P_K = \alpha_K \cdot A_O \cdot (T - T_U) = G_{th} \cdot (T - T_U)$

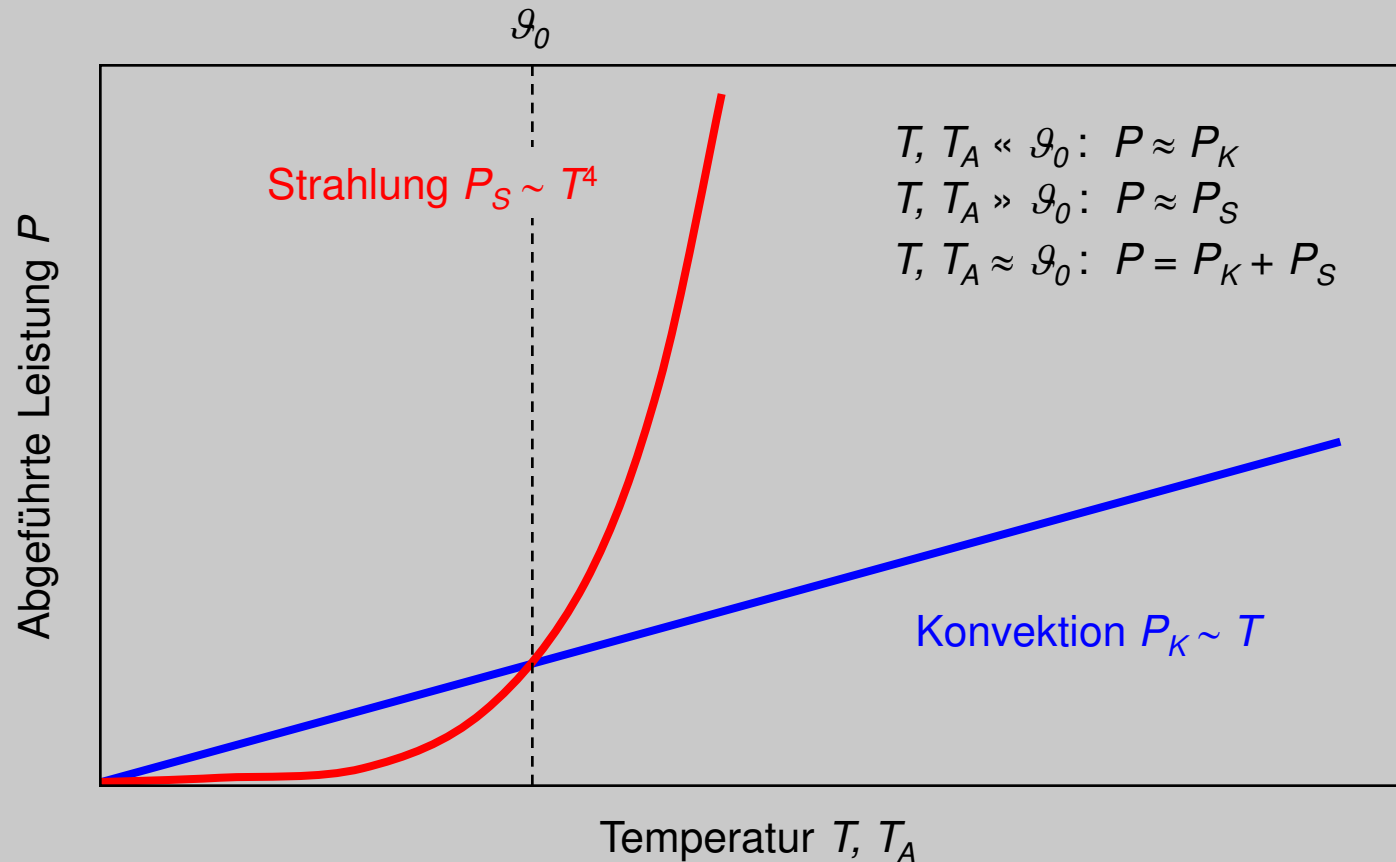
- T : Temperatur des Körpers
 T_U : Temperatur des umgebenden Mediums
 G_{th} : Wärmeleitwert
 α_K : Wärmeübergangszahl (Materialkonstante)
 A_O : Oberfläche des Körpers

Wärmeübergang an
Grenzfläche



1.7 Thermische und mechanische Aspekte

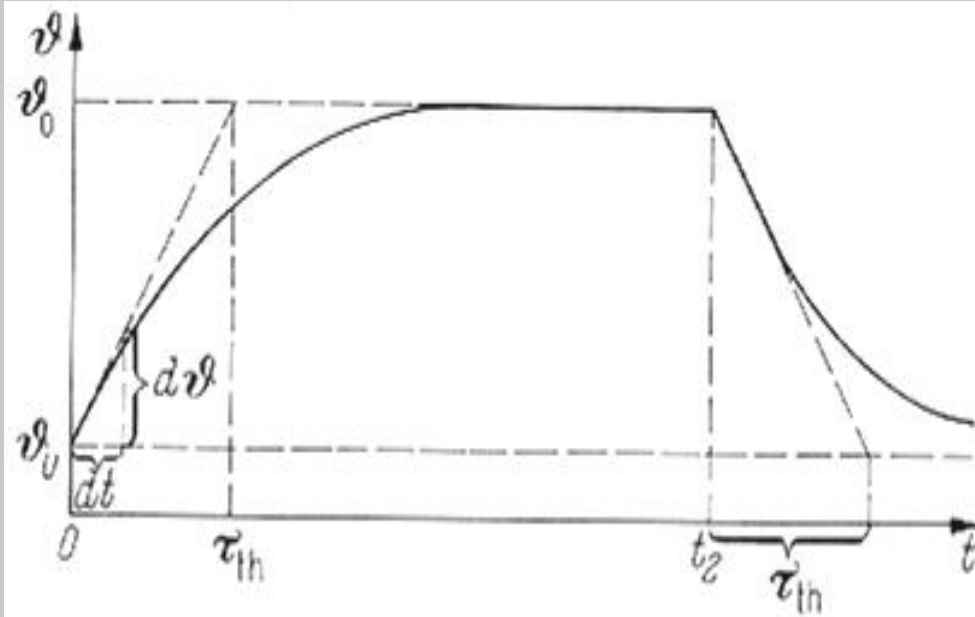
Vergleich der abgeführten Leistungen



[Zinke 1982]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Wärmezeitkonstante und spezifische Wärmekapazität



[Zinke 1982]

Symbol	Einheit	Größe
P	W	el. Leistung
τ_{th}	s	Zeitkonstante
ϑ_U	K	Umgebungstemperatur
ϑ_0	K	Endtemperatur
m	g	Masse des NTC
c	Ws/gK	spez. Wärmekapazität

Beispiel:

$c = 0,7 \text{ Ws/gK}$ für viele NTC-Materialien

Exponentieller Anstieg und Abfall mit Zeitkonstanten τ_{th}

Aus dem Anstieg zum Zeitpunkt $t = 0$ folgt $\tau_{th} = c \cdot m \cdot \frac{\vartheta_0 - \vartheta_U}{P}$

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Beiträge zur Wärmekapazität

Molare Wärmekapazität

$$c_{W,m} = \frac{\partial U}{\partial T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$$

Innere Energie

$$U(T) = \underbrace{\frac{3}{2} N_A \cdot kT}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\frac{3}{2} N_A \cdot kT}_{\text{pot. Energie}} = 3 N_A \cdot kT$$

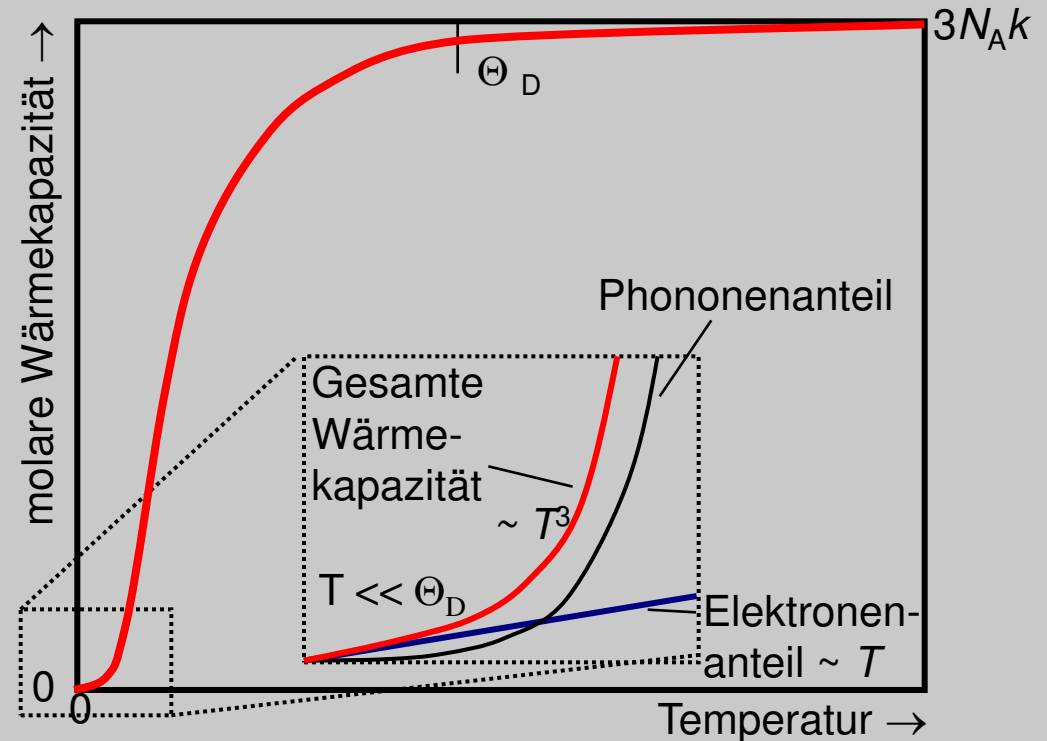
Quantisierung der Gitterschwingungen

Dulong-Petit-Gesetz (für hohe T)

$$c_{W,m} = 3N_A k \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

Debyesches- T^3 -Gesetz (für tiefe T)

$$c_{W,m} \approx 234 N_A k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

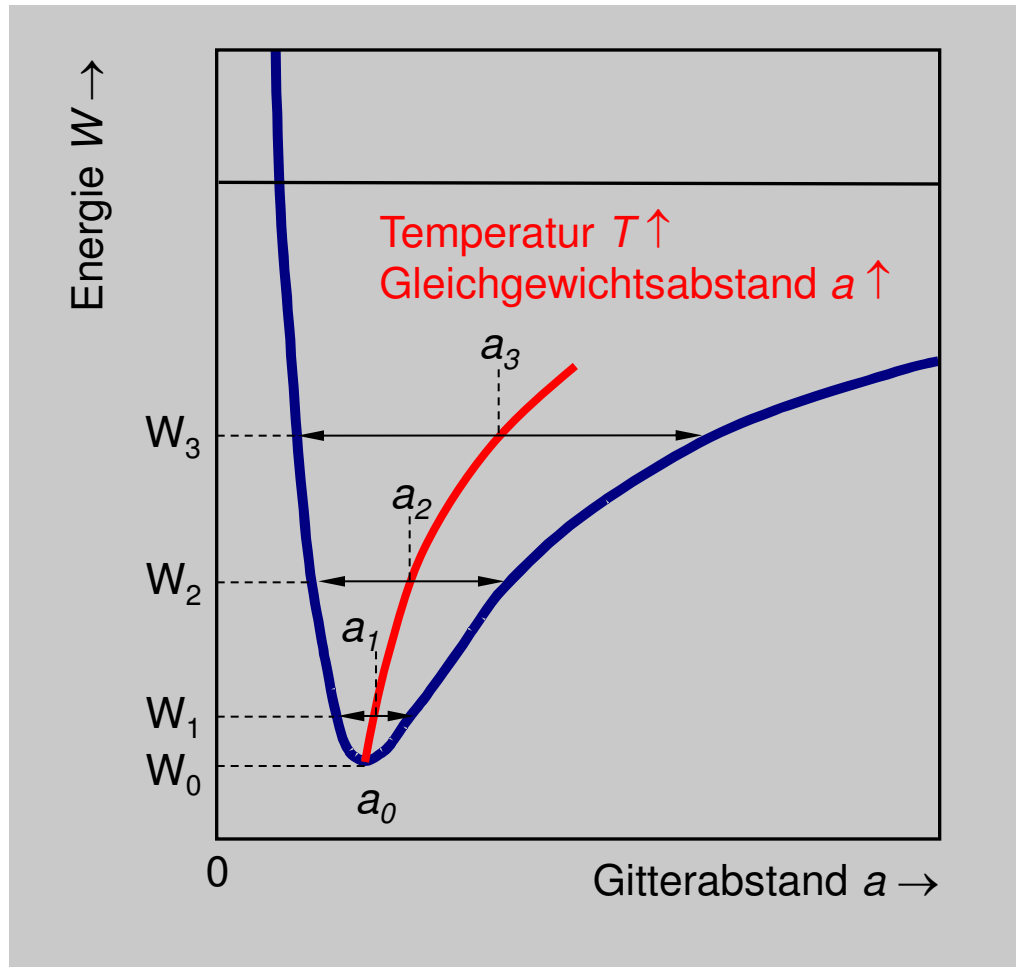


Debye-Temperatur $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}$

[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Thermische Ausdehnung von Werkstoffen



Mit steigender Temperatur T nimmt die Gitter Schwingungsenergie auf (W_1 , W_2 , W_3).

Aufgrund der Asymmetrie in der potentiellen Energie verändert sich die Gleichgewichtslage, um die die Atome schwingen.

⇒ **Gitterkonstante a wird größer.**

Beschreibung durch thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Thermischer Ausdehnungskoeffizient und Grüneisensche Regel

Definitionen:
lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten

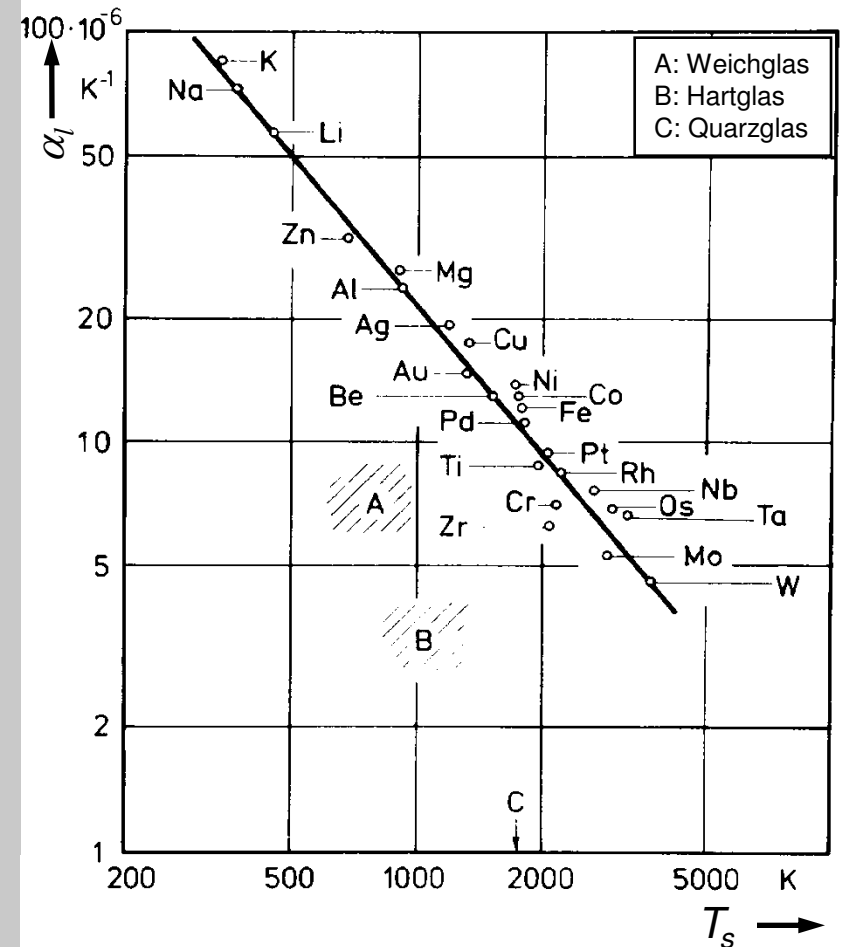
Volumenausdehnungskoeffizient $\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \cdot \Delta T$

Längenausdehnungskoeffizient $\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \cdot \Delta T$

Grüneisensche Regel

$$\alpha_l \sim \frac{1}{T_S}$$

T_S : Schmelztemperatur

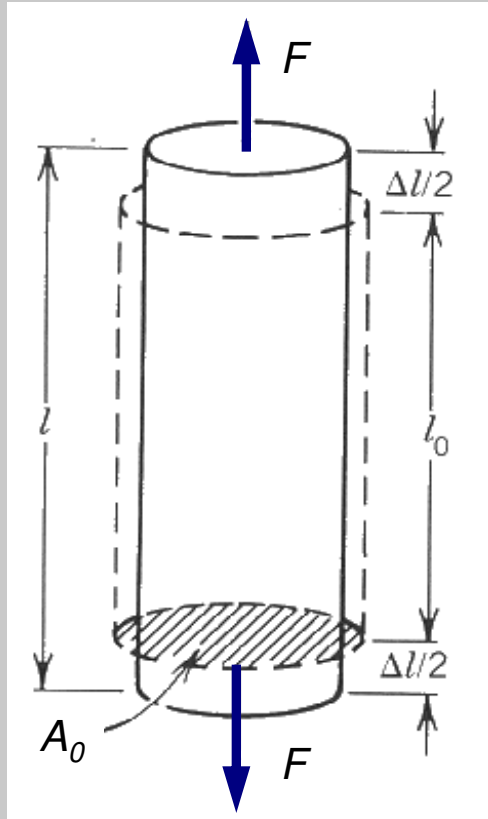


[v. Münch 1993]

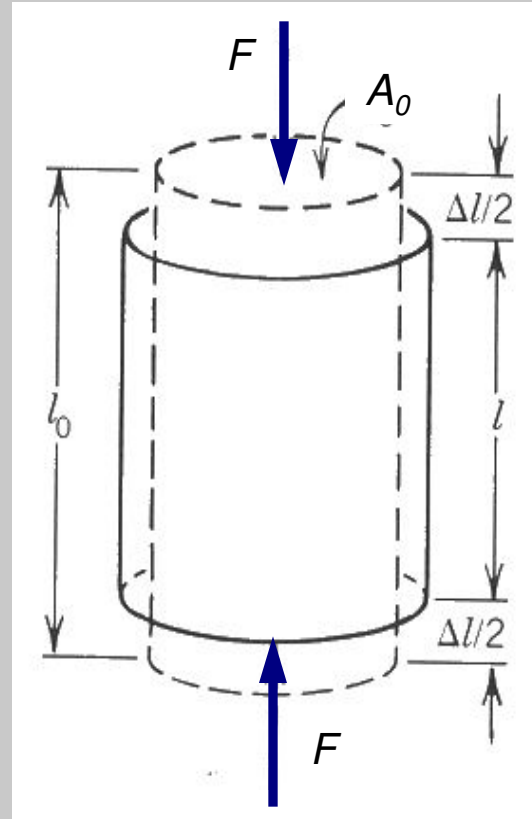
1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Arten mechanischer Beanspruchung (1)

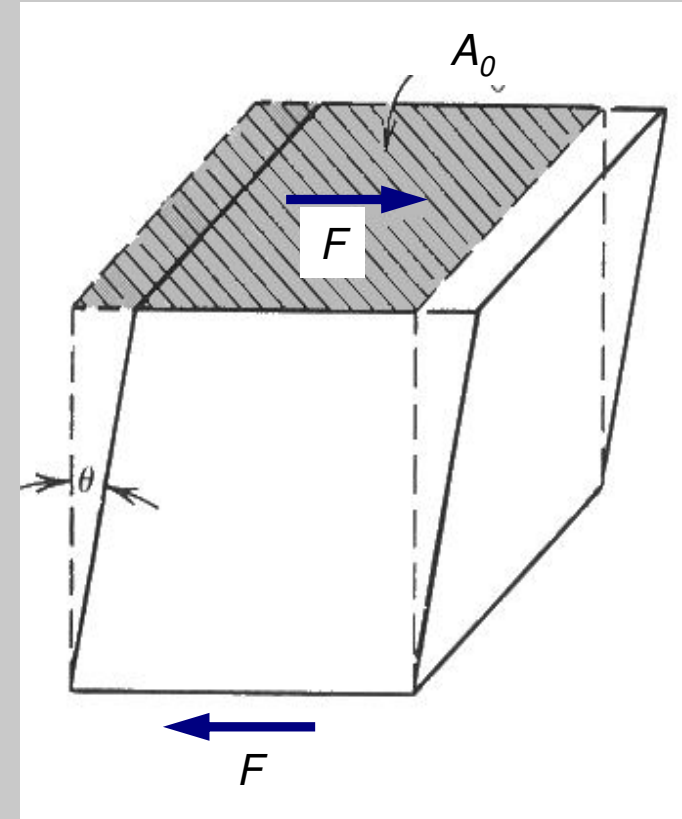
Zug



Druck



Scherung



[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Arten mechanischer Beanspruchung (2)

Zug, Druck

mechanische Spannung $\sigma_M = \frac{F}{A_0}$

Dehnung / Kompression $\varepsilon_M = \frac{\Delta l}{l_0}$

Elastizitätsmodul E $\sigma_M = E_M \cdot \varepsilon_M$

Querkontraktionszahl
(Poissonzahl) $\nu_M = -\frac{\Delta A / A_0}{2 \cdot \Delta l / l_0}$

Scherung

Scherspannung $\tau_M = \frac{F}{A_0}$

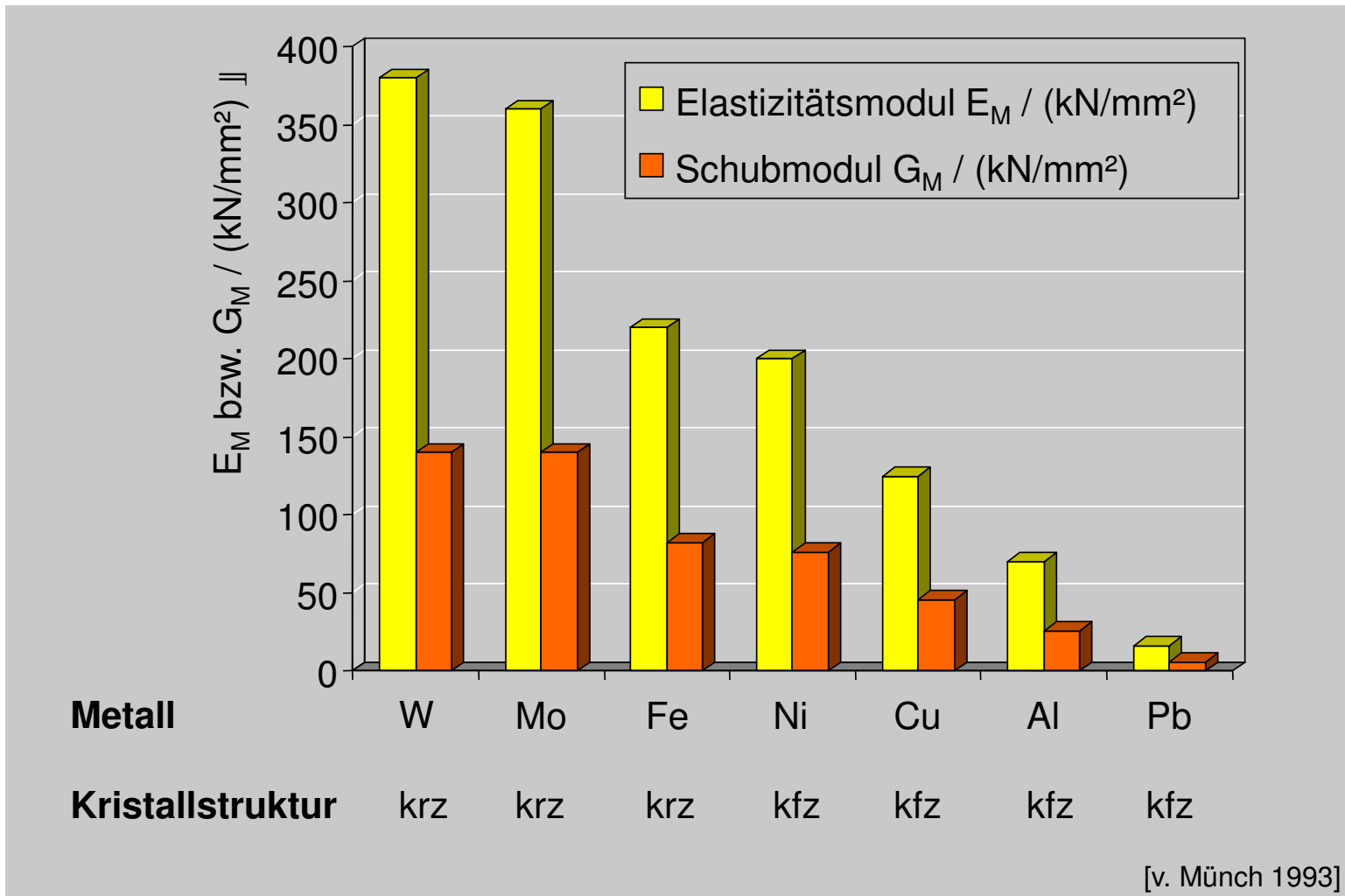
Scherung $\gamma_M = \tan \theta$

Schubmodul G $\tau_M = G_M \cdot \gamma_M$

[Callister 1994]

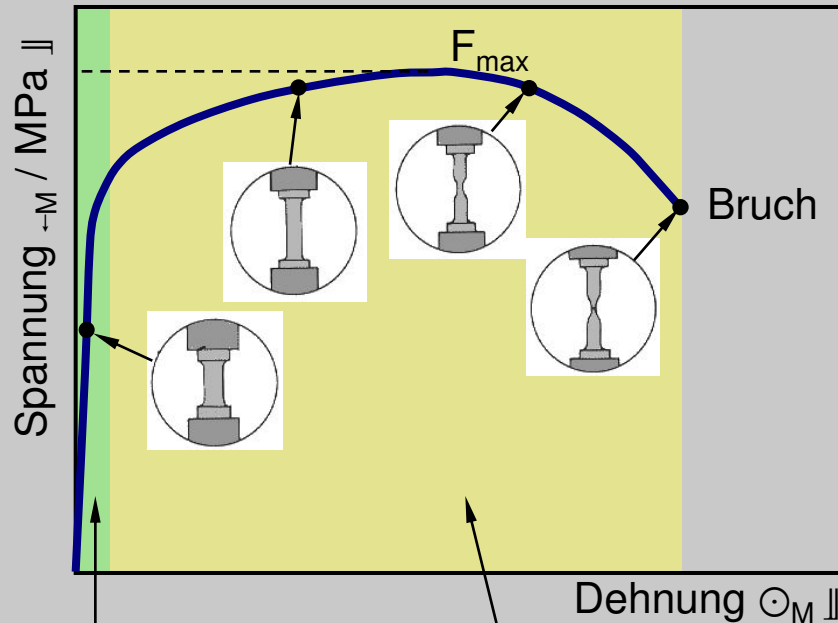
1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Elastische Module isotroper, metallischer Werkstoffe



1.7 Thermische und mechanische Aspekte Spannungs-Dehnungs-Diagramm (1)

Spannungs-Dehnungs-Diagramm

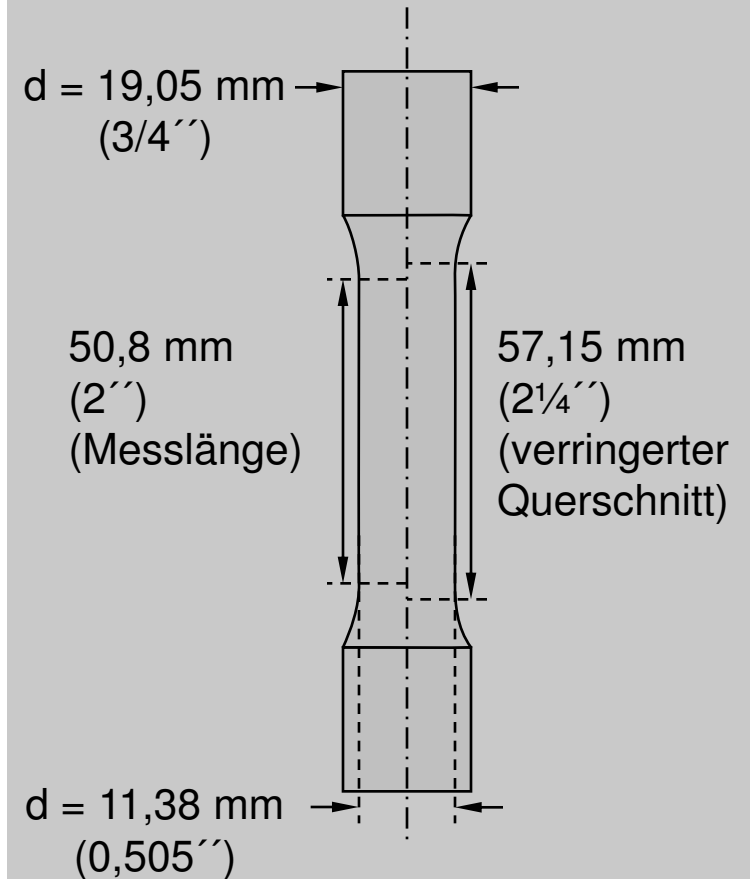


Elastische Verformung
(Hooke'sches Gesetz)

Plastische Verformung

Zugfestigkeit $\sigma_{MB} = F_{max} / A_0$

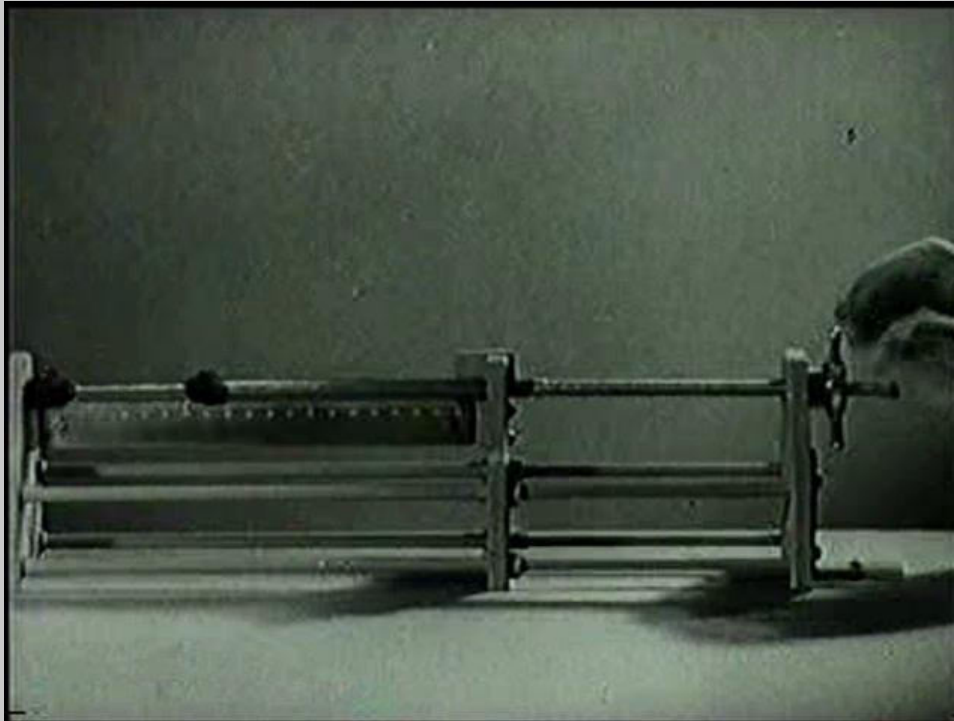
Normprobe beim Zugversuch



[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte Spannungs-Dehnungs-Diagramm (2)

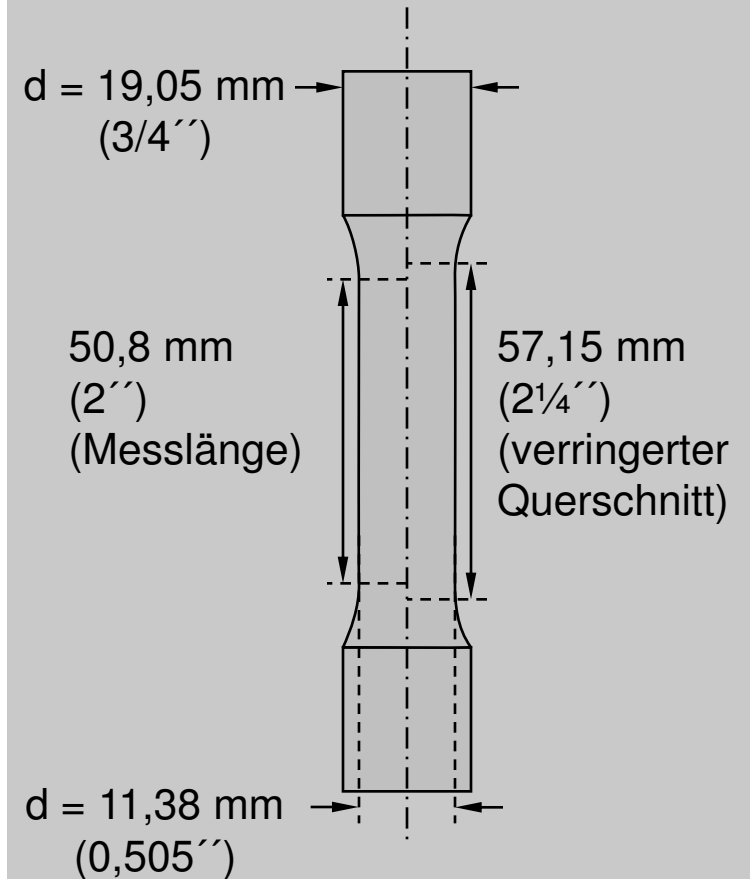
Video: Zugversuch (Zinkstab)



[<http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/>]

Zugfestigkeit $\sigma_{MB} = F_{\max} / A_0$

Normprobe beim Zugversuch

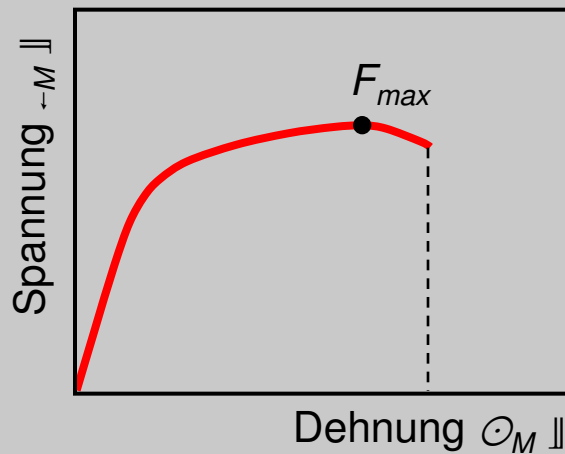


[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

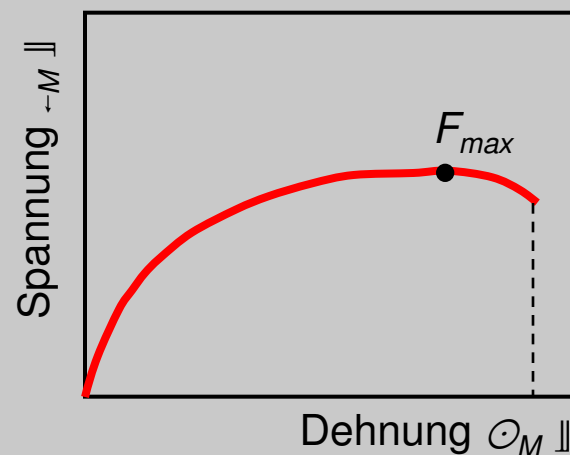
Verschiedene Typen von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen

Normaltyp



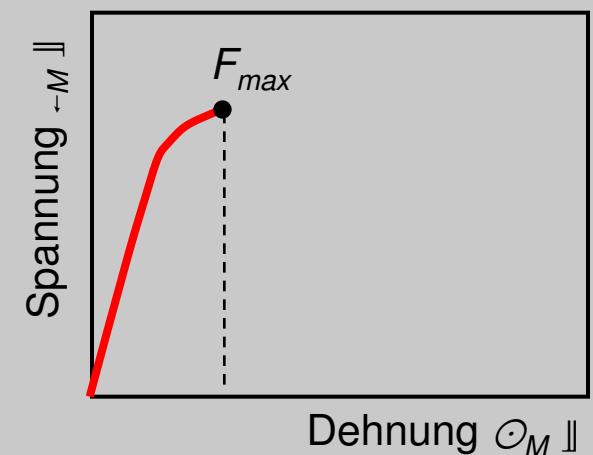
Metalle, z.B. Fe

Duktile Werkstoffe



Metalle, z.B. Al

Spröde Werkstoffe



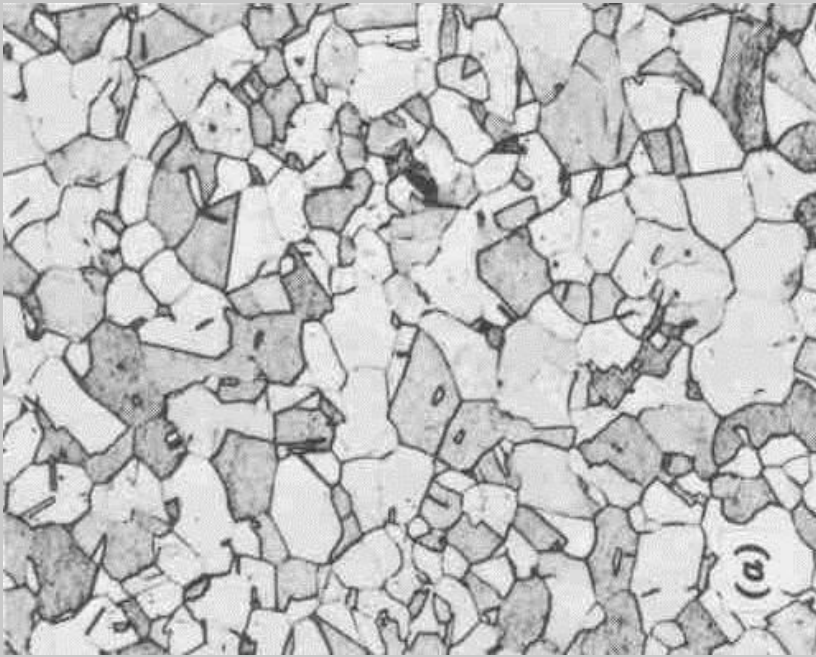
Metalloxide („Keramik“)

[v. Münch 1993]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

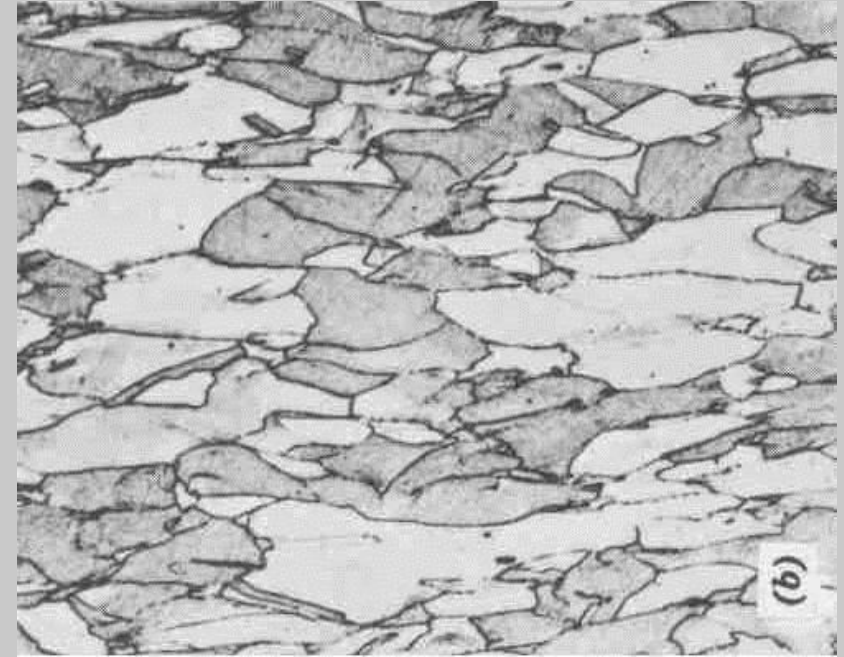
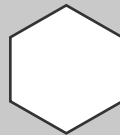
Veränderung des Gefüges durch plastische Verformung

Lichtmikroskopie am Werkstoff Stahl



300 µm

Vorher: equiaxiale Körner



300 µm

Nachher: gestreckte Körner
(Streckung parallel zur
Verformungsrichtung)



[Callister 1994]

1.7 Thermische und mechanische Aspekte

Anhang: Temperaturkoeffizienten

Der physikalische Temperaturkoeffizient einer Stoffeigenschaft Y ist definiert als normierte Ableitung nach der Temperatur.

$$TK_Y = \frac{1}{Y(T)} \cdot \frac{dY(T)}{dT} \quad [TK] = \% K^{-1}$$

Beispiele:

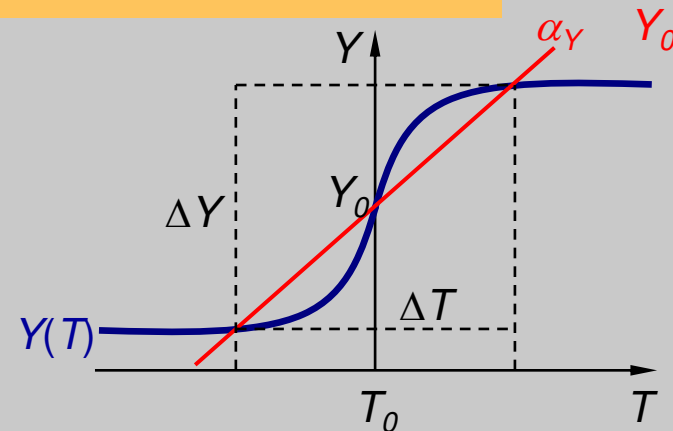
$$D = \text{konst.} \rightarrow TK_D = 0$$

$$R = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right) \rightarrow TK_R = -\frac{B}{T^2}$$

$$\sigma = e_0 \cdot n(T) \cdot \mu(T) \rightarrow TK_\sigma = TK_n + TK_\mu$$

Der lineare/ technische Temperaturkoeffizient ist eine lineare Näherung des physikalischen Temperaturkoeffizienten in einem bestimmten Intervall um die Temperatur T_0 .

$$\alpha_Y = \frac{1}{Y(T_0)} \cdot \frac{\Delta Y}{\Delta T} \quad [\alpha] = \% K^{-1}$$

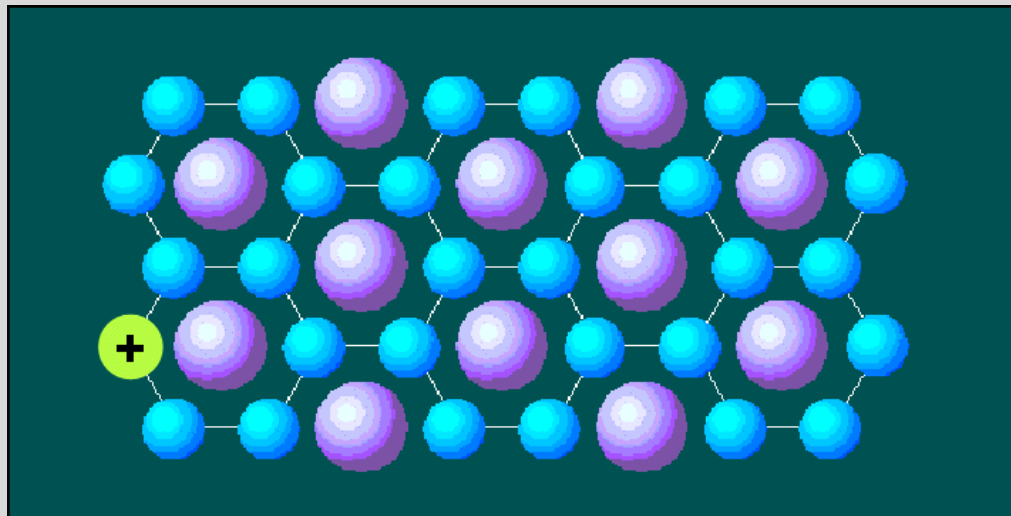


Anwendung (Nennwerte $T_N = T_0$ und $Y_N = Y_0$):

$$Y(T) = Y_N \cdot (1 + \alpha_Y \cdot (T - T_N))$$

Kapitel 2

Leiterwerkstoffe und ihre Bauelemente



[<http://www.ionotec.com/>]

Kapitel 2

Leiterwerkstoffe und ihre Bauelemente

- 2.1 Einführung
- 2.2 Klassische Bandleiter
- 2.3 Halbleitende Metalloxide
- 2.4 Elektronische Hoppingleiter
- 2.5 Ionische Hoppingleiter
- 2.6 Supraleiter

2.1 Einführung

Elektrische Leitfähigkeit von Werkstoffen

Definition: Leitfähigkeit

In linearer, isotroper Materie ist das angelegte elektrische Feld E proportional zur fließenden Stromdichte J (Ohmsches Gesetz).

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}$$

σ : elektrische Leitfähigkeit

Für den spezifischen Widerstand gilt: $\rho = \frac{1}{\sigma}$

Leitfähigkeit eines Materials

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = e_0 \cdot \sum_i |z_i| \cdot n_i \cdot \mu_i$$

e_0 : Elementarladung

z_i : Ladungszahl

n_i : Konzentration

μ_i : Beweglichkeit

} der Ladungsträgerart i
(Elektronen, Ionen, etc.)

Die physikalische Deutung dieser Beziehung, die Querempfindlichkeit der Leitfähigkeit zu anderen physikalischen Größen (z.B. Temperatur) und die Anwendung in Bauelementen ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

2.1 Einführung

Modelle des Ladungstransports im Überblick

klassische Theorie

Freies
Elektronengas

Geschwindigkeit
gemäß Boltzmann-
Verteilung (ideales
Gas)

Metalle (reine
Elektronenleiter)

Bandleiter

Quasifreie
Elektronen/ Löcher

Besetzung gemäß
Fermi-Verteilung
(Quantentheorie)

Metalle, Halbleiter,
Isolatoren

Hoppingleiter

Lokalisierte
Ladungsträger

Valenzaustausch,
Beweglichkeit von
Polaronen

Halbleitende Metall-
oxide, Ionenleiter

Supraleiter

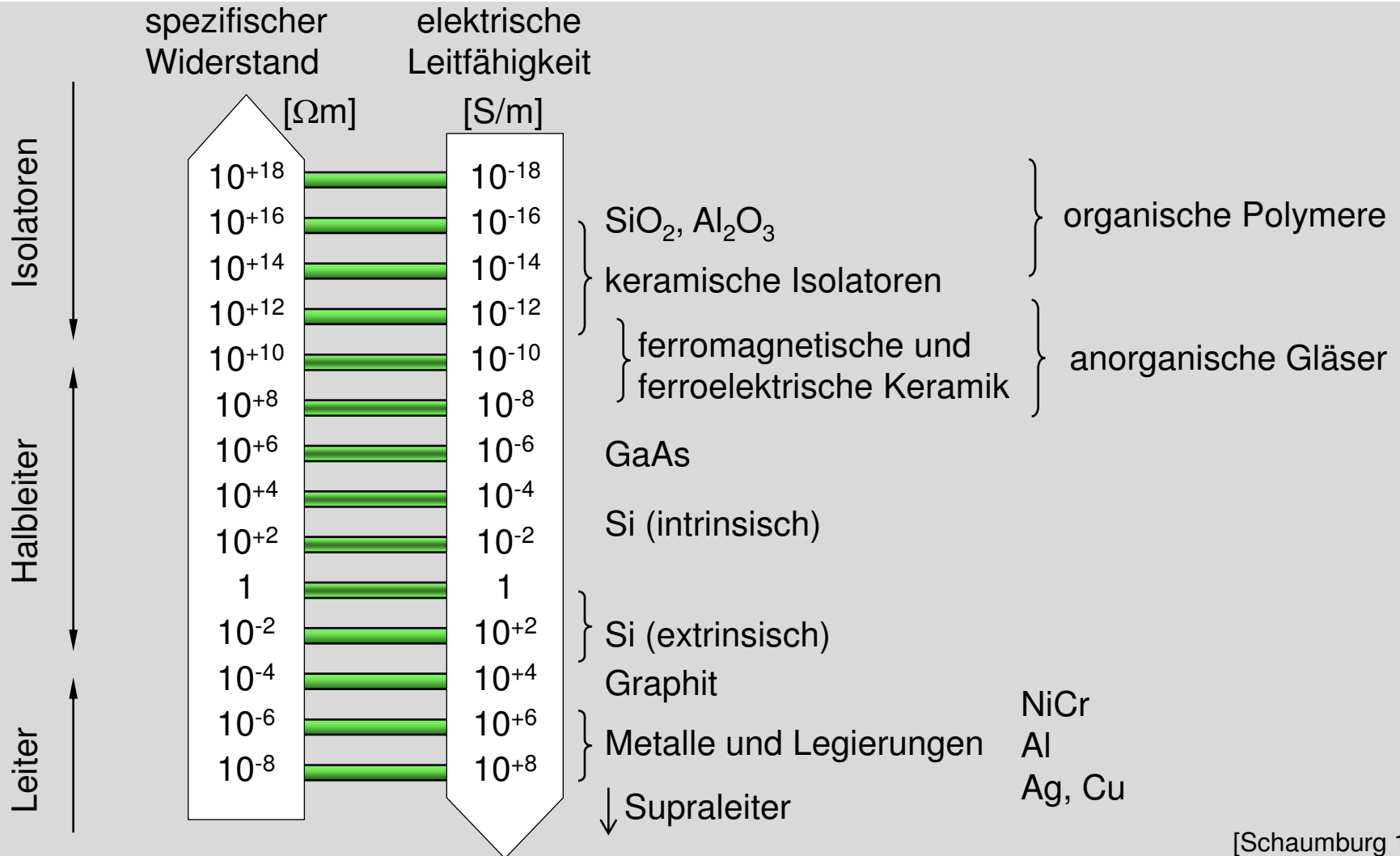
Elektronen in
Cooper-Paaren

Paarkopplung
kompensiert Stöße
am Atomgitter

Supraleitende Metalle,
SL - Legierungen

2.2 Klassische Bandleiter

Übersicht: Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit

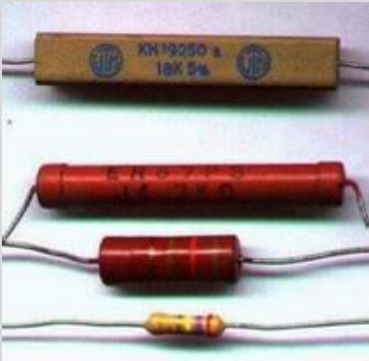


[Schaumburg 1990]

2.1 Einführung

Anwendung von Leiterwerkstoffen in Bauelementen (1)

Widerstände,
Leiter und Kontakte



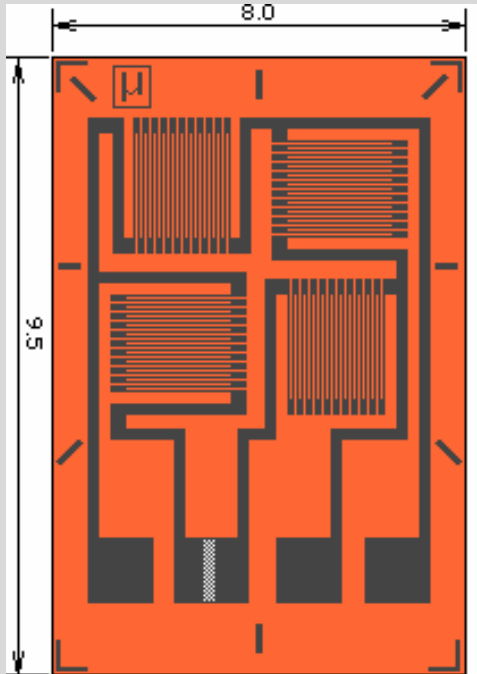
Resistive Temperatursensoren,
NTC-Thermistoren und Thermoelemente



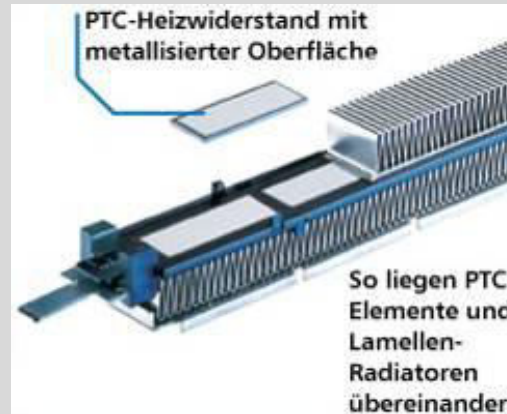
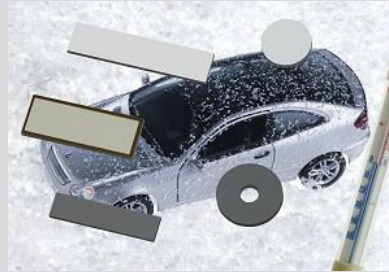
2.1 Einführung

Anwendung von Leiterwerkstoffen in Bauelementen (2)

Dehnmessstreifen (DMS)



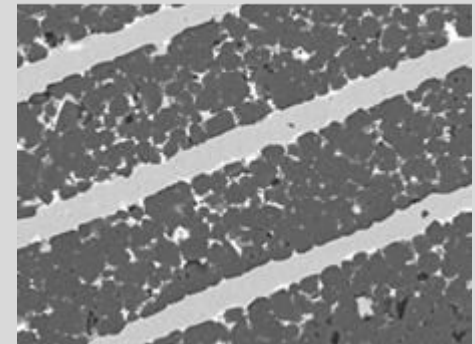
Kaltleiter (PTCs)



Varistoren



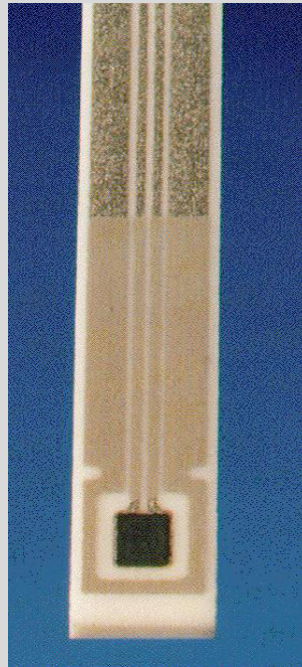
Microstructure ZnO-Varistor



2.1 Einführung

Anwendung von Leiterwerkstoffen in Bauelementen (3)

Lambdasonden und
resistive Abgassensoren



Supraleiter für
magnetische Anwendungen



2.2 Klassische Bandleiter

Wegbereiter der klassischen Leitungstheorie



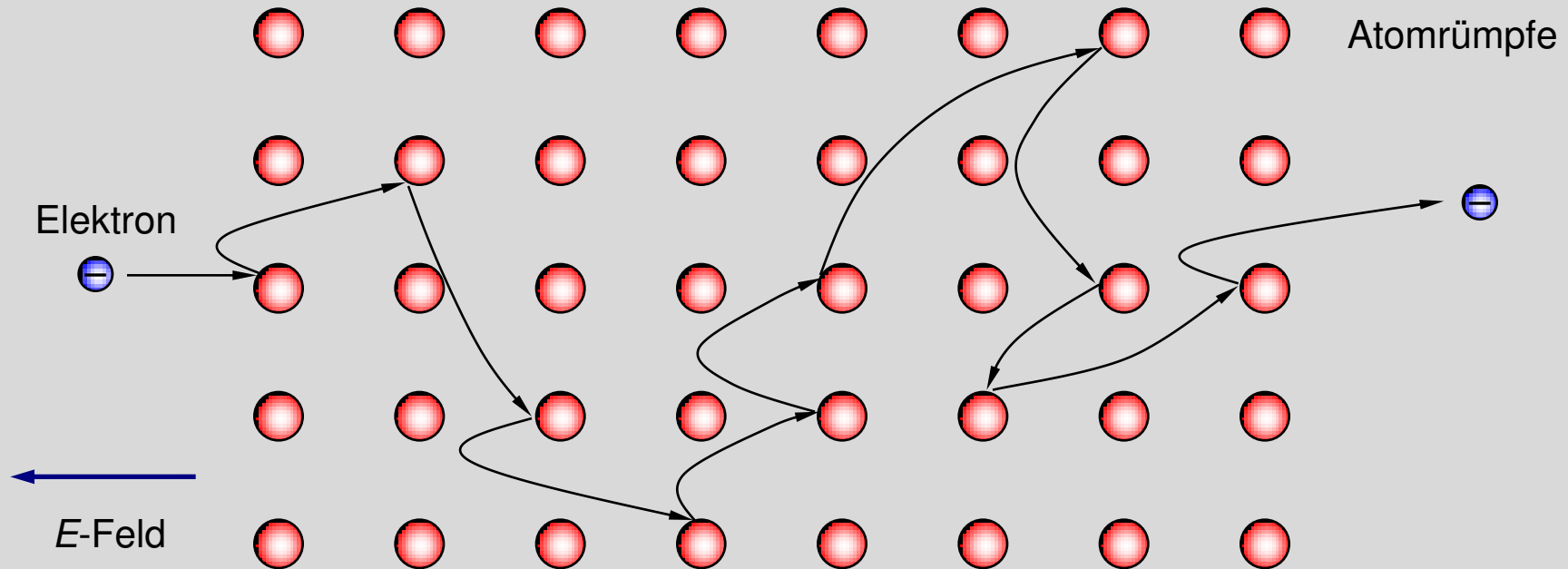
Paul Drude
*1863 †1906

Im Jahre 1900, drei Jahre nach der Entdeckung des Elektrons durch Thomson, legte Paul Drude den Grundstein für ein Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit sowie den optischen Eigenschaften von Metallen.

[<http://www.pdi-berlin.de/drude.pdf>]

2.2 Klassische Bandleiter

Vorstellung der elektronischen Leitfähigkeit nach Drude



Die Elektronen werden durch das angelegte elektrische Feld beschleunigt. Beim Transport durch das Atomgitter werden die Elektronen an den Atomrümpfen gestreut. Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ist die Stoßzeit. Zwischen den Stößen bewegen sich die Elektronen gemäß den klassischen mechanischen Bewegungsgleichungen auf parabolischen Bahnen. Die mittlere freie Weglänge ist in der Größenordnung des Gitterabstands.

2.2 Klassische Bandleiter

Gleichungen des Drude-Modells

- Beschleunigung des Elektrons zwischen zwei Stößen

$$a = \frac{e_0}{m} \cdot E$$

- Mittlere Geschwindigkeit v des Elektrons

$$\bar{v} = v_D = \frac{e_0 \cdot E}{m} \cdot \tau$$

- Stromdichte

$$j = n \cdot e_0 \cdot v_D$$

- Ohmsches Gesetz

$$j = \frac{n \cdot e_0^2 \cdot \tau}{m} \cdot E = \sigma \cdot E$$

- Beweglichkeit

$$\text{Def: } \mu = \frac{v_D}{E} = \frac{e_0 \cdot \tau}{m}$$

- Ergänzung um Löcher (Defektelektronen)

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_p = e_0 \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p)$$

- Allgemeine Leitfähigkeit:

$$\sigma_{\text{gesamt}} = \sum_i \sigma_i = e_0 \cdot \sum_i |z_i| \cdot n_i \cdot \mu_i$$

e_0 : Elementarladung; m : Elektronenmasse;
 $v_m = v_D$: Driftgeschwindigkeit; E : el. Feldstärke;
 τ : mittlere Flugdauer zwischen Kollisionen;
 n, p : Ladungsträgerdichten; z_i : Ladungszahl

[Rudden 1995]

2.2 Klassische Bandleiter

Übersicht Eigenschaften von Metallen

Metall	ρ $10^{-6} \Omega \text{ cm}$	μ^* $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	τ^* 10^{-14} s	L $10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2}$
Ag	1,62	66	3,7	2,31
Cu	1,68	44	2,5	2,28
Au	2,22	48	2,7	2,38
Al	2,73	13	0,7	2,22
Na	4,74	50	2,8	2,23
W	5,39	9,2	0,5	2,39
Zn	6,12	7,8 (+)	0,4	2,37
Cd	7,72	8,7 (+)	0,5	2,54
Fe	9,71	3,8	0,2	2,39
Pt	10,5	8,9	0,3	2,57
Sn	12,2	3,5	0,4	2,62
Pb	20,8	2,0 (+)	0,3	2,49
	spezifischer Widerstand	Ladungsträger- beweglichkeit	Stoßzeit	Lorenz-Zahl

Werte bei
Raumtemperatur

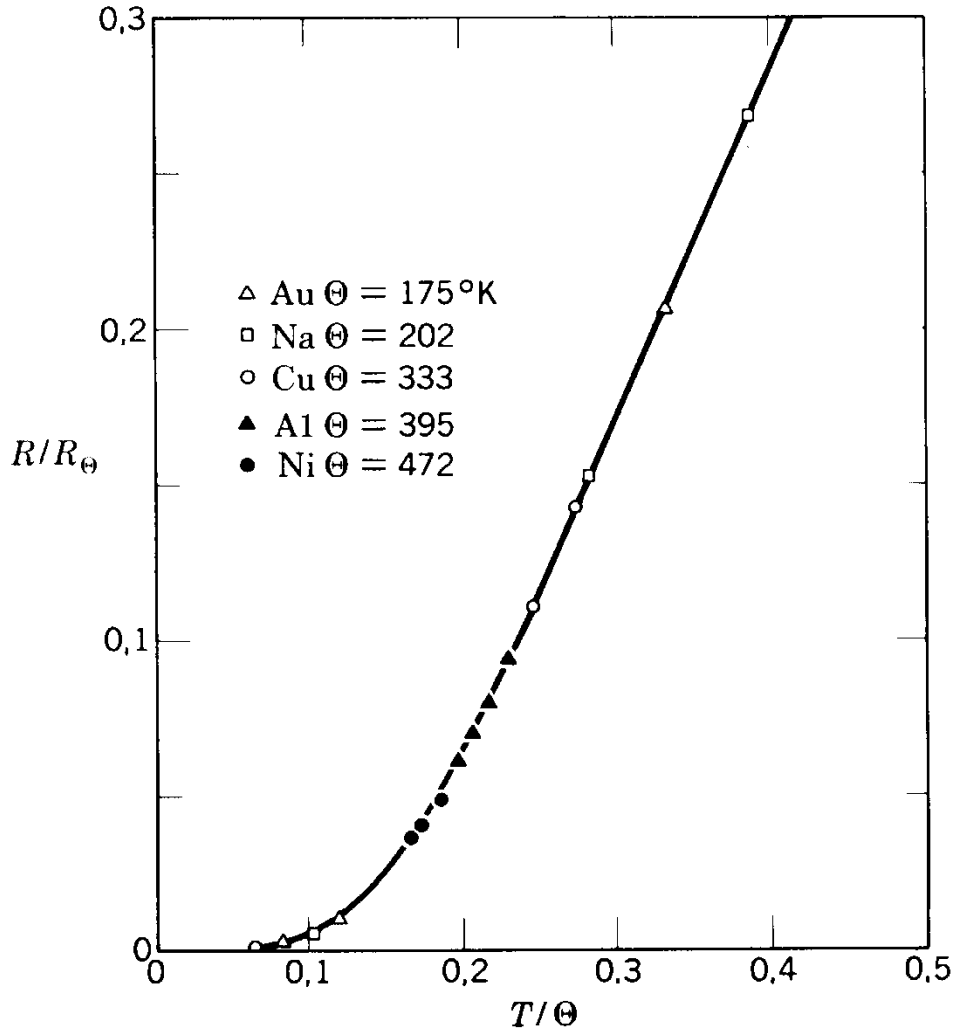
(+) Löcherleitung

* Berechnet aus μ mit
Elektronendichten, die
sich aus der Anzahl
der Valenzelektronen n
ergeben und effektiver
Masse $m_n = m$

[Arlt 1989]

2.2 Klassische Bandleiter

Regel nach Grüneisen für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit



$$\rho \propto T \cdot G(\Theta_D / T)$$

$$G(x) = x^{-4} \cdot \int_0^x \frac{s^5}{(e^s - 1) \cdot (1 - e^{-s})} ds$$

Diese Funktion ergibt
Proportionalität zu

$$\rho \propto T \text{ für } T > \Theta_D$$

$$\rho \propto T^5 \text{ für } T < \Theta_D$$

$$x = \Theta_D / T$$

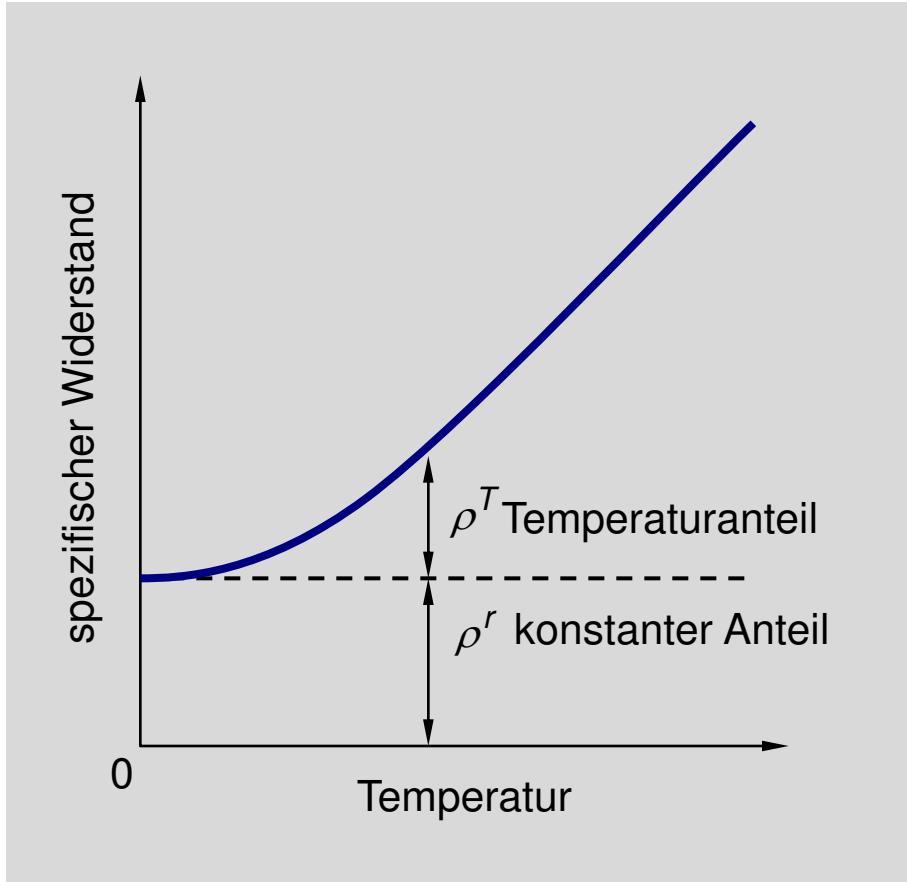
s = Variable

e = Exponentialfunktion

Θ_D = Debye-Temperatur

2.2 Klassische Bandleiter

Regel nach Matthiessen für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit



Matthiessensche Regel

$$\rho = \rho^T(T) + \rho^r$$

Wärmebewegung
des Gitters

„andere“
Parameter

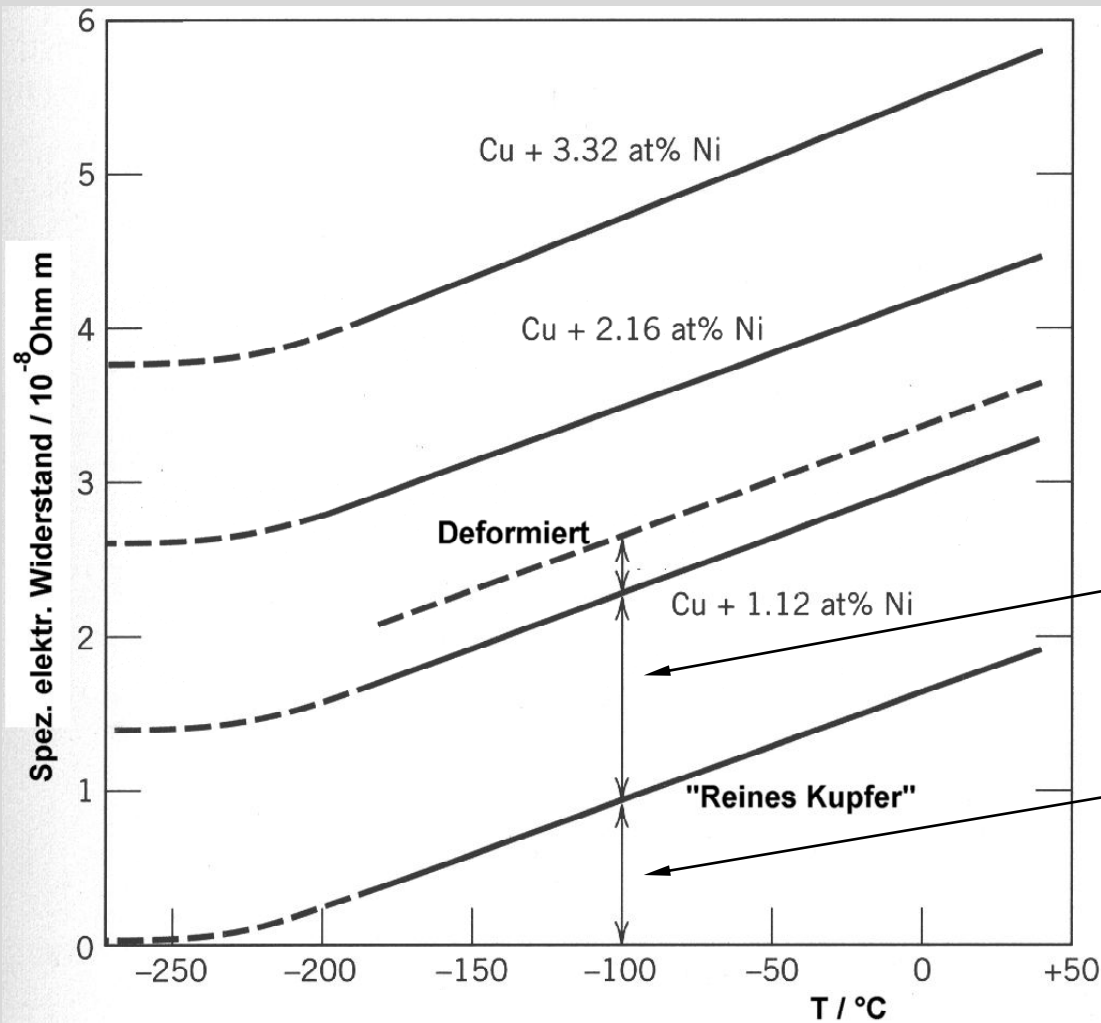
„andere“ temperaturunabhängige Parameter

- Fremdatome
- Versetzungen
- andere Defekte im Gitter
(Korngrenzen, Zweitphasen, ...)

[Schaumburg 1990 , Tipler 1994]

2.2 Klassische Bandleiter

Leitfähigkeit von metallischen Werkstoffen bei tiefen Temperaturen



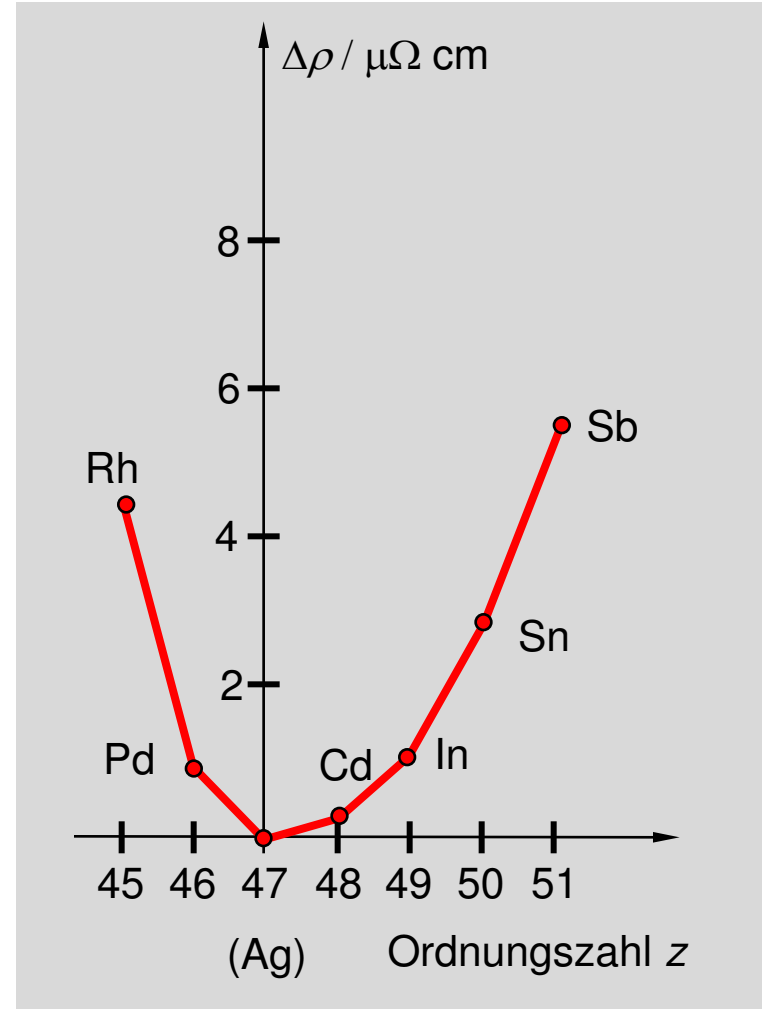
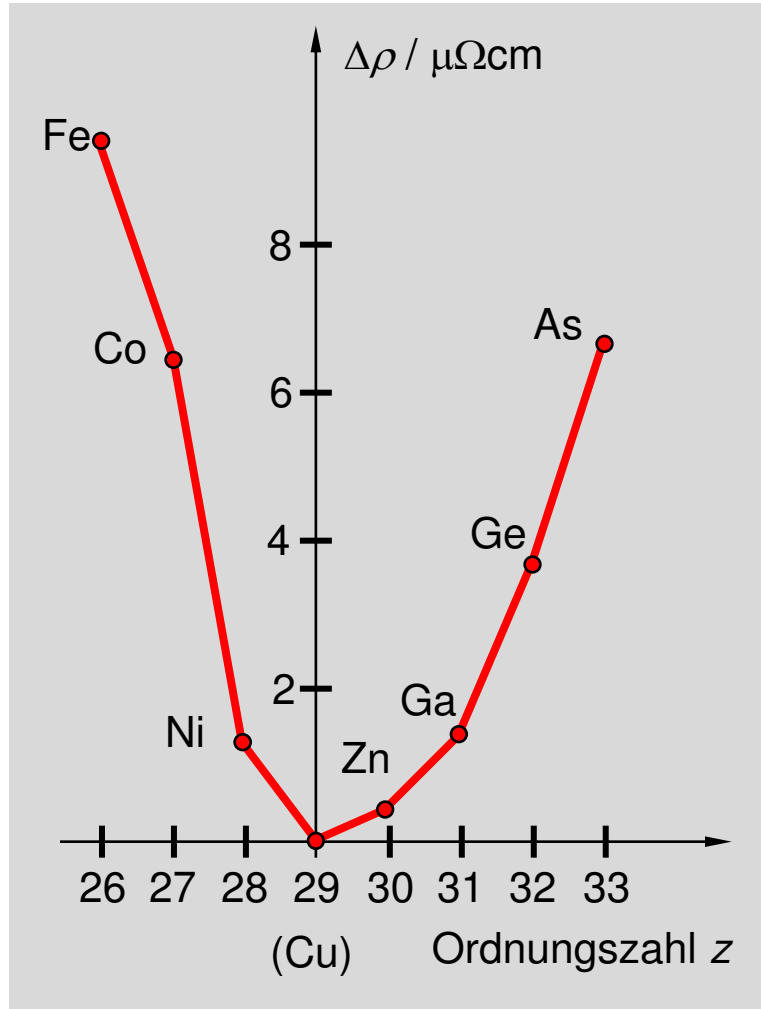
ρ^r temperaturunabhängiger Anteil

ρ^T Temperaturanteil

[Callister 1994]

2.2 Klassische Bandleiter

Widerstandserhöhung durch den Einbau von Fremdatomen



Faustregel

Je größer die Differenz der Ordnungszahlen zwischen den Atomsorten (Wirtsgitter und Fremdstoffe), desto größer ist die Erhöhung des elektrischen Widerstands.

2.2 Klassische Bandleiter

Wiedemann-Franz-Gesetz und Lorenz-Zahl

Bekannt: gute elektrische Leiter sind auch gute Wärmeleiter

Empirischer Zusammenhang beschrieben durch:

Wiedemann-Franz-Gesetz

$$L = \frac{\lambda_W}{\sigma} \cdot \frac{1}{T}$$

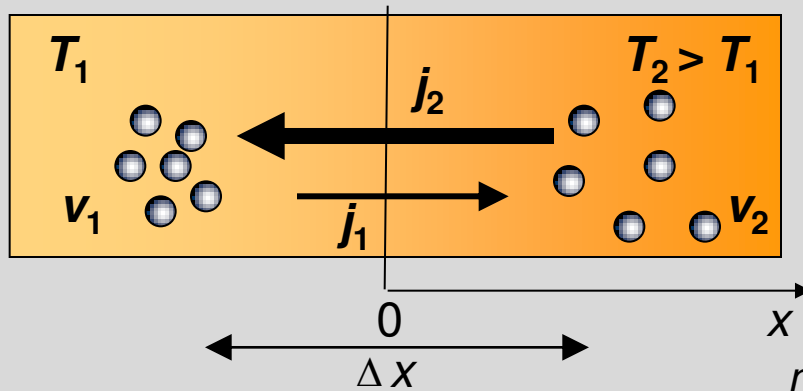
L : Lorenz-Zahl in $[V^2K^{-2}]$



2.2 Klassische Bandleiter

Ableitung der Lorenz-Zahl und der therm. Leitfähigkeit für Metallen

- **Drude-Theorie** implizite Annahme: Wärmeleitfähigkeit wird vermittelt durch Elektronen
- Kopplung von Wärme- und Ladungstransport in Metallen und Halbleitern: „**Thermokraft**“
- In nichtmetallischen Festkörpern Wärmetransport durch Phononen



freie Weglänge: $\Delta x = v \cdot \tau$

Unterschied in thermischen Geschwindigkeiten führt zu Netto-Teilchenstromdichte von rechts nach links:

$$j_n = n(v_1 - v_2) \approx -n \frac{dv}{dx} \Delta x = -n \frac{dv}{dT} \frac{dT}{dx} \Delta x$$

Thermische Geschwindigkeit (Abschätzung):

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \Rightarrow \frac{dv}{dT} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3k}{mT}} \Rightarrow j_n = -n \frac{3k\tau}{2m} \frac{dT}{dx}$$

Wärmestromdichte: $\Rightarrow q_W = \frac{3}{2} kT \cdot j_n = -\left(\frac{3}{2}\right)^2 \frac{n\tau}{m} k^2 T \frac{dT}{dx} = -\lambda_W \cdot \frac{dT}{dx}$

λ_W : **Wärmeleitfähigkeit**

Lorenz-Zahl: $L = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot \frac{k^2}{e_0^2} = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2}$

Aus Quantentheorie: $L = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2}{e_0^2} = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2}$

[Grosse 1979]

2.2 Klassische Bandleiter

Übersicht Metalle

Gruppe	Element	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	TK_ρ [% / K]	λ_W [W/cmK]	Gruppe	Element	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	TK_ρ [% / K]	λ_W [W/cmK]
1	Na	4,2		1,4	14	Sn	12	0,43	0,7
	K	6,2		0,9		Pb	21	0,35	0,4
11	Cu	1,7	0,43	4,0	8	Fe	9,7	0,65	0,7
	Ag	1,6	0,41	4,1		Co	6,2	0,60	0,7
	Au	2,2	0,40	3,1		Ni	6,8	0,69	0,9
2	Mg	4,5	0,41	1,4	5 / 6	Ta	13	0,38	0,5
	Ca	3,9	0,42			Cr	14	0,30	0,7
12	Zn	5,9	0,42	1,1		Mo	5,2	0,40	1,4
	Cd	6,8	0,42	1,0		W	5,5	0,40	1,6
	Hg	97	0,08	0,08	9 / 10	Rh	4,5	0,42	0,9
13	Al	2,7	0,43	2,3		Pd	9,8	0,38	0,7
						Pt	9,8	0,39	0,7

[von Münch 1993]

2.2 Klassische Bandleiter

Grenzen des Drude-Modells

Drudes Annahmen können in der Festkörperphysik als Äquivalent zu den Bohrschen Postulaten betrachtet werden. Allerdings gibt es einige Fälle, in denen sich das Modell als unzureichend erweist:

1. Die mittlere freie Weglänge Δx und der Gitterabstand λ liegen **nicht** in der gleichen Größenordnung.

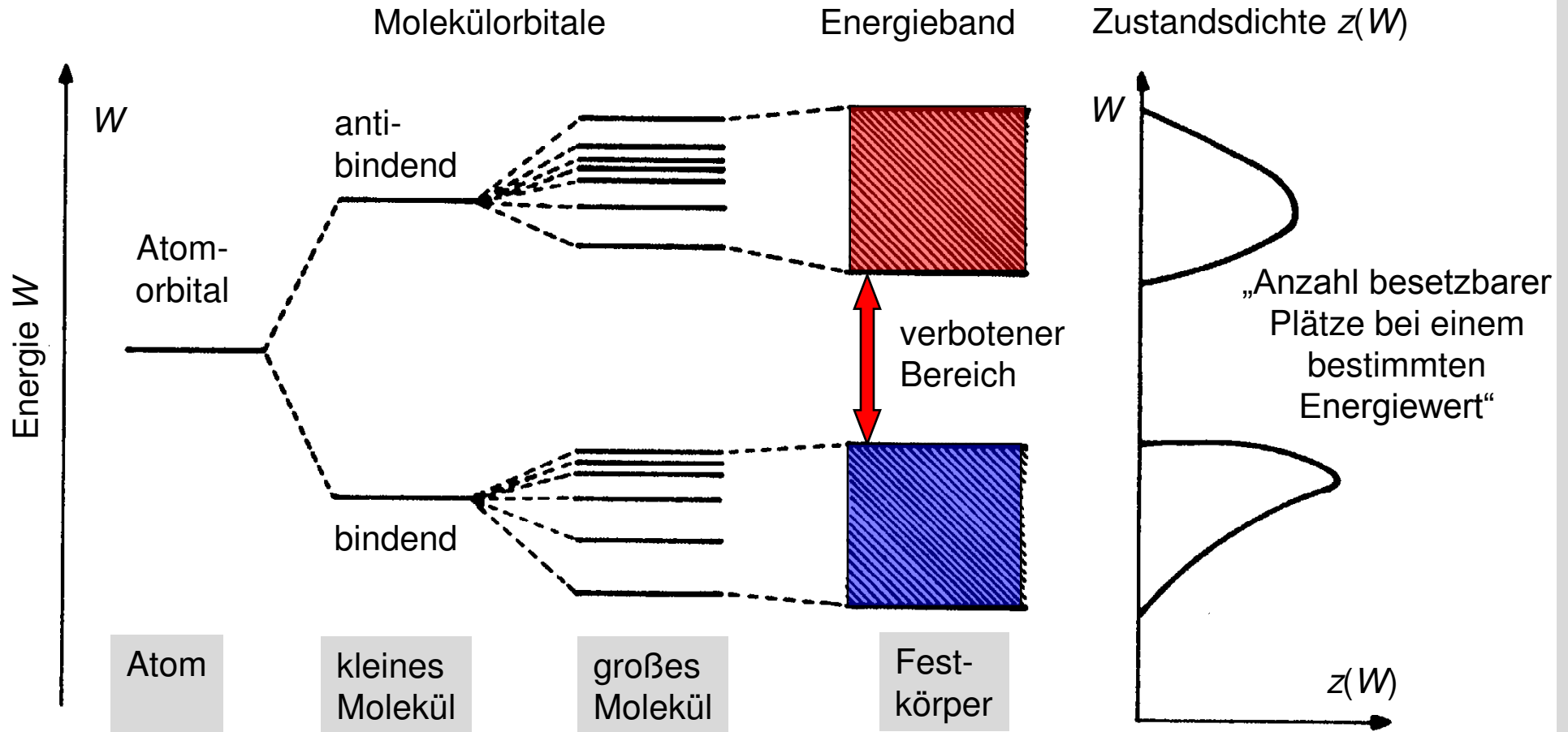
Bsp: λ (Kupfer, 300K) = 0.36 nm; aus $\Delta x = v_D \cdot \tau$ $\sigma = \frac{n \cdot e_0^2 \cdot \tau}{m}$ folgt $\Delta x(\text{Kupfer}) = 2,9 \text{ nm}$.

2. Die experimentellen Werte für die spezifischen Wärmekapazitäten sind **kleiner** als die theoretischen Werte. Wahrscheinlich ist die von Drude benutzte Elektronenkonzentration zu groß, d.h. nur ein Bruchteil der Elektronen im Elektronengas scheint zur spezifischen Wärmekapazität beizutragen.
3. In einer Vorstellungswelt nach Drude wird zwar intuitiv klar, dass bei erhöhter Temperaturmehr Stöße mit dem Gitter stattfinden und sich deshalb der beobachtete Widerstand erhöhen muss. Jedoch wird dieser Effekt nicht quantitativ modelliert, sondern findet sich lediglich implizit in der mittleren Flugzeit des Elektrons wieder.

[Rudden 1995]

2.2 Klassische Bandleiter

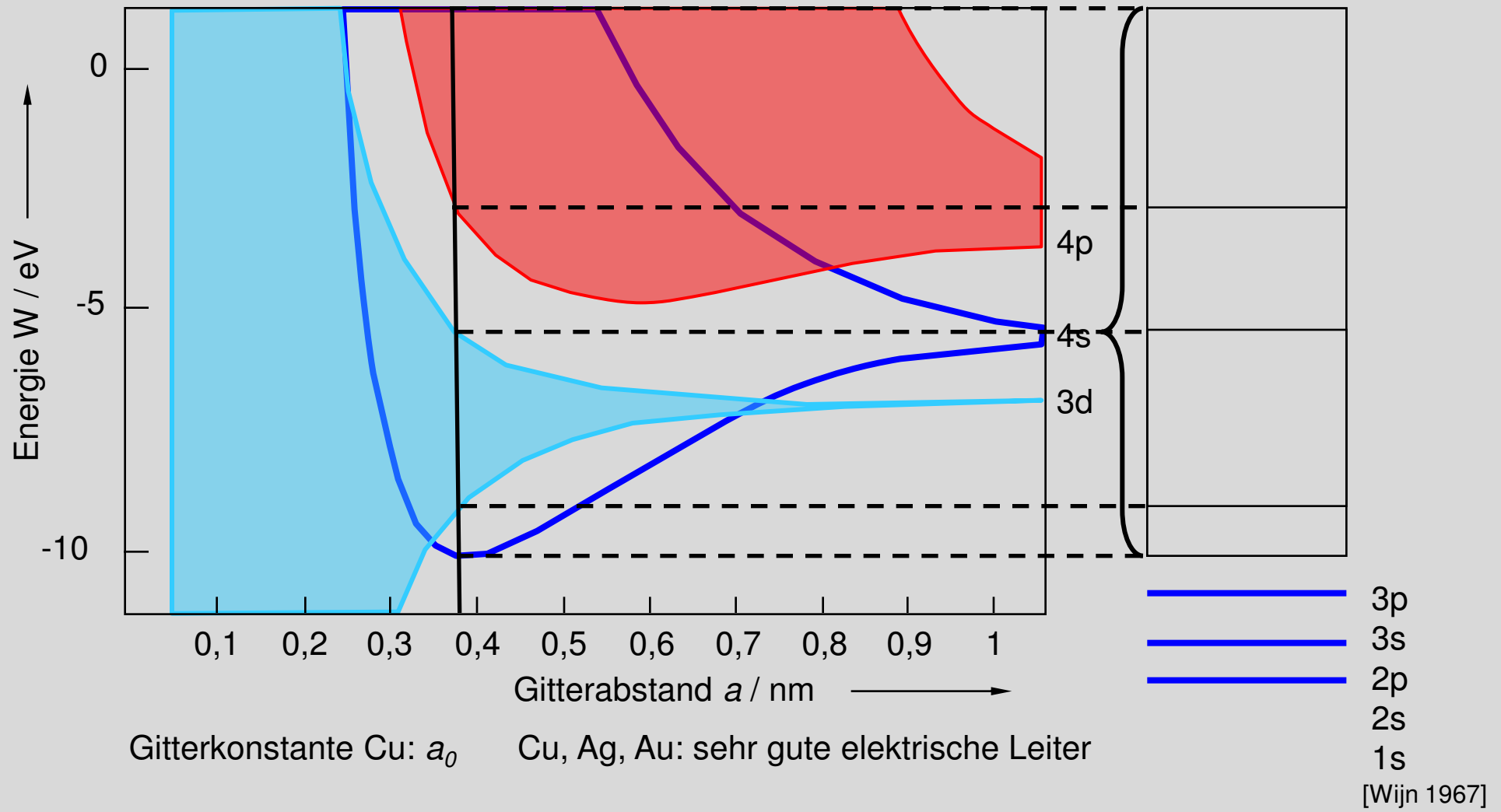
Entstehung von Energiebändern beim Übergang zum Festkörper (2)



[Cox 1987]

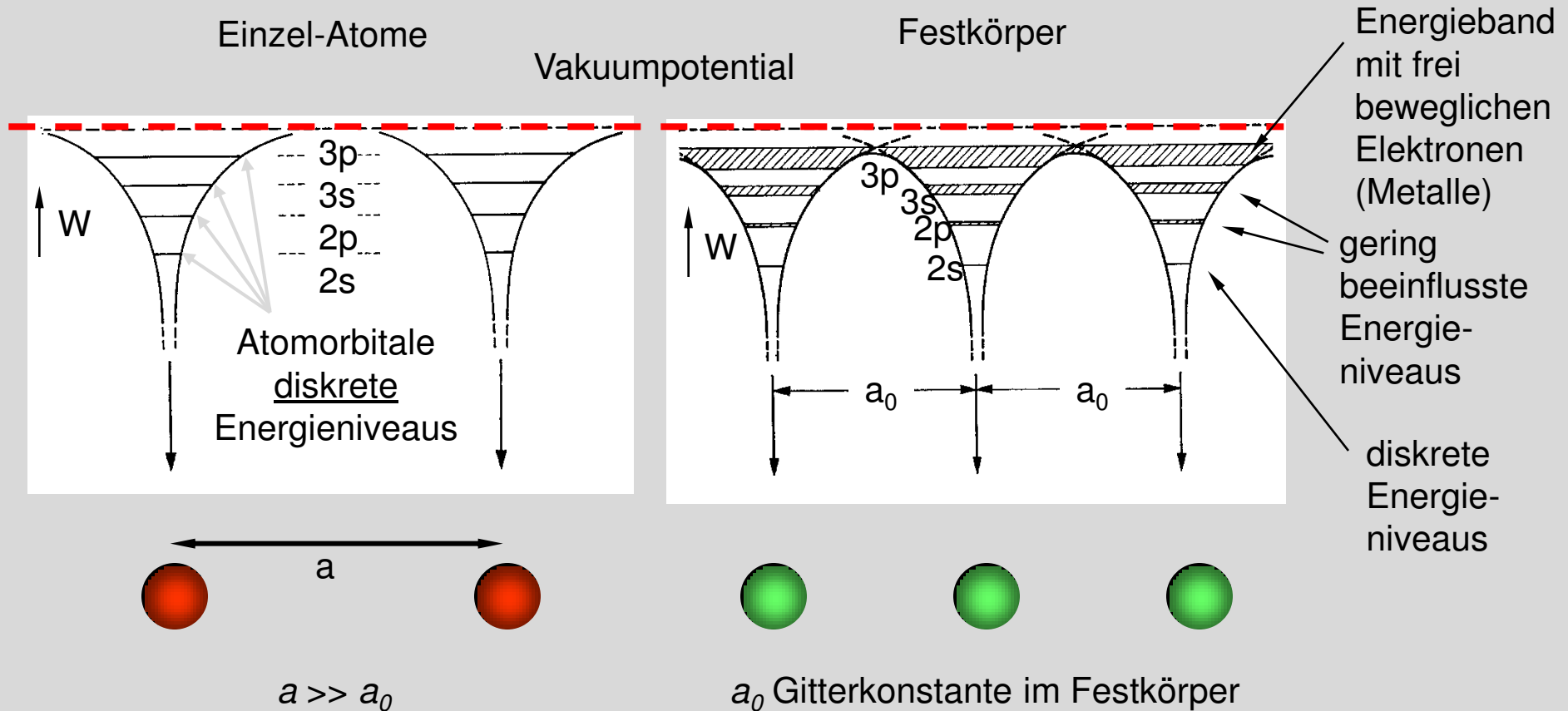
2.2 Klassische Bandleiter

Bandschema von Kupfer (Cu)



2.2 Klassische Bandleiter

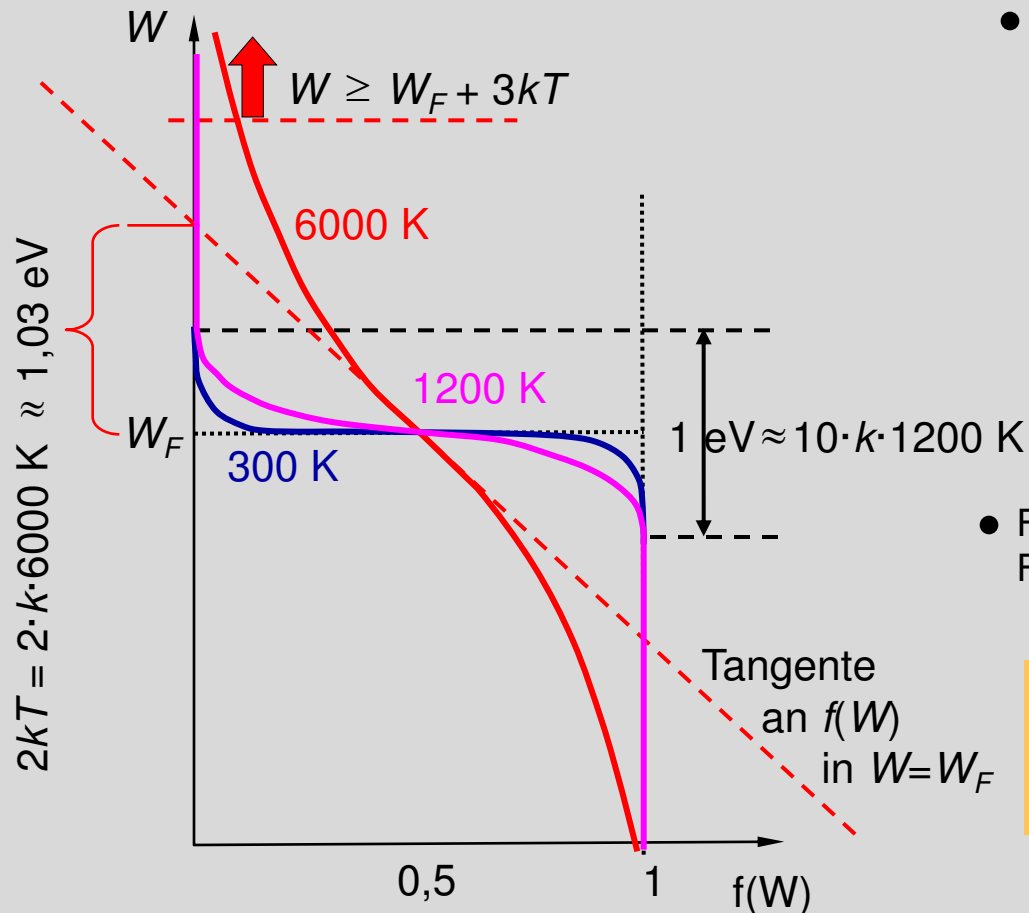
Entstehung von Energiebändern beim Übergang zum Festkörper (1)



[Wijn 1967]

2.2 Klassische Bandleiter

Besetzung gemäß Fermi- bzw. Boltzmann-Verteilung



- Fermi-Verteilung der Energiezustände (Fermi-Dirac-Statistik)

$$f(W, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{W - W_F}{kT}}}$$

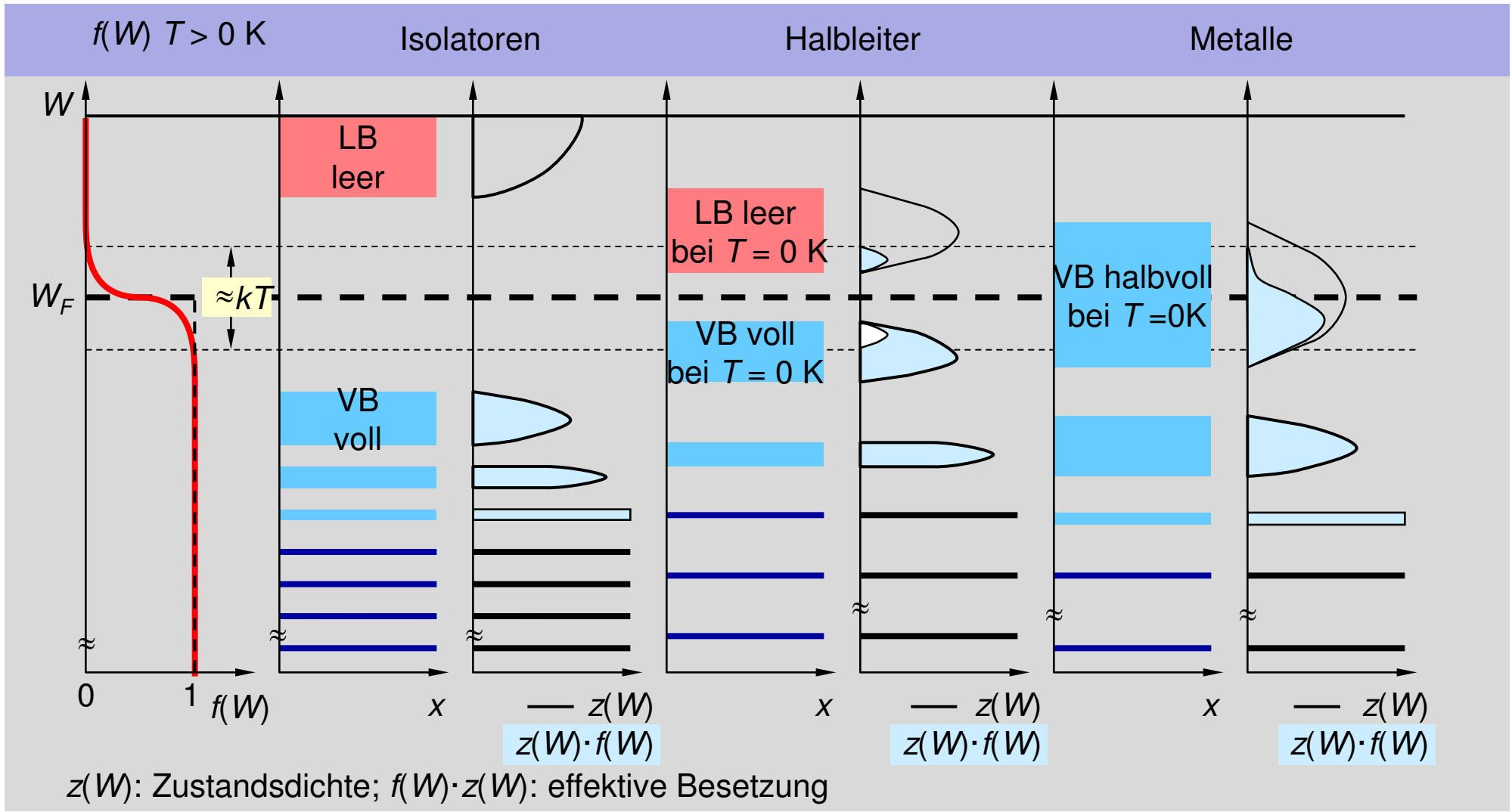
- Für $W \geq (W_F + 3kT)$
Fermi-Verteilung $f(W, T) \rightarrow$ Boltzmann-Verteilung $f_B(W, T)$

$$f(W, T) \approx f_B(W, T) = e^{-\frac{W - W_F}{kT}}$$

[Heime / 3.32]

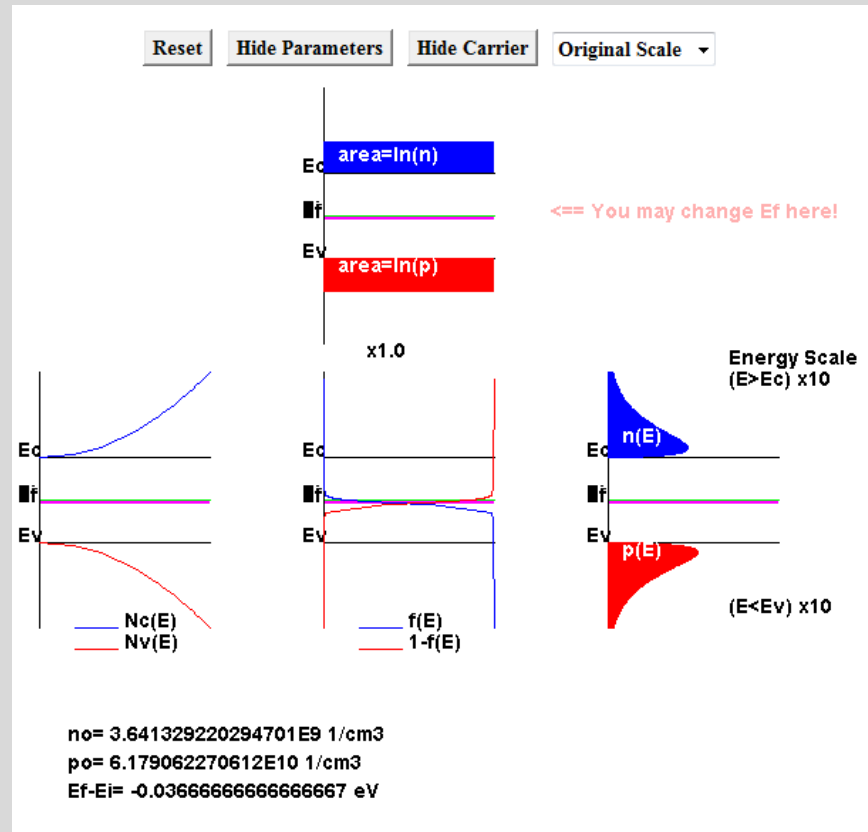
2.2 Klassische Bandleiter

Vergleich der Bandbesetzung bei Isolator, Halbleiter und Metall (1)



2.2 Klassische Bandleiter

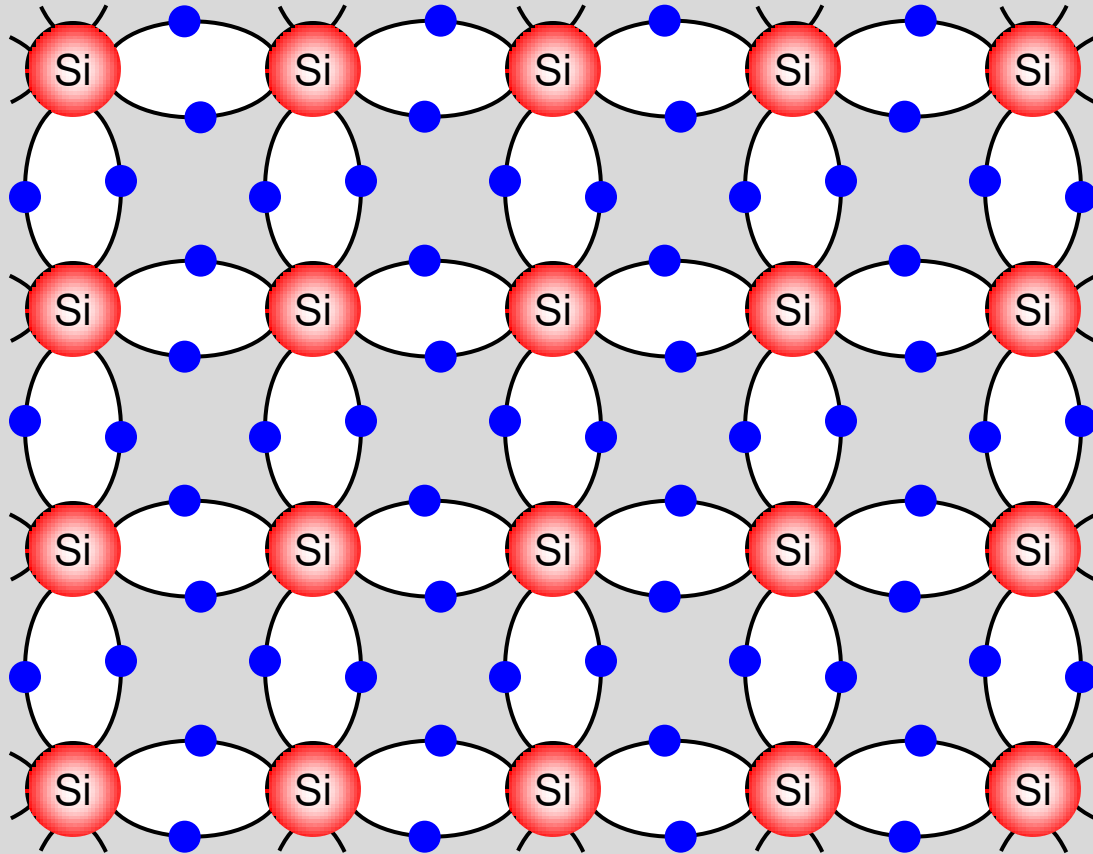
Applet: Abhängigkeit von Fermi-Energie



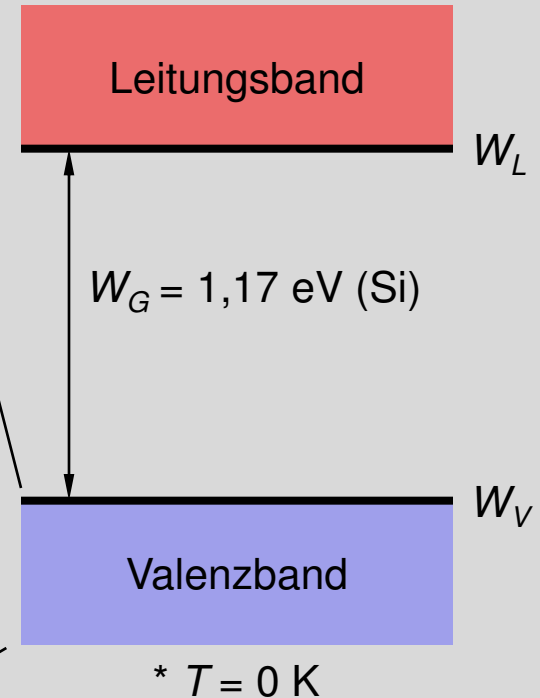
[<http://www.acsu.buffalo.edu/~wie/applet/fermi/sfw/show.html>]

2.2 Klassische Bandleiter

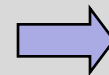
Halbleitereffekt am Beispiel von Silizium bei $T = 0 \text{ K}$



Einfaches Bändermodell



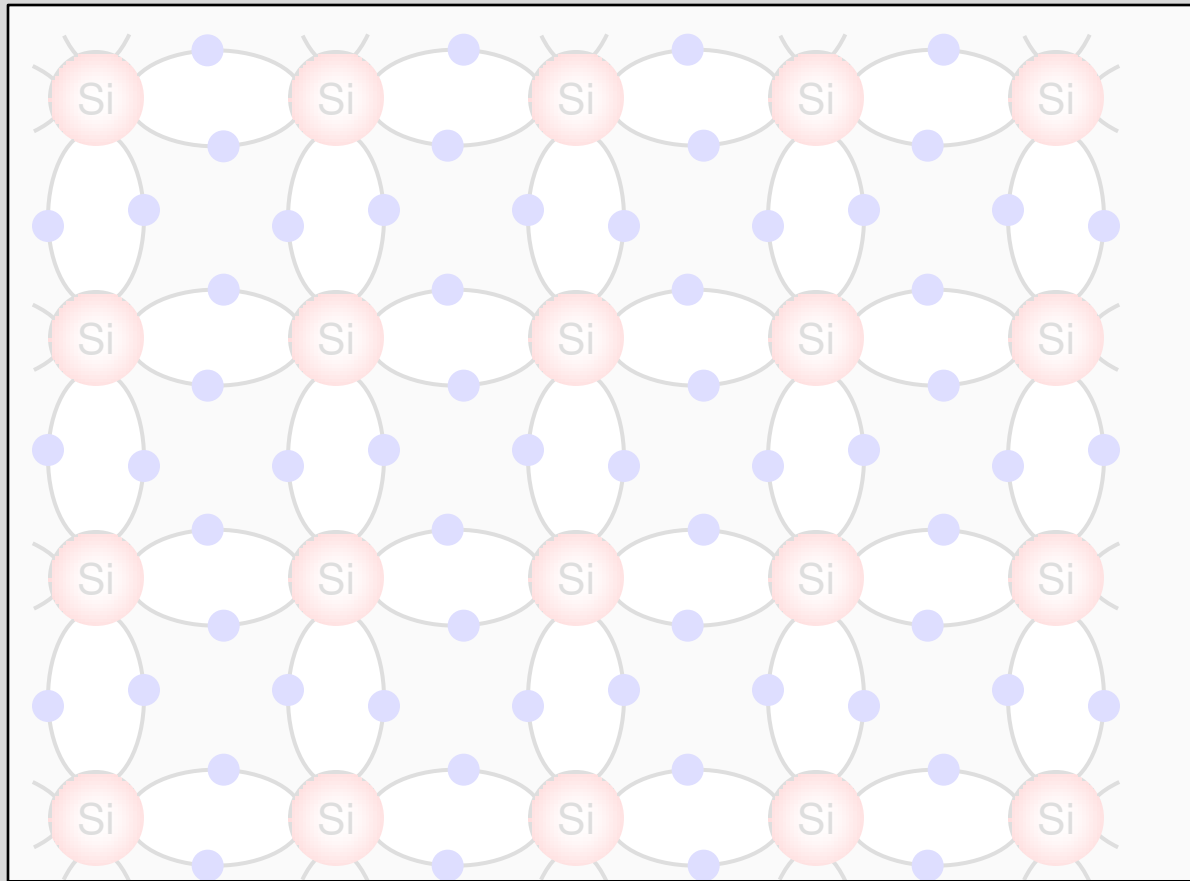
Si^{4+} (Ge^{4+}): 4 Valenzelektronen (sp^3 -Hybridisierung)



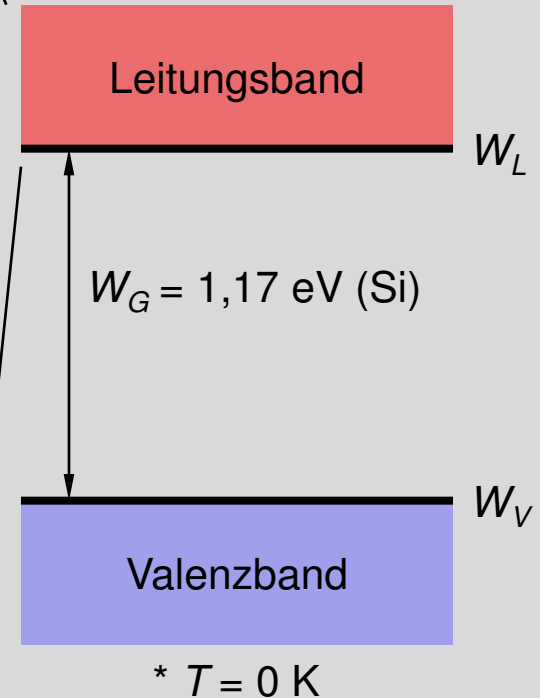
Alle Elektronen im Valenzband

2.2 Klassische Bandleiter

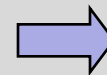
Halbleitereffekt am Beispiel von Silizium bei $T = 0 \text{ K}$



Einfaches Bändermodell



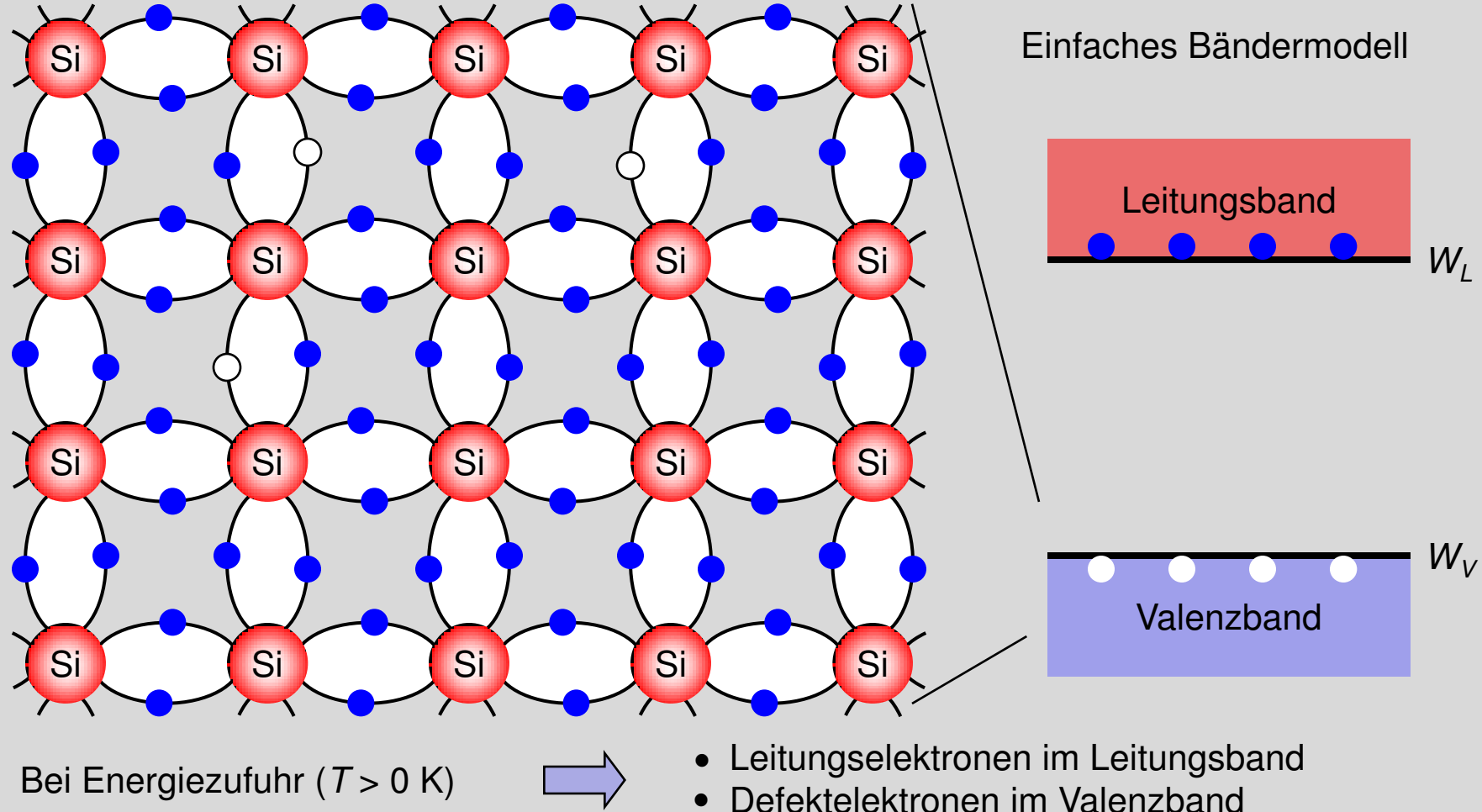
$\text{Si}^{4+} (\text{Ge}^{4+})$: 4 Valenzelektronen (sp^3 -Hybridisierung)



Alle Elektronen im Valenzband

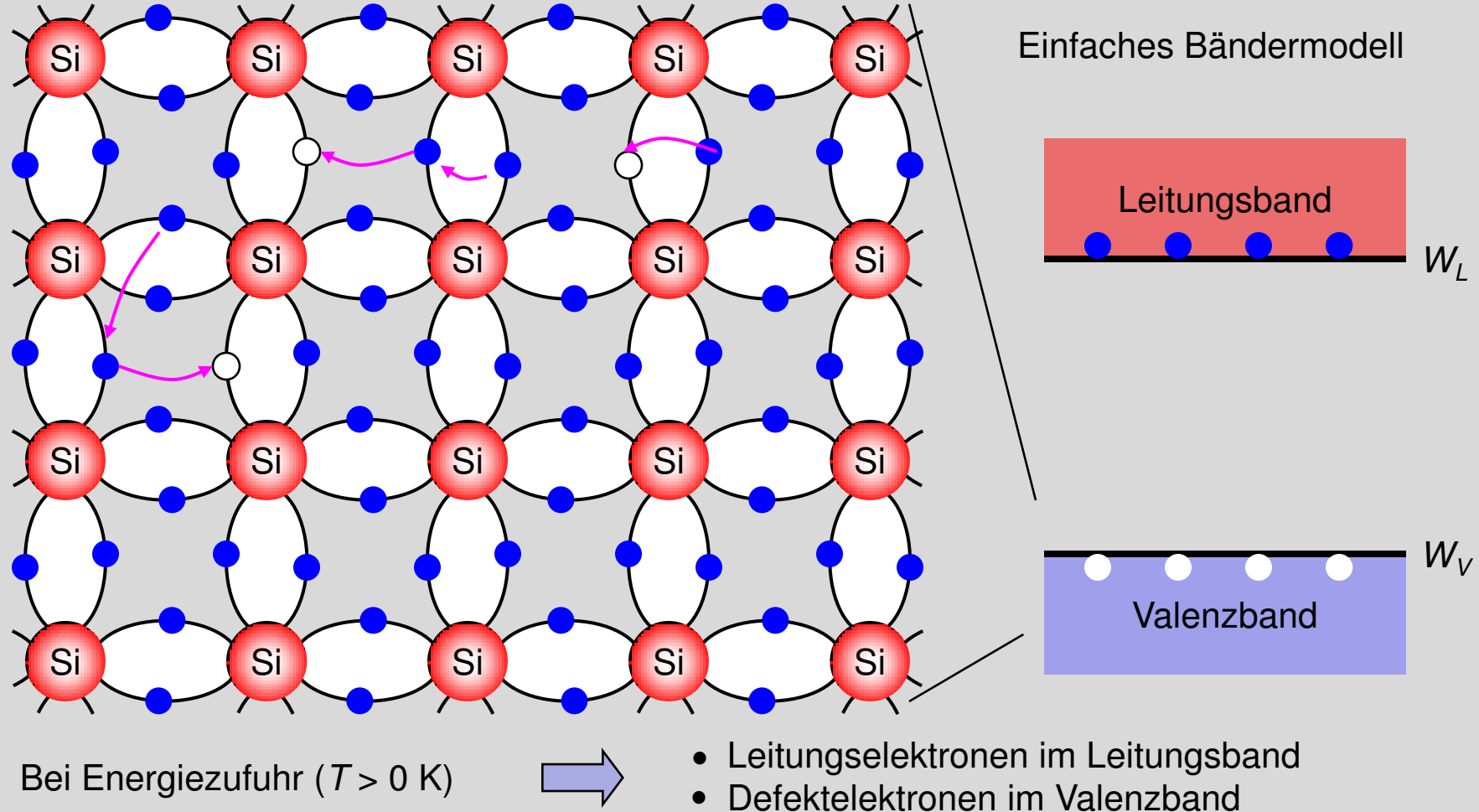
2.2 Klassische Bandleiter

Halbleitereffekt am Beispiel von Silizium bei $T > 0\text{ K}$



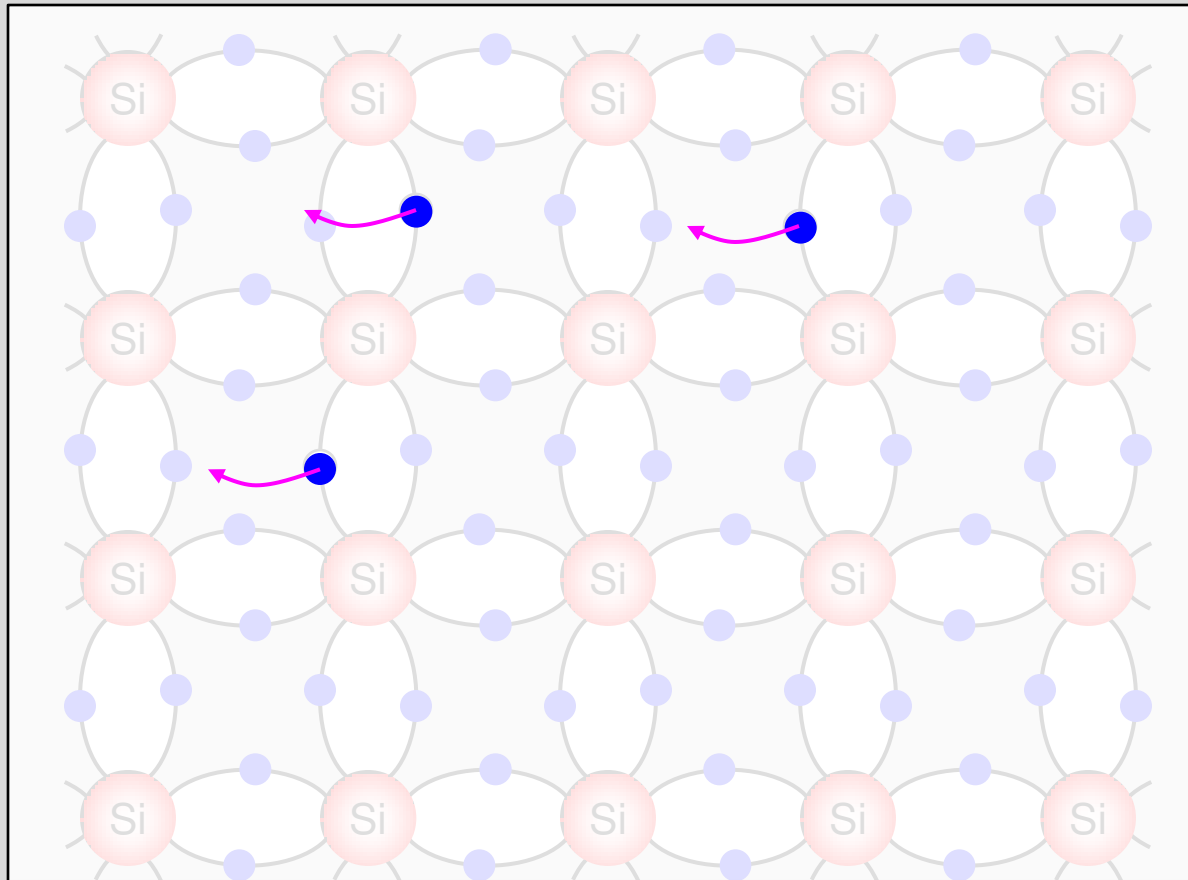
2.2 Klassische Bandleiter

Halbleitereffekt am Beispiel von Silizium bei $T > 0\text{ K}$

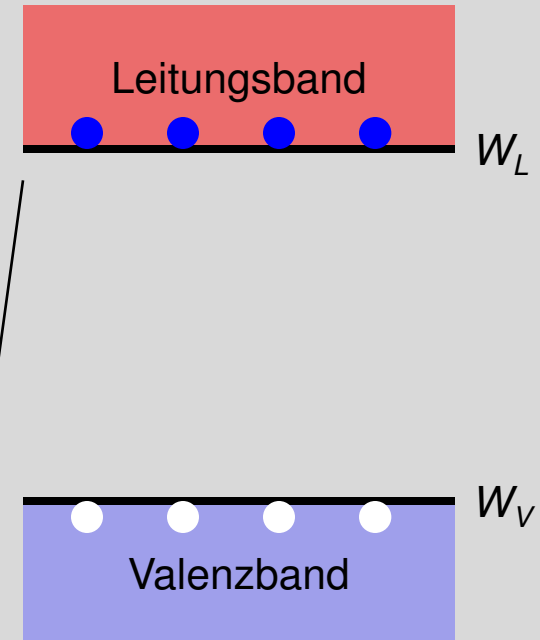


2.2 Klassische Bandleiter

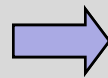
Halbleitereffekt am Beispiel von Silizium bei $T > 0 \text{ K}$



Einfaches Bändermodell



Bei Energiezufuhr ($T > 0 \text{ K}$)



- Leitungselektronen im Leitungsband
- Defektelektronen im Valenzband

2.2 Klassische Bandleiter

Gleichungssatz für Eigenhalbleiter (1)

- Elektronenkonzentration n im Leitungsband

$$n = N_L \cdot e^{\frac{-(W_L - W_{Fi})}{kT}}$$

- Löcherkonzentration p im Valenzband

$$p = N_V \cdot e^{\frac{-(W_{Fi} - W_V)}{kT}}$$

- Eigenleitungskonzentration n_i

$$n_i = N_{eff} \cdot e^{\frac{-\Delta W_G}{2kT}}$$

- Fermi-Niveau im intrinsischen Halbleiter

$$W_{Fi} = W_V + \frac{1}{2} \Delta W_G + \frac{3}{4} kT \cdot \ln \frac{m_p}{m_n} \quad \text{mit} \quad W_L = W_V + \Delta W_G$$

$$W_{Fi} = W_V + \frac{1}{2} \Delta W_G, \text{ wenn } m_p = m_n$$

- effektive Zustandsdichte des LB

$$N_L = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_n \cdot kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

- effektive Zustandsdichte des VB

$$N_V = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_p \cdot kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

- mittlere effektive Zustandsdichte

$$N_{eff} = \sqrt{N_L \cdot N_V}$$

2.2 Klassische Bandleiter

Gleichungssatz für Eigenhalbleiter (2)

- Eigenleitung durch thermisch angeregte Elektron-Loch-Paare (intrinsische Leitfähigkeit)

$$\sigma_i = n_i \cdot e_0 \cdot (\mu_n + \mu_p)$$

- Beweglichkeit der Elektronen und Löcher

$$\mu_p = \frac{e_0 \cdot \tau_p}{m_p} \quad \mu_n = \frac{e_0 \cdot \tau_n}{m_n}$$

- Einstein-Beziehung: Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{kT}{e} \cdot \mu$$

- Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit

$$\mu_n \propto T^{-\beta_n} \quad \mu_p \propto T^{-\beta_p}$$

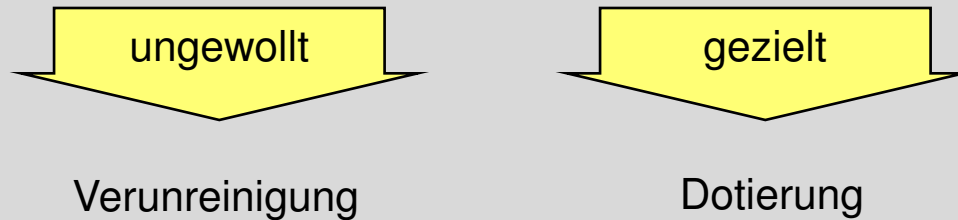
Mit der Temperatur nehmen die Gitterschwingungen (Phononen) zu, an denen die Ladungen gestreut werden, was die Beweglichkeit reduziert.

2.2 Klassische Bandleiter

Einfluss von Dotierungen

Reale Kristalle haben stets Störungen

- Punktdefekte: Leerstellen, Fremdatome, Atome auf Zwischengitterplätzen



Reinheit von HL-Kristallen: $10^{10} \dots 10^{12} / \text{cm}^3$ (Stand der Technik)

- Versetzungen: Abstände der Gitteratome sind gestört,
bevorzugte Anlagerung von Fremdatomen

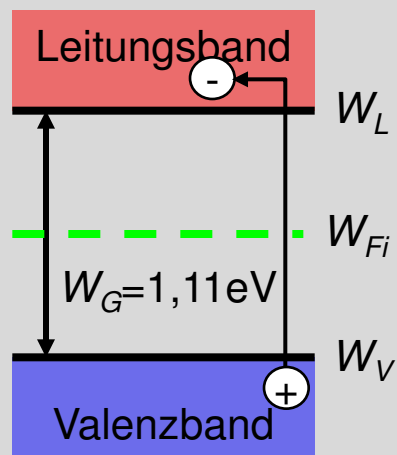
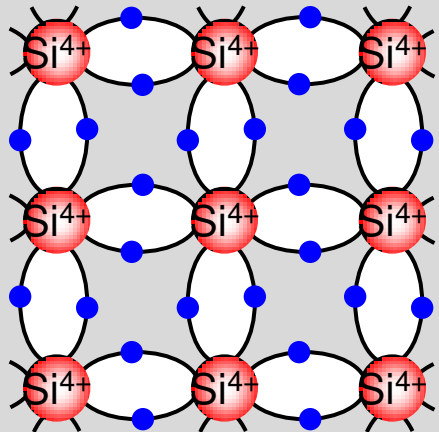
geforderte Versetzungsdichte im Wafer: $1 / \text{cm}^2$

technisch realisierbare versetzungsarme Kristalle: $10^3 \dots 10^4 / \text{cm}^2$

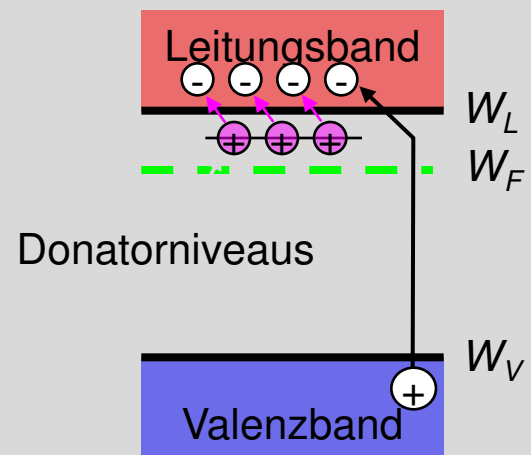
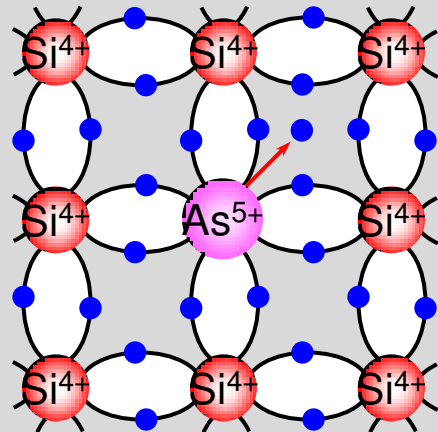
2.2 Klassische Bandleiter

Gegenüberstellung von intrinsischer und Störstellenleitung

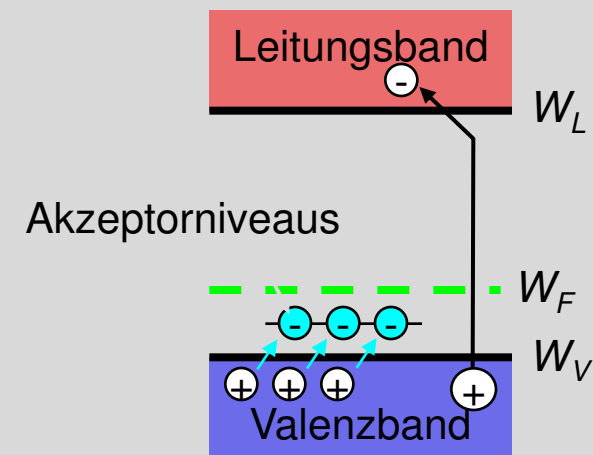
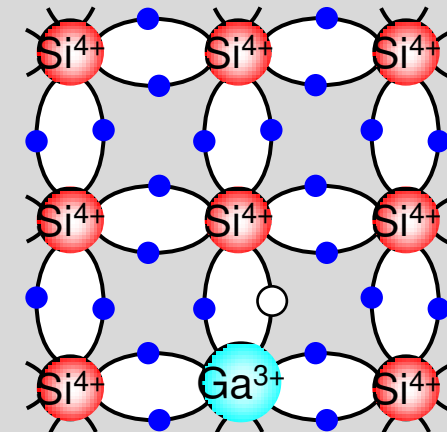
i-Leitung (Eigenhalbleiter)



n-Leitung (donatordotiert)



p-Leitung (akzeptordotiert)



[Hahn 1983]

2.2 Klassische Bandleiter Donatoren und Akzeptoren

Donatoren Störstellen im Kristall, die Elektronen an das Leitungsband abgeben
 n - Leitung

Ionisierungsenergie*:
$$\Delta W_D = \frac{m_n \cdot e_0^4}{2 \cdot (4\pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar)^2}$$

in Si: P $\Delta W_D = 45 \text{ meV}$
 Sb $\Delta W_D = 39 \text{ meV}$
 As $\Delta W_D = 54 \text{ meV}$

Akzeptoren Störstellen im Kristall, die Elektronen aus dem Valenzband aufnehmen
 p - Leitung

Ionisierungsenergie*:
$$\Delta W_A = \frac{m_p \cdot e_0^4}{2 \cdot (4\pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar)^2}$$

in Si: B $\Delta W_A = 45 \text{ meV}$
 Al $\Delta W_A = 67 \text{ meV}$
 Ga $\Delta W_A = 72 \text{ meV}$

➡ „flache“ Störstellen und „tiefe“ Störstellen (Haftstellen, traps) je
 nach tatsächlicher Ionisierungsenergie der Störstelle im Kristall

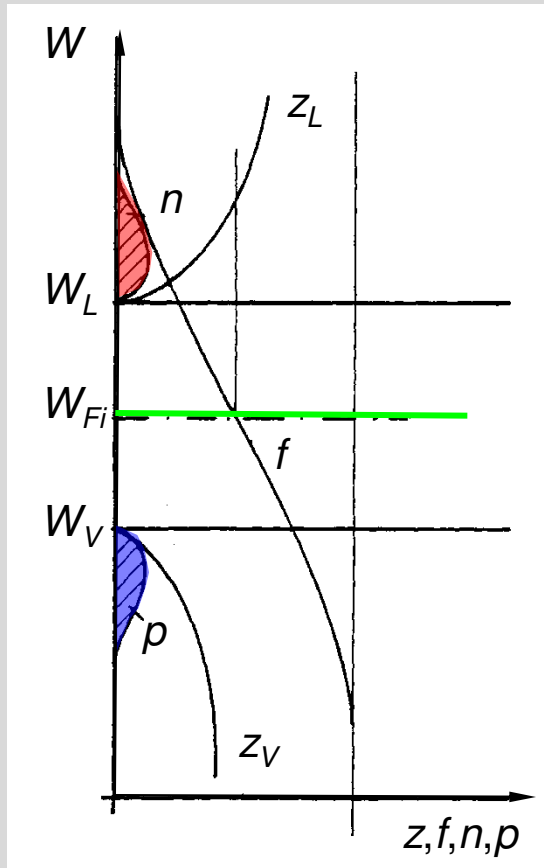
* Berechnung nach dem Wasserstoffmodell $H \rightarrow H^+ + e^- \Rightarrow \Delta W_{lon} = \frac{m_e \cdot e_0^4}{2 \cdot (4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar)^2} = 13,6 \text{ eV}$

2.2 Klassische Bandleiter

Zustandsdichte (z), Elektronendichte (n) und Löcherdichte (p)

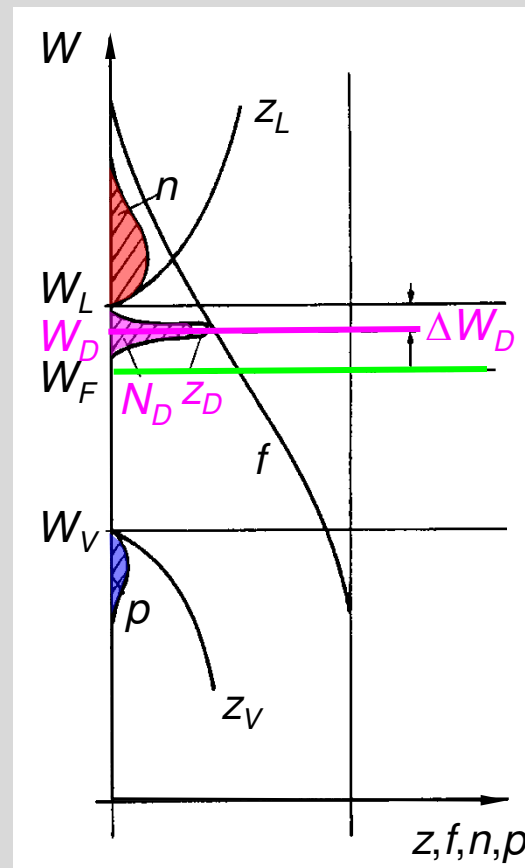
Eigenhalbleiter

$$n = p$$



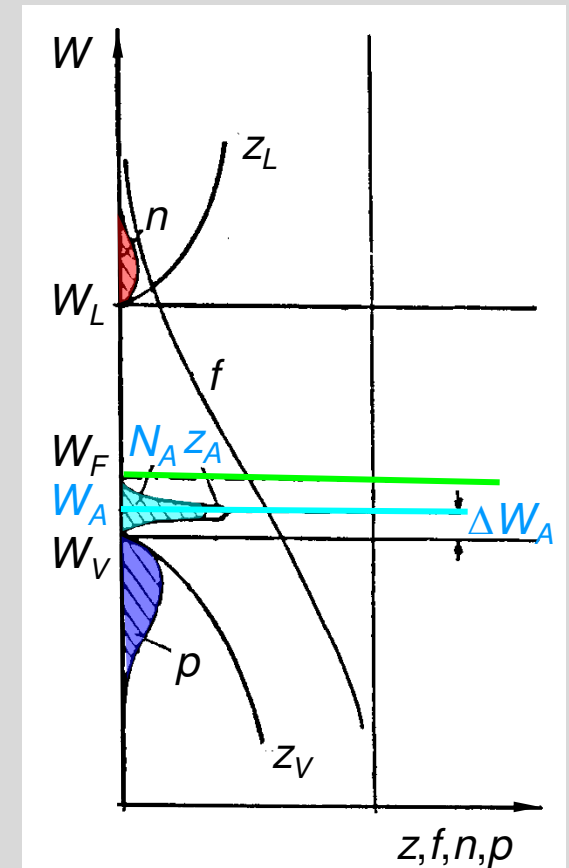
n-dotierter Halbleiter

$$n \gg p$$



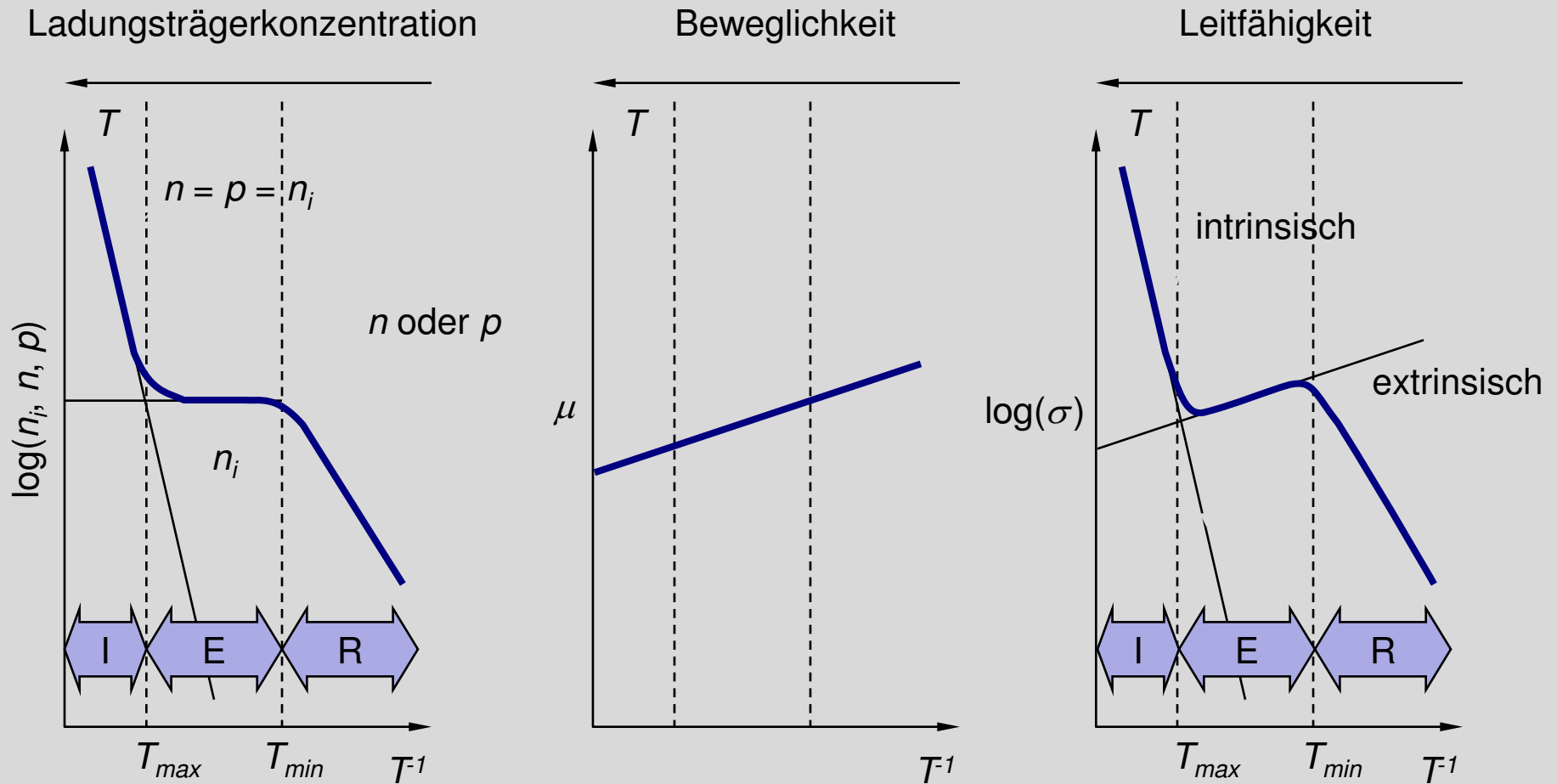
p-dotierter Halbleiter

$$p \gg n$$



[Heime 3-77]

2.2 Klassische Bandleiter Temperaturabhängigkeit beim Störstellenhalbleiter



I: intrinsischer Bereich, E: Störstellenerschöpfung, R: Störstellenreserve

2.2 Klassische Bandleiter

Gleichungssatz für Störstellenhalbleiter (1)

- extrinsischer (dotierter) Halbleiter

n - dotierter (donatordotierter) Halbleiter

$$n \gg p$$

p - dotierter (akzeptordotierter) Halbleiter

$$p \gg n$$

Im extrinsischen Halbleiter erzeugen Dotieratome besetzbare Zustände in der Bandlücke W_G

Majoritäts-
Ladungsträger

Minoritäts-
Ladungsträger

Zustandsdichte $z(W_D) = N(W_D)$ bzw. $z(W_A) = N(W_A)$

$$\Rightarrow N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad N_A = N_A^0 + N_A^-$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Halbleiter elektrisch neutral

$$\Rightarrow n + N_A^- = p + N_D^+$$

Berechnung der Konzentrationen von p und n

Elektronenkonzentration
im Leitungsband (n)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Elektronenkonzentration} \\ \text{im Leitungsband } (n) \end{array} \right\} n = \sqrt{N_D \cdot N_L} \cdot e^{\frac{-\Delta W_D}{2kT}}$$

Löcherkonzentration
im Valenzband (p)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Löcherkonzentration} \\ \text{im Valenzband } (p) \end{array} \right\} p = \sqrt{N_A \cdot N_V} \cdot e^{\frac{-\Delta W_A}{2kT}}$$

2.2 Klassische Bandleiter

Gleichungssatz für Störstellenhalbleiter (2)

Elektronenkonzentration n im Leitungsband

$$n = \frac{1}{2} \left[(N_D^+ - N_A^-) + \sqrt{(N_D^+ - N_A^-)^2 + 4n_i^2} \right]$$

$$\Rightarrow n \approx \begin{cases} \sqrt{N_D N_L} \cdot e^{\frac{-\Delta W_D}{2kT}} & \text{(Reserve)} \\ N_D & \text{(Erschöpfung)} \end{cases}$$

Löcherkonzentration p im Valenzband

$$p = \frac{1}{2} \left[(N_A^- - N_D^+) + \sqrt{(N_A^- - N_D^+)^2 + 4n_i^2} \right]$$

$$\Rightarrow p \approx \begin{cases} \sqrt{N_A N_V} \cdot e^{\frac{-\Delta W_A}{2kT}} & \text{(Reserve)} \\ N_A & \text{(Erschöpfung)} \end{cases}$$

Donator- und Akzeptorkonzentrationen

$$N_D, N_A$$

Dichte der ionisierten Störstellen

$$N_D^+, N_A^-$$

Ionisierungsenergie ΔW_D für Donatoren

$$\Delta W_D = \frac{m_n \cdot e_0^4}{2 \cdot (4\pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar)^2}$$

Ionisierungsenergie ΔW_A für Akzeptoren

$$\Delta W_A = \frac{m_p \cdot e_0^4}{2 \cdot (4\pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar)^2}$$

2.2 Klassische Bandleiter

Übersicht: Leiter, Halbleiter und Isolatoren

Werkstoffe	Ladungsträgerkonzentration	Ladungsträgerbeweglichkeit	ΔW_g	$T = 0 \text{ K}$	$T > 0 \text{ K}$
Metalle	$n = \text{const}$	$\mu_n \sim T^{-a}$	0	Valenzband teilbesetzt	Valenzband nur teilbesetzt, daher sehr gute Leitfähigkeit
Halbleiter	$n \sim e^{-\frac{W_g}{2kT}}$	$\mu_n \sim T^{-a}$	$\leq 2 \text{ eV}$	Leitungsband leer	merkliche Leitfähigkeit
Isolatoren	$n \sim e^{-\frac{W_g}{2kT}}$	$\mu_n \sim T^{-a}$ oder $\mu_n \sim e^{-\frac{A}{T}}$	$\geq 2 \text{ eV}$	Leitungsband leer	vernachlässigbare Leitfähigkeit

* Bandabstand W_G 100 kT bei 25 °C ($kT = 0,025 \text{ eV}$ bei 25 °C)

[von Münch 1993]

2.2 Klassische Bandleiter

Bauelemente und Anwendungen klassischer Bandleiter

Übersicht der behandelten Anwendungen

- Leiter und Kontakte
- Widerstände
- Widerstandstemperatursensoren
- Thermoelemente
- Dehnmessstreifen

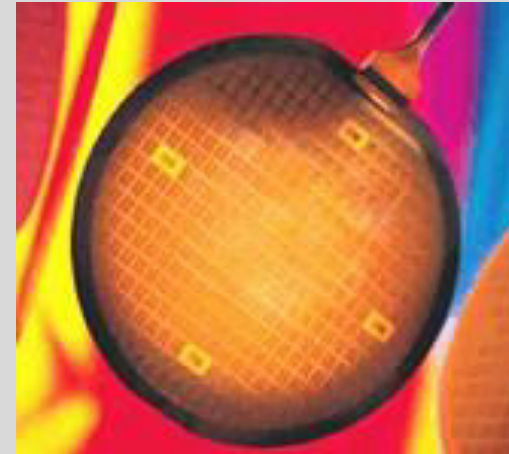
Metalle

- Ausblick: Leitfähige Polymere

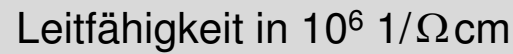
Anwendungen klassischer Halbleiter

Kernfach: Halbleiterbauelemente
(WS)

- Dioden, Transistoren
- Leistungshalbleiter, etc.



Übersicht der Einsatzgebiete von Metallen in der Elektrotechnik



Kontakte

Widerstände

Magnetische Werkstoffe

Leiter

Stromquellen

Schmelz-
temperatur in °C

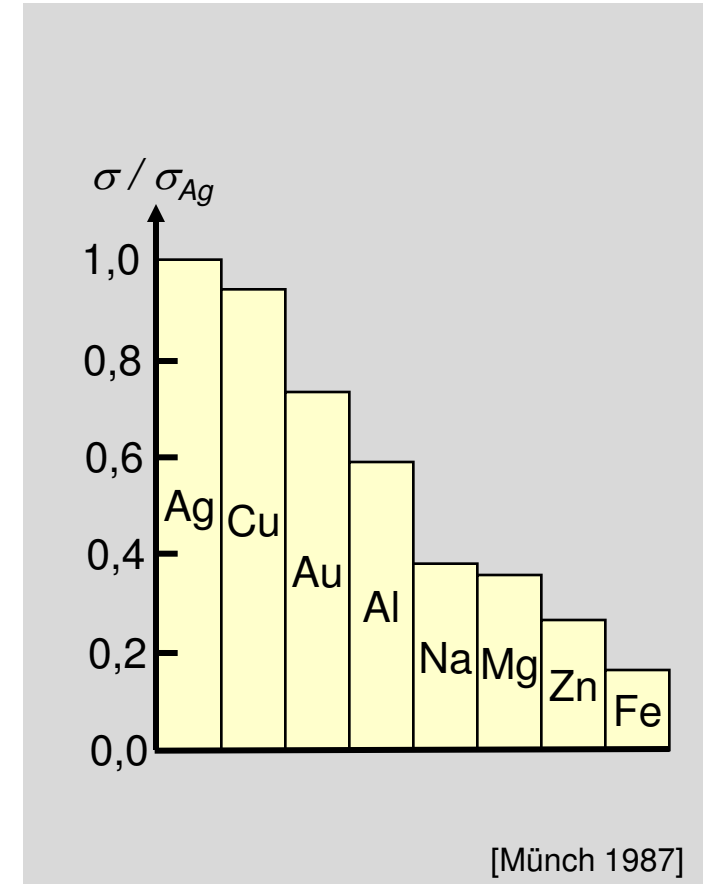
Dichte in g/cm³

[Münc 1987]

2.2 Klassische Bandleiter

Anwendungen metallischer Leiterwerkstoffe

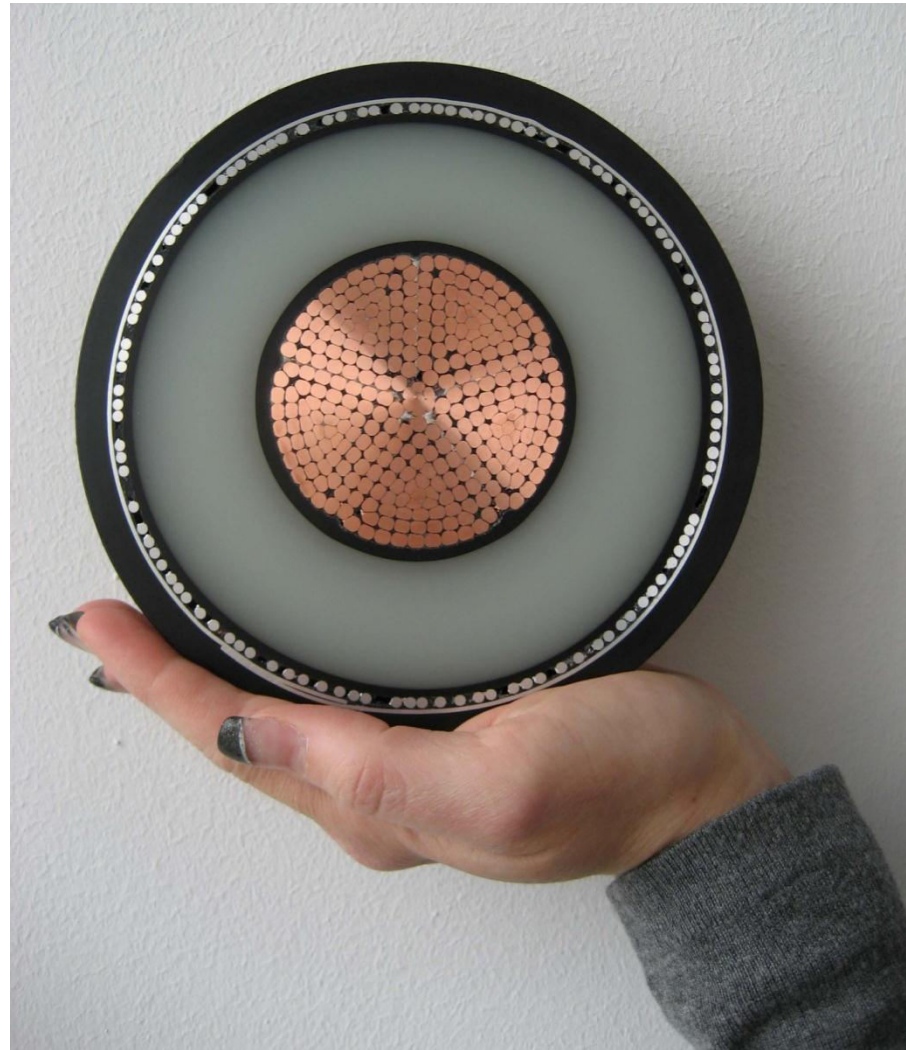
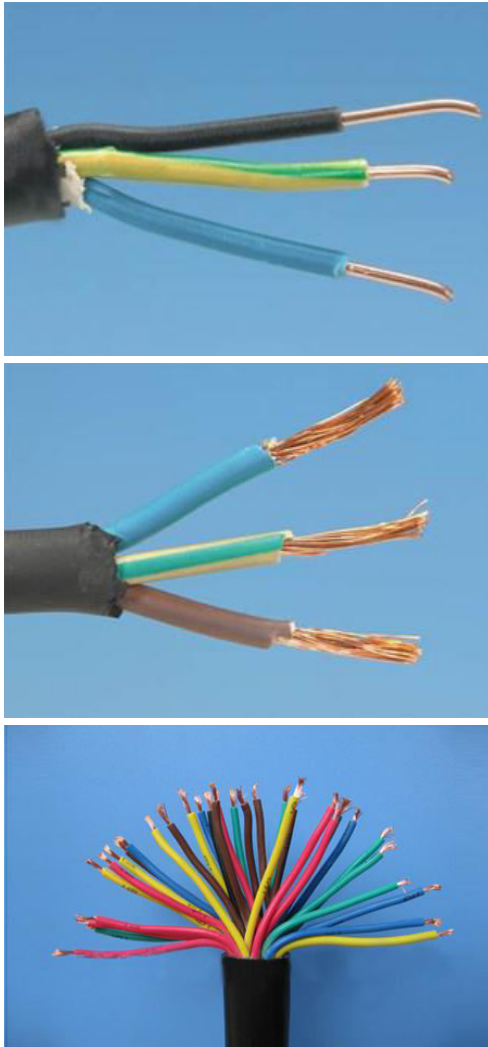
Leiterwerkstoffe	Räumliche Leiteranordnungen	Wicklungen	Cu	
		Kabel	Nachrichtentechnik	Cu
			Energietechnik	Al, Cu, (Na)
				Freileitungen
		Hohlleiter	Ag	
	Ebene Leiteranordnungen	Integrierte Schaltungen	Al, Al/Cu, Au	
		Dünnschichtschaltungen	Al, Au, Ag, Cu	
		Dickschichtschaltungen	Au, Ag, Pd, Pt	
		Leiterplatten	Cu, Sn	



Auswahlkriterien: spezifische Leitfähigkeit ♦, Gewicht, Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Kosten

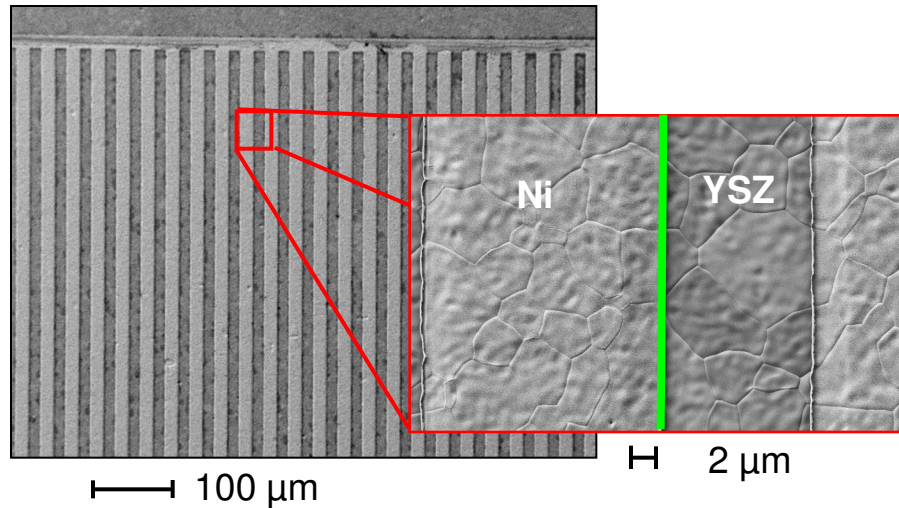
2.2 Klassische Bandleiter

Räumliche Leiteranordnungen: Kupfer (Cu) Kabel

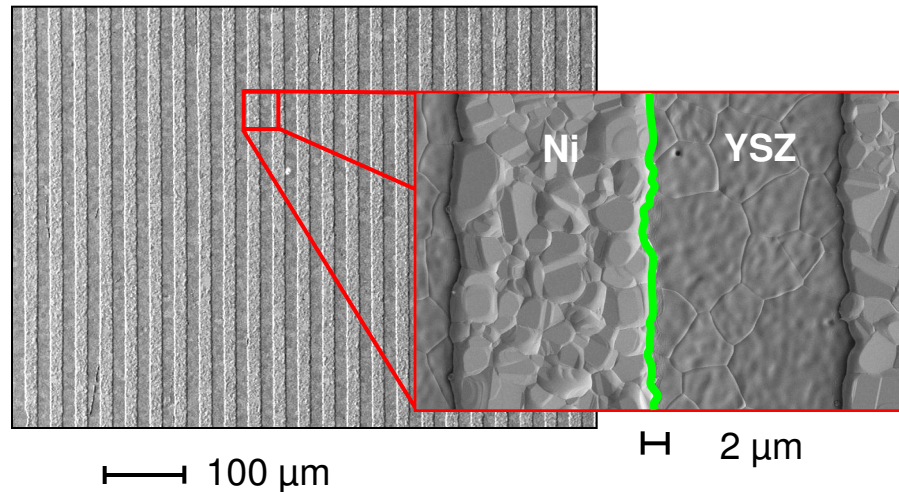


2.2 Klassische Bandleiter

Ebene Leiteranordnung: Nickel (Ni) Dünnschicht auf polykristallinem Substrat (YSZ)



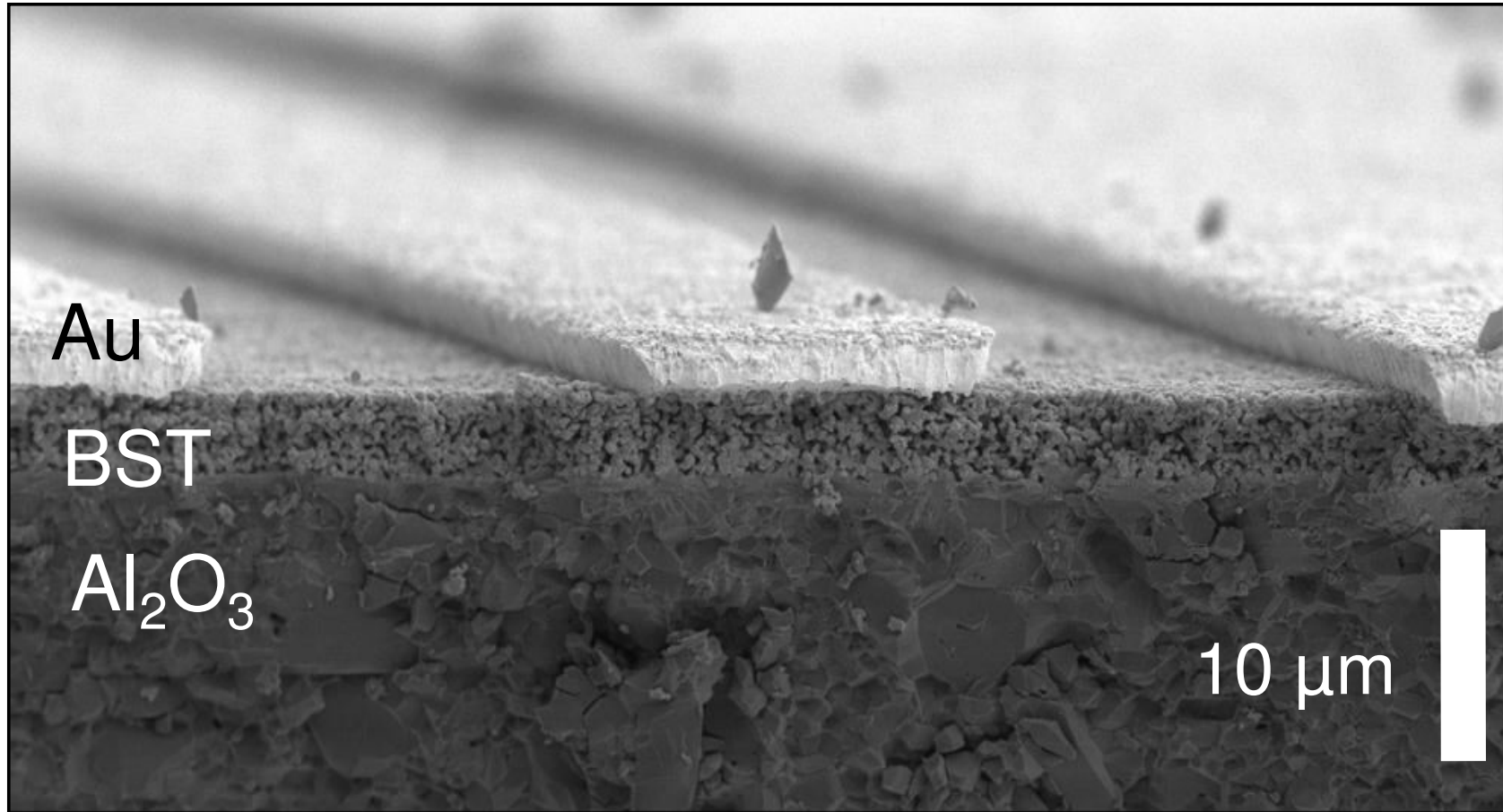
Physical vapor deposition
(PVD) mit Maskentechnik
Schichtdicke etwa 700 nm
Schichtbreite etwa 10 μm



Veränderung der Ni-Schicht
bei höheren Temperaturen
(700 – 800 $^{\circ}\text{C}$):
→ Kornwachstum durch
Festkörperdiffusion

2.2 Klassische Bandleiter

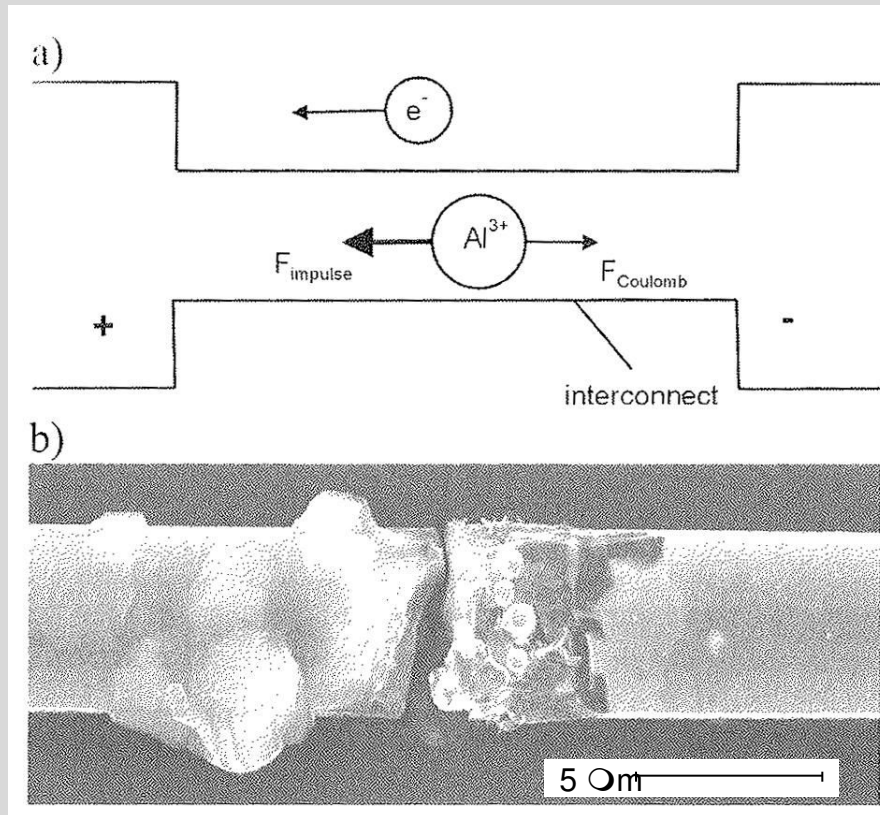
Ebene Leiteranordnung: koplanare Mikrowellenleiterstruktur (BST) als Dickschicht



2.2 Klassische Bandleiter

Ebene Leiteranordnungen: Elektromigration in Al

Elektromigration in Al



[Wetzig 2003]

a) Resultierende Kräfte auf die Metallionen

$F_{Coulomb}$ angelegtes Feld
 F_{Impuls} Stöße mit Elektronen

b) REM-Aufnahme einer
100 % geschädigten Leiterbahn

Ursache:

Hohe thermische und mechanische Belastung der Leiterbahn (Dicke kleiner 100 nm) aufgrund hoher Stromdichten ($j = 10^6 \text{ Acm}^{-2}$) und Taktfrequenzen (GHz-Bereich)

2.2 Klassische Bandleiter

Ebene Leiteranordnungen: Median Time-to-Failure (MTF)

Lebensdauer von Leiterbahnen

Blackische Gleichung

Empirisch ermittelte Berechnungsformel für die mittlere Ausfallzeit von Leiterbahnen

$$MTF = A \cdot j^{-n} \cdot e^{\frac{E_A}{kT}}$$

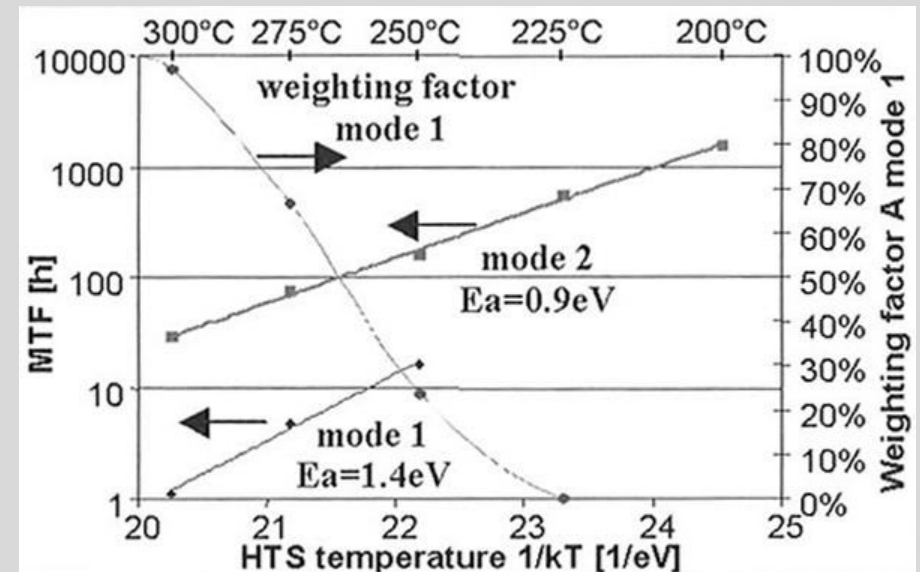
E_A Aktivierungsenergie { Materialzusammensetzung
Diffusionsmechanismen

j Stromdichte

n Exponent ($n \cong 2$)

A Faktor, in dem mehrere physikalische Parameter zusammengefasst sind.

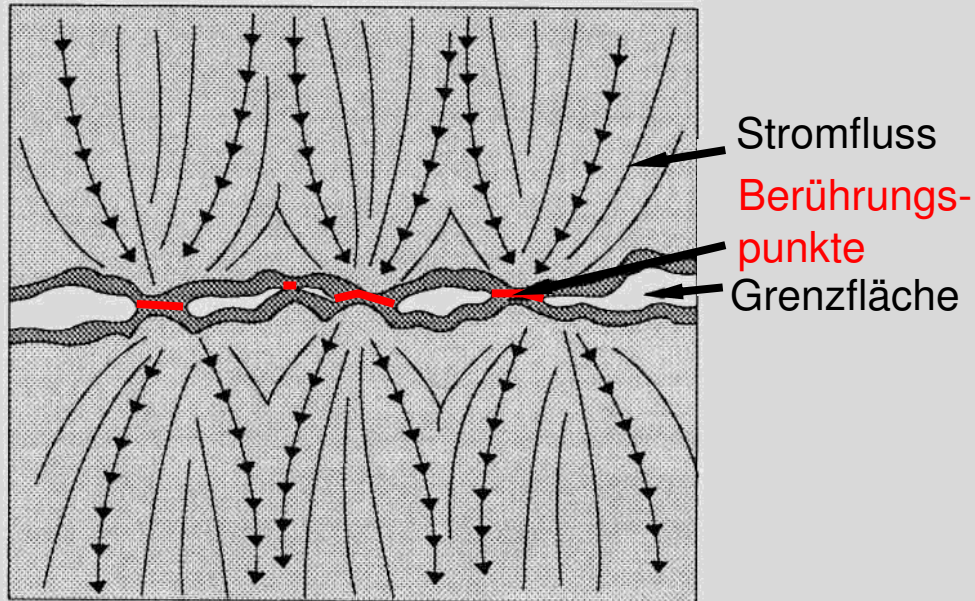
Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Exponenten durch Beschleunigte Lebensdauer tests.



[Wetzig 2003]

2.2 Klassische Bandleiter Metalle als Kontaktwerkstoffe (1)

Mikroskopischer Aufbau
eines Metallkontaktes



Typische Temperatur- und Spannungs-
werte für Erweichen / Schmelzen
von Kontaktwerkstoffen

Metall	Erweichen		Schmelzen	
	°C	U / V	°C	U / V
Sn	100	0,07	232	0,13
Au	100	0,08	1063	0,43
Ag	150-200	0,09	968	0,37
Al	150	0,1	660	0,3
Cu	190	0,12	1083	0,43
Ni	520	0,22	1453	0,53
W	1000	0,6	3380	1,1

Anforderungen: geringer Übergangswiderstand, Beständigkeit gegen Materialwanderung („Kleben“) und „Abbrand“ beim Schalten unter Last

[Schaumburg 1990]

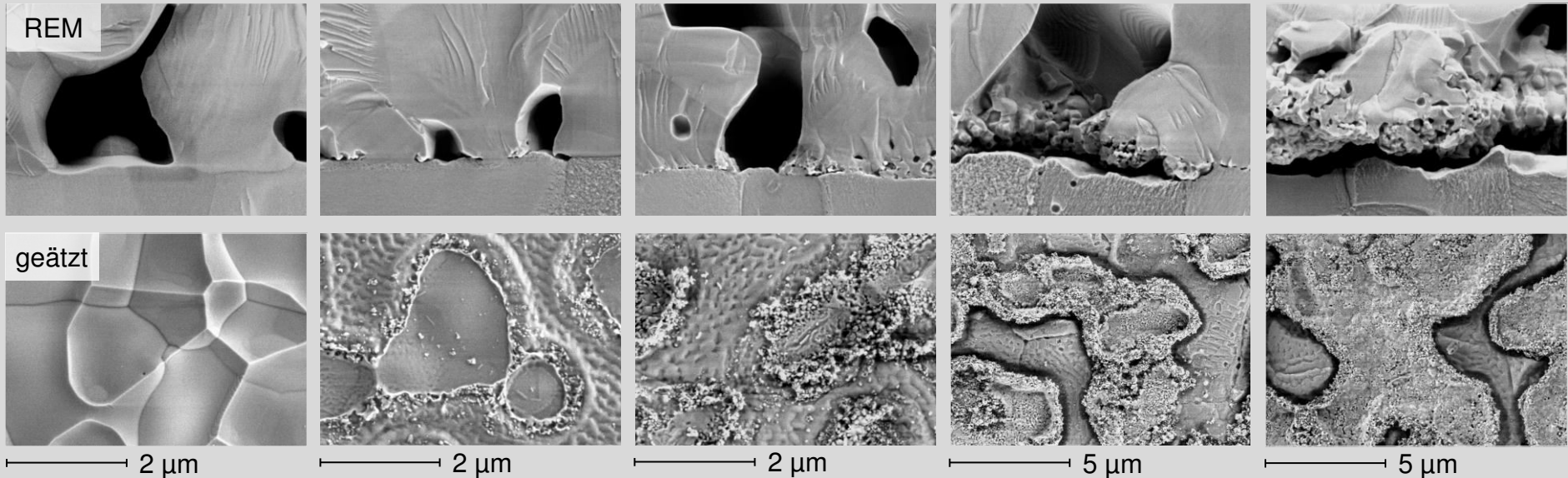
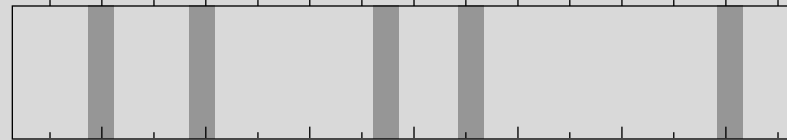
2.2 Klassische Bandleiter

Mikrostruktureller Umbau an der Kontaktfläche unter Belastung

200 h Belastungsdauer bei
konstanter Verlustspannung

Verlustspannung am Kontakt (V)

0,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6



2.2 Klassische Bandleiter

Metalle als Kontaktwerkstoffe (2)

Kontaktwerkstoffe

Meß- und Nachrichtentechnik

Au, Ag,
Ag/Ni,
Rh, Pt

Auswahlkriterien:
Besonders niedriger
Übergangswiderstand

Federkontakte

Cu/Sn
Cu/Zn
Cu/Be

Legierungen
mit hohem
Elastizitäts-
modul

Starkstromtechnik

niedrige Leistung

Cu/Ag, Ag/Cu
Ag/Ni, Ag/C,
Ag/CdO

hohe Leistung

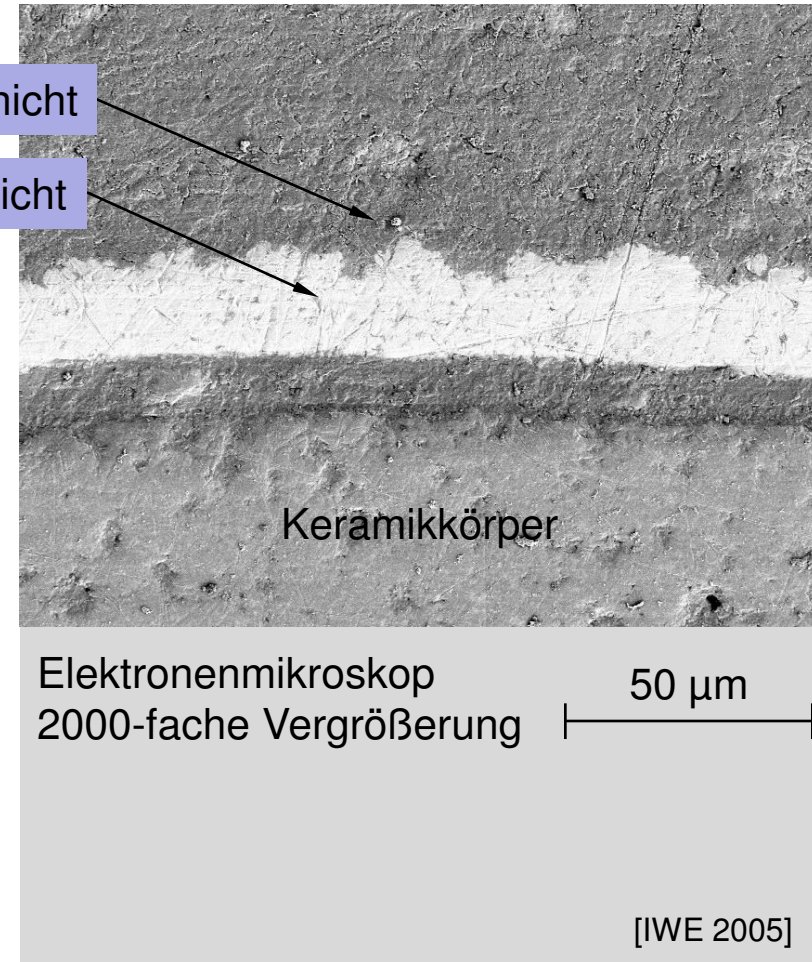
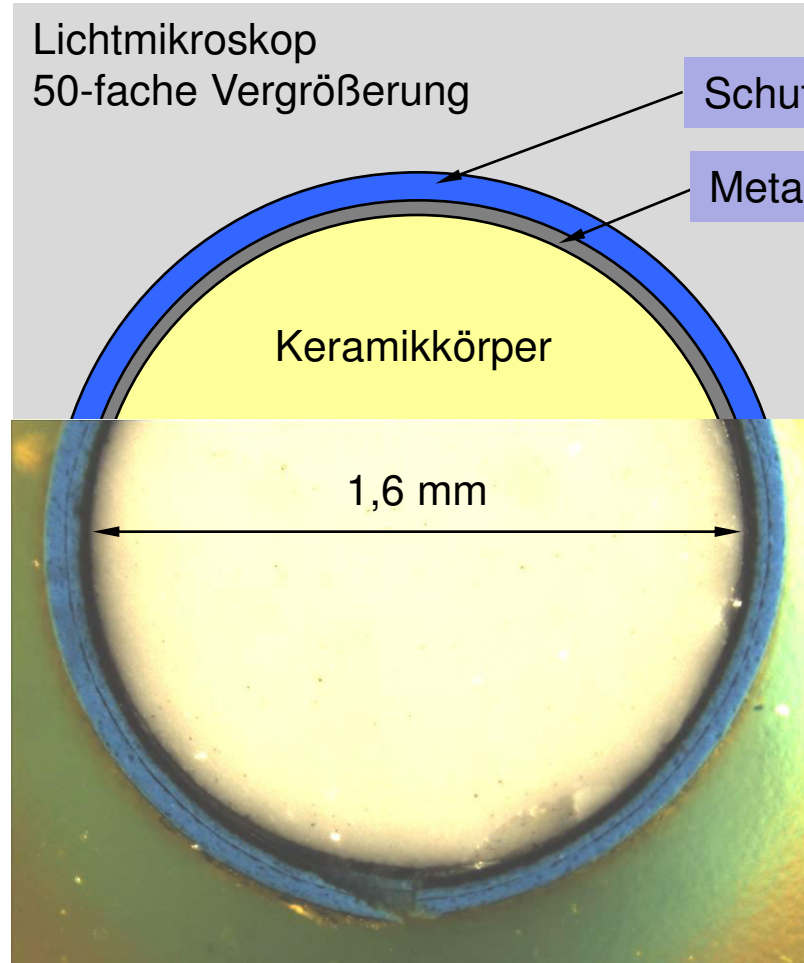
Mo, W
Mo/Cu, W/Cu
Mo/Ag, W/Ag

Legierungen / Verbundwerkstoffe mit
hoher Abbrandfestigkeit und geringer
Materialwanderung

[Münch 1987]

2.2 Klassische Bandleiter

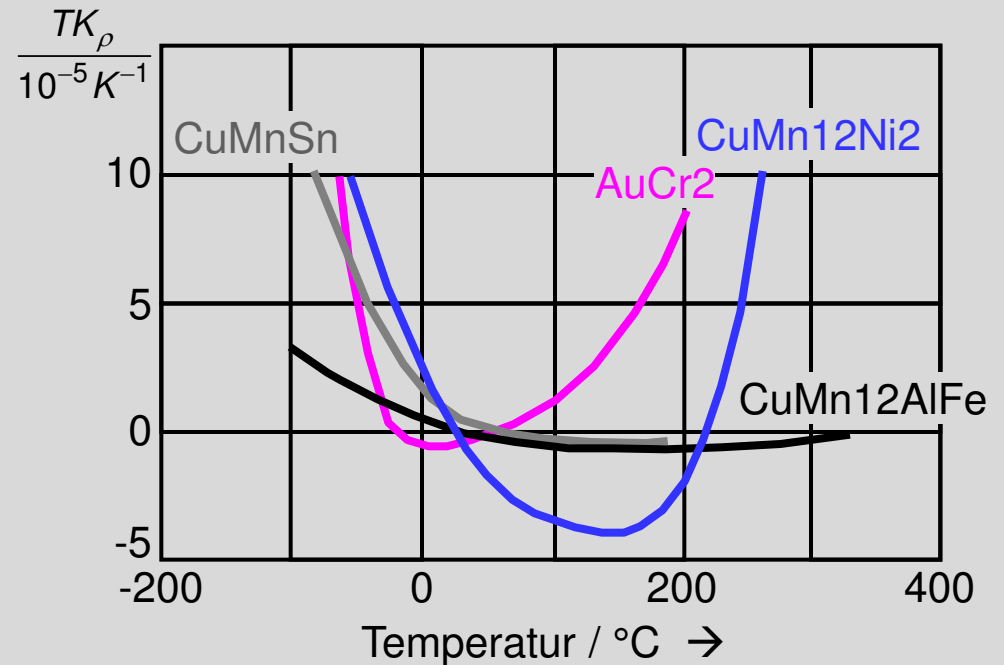
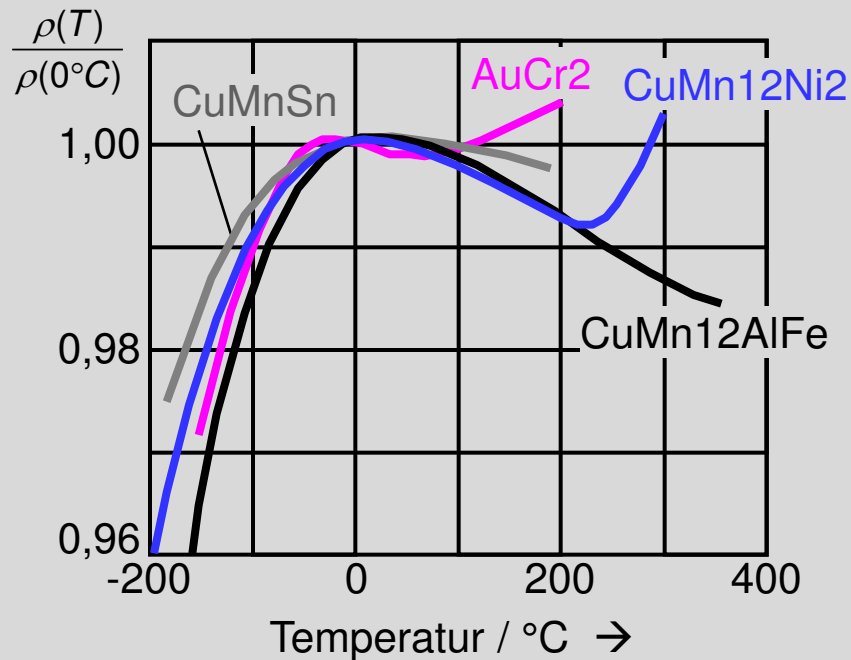
Anwendung: Metallschichtwiderstand/ Kohleschichtwiderstand



2.2 Klassische Bandleiter

Werkstoffe für temperaturstabile Präzisionswiderstände (1)

ρ und TK_ρ von Widerstandslegierungen (Präzisionswiderstände)



Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes $\rho(T)$
und des Temperaturkoeffizienten TK_ρ von einigen Legierungen

[Münch 1993]

2.2 Klassische Bandleiter

Werkstoffe für temperaturstabile Präzisionswiderstände (2)

Werkstoff	Legierungselemente in Gewichts%			Grenz- temperatur in °C	ρ in $\mu\Omega\text{cm}$	TK_ρ in K^{-1}	Thermospannung gegen Kupfer * in $\mu\text{V/K}$
	Mn	Ni	Al				
CuMn12Ni2	12	2	-	140	43	$\pm 1 \cdot 10^{-5}$	- 0,4
CuNi20Mn10	10	20	-	300	49	$\pm 2 \cdot 10^{-5}$	- 10
CuNi44	1	44	-	600	49	$+ 4 \cdot 10^{-4}$ $- 8 \cdot 10^{-4}$	- 40
CuMn2Al	2	-	0,8	200	12	$4 \cdot 10^{-4}$	+ 0,1
CuNi30Mn	3	30	-	500	40	$1 \cdot 10^{-4}$	- 25
CuMn12NiAl	12	5	1,2	500	40	$\sim 10^{-5}$	- 2

alle Werte gelten bei $T = 20\text{ °C}$ * Seebeck-Koeffizient

[Münch 1987]

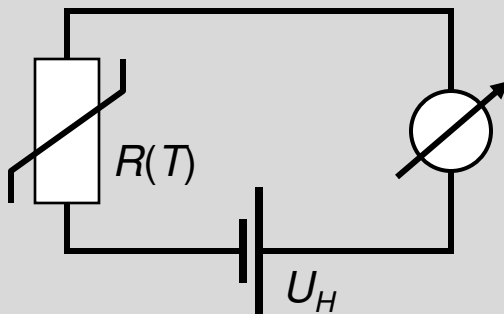
Auswahlkriterien: Hoher spez. Widerstand ρ , Langzeitstabilität, definiert einstellbarer und sehr niedriger Temperaturkoeffizient TK_ρ , geringe Thermospannung gegen Kupfer → Legierungen

2.2 Klassische Bandleiter

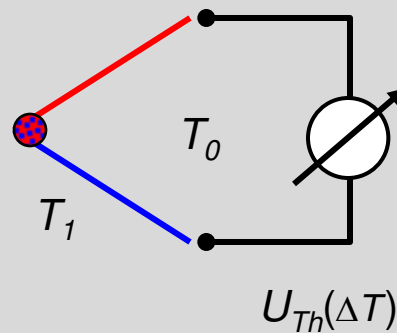
Übersicht: Anwendung von Metallen in der Messtechnik

Temperatur T

Pt-Widerstands-
thermometer

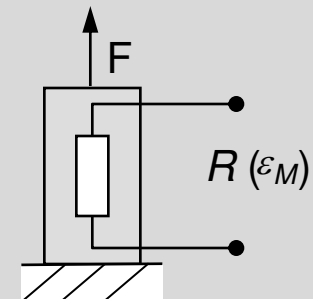


Thermoelement



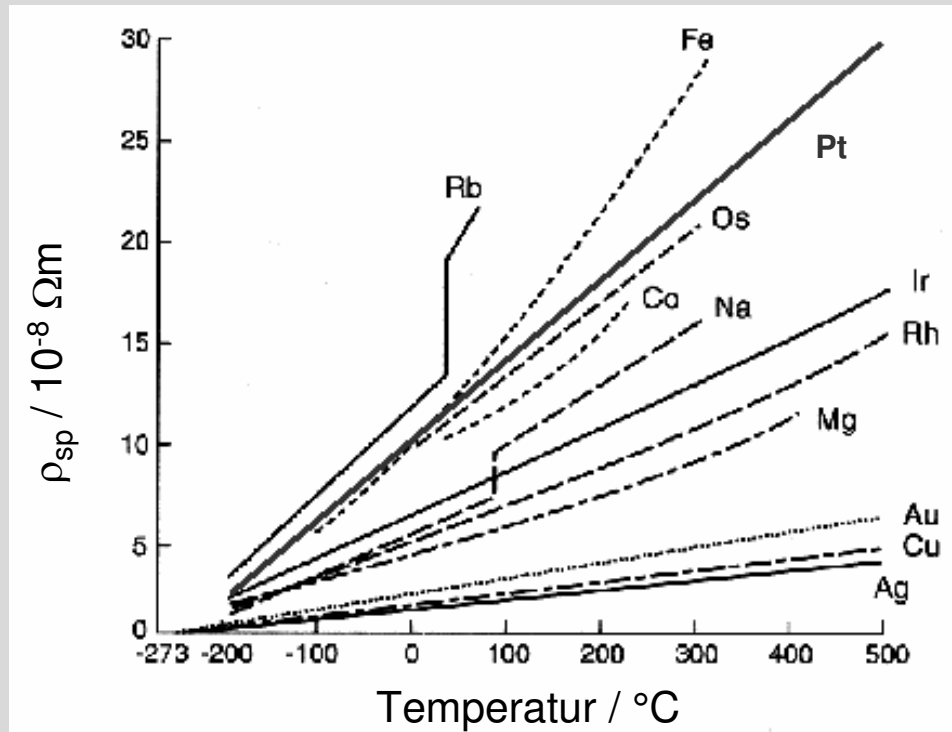
Kraft F , Dehnung ε_M

Dehnmessstreifen
(DMS)



2.2 Klassische Bandleiter

Bauelement: resistive, metallische Temperatursensoren



Metall	ρ_{sp} [$\times 10^{-8} \Omega m$]	TK [$\times 10^{-3} K^{-1}$]
Platin (Pt)	10,6	3,92
Kupfer (Cu)	1,67	4,33
Nickel (Ni)	6,84	6,75

ρ_{sp} = Spezifischer Widerstand
 TK = Temperatur-Koeffizient

$$R(T) = R_0 \cdot (1 + A \cdot T + B \cdot T^2)$$

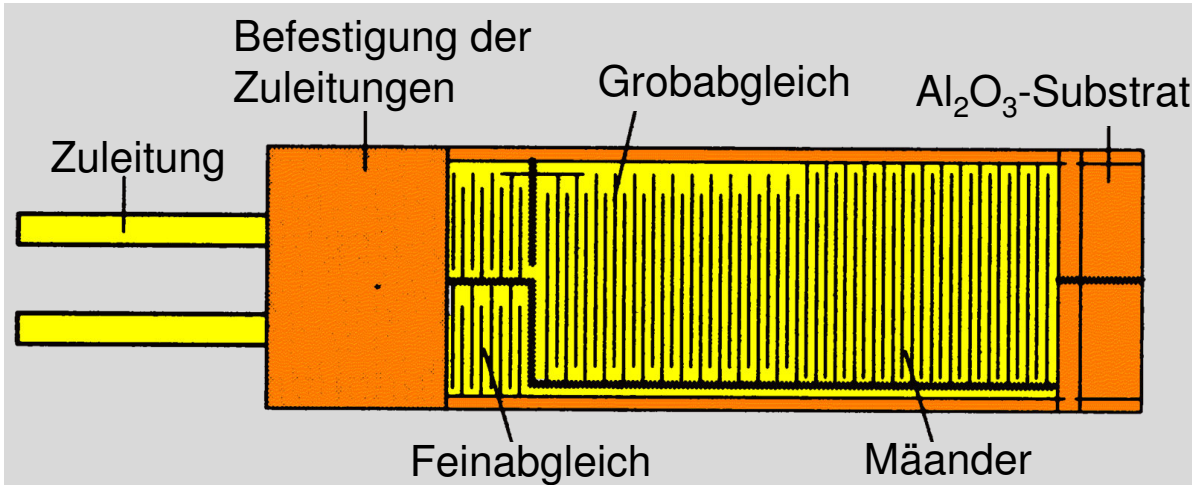
$$A = 3.90802 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$$

$$B = -5.802 \cdot 10^{-7} \text{ } ^{\circ}C^{-2}$$

$$0 < T / ^{\circ}C < 850$$

2.2 Klassische Bandleiter

Platin-Dünnschicht als resistiver Temperatursensor



Widerstandsbahn als Mäander
→ Widerstandsvergrößerung

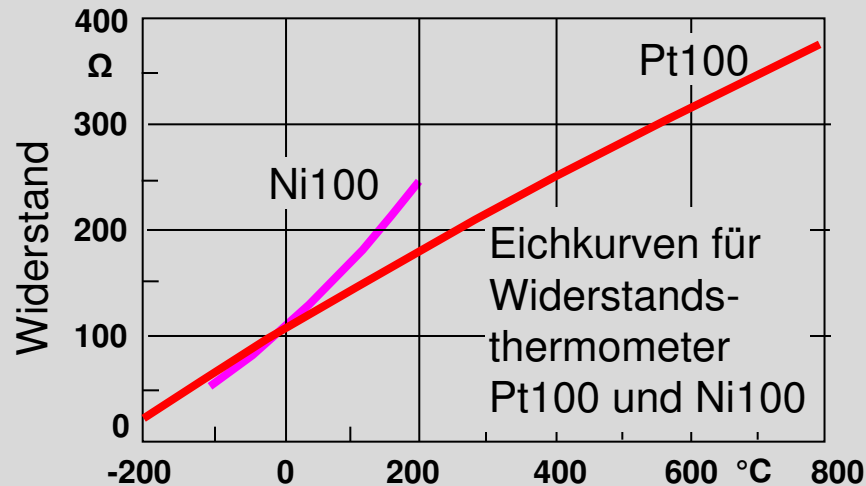
Pt 100 - 100 Ω

Pt 1000 - 1 k Ω

$\rho = 9,83 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}$ (0 °C)

$TK_{\rho} = 0,00385 \text{ K}^{-1}$ (0...100 °C)

Einsatz von -220...+800 (1200) °C

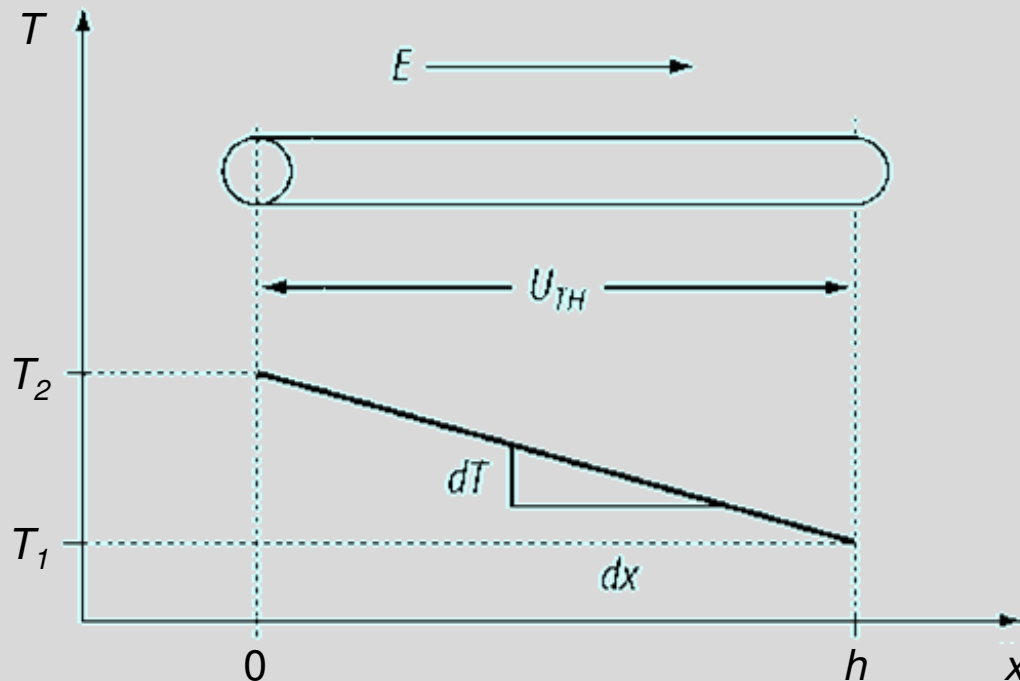


- + kostengünstig
- + einfache Trimmung
- Hysterese durch Wärmeausdehnung des Al_2O_3 -Substrats bei Temperaturwechsel
- kann die Haftung Pt / Al_2O_3 schlechter werden

2.2 Klassische Bandleiter

Thermoelektrischer bzw. Seebeck-Effekt (1)

Im Jahr 1822 entdeckte T. J. Seebeck, dass sich zwischen den Enden eines Leiters, der einen Temperaturgradienten aufweist, eine elektrische Spannung proportional zur Temperaturdifferenz der beiden Enden aufbaut. Diese Spannung nannte er Thermospannung.

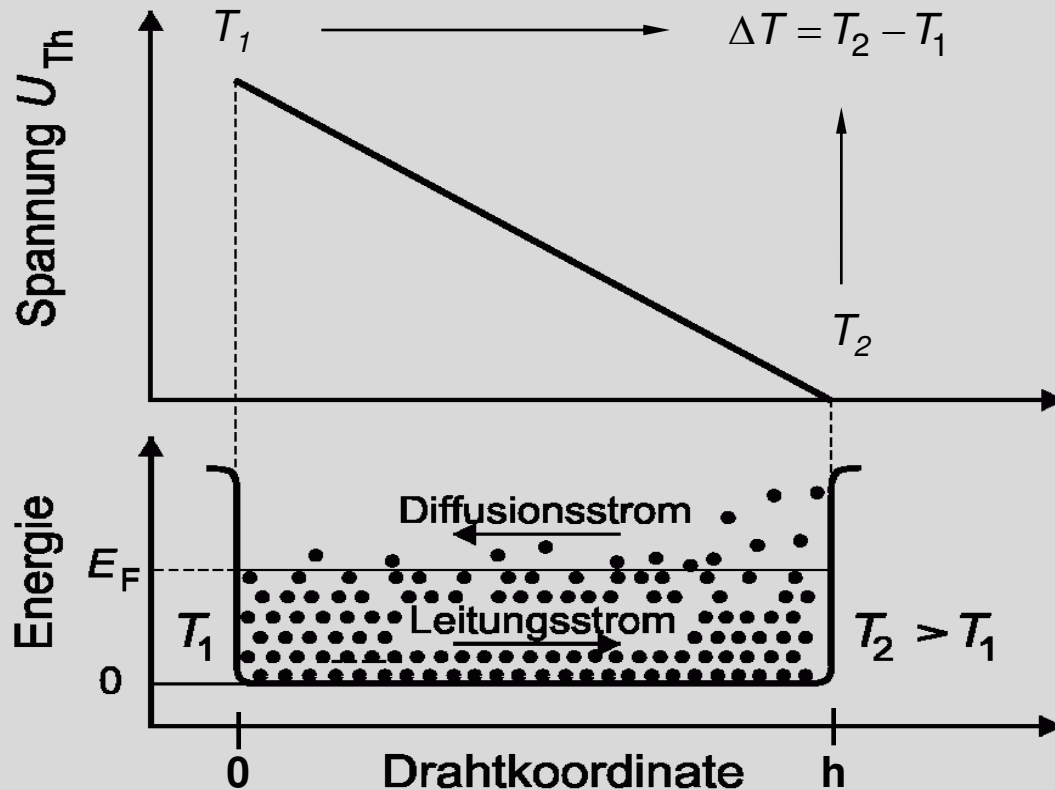


U_{Th} : Thermospannung
 ΔT : Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$
 h : Länge des Leiters

Als Ursache der Thermospannung wird manchmal die Temperaturabhängigkeit der Kontaktspannung bzw. des Fermi-Niveaus angegeben. Tatsächlich ist der Effekt jedoch auf die Thermodiffusion von Ladungsträgern vom heißen zum kalten Ende des Leiters zurückzuführen (Ludwig-Soret-Effekt).

2.2 Klassische Bandleiter

Thermoelektrischer bzw. Seebeck-Effekt (2)



$$J_{\text{Drift}} = -\sigma_{el} \cdot \nabla \Phi(x) \approx -\sigma_{el} \cdot \frac{U_{Th}}{h}$$

$$J_{\text{Diff}} = D_T \cdot \nabla T(x) \approx D_T \cdot \frac{\Delta T}{h}$$

Im Gleichgewichtsfall ist

$$J_{\text{Diff}} + J_{\text{Drift}} = 0$$

$$\rightarrow U_{Th} = \frac{D_T}{\sigma_{el}} \cdot \Delta T = \eta \cdot \Delta T$$

D_T : Thermodiffusionskoeffizient

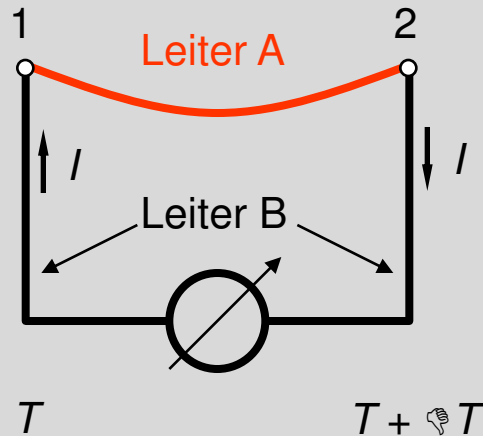
η : Seebeck-Koeffizient

allgemein
$$U_{Th} = \int_{T_1}^{T_2} \eta \cdot dT$$

2.2 Klassische Bandleiter

Gegenüberstellung von Seebeck- und Peltier-Effekt

Seebeck-Effekt (1822)

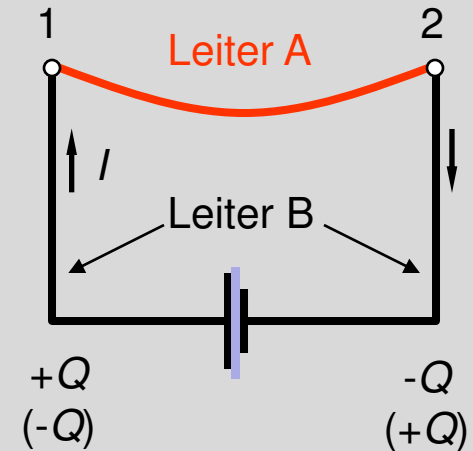


Potentialdifferenz und Stromfluss
durch Temperaturunterschiede
in den Punkten 1 und 2

$$U_{th} = \eta_{AB} * \Delta T$$

↑
Seebeck-Koeffizient

Peltier-Effekt (1834)



Erwärmung bzw. Abkühlung
(+Q, -Q) in den Punkten 1 und 2
durch aufprägten Stromfluss

$$P_P = \pi_{AB} * I$$

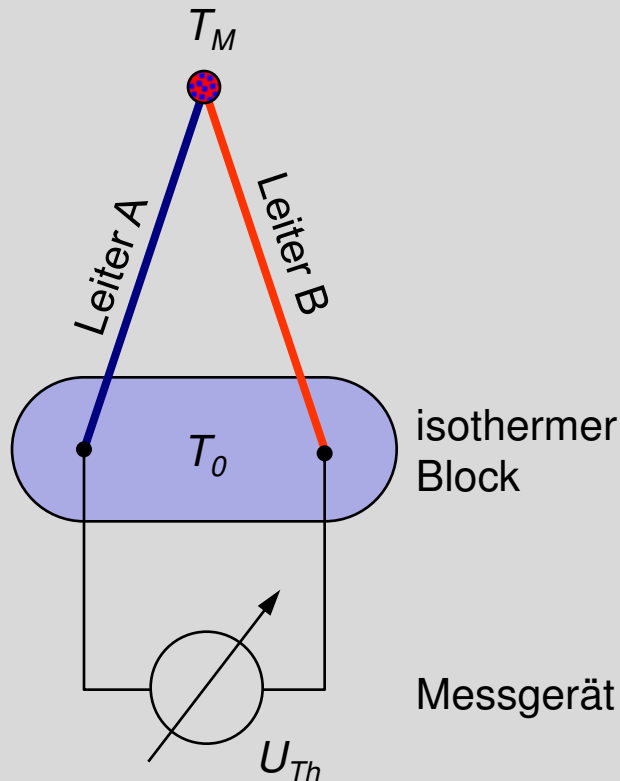
↑
Peltier-Koeffizient

[IWE]

2.2 Klassische Bandleiter

Anwendung: Temperaturmessung mittels Thermoelement

Aufbau und Verschaltung



T_M : Messtemperatur

T_0 : Vergleichstellentemperatur

Der isotherme Block liegt auf der Vergleichstemperatur T_0 . In diesem Block werden die Leitungen des Thermoelements auf die Leiter des Messgeräts überführt. Zur Berechnung der Messtemperatur muss die Vergleichstemperatur bekannt sein (z.B. Eiswasser, zusätzlicher Sensor, o.ä.).

$$\eta_{AB} = \eta_A - \eta_B$$

Thermokraft (aus Spannungsreihe)

Indizes für Werkstoffe A, B

$$\eta_{\text{Halbleiter}} \approx 100 \dots 600 \text{ } \mu\text{V/K}$$

$$\eta_{\text{Metall}} \approx 0 \dots 40 \text{ } \mu\text{V/K}$$

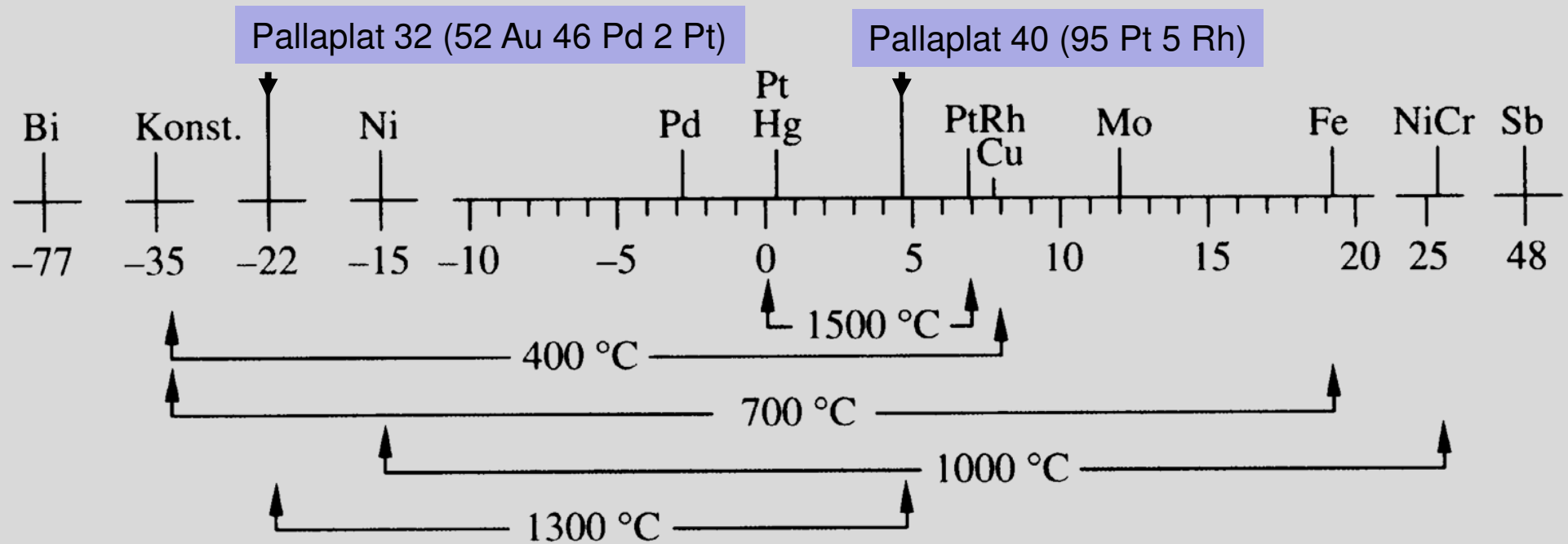
Als Thermopaare werden Metalle bevorzugt, da sie im Gegensatz zu Halbleitern als flexible Drähte hergestellt werden können.

[IWE]

2.2 Klassische Bandleiter

Thermoelektrische Spannungsreihe

- Spannung in $\mu\text{V} / \text{K}$
- Bezugswerkstoff: Platin (Pt)
- maximal zulässige Betriebstemperaturen der Thermoelemente



[Schaumburg 1993]

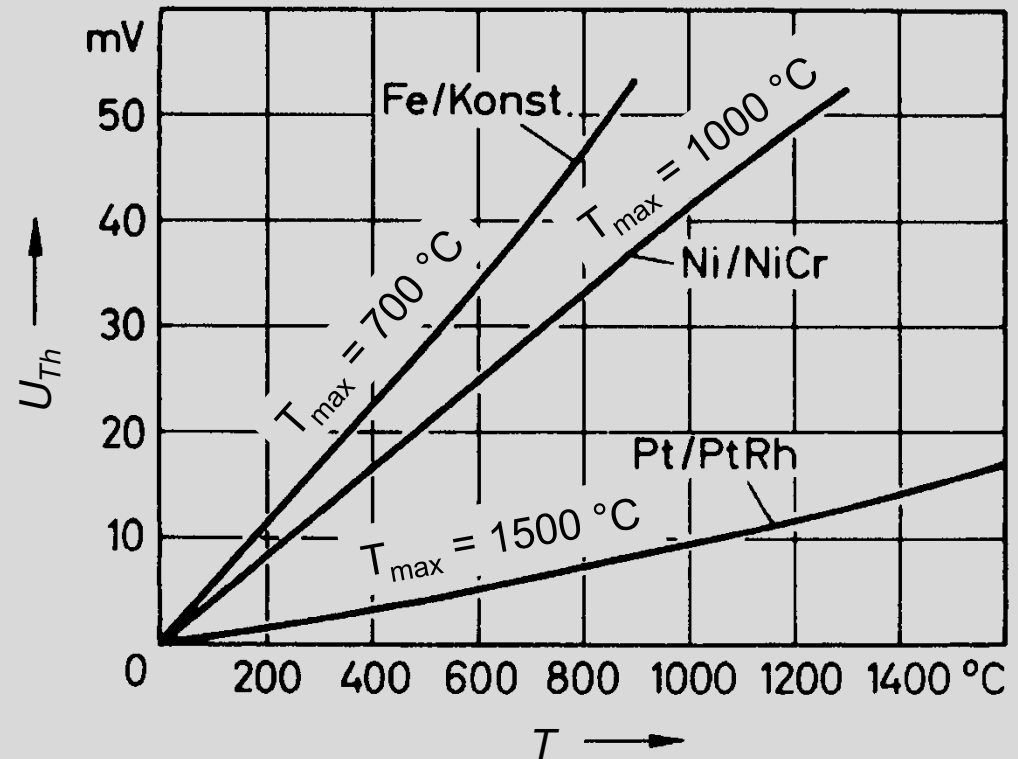
2.2 Klassische Bandleiter Auswahlkriterien und gebräuchliche Thermopaare

Auswahlkriterien

- Hohe Thermospannung U_{Th}
→ $\eta_{AB} = \eta_A - \eta_B$ groß
- Linearer Zusammenhang
zwischen U_{Th} und T
- Hoher Schmelzpunkt
- Chemische Resistenz
bei hohen Temperaturen

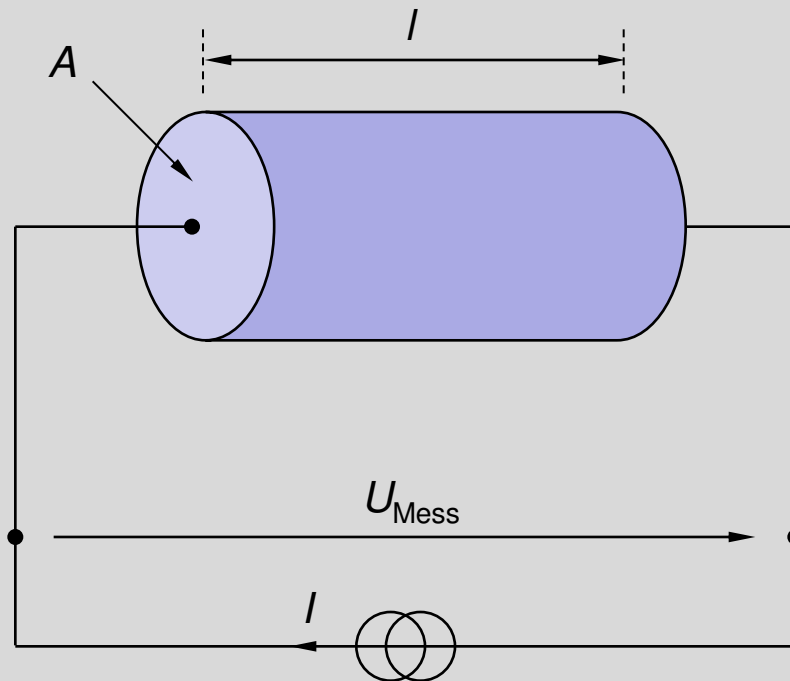
[Münch 1993]

Gebräuchliche Thermopaare



2.2 Klassische Bandleiter Piezoresistiver Effekt (1)

Piezoresistiver Effekt: Widerstandsänderung in Materialien durch Dehnung
Einsatzgebiet: Dehnmessstreifen (DMS), Druckdose, etc.



$$\text{Widerstand: } R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{e_0 n \mu} \cdot \frac{l}{A}$$

Bei Längsdehnung um Δl , wird gleichzeitig der Querschnitt des Leiters gestaucht. Des weiteren werden durch die Deformation zusätzliche Fehlstellen im Material erzeugt, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger herabsetzen. Zur Berechnung der Widerstandsänderung ΔR wird das totale Differential herangezogen:

$$dR = \frac{\partial R}{\partial l} dl + \frac{\partial R}{\partial A} dA + \frac{\partial R}{\partial \rho} d\rho$$

2.2 Klassische Bandleiter Piezoresistiver Effekt (2)

Für die Differentiale ergibt sich:

$$\frac{\partial R}{\partial l} = \rho \cdot \frac{1}{A}$$

$$\frac{\partial R}{\partial A} = -\rho \frac{l}{A^2}$$

$$\frac{\partial R}{\partial \rho} = \frac{l}{A}$$

Einsetzen in das totale Differential ergibt:

$$dR = \rho \cdot \frac{1}{A} dl - \rho \cdot \frac{l}{A^2} dA + \frac{l}{A} d\rho$$

$$\rightarrow \frac{dR}{R} = \frac{dl}{l} - \frac{dA}{A} + \frac{d\rho}{\rho}$$

Mit der Querkontraktionszahl

$$\nu = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dA/A}{dl/l} \quad \text{mit } 0 \leq \nu \leq 0,5$$

ergibt sich:

$$\frac{dR}{R} = (1 + 2\nu) \cdot \frac{dl}{l} + \frac{d\rho}{\rho}$$

Unter der Annahme, dass die Anzahl der freien Ladungsträger n bei Deformation gleich bleibt, gilt für die Widerstandsänderung:

$$\frac{\Delta R}{R} = (1 + 2\nu) \cdot \varepsilon_M - \frac{\Delta\mu}{\mu}$$

mit $\varepsilon_M = \Delta l / l$ für die mechanische Dehnung.

2.2 Klassische Bandleiter Dehnmessstreifen (DMS)

Definition: k -Faktor

Als Kenngröße von Dehnmessstreifen wird der k -Faktor wie folgt spezifiziert:

$$\frac{\Delta R}{R} = (1 + 2\nu) \cdot \varepsilon_M - \frac{\Delta\mu}{\mu} \equiv k \cdot \varepsilon$$

Geometrie-
Effekt

Werkstoff-
Effekt

Bei Metallen ist die Änderung der Beweglichkeit durch Deformation vernachlässigbar gegen die Geometrieänderung. Da ν nicht größer als 0,5 werden kann, gilt für die meisten Metalle:

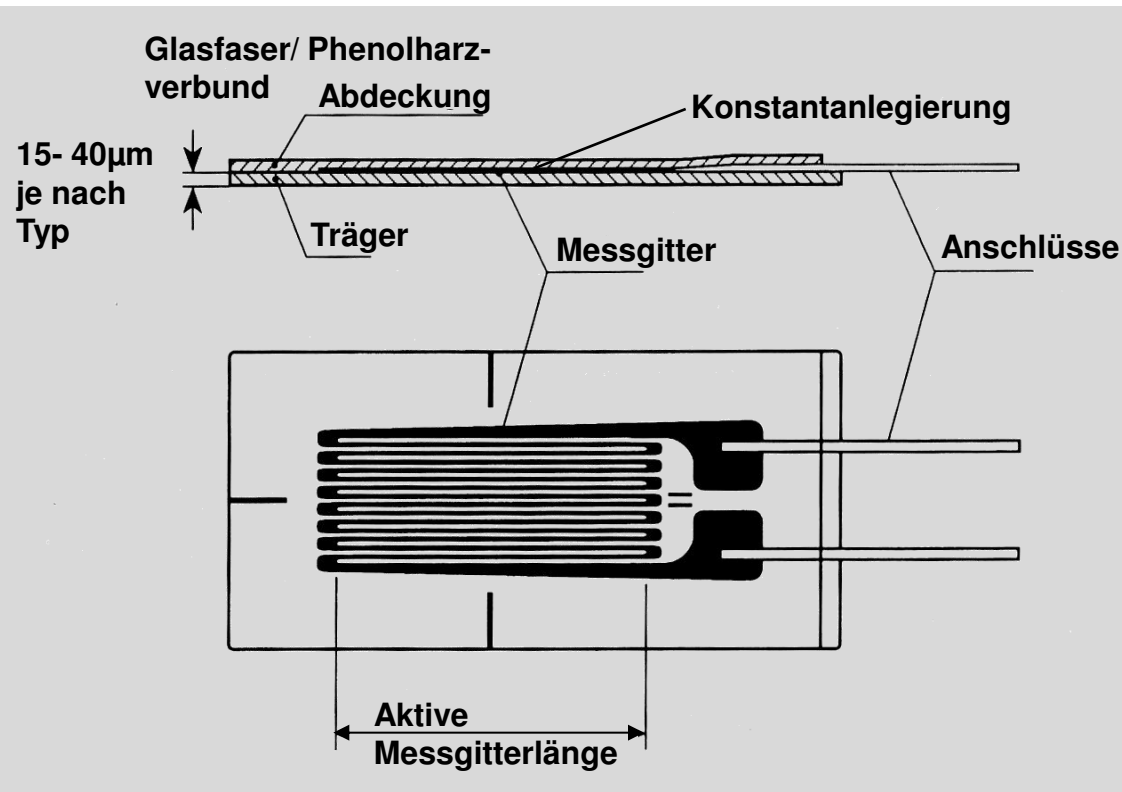
$$k \approx 2$$

Bei Halbleitern ist der Beweglichkeitsterm häufig dominant, die k -Faktoren können daher deutlich höher liegen.

$$k \approx 100 \dots 200$$

2.2 Klassische Bandleiter

Bauteil: Metallfolien-Dehnmessstreifen (DMS)



Kenngrößen von Metall-DMS

$$k = 2$$

$$R_0 \approx 350 \, \Omega$$

Streckgrenze: 0.1 %

Temperaturbereich: -200 ... 200 °C

Auflösung: 10^{-6}

Kriechen: 0.01 % ... 0.05 % in 30 min

Hysteresese: 0.01 %

Grenzfrequenz: 20 kHz

TK_0 : 5 ppm/K ... 100 ppm/K

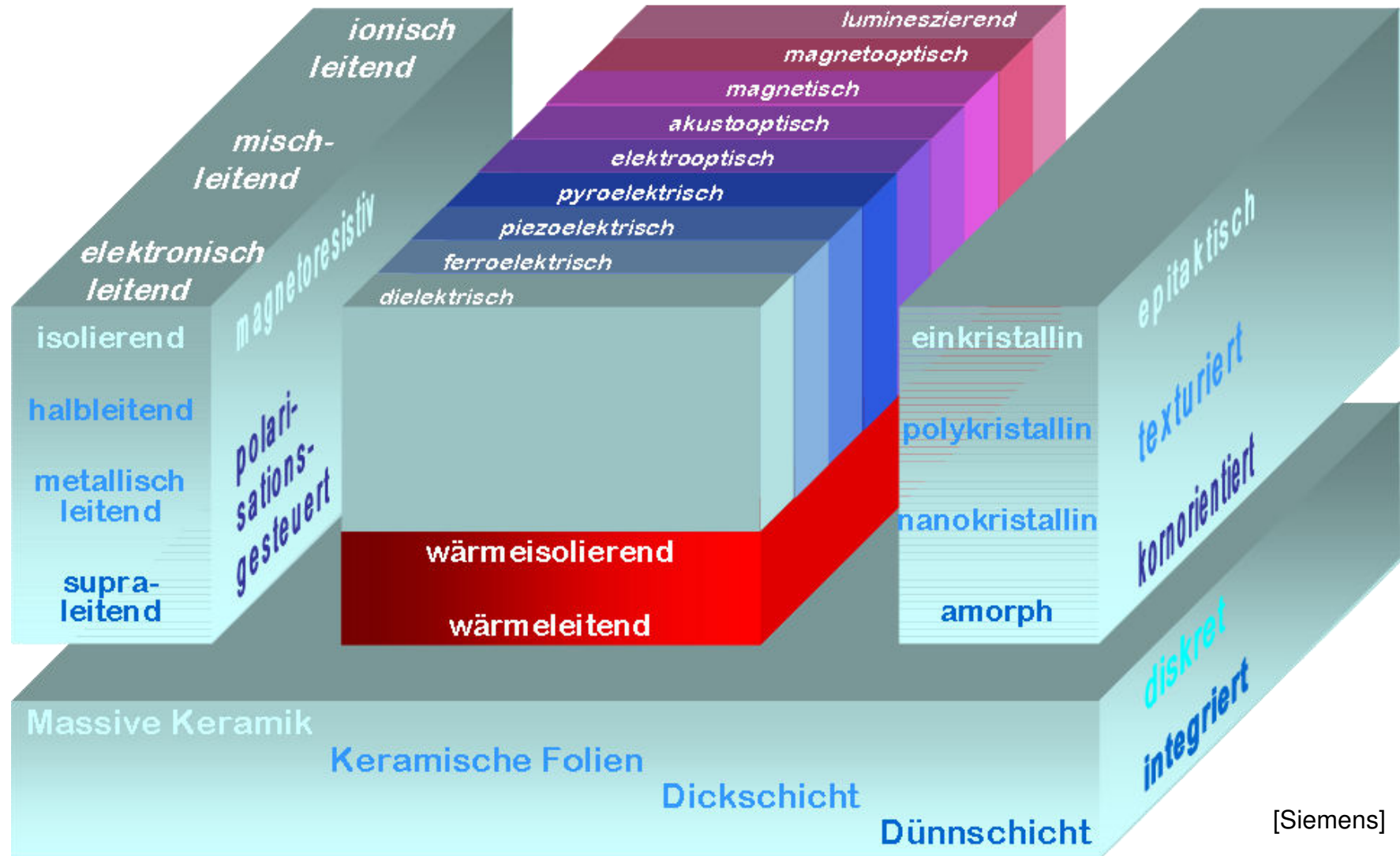
[Tränkler 1998]

Modellberatungsabend

- Dienstag, 18. Juni 2013
18:00 - 20:00 Uhr
in der alten Mensa (großer Saal).
- Die Professoren und Modellberater stellen die Institute und Studienmodelle der Elektro- und Informationstechnik mit Exponaten, Informationsmaterial und im persönlichen Gespräch vor.
- Nutzen Sie die Gelegenheit, sich über den weiteren Verlauf Ihres Studiums zu informieren!

2.3 Halbleitende Metalloxide

Überblick Funktionskeramik (Eigenschaften, Herstellungstechnologien)



[Siemens]

Leitfähigkeit eines Materials

$$\sigma = e_0 \cdot \sum_i z_i \cdot n_i \cdot \mu_i$$

e_0 : Elementarladung

z_i : Ladungszahl

n_i : Konzentration

μ_i : Beweglichkeit

} der Ladungsträgerart i

Die Leitfähigkeit wird wesentlich von der Konzentration der Spezies n_i bestimmt.

Defektchemie

Ziel ist die Berechnung der Konzentration der freien Ladungsträger (Punktdefekte), die zur elektrischen Leitung beitragen.

- Elektronen, Löcher
- Metallleerstellen
- Sauerstoffleerstellen

Die Konzentration der Defekte zeigt sich insbesondere abhängig von

- Temperatur
- Sauerstoffpartialdruck
- Dotierungen/ Verunreinigungen



$$\sigma = f(pO_2, T, \text{Dotierung})$$

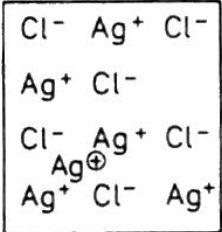
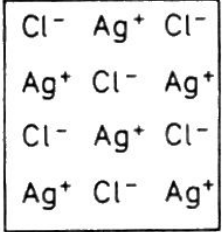
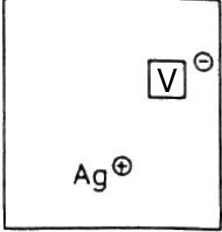
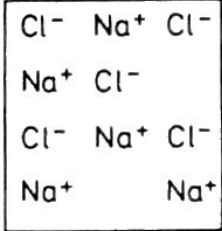
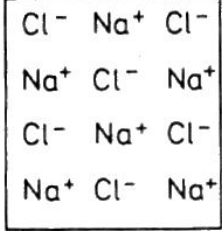
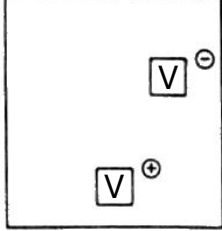
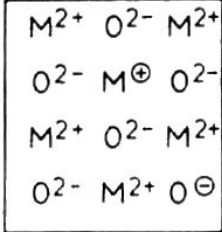
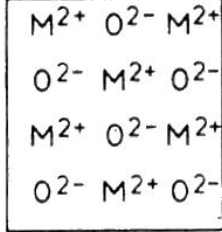
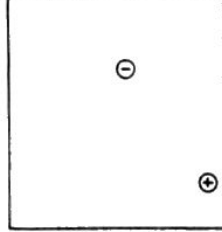
2.3 Halbleitende Metalloxide

Beispiele: Materialsysteme und Einsatzgebiete

ZnO	Zinkoxid	Varistor
(SiC)	Siliziumcarbid	Hochtemperaturhalbleiter, Varistor
(GaN)	Galliumnitrid	Hochtemperaturhalbleiter
TiO₂	Titanoxid	klassischer Sauerstoffsensor
SnO ₂	Zinnoxid	Taguchi-Sensor, elektronische Nase
RuO ₂	Rutheniumoxid	Dickschichtelektrode/ -kontakt
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Yttrium-Barium-Kupferoxid	Dickschichtelektrode/ -kontakt
In ₂ O ₃ -SnO ₂	Indiumoxid-Zinnoxid	transparente Leiter (Displays)
BaTiO ₃	Bariumtitanat	Kaltleiter (PTCs)
Sr(Fe,Ti)O ₃	Strontium-Eisentitanat	resistiver Sauerstoffsensor
(La,Sr)MnO ₃	Lanthan-Strontiummanganat	Elektrode für HT-Brennstoffzellen

2.3 Halbleitende Metalloxide

Beschreibung der Eigenschaften mittels Defektchemie

Defektart	Reales Gitter	Ideales Gitter	Defektgitter	Kröger-Vink-Notation
Frenkel-Defekt				$Null \rightleftharpoons Ag_i^\bullet + V_{Ag}^-$
Schottky-Defekt				$Null \rightleftharpoons V_{Cl}^\bullet + V_{Na}^-$
Elektron-Loch-Paar				$Null \rightleftharpoons e^- + h^\bullet$

[Maier 2000]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Ladungsneutralität bei Festkörpern

Bei jedem defektchemischen Vorgang bleibt der Festkörper insgesamt elektrisch neutral, d.h. es werden genauso viele positive wie negative Ladungen generiert (Ladungserhaltungssatz).

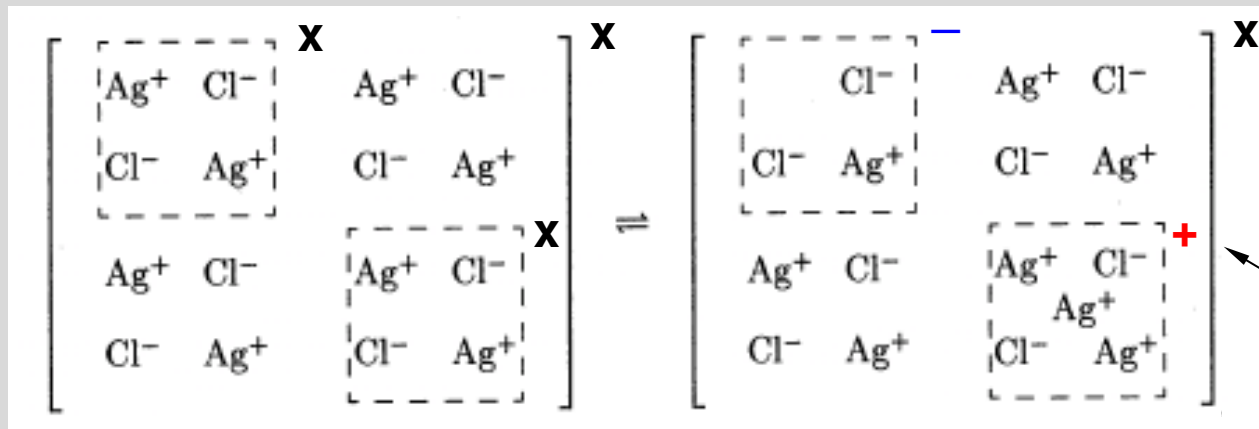
Ladungsneutralität

Die Summe der Konzentrationen positiver Spezies P_p ist gleich der Summe negativer Spezies N_n .

$$\sum_p z_p [P_p] \equiv \sum_n z_n [N_n]$$

z: Ladungszahl der Spezies

Beispiel



Ladungsneutralität

$$[V_{Ag}'] = [Ag_i^\bullet]$$

lokale
Ladungsansammlung

2.3 Halbleitende Metalloxide

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

Gegeben: Defektchemische Reaktion



A, B, C, D beteiligte Reaktanden
 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ stöchiometrische Koeffizienten

Die Reaktion ist im Gleichgewicht, wenn die Hin- und Rückreaktion mit der gleichen Rate abläuft. Im Gleichgewicht gilt das Massenwirkungsgesetz (MWG).

1. Schritt

Alle Reaktionspartner auf eine Seite bringen



2. Schritt

Umschreiben der Reaktionsgleichung in Konzentrationen und Anwendung des MWG.

Arithmetik: Addition → Multiplikation
Subtraktion → Division
Koeffizient → Potenz

$$\frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} = K_C(T) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right)$$

[A], [B], [C], [D] : Konzentrationen
 ΔG_0 : freie Reaktionsenthalpie
 K_0 : Konstante
 T : Temperatur

2.3 Halbleitende Metalloxide

Beispiel: Intrinsische Konzentration von Elektronen und Löchern

a) Reaktionsgleichung

Generation eines Elektron-Loch-Paares



b) Massenwirkungsgesetz

$$[e'] \cdot [h^\bullet] = K_C(T) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right)$$

c) Ladungsneutralität

$$[e'] = [h^\bullet]$$

⇒ Intrinsische Konzentration

$$[e'] = [h^\bullet] = \sqrt{K_0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{2 \cdot kT}\right)$$

Analogie zu klassischen Halbleitern

$$n = p = N_{eff} \cdot \exp\left(-\frac{W_G}{2 \cdot kT}\right) \longrightarrow \begin{array}{l} [e'] = n \\ [h^\bullet] = p \\ \sqrt{K_0} = N_{eff} \\ \Delta G_0 = W_G \end{array}$$

2.3 Halbleitende Metalloxide

Beispiel: Elektronenkonzentration bei Donatordotierung

a) Reaktionsgleichung

Ionisierung eines Lanthan-Donators (La) auf dem A-Platz in Strontiumtitanat (SrTiO_3)



b) Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[\text{La}_{\text{Sr}}^{\bullet}] \cdot [e']}{[\text{La}_{\text{Sr}}^{\times}]} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right)$$

c) Ladungsneutralität

$$[\text{La}_{\text{Sr}}^{\bullet}] = [e']$$

In Störstellenreserve sind nur wenige Donatoren ionisiert:

$$N_D = [\text{La}_{\text{Sr}}^{\times}] + [\text{La}_{\text{Sr}}^{\bullet}] \approx [\text{La}_{\text{Sr}}^{\times}]$$

⇒ **Konzentrationen der Elektronen**

$$[e'] = [\text{La}_{\text{Sr}}^{\bullet}] = \sqrt{K_0 N_D} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{2 \cdot kT}\right)$$

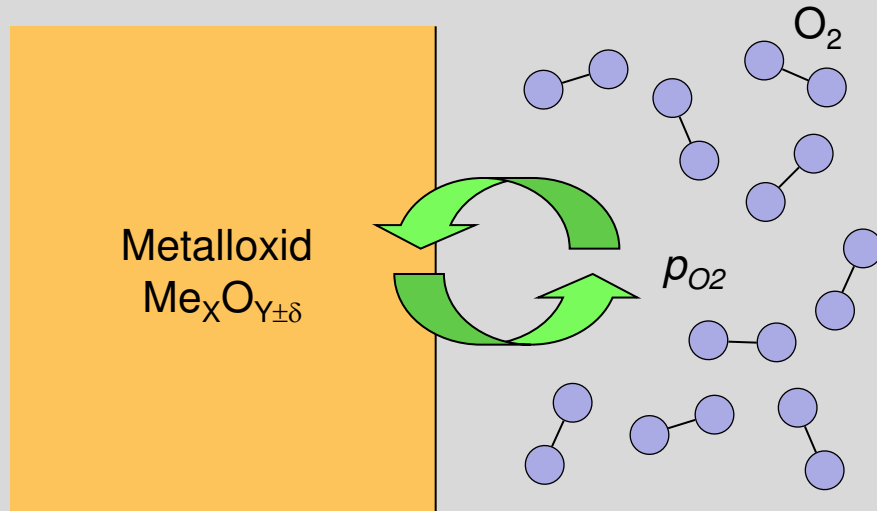
Analogie zu klassischen Halbleitern

$$n = N_D^{+} = \sqrt{N_L N_D} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta W_D}{2 \cdot kT}\right)$$

2.3 Halbleitende Metalloxide

Sauerstoffaustausch bei Metalloxiden

Sauerstoffein- und -ausbau



p_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck (Anteil des Sauerstoffs am Gesamtdruck der Atmosphäre)
z.B. in Luft bei 20 °C gilt $p_{\text{O}_2} \approx 0,21 \text{ atm}$

Je nach Sauerstoffpartialdruck (Konzentration) in der umgebenden Gasatmosphäre werden Sauerstoffatome in das Gitter ein- oder aus dem Gitter ausgebaut, bis das Gleichgewicht erreicht ist (MWG).

Je nach Situation entstehen entweder Sauerstoff- oder Metallleerstellen.

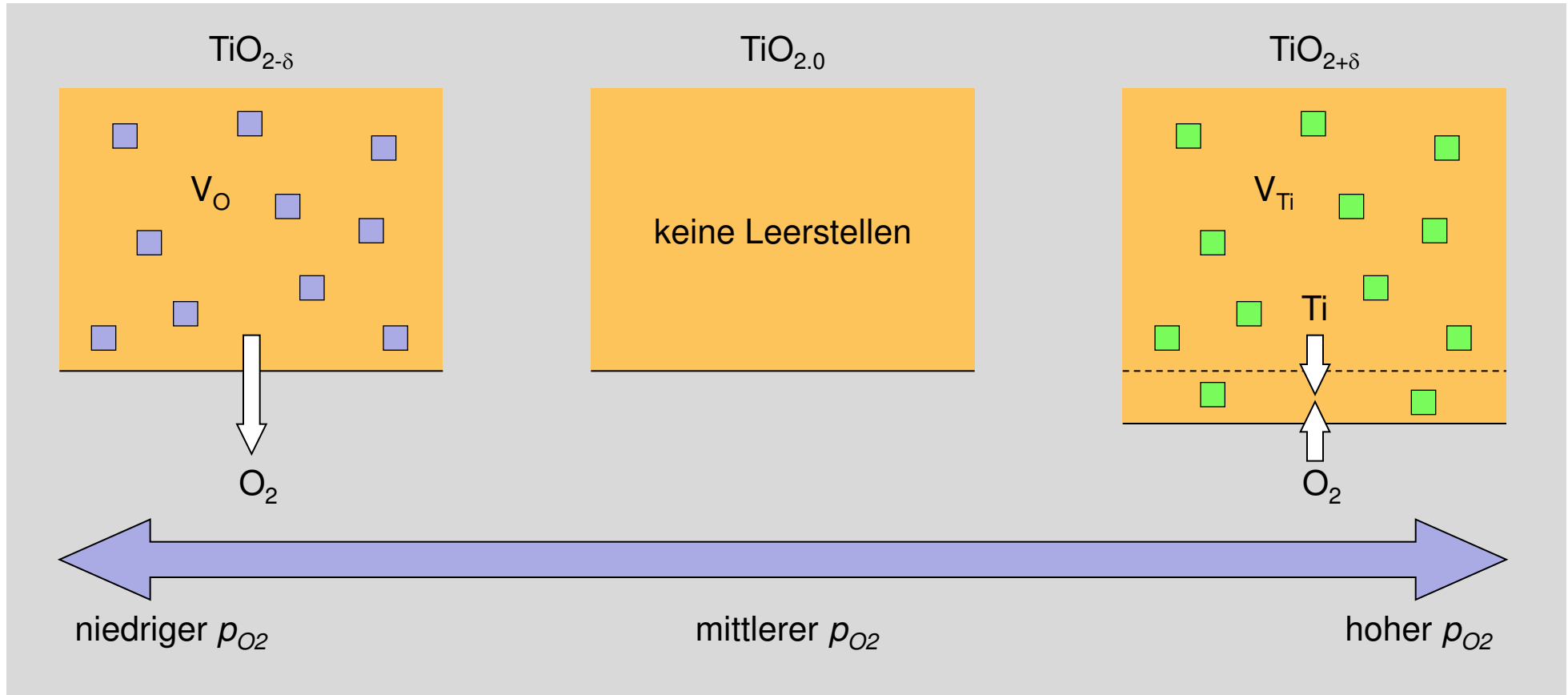
Welchen Einfluss dieser Austausch auf die elektronischen Eigenschaften des Festkörpers ausübt und inwiefern sich der Effekt in einer Anwendung nutzen lässt, wird im Folgenden untersucht.



Sauerstoffsensor?

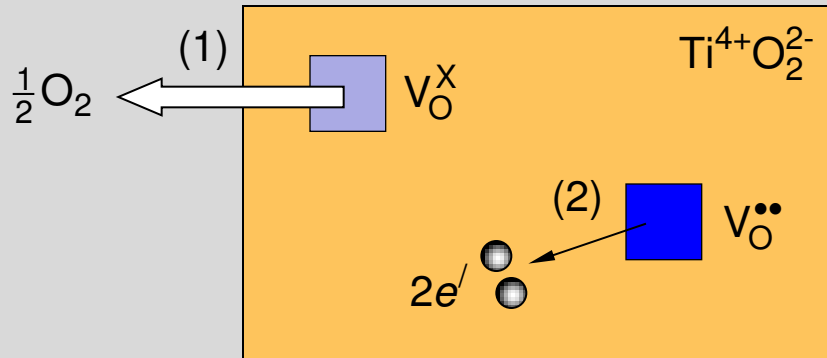
2.3 Halbleitende Metalloxide

Sauerstoffaustausch am Beispiel von Titanoxid (TiO_2)



2.3 Halbleitende Metalloxide

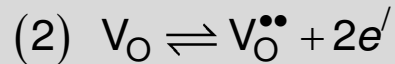
Defektchemische Beschreibung des Sauerstoffausbaus



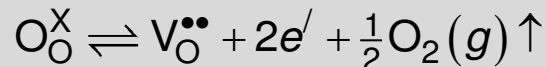
Sauerstoffausbau



Ionisierung der Störstellen (Donatoren)



Gesamtreaktion (Summe)



Massenwirkungsgesetz

$$k(T) = \frac{\sqrt{p_{\text{O}_2}} \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot [e']^2}{[\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}]}$$

Elektroneutralität

$$n = [e'] = 2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$$

Elektronenkonzentration (n-Leitung)

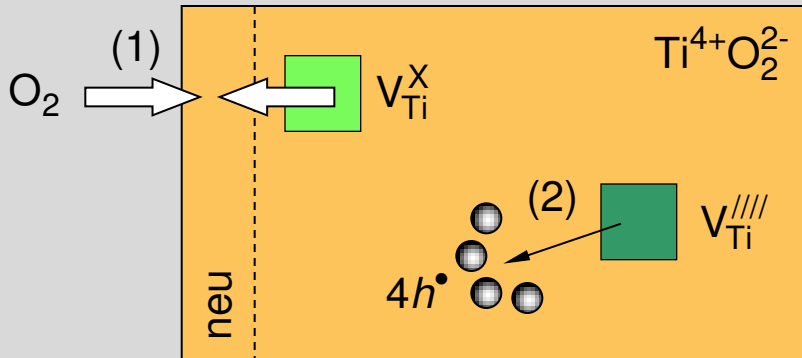
$$n = \left(2 \cdot [\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}] \cdot k(T) \right)^{1/3} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

Elektrische Leitfähigkeit

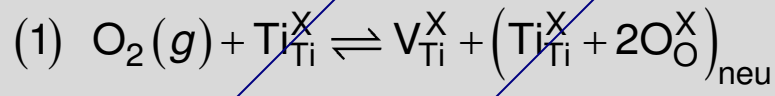
$$\sigma_{el} \sim p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

2.3 Halbleitende Metalloxide

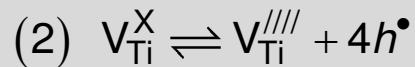
Defektchemische Beschreibung des Sauerstoffeinbaus



Sauerstoffeinbau



Ionisierung der Störstellen (Akzeptoren)



Gesamtreaktion (Summe)



Massenwirkungsgesetz

$$k(T) = \frac{[\text{V}_{\text{Ti}}^{///}] \cdot [h^{\bullet}]^4 \cdot [\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}]^2}{p_{\text{O}_2}}$$

Elektroneutralität

$$p = [h^{\bullet}] = 4 \cdot [\text{V}_{\text{Ti}}^{///}]$$

Löcherkonzentration (p-Leitung)

$$p = \left(\frac{4 \cdot k(T)}{[\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}]^2} \right)^{+1/5} \cdot p_{\text{O}_2}^{+1/5}$$

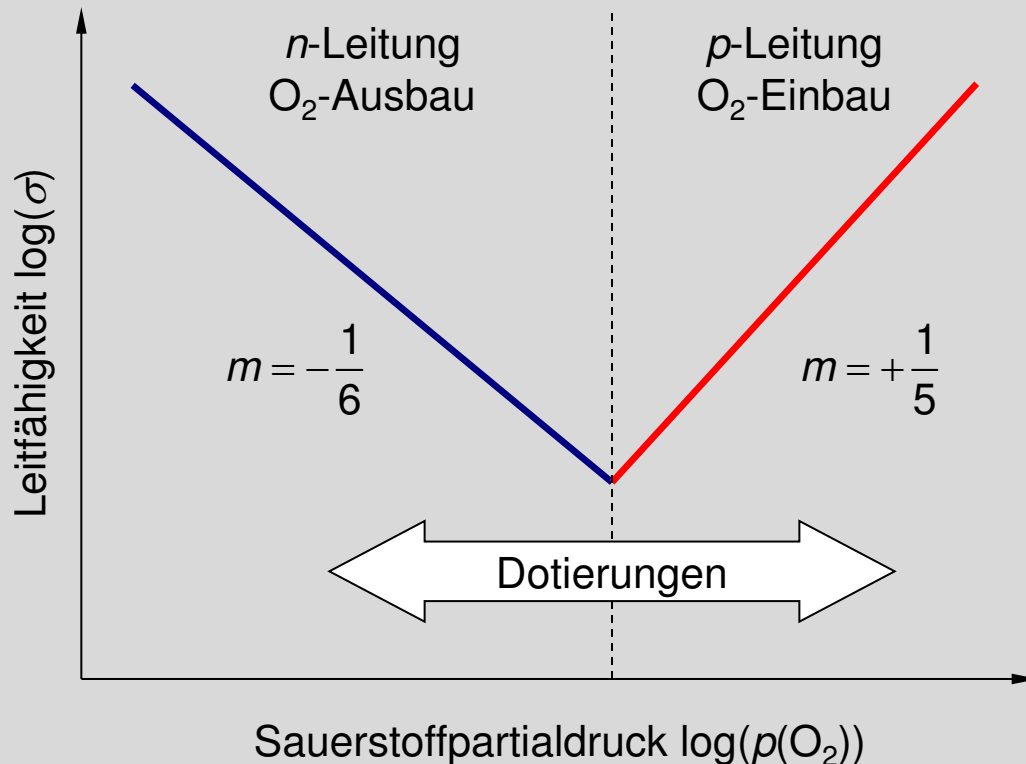
Elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma_{el} \sim p_{\text{O}_2}^{+1/5}$$

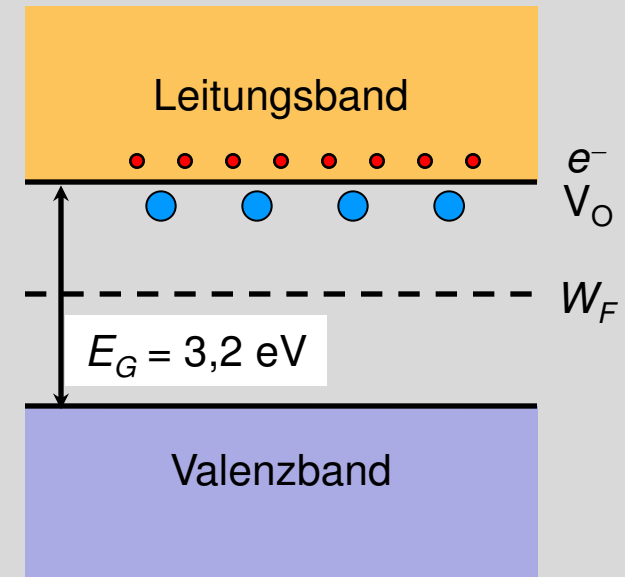
2.3 Halbleitende Metalloxide

Leitfähigkeit über Sauerstoffpartialdruck und Bandschema von TiO_2

Elektronische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks (theoretischer Verlauf)



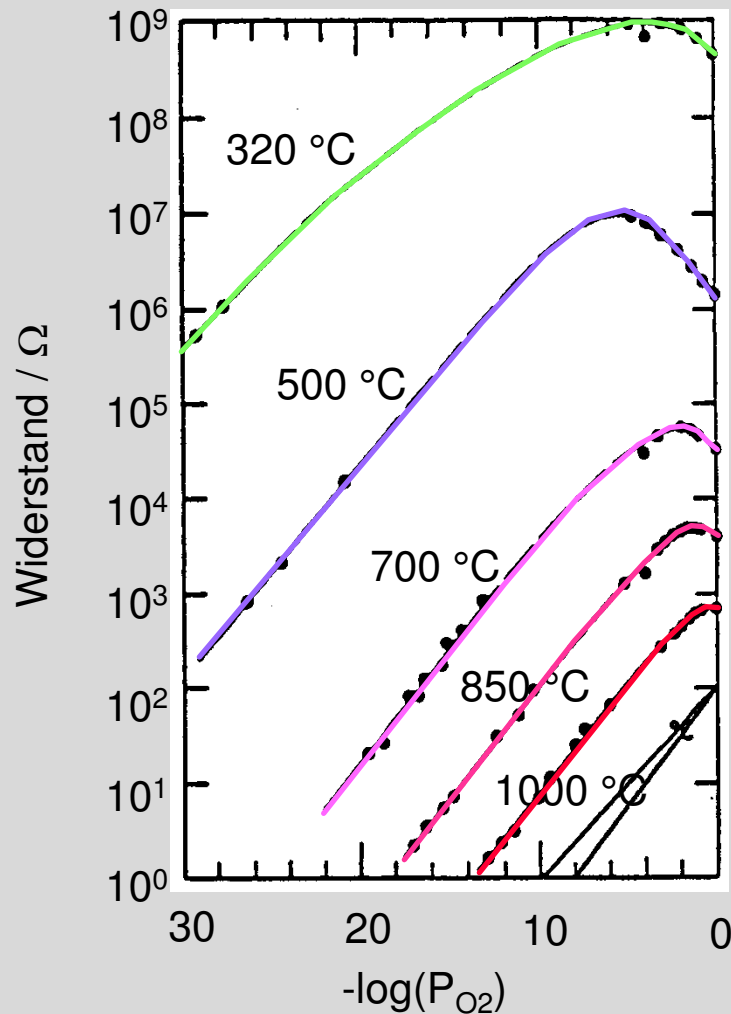
Bandschema von Titanoxid im Fall von Sauerstoff-Defizit $\text{TiO}_{2-\delta}$



W_F : Fermienergie
 E_G : Bandabstand
 V_O : Sauerstoffleerstellen
 e^- : Elektronen im Leitungsband

2.3 Halbleitende Metalloxide

Reale Widerstandskennlinien von TiO_2 und Temperaturabhängigkeit



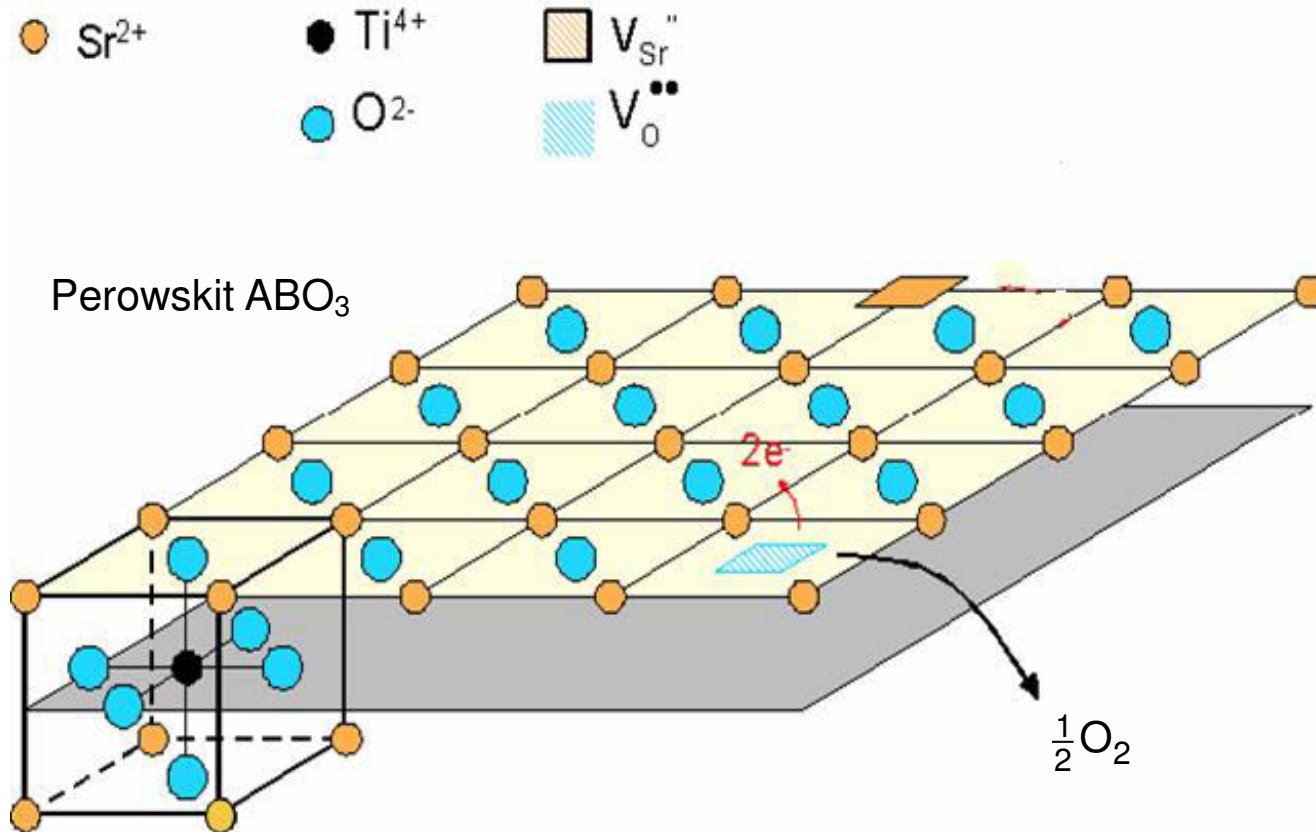
Kennlinien stark temperaturabhängig.
Effekt prinzipiell als Sauerstoffsensor
nutzbar, jedoch nicht TiO_2 .

Alternatives Material

Strontium-Eisentitanat
 $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$

2.3 Halbleitende Metalloxide

Sauerstoffausbau in Perowskit Strontiumtitanat (SrTiO_3)



2.3 Halbleitende Metalloxide

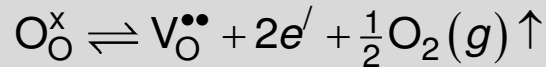
Defektkonzentrationen bei akzeptordotiertem Strontiumtitanat

Akzeptordotiertes Strontiumtitanat

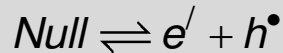
$\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ (Eisen auf Titan-Platz)

Folgende Reaktionen laufen (thermisch aktiviert) bei konstantem p_{O_2} ab:

Sauerstoffausbau



Generation von Elektron-Loch-Paaren



In akzeptordotiertem Strontiumtitanat dominiert p-Leitung. Bei dominanter Löcherleitung und großen p_{O_2} vereinfacht sich die Ladungsbilanz zu:

$$[\text{Fe}_{\text{Ti}}'] \approx p + 2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$$

Massenwirkungsgesetz

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} = [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] \cdot k_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

$$n \cdot p = k_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right)$$

Mit $\sigma = e p \mu_p$ folgt:

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{E_G - \frac{1}{2}\Delta G}{kT}\right) \cdot p_{\text{O}_2}^{+1/4}$$

2.3 Halbleitende Metalloxide Weiterführende Veranstaltungen

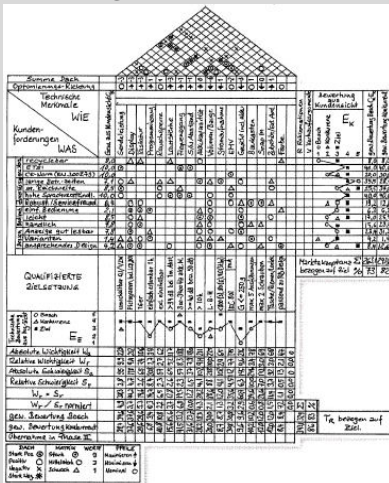
Systematische Produktentwicklung in der Sensorik

Wintersemester 2 SWS (Master)

Dr.-Ing. J. Riegel (Fa. Bosch)

Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée

Dr.-Ing. W. Menesklou



Inhalt

- Lambda-Sonde
- alternative Abgassensoren
- Produktentwicklung
- Design of Experiments
- Qualitätsmanagement
- praktischer Versuch

Sensoren

Wintersemester 2 SWS (Master)

Dr.-Ing. W. Menesklou



Inhalt

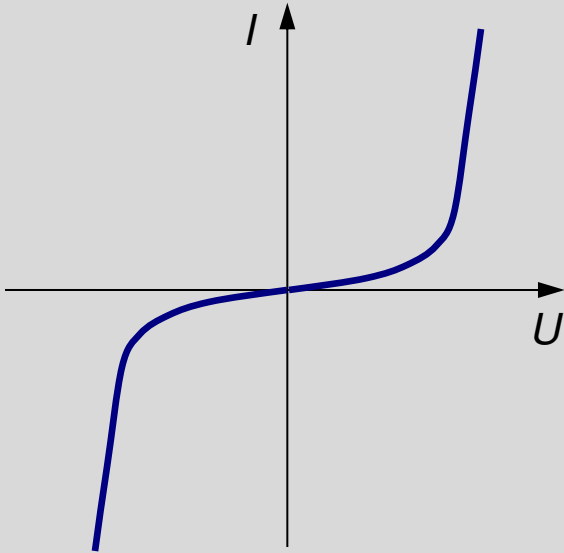
- Temperatursensoren
- Mech. Sensoren
- Chemische Sensoren
- Bio Sensoren
- Gassensoren
- Optische Sensoren
- Magnet. Sensoren ...

2.3 Halbleitende Metalloxide

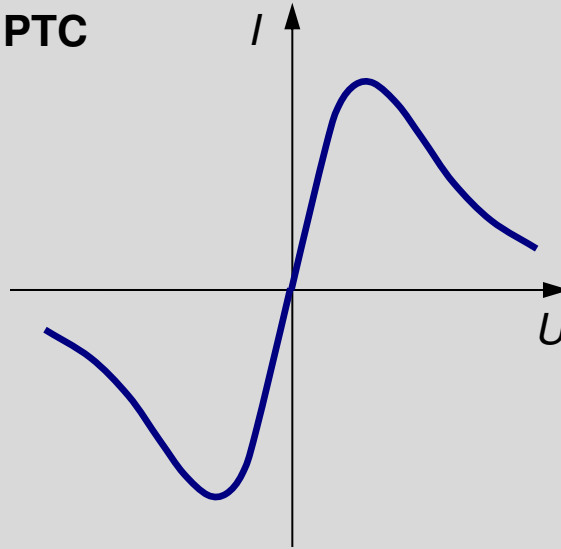
Weiteres Anwendungsgebiet: Nichtlineare Widerstände

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.

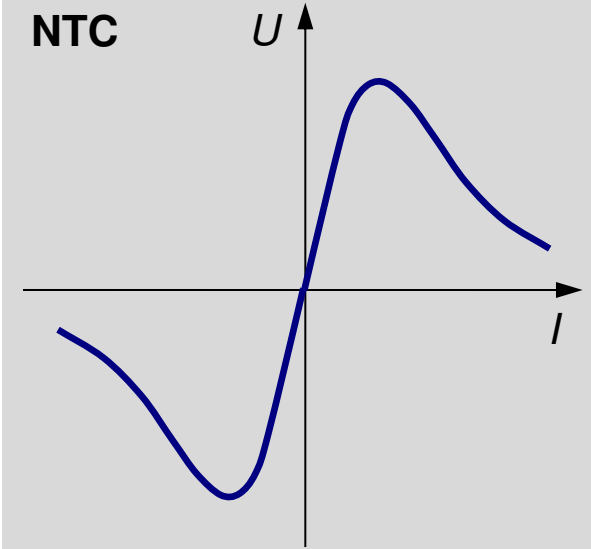
Varistor



Kaltleiter
PTC



Heißeiter
NTC



Korngrenzeffekte in Metalloxiden

Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

2.3 Halbleitende Metalloxide

Überblick nichtlineare Widerstände

Typ	Physikalischer Effekt	Werkstoff
Spannungsabhängiger Widerstand (Varistor)	Korngrenzphänomene in halbleitenden Metalloxiden	n-dotiertes ZnO
Kaltleiter (PTC)	Korngrenzphänomene in halbleitenden Ferroelektrika und Eigenerwärmung	n-dotiertes BaTiO ₃ $\sigma \approx 10^2 \dots 10^3 \text{ S/m}$
Heißleiter (NTC)	Hoppingleitung in Metalloxiden und Eigenerwärmung	Spinelle, z.B. (Ni,Mn) ₃ O ₄ $\sigma \approx 10^{-2} \text{ S/m}$

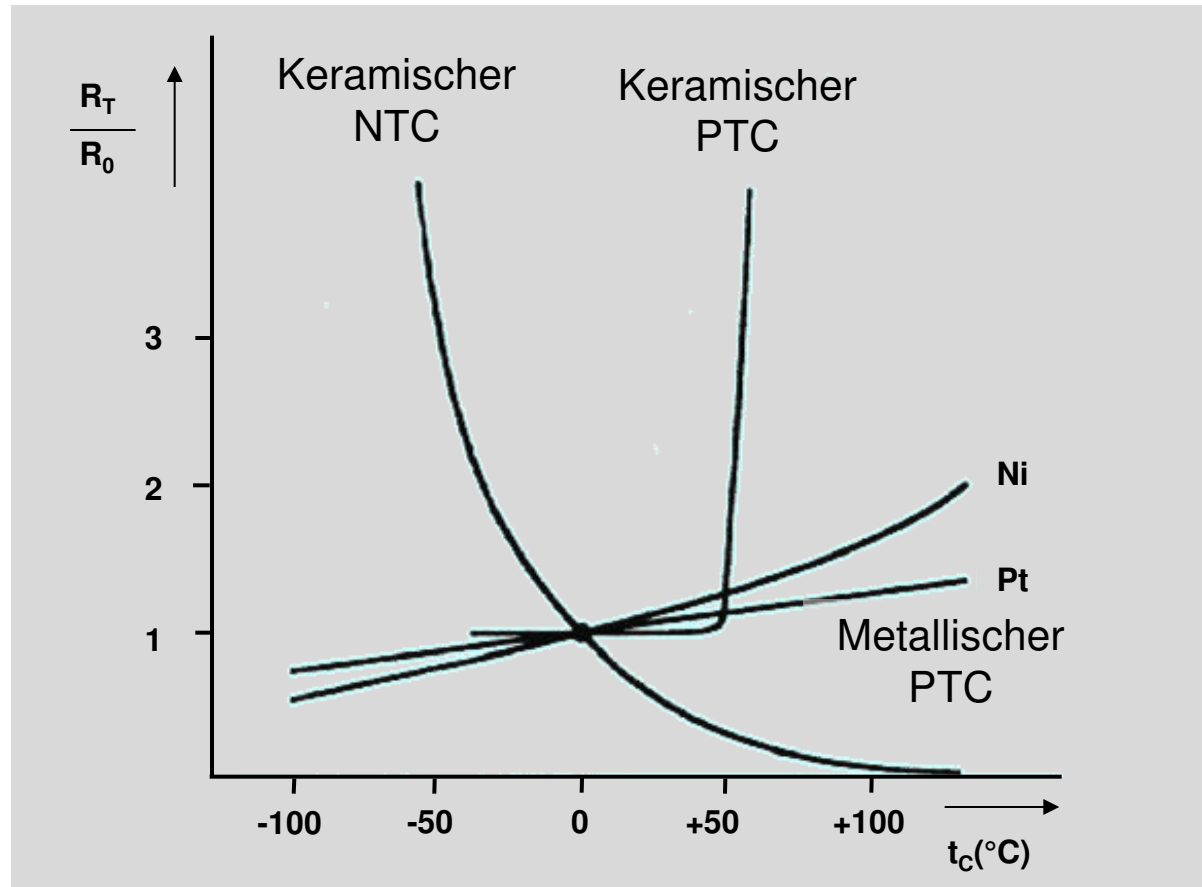
Begriffe

Thermistor: thermally sensitive resistor
 NTC: negative temperature coefficient
 PTC: positive temperature coefficient
 Varistor: variable resistor

[Schaumburg 1990]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Temperaturabhängige nichtlineare Widerstände: NTC und PTC



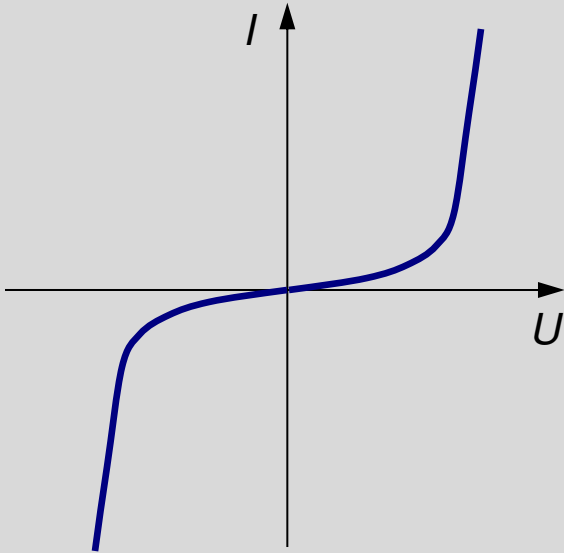
[Bonfig 1995]

2.3 Halbleitende Metalloxide

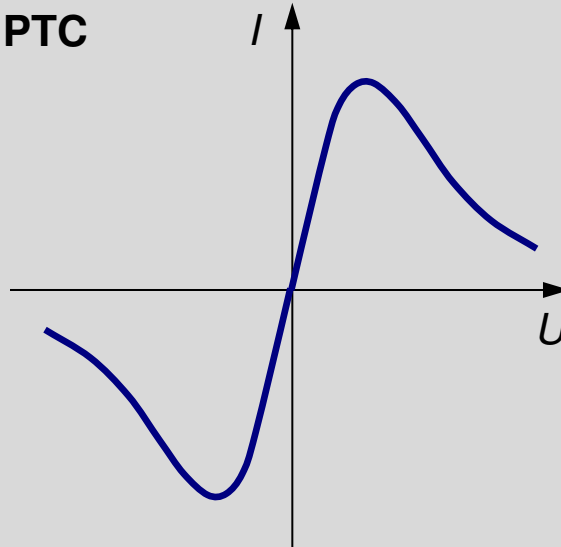
Weiteres Anwendungsgebiet: Nichtlineare Widerstände

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.

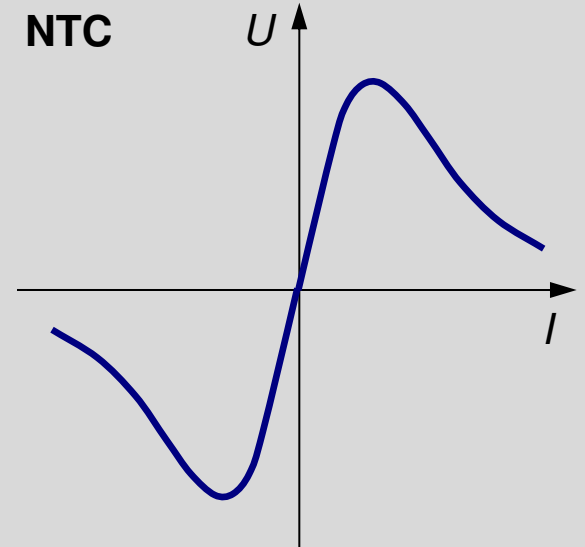
Varistor



Kaltleiter
PTC



Heißeiter
NTC



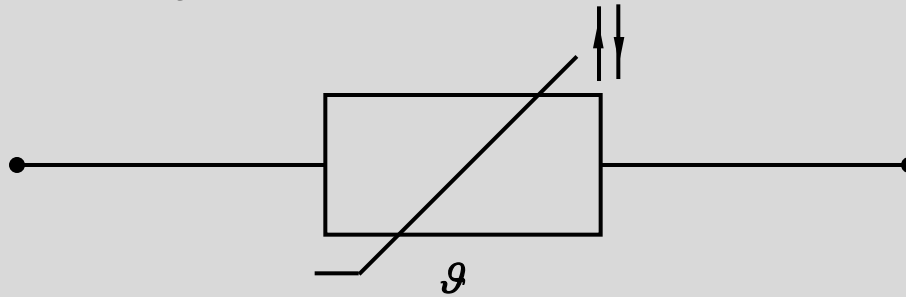
Korngrenzeffekte in Metalloxiden

Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Bauelement: Keramischer Heißleiter (NTC)

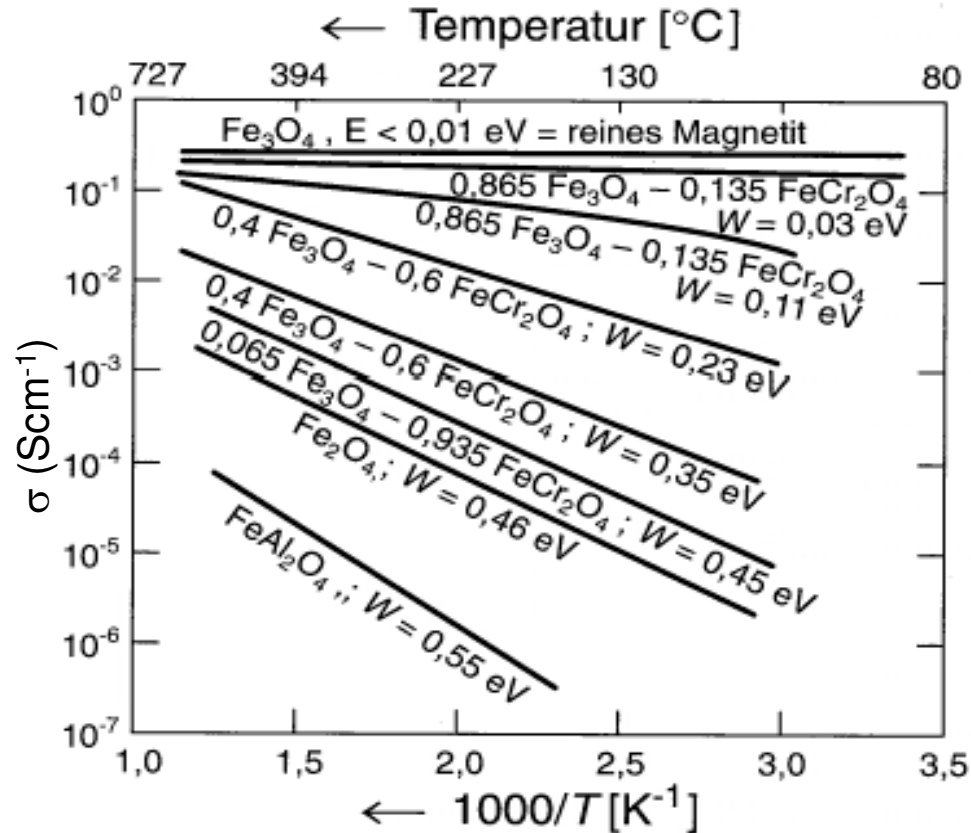
Schaltsymbol NTC



[www.shibako.co.kr]

Funktion basierend auf elektronischer Hoppingleitung

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung Temperaturabhängigkeit verschiedener Eisenoxide (NTC)



Allgemeine Beschreibung des elektrischen Widerstands eines NTC

$$R(T) = \frac{l}{en\mu(T) \cdot d^2} \approx A \cdot e^{\frac{B}{T}}$$

A, B Materialkonstanten

l Länge

d² Querschnitt

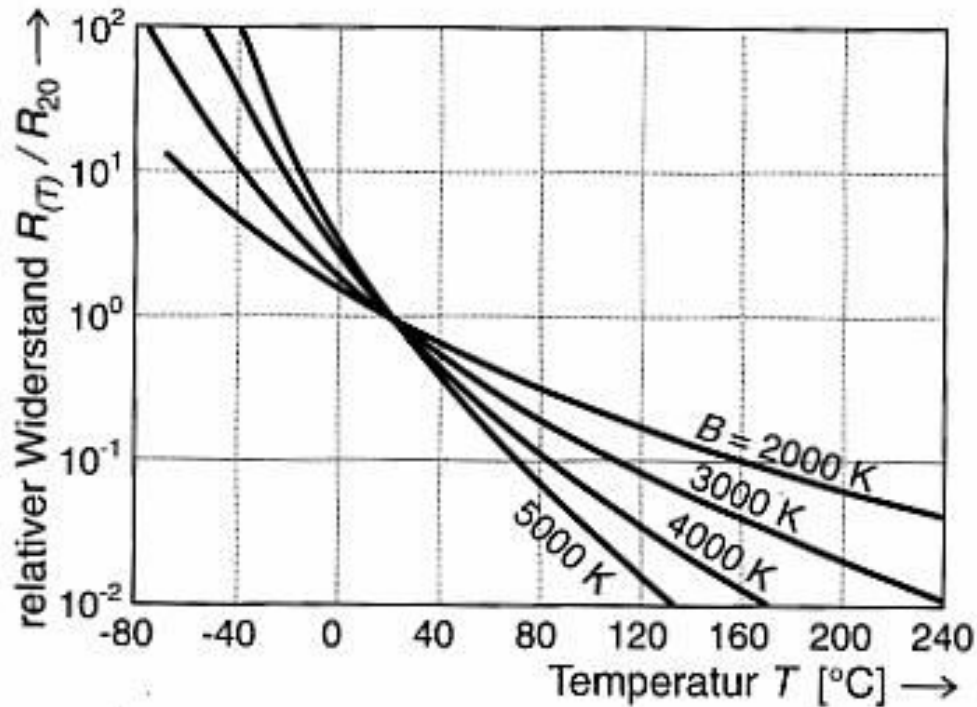
R elektrischer Widerstand

T Temperatur in K

[Weißmantel 1995 & Fasching 1994]

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Normbezogene Widerstandskennlinie des NTCs



Formel bezogen auf
Nennwiderstand R_N

$$R(T) = R_N \cdot \exp \left[B \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_N} \right) \right]$$

Temperaturkoeffizient:

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = -\frac{B}{T^2}$$

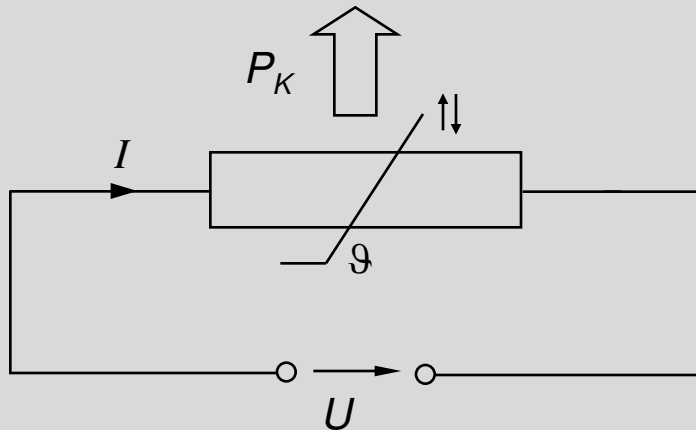
B	Materialkonstante
R	elektrischer Widerstand
R_N	Widerstand bei $T = T_N$
T	Temperatur in K
T_N	Bezugstemperatur
α	Temperaturkoeffizient

[Weißmantel 1995 & Fasching 1994]

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Modellierung der U/I-Kennlinie eines NTCs mit Eigenerwärmung

Durch Konvektion abgeführte Leistung



Im thermischen Gleichgewicht ist $P_{el} = P_K$

$$P_K = \alpha_K \cdot A_0 \cdot (T - T_U) = G_{th} \cdot (T - T_U)$$

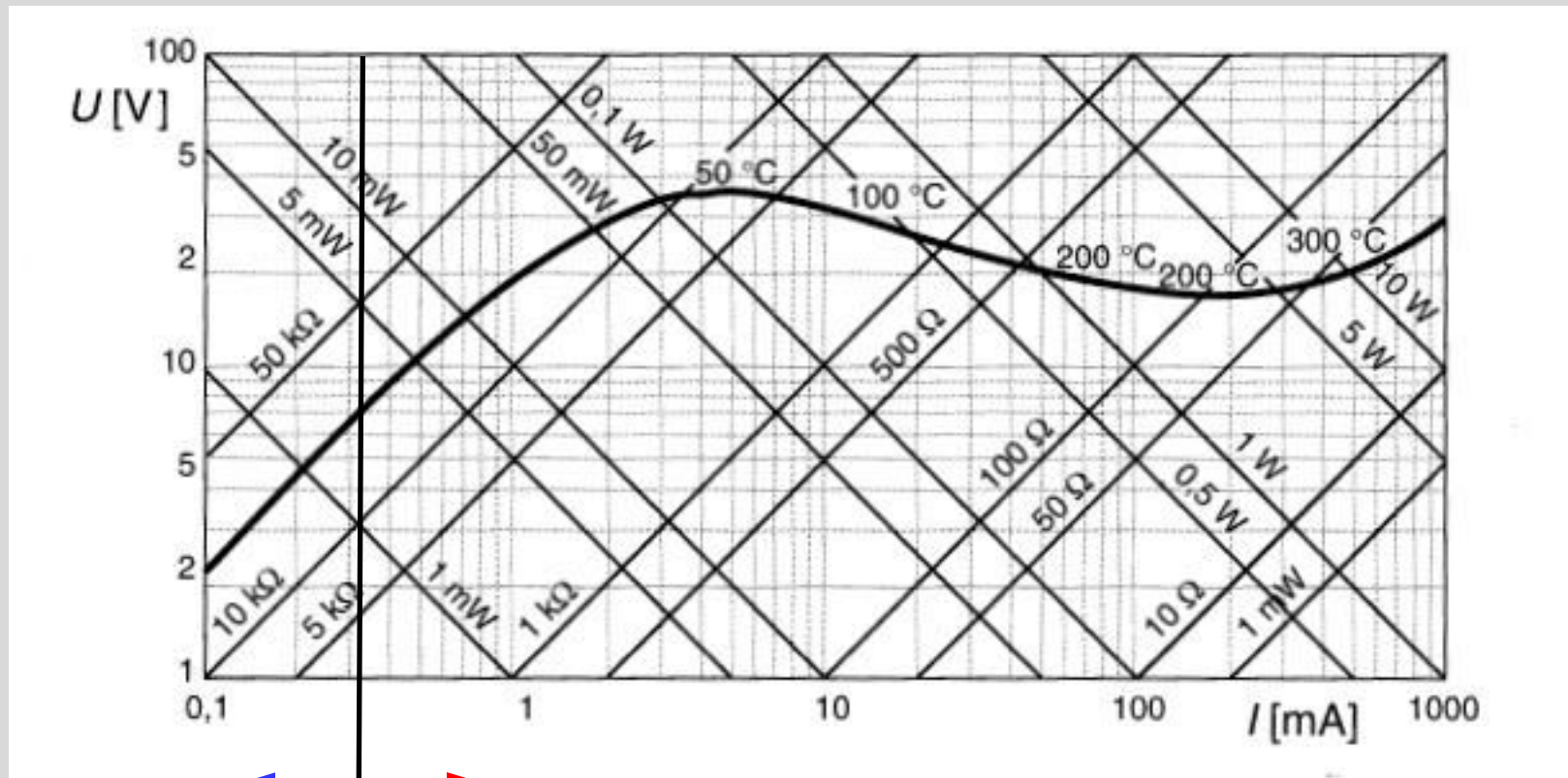
$$U \cdot I = \frac{U^2}{R(T)} = I^2 \cdot R(T) = G_{th} \cdot (T - T_U)$$

gültig für $T < 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$
da Strahlungswärme unberücksichtigt

T : Temperatur des NTC
 T_U : Umgebungstemperatur
 G_{th} : Wärmeleitwert
 α_K : Wärmeübergangszahl
 A_0 : Oberfläche des NTC

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Nichtlineare U/I-Kennlinie des NTCs aufgrund Eigenerwärmung



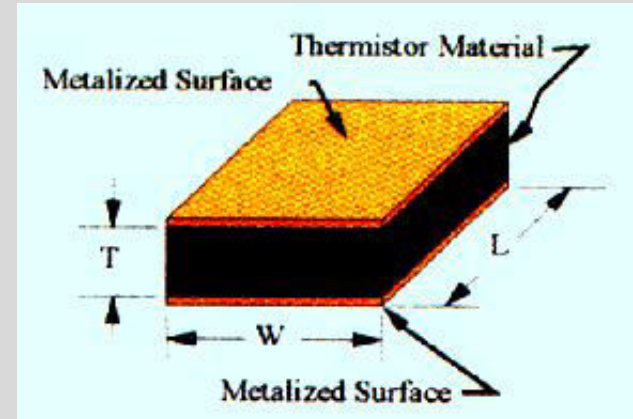
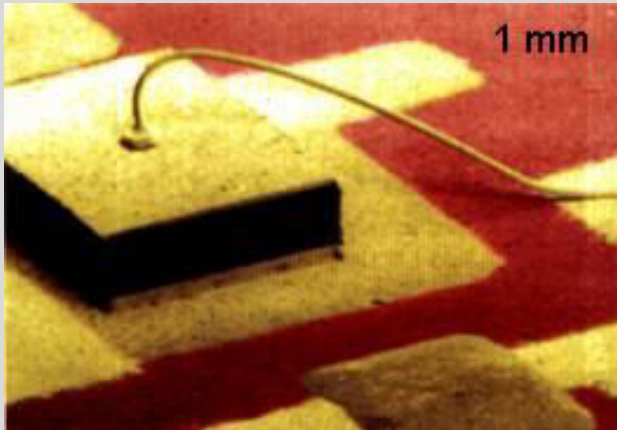
linear
Temperaturmessung

Eigenerwärmung
dominiert

[Zinke 1982]

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Heißleiter als Chip Thermistor

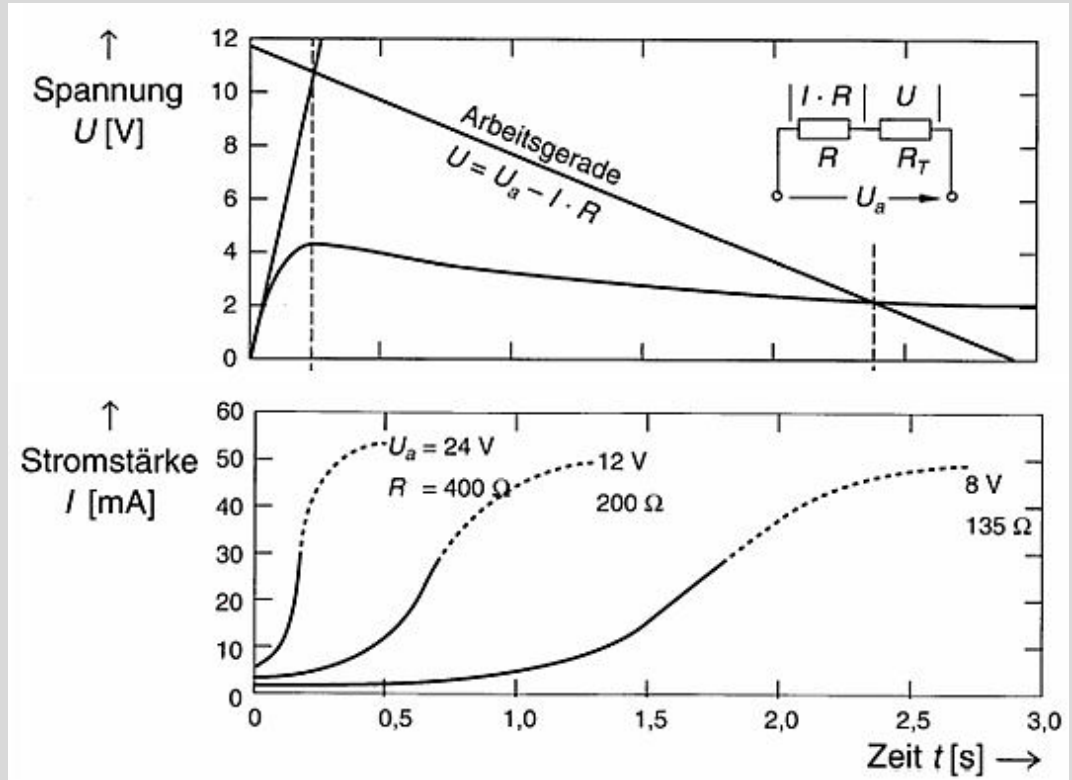
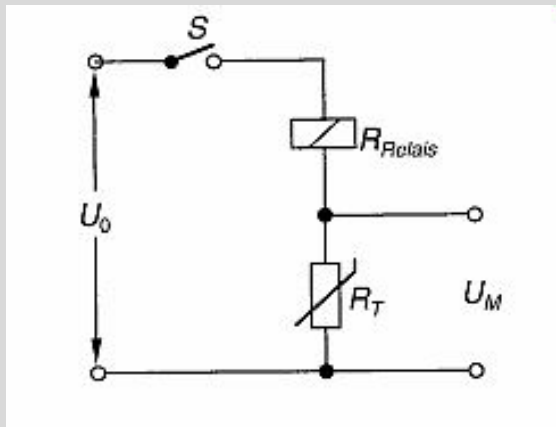


[BetaTherm]

Chip Thermistor Features

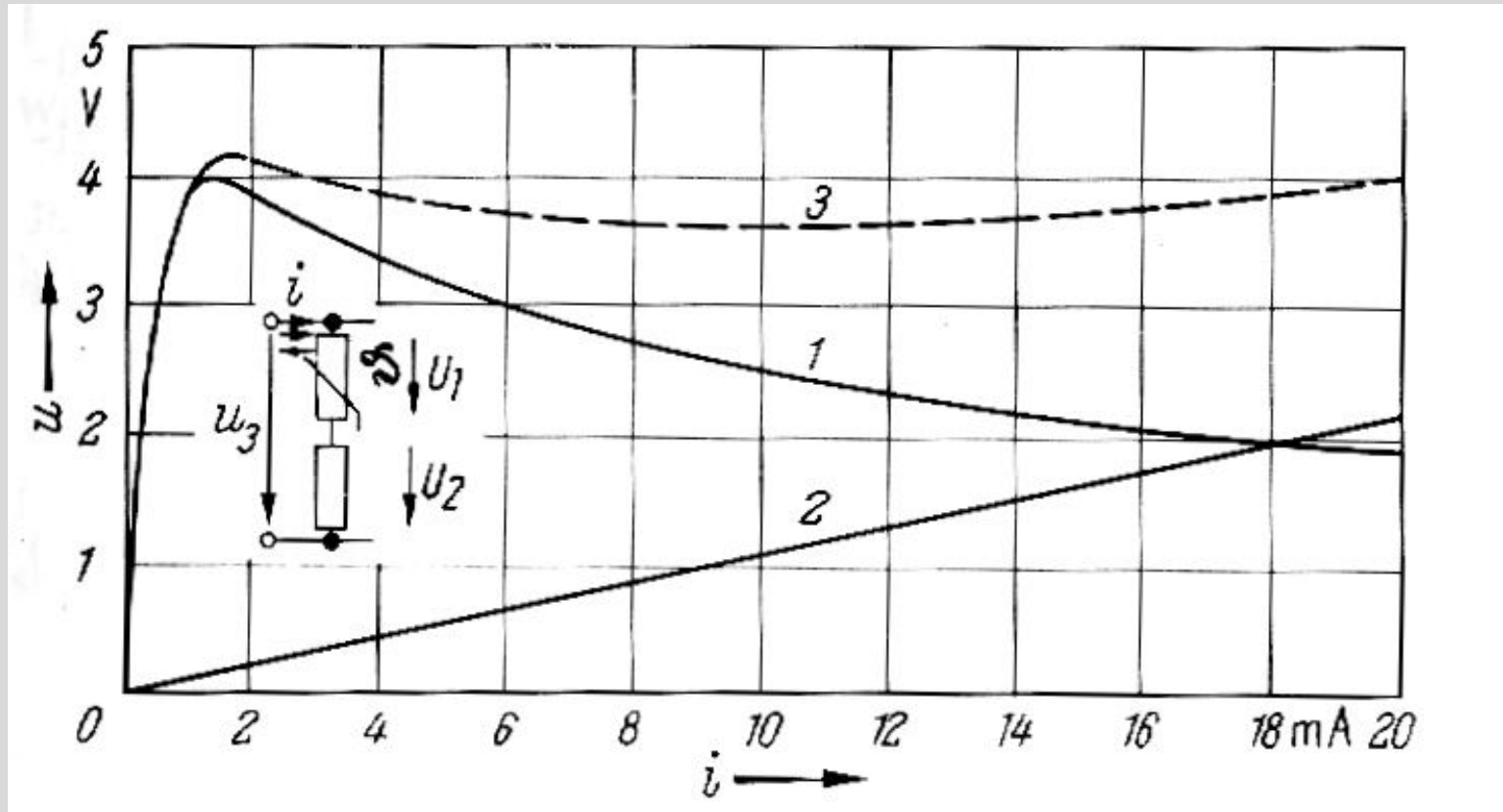
- schnelle Antwortzeit (< 1 s in Flüssigkeiten)
- 1%, 2%, 5%, 10% Genauigkeit
- 1 mW/K Verlustleistung (in Luft bei 25 °C)
- Nennwiderstand $R_{25^{\circ}\text{C}} = 100, 1000 \dots 1 \text{ M}\Omega$
- Temperaturkoeffizienten $\alpha_{25^{\circ}\text{C}} = -3,68$; $B_{0/50^{\circ}\text{C}} = 3263$
- Metallisierung: Ag, Au

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung Einschaltverzögerungsschaltung (sog. Anlassheißleiter)



[Schaumburg 1994]

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung NTC zur Spannungsstabilisierung



[Zinke 1982]

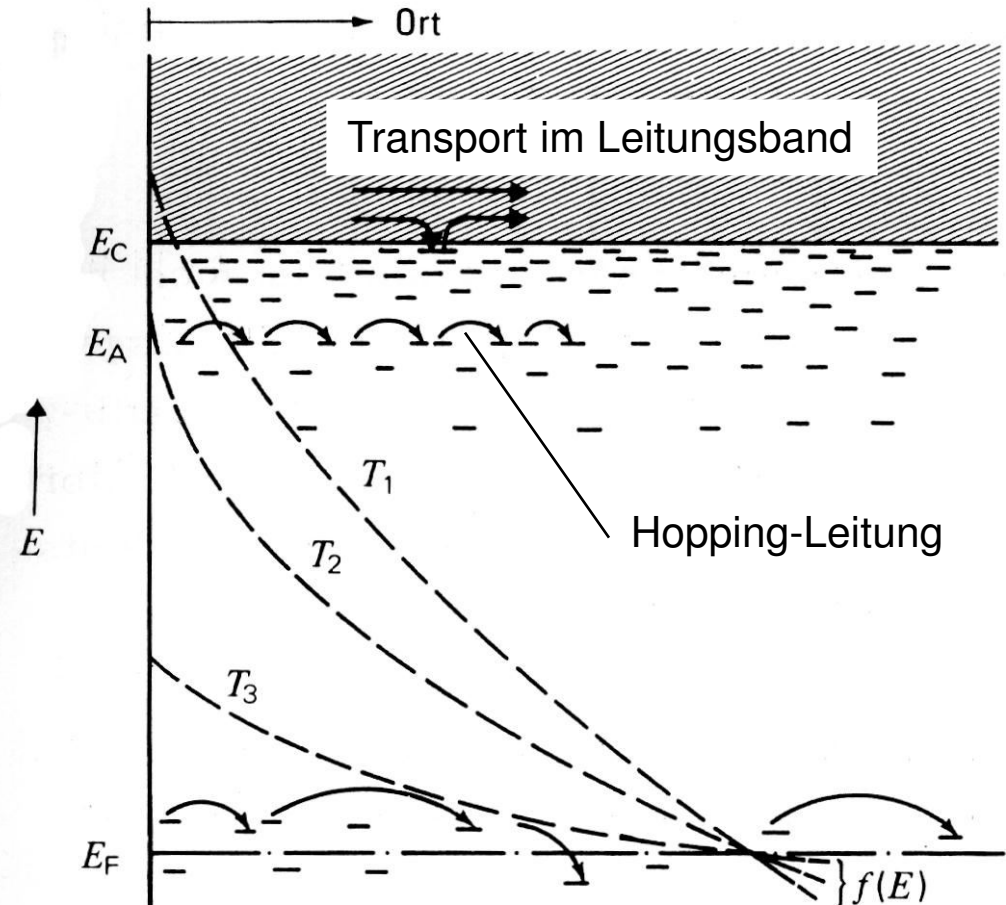
2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Das Prinzip der elektronischen Hoppingleitung

Hoppingleitung

Reicht die thermische Energie der Ladungsträger nicht aus, um diese ins Leitungsband zu heben, so zeigt sich bei bestimmten Materialien trotzdem eine gewisse elektrische Leitfähigkeit – entgegen der Vorhersage des Bändermodells. Bei diesem Leitungsprozess, genannt Hoppingleitung, springen die Ladungsträger je nach räumlichem und energetischem Abstand der Haftstellen thermisch angeregt von einer Haftstelle zur anderen (Hopping).

[Heywang 1984]



2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Oxidationszahlen bzw. Wertigkeiten der Elemente

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1,008 H <u>1</u> (-1)																	2 4,003 He
2	3 6,941 Li <u>1</u>	4 9,012 Be <u>2</u>											5 10,81 B <u>3</u>	6 12,01 C <u>-4,4</u> (2)	7 14,01 N <u>-3</u> (2,3,4,5)	8 16,00 O <u>-2</u> (-1)	9 19,00 F <u>-1</u>	10 20,18 Ne
3	11 22,99 Na <u>1</u>	12 24,31 Mg <u>2</u>											13 26,98 Al <u>3</u>	14 28,09 Si <u>4</u> (-4)	15 30,97 P <u>5</u> (-3,3)	16 32,06 S <u>6</u> (-2,2,4)	17 35,45 Cl <u>-1</u> (1,3,5,7)	18 39,95 Ar
4	19 39,10 K <u>1</u>	20 40,08 Ca <u>2</u>	21 44,96 Sc <u>3</u>	22 47,87 Ti <u>4</u> 3	23 50,94 V <u>5</u> (0,2,3,4)	24 52,00 Cr <u>3</u> (0,2,6)	25 54,94 Mn <u>2</u> (-1,0,3,4,6,7)	26 55,85 Fe <u>3</u> (-2,0,2,6)	27 58,93 Co <u>2</u> (-1,0,3)	28 58,69 Ni <u>2</u> (0,3)	29 63,55 Cu <u>2</u> (1)	30 65,41 Zn <u>2</u>	31 69,72 Ga <u>3</u>	32 72,64 Ge <u>4</u>	33 74,92 As <u>3</u> (-3,5)	34 78,96 Se <u>4</u> (-2,6)	35 79,90 Br <u>-1</u> (1,3,5,7)	36 83,80 Kr (2)
5	37 85,47 Rb <u>1</u>	38 87,62 Sr <u>2</u>	39 88,91 Y <u>3</u>	40 91,22 Zr <u>4</u>	41 92,91 Nb <u>5</u> (3)	42 95,94 Mo <u>6</u> (0,2,3,4,5)	43 (98) Tc <u>7</u>	44 101,1 Ru <u>3,4</u> (-2,0,2,6,8)	45 102,9 Rh <u>1,3</u> (0,2,4,5)	46 106,4 Pd <u>2</u> (0,4)	47 107,9 Ag <u>1</u> (2)	48 112,4 Cd <u>2</u>	49 114,8 In <u>3</u>	50 118,7 Sn <u>2,4</u>	51 121,8 Sb <u>3</u> (-3,5)	52 127,6 Te <u>4</u> (-2,6)	53 126,9 I <u>-1</u> (1,5,7)	54 131,3 Xe (2,4,6)
6	55 132,9 Cs <u>1</u>	56 137,3 Ba <u>2</u>	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf <u>4</u>	73 180,9 Ta <u>5</u>	74 183,8 W <u>6</u> (0,2,3,4,5)	75 186,2 Re <u>7</u> (-1,2,4,6)	76 190,2 Os <u>4</u> (-2,0,2,3,6,8)	77 192,2 Ir <u>1,4</u> (-1,0,2,3,6)	78 195,1 Pt <u>2,4</u> (0)	79 197,0 Au <u>3</u> (1)	80 200,6 Hg <u>2</u> (1)	81 204,4 Tl <u>1</u> (3)	82 207,2 Pb <u>2</u> (4)	83 209,0 Bi <u>3</u> (5)	84 (209) Po <u>4</u> (2,6)	85 (210) At <u>-1</u> (1,3,5,7)	86 (222) Rn (2)
7	87 (223) Fr <u>1</u>	88 (226) Ra <u>2</u>	89 - 103 Ac-Lr															

Lanthanoide	57 138,9 La <u>3</u>	58 140,1 Ce <u>3</u> (4)	59 140,9 Pr <u>3</u> (4)	60 (145) Nd <u>3</u>	61 (145) Pm <u>3</u>	62 150,4 Sm <u>3</u> (2)	63 152,0 Eu <u>3</u> (2)	64 157,3 Gd <u>3</u>	65 158,9 Tb <u>3</u> (4)	66 162,5 Dy <u>3</u>	67 164,9 Ho <u>3</u>	68 167,3 Er <u>3</u>	69 168,9 Tm <u>3</u> (2)	70 173,0 Yb <u>3</u> (2)	71 175,0 Lu <u>3</u>
Actinoide	89 (227) Ac <u>3</u>	90 232,0 Th <u>4</u>	91 231,0 Pa <u>5</u> (4)	92 238,0 U <u>6</u> (3,4,5)	93 (237) Np <u>5</u> (3,4,6)	94 (244) Pu <u>4</u> (3,5,6)	95 (243) Am <u>3</u> (4,5,6)	96 (247) Cm <u>3</u> (4)	97 (247) Bk <u>3</u> (4)	98 (251) Cf <u>3</u> (4)	99 (252) Es <u>3</u>	100 (257) Fm <u>3</u>	101 (258) Md <u>3</u>	102 (259) No <u>2</u> (3)	103 (262) Lr <u>3</u>

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung Valenzaustausch bei Elemente mit mehreren Wertigkeiten

Werkstoffe: Oxide der Metalle z.B. Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn (Übergangsmetalle)

Bindungstyp: überwiegend oder teilweise heteropolare (Ionen-) Bindung
(Metalle: Kationen, Sauerstoff: Anion)

Halbleitende Eigenschaften entstehen durch Wertigkeitswechsel der Kationen im Oxid.
Ladungstransport über Hopping-Mechanismus („Durchreichen“ der Wertigkeiten)

Elemente	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Wertigkeiten		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3		
	+4	+4	+4	+4	+4				
		+5							

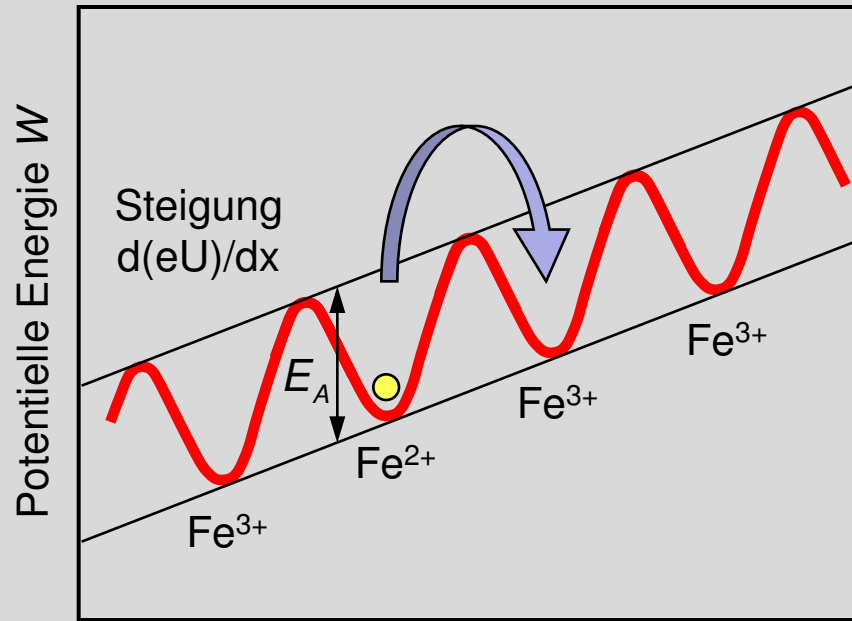
Gitterstruktur: $A^{2+} B^{3+}_2 O^{2-}_4$ (Spinell)

typischer Heißleiter: $Ni^{2+} Mn^{3+}_2 O^{2-}_4$

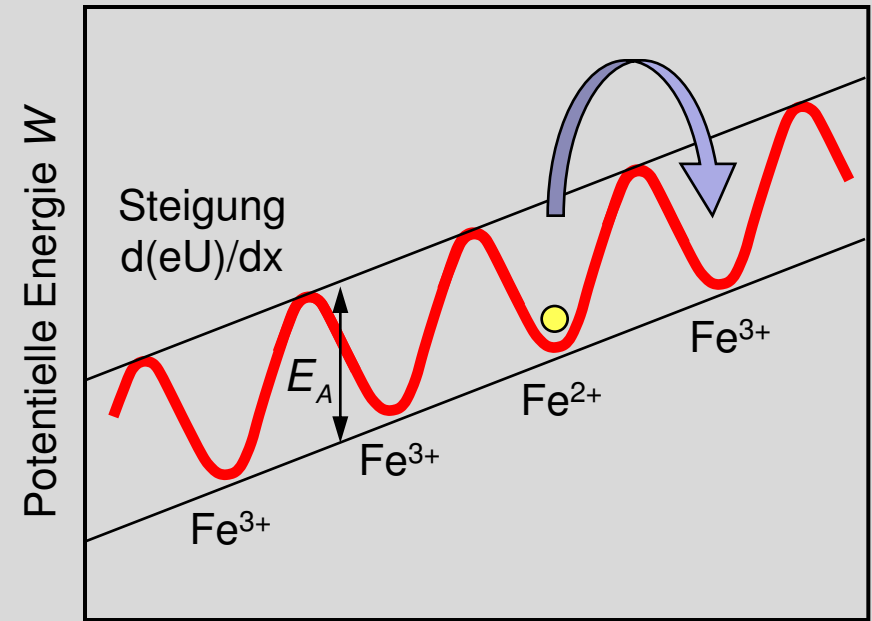
2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Das Prinzip der elektronischen Hoppingleitung:
Platzwechselvorgänge von Elektronen

Hopping von Elektronen am Beispiel Fe_3O_4



Ort x



Ort x

Beim Hopping muss die Energie E_A überwunden werden. Nehmen die Elektronen thermische Energie aus der Umgebung auf, so steigt die Wahrscheinlichkeit für den Platzwechsel.

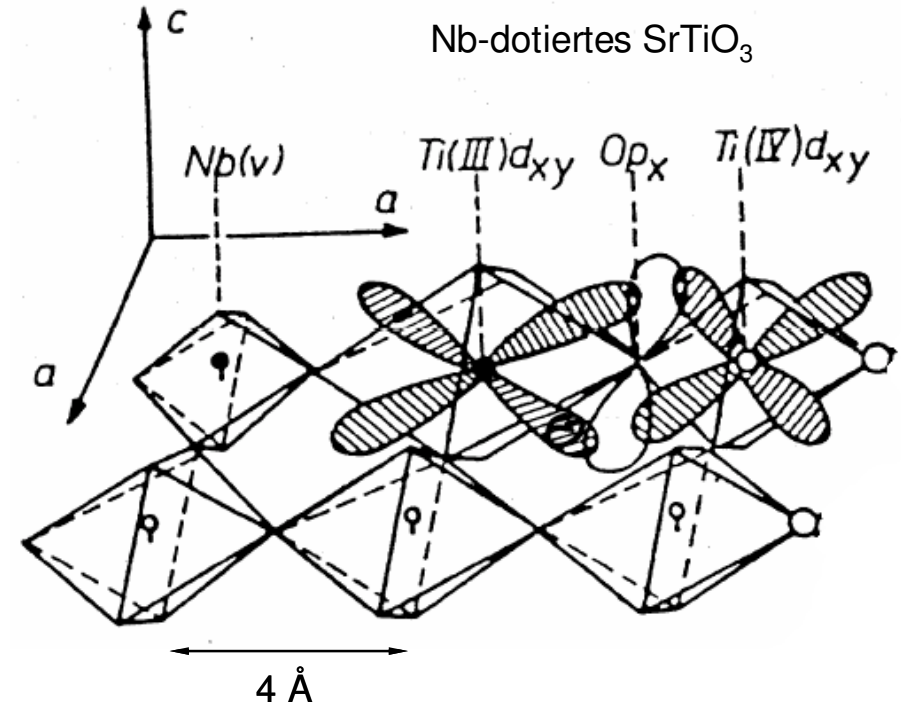
2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung Schwach ausgeprägte Orbital-Überlappung (schmale Bänder)

Lokalisierte Zustände

Phänomen der elektrischen Leitfähigkeit, bei der die Ladungsträger einer Probe nur in die lokalisierten Bandzustände angeregt werden.

Die Beweglichkeit der Elektronen ist reduziert, sie können nur noch von einem lokalisierten Zustand in einen benachbarten springen. Die Elektronen nehmen thermische Energie auf und tunneln zu benachbarten lokalisierten Zuständen.

Dieser Übergang setzt sich aus zwei Phasen zusammen: Während der ersten Phase muss das Elektron mindestens so viel Energie aufnehmen, um den Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen überwinden zu können. In der zweiten Phase tunnelt es in den benachbarten Zustand. Die Wahrscheinlichkeit dafür wird durch den Überlapp der Wellenfunktionen der beiden Zustände bestimmt.

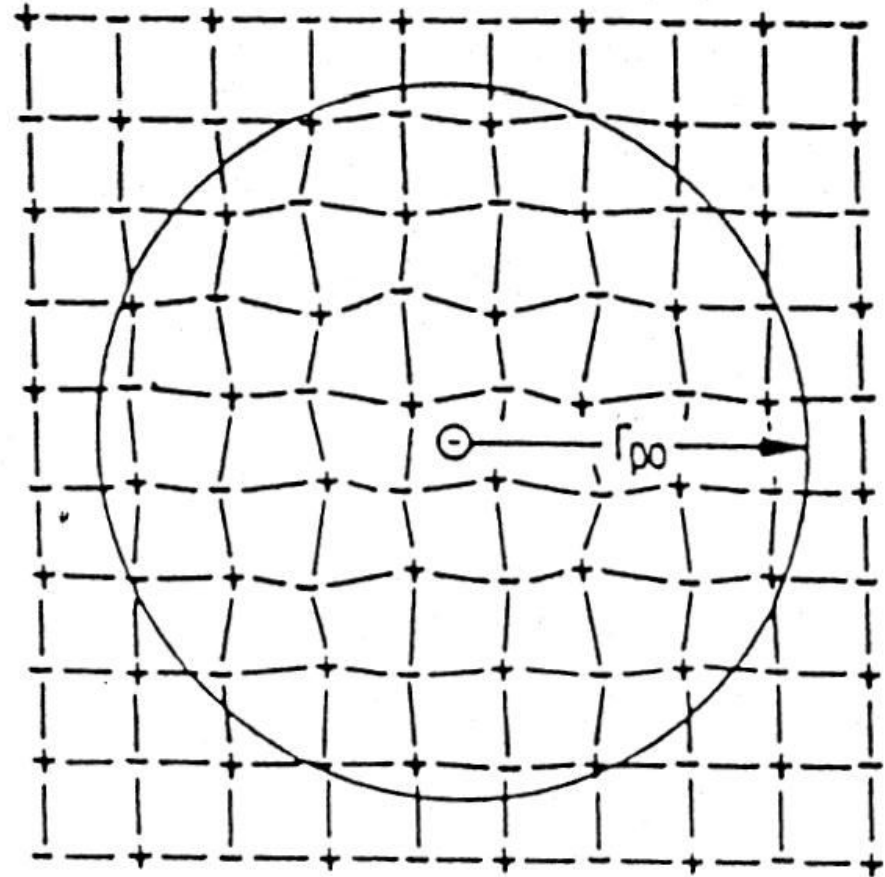


2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Beweglichkeit bei Hoppingleitung: Polaronen

Bei schwach ausgeprägter Orbital-Überlappung (schmale Bänder) treten die Elektronen in Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen. Die Elektronen polarisieren ihre Umgebung und verzerren sie dabei. Den Zustand „Elektron + Verzerrungsfeld“ nennt man Polaron. Dieser Zustand muss beim Transport aufgebrochen werden.

[Maier 2000]



2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Beweglichkeit der Ladungsträger bei Hopping

Diffusionskonstante für Polaronen

$$D = (1 - c) a^2 \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

- E_A : Aktivierungsenergie
 $1 - c$: Anteil der unbesetzten Plätze
 a : Sprungabstand
 ν_0 : Schwingfrequenz (Debye-Frequenz)

Einstein-Beziehung: $\mu = \frac{q \cdot D}{k \cdot T}$

Beweglichkeit

$$\mu = \frac{q(1 - c) a^2 \nu_0}{kT} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

- q : Ladung
 T : Temperatur (in Kelvin)

Ist die Konzentration n der ungesättigten Valenzen (= Punktdefekte) konstant, was bei vielen Hoppingleitern der Fall ist, so gilt:

$$\sigma(T) = z e_0 n \cdot \mu(T) \sim \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

[Heywang 1984]

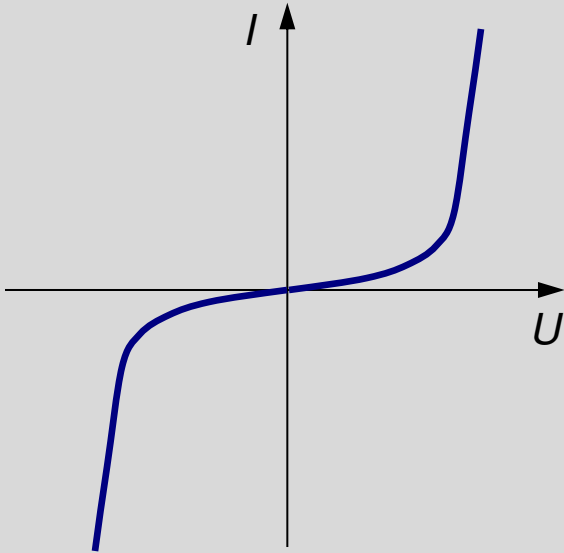
Vorlesung 7

2.3 Halbleitende Metalloxide

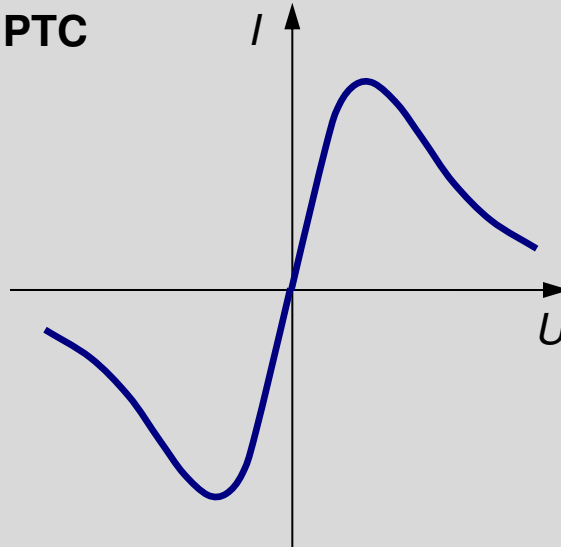
Weiteres Anwendungsgebiet: Nichtlineare Widerstände

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.

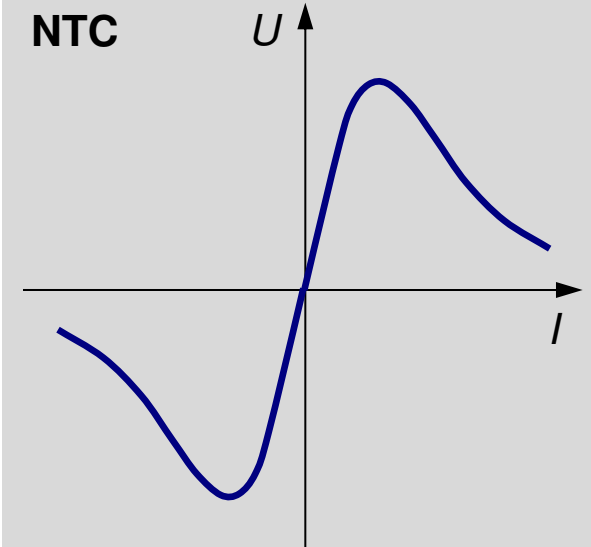
Varistor



Kaltleiter
PTC



Heißeiter
NTC



Korngrenzeffekte in Metalloxiden

Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

2.3 Halbleitende Metalloxide

Überblick nichtlineare Widerstände

Typ	Physikalischer Effekt	Werkstoff
Spannungsabhängiger Widerstand (Varistor)	Korngrenzphänomene in halbleitenden Metalloxiden	n-dotiertes ZnO
Kaltleiter (PTC)	Korngrenzphänomene in halbleitenden Ferroelektrika und Eigenerwärmung	n-dotiertes BaTiO ₃ $\sigma \approx 10^2 \dots 10^3 \text{ S/m}$
Heißleiter (NTC)	Hoppingleitung in Metalloxiden und Eigenerwärmung	Spinelle, z.B. (Ni,Mn) ₃ O ₄ $\sigma \approx 10^{-2} \text{ S/m}$

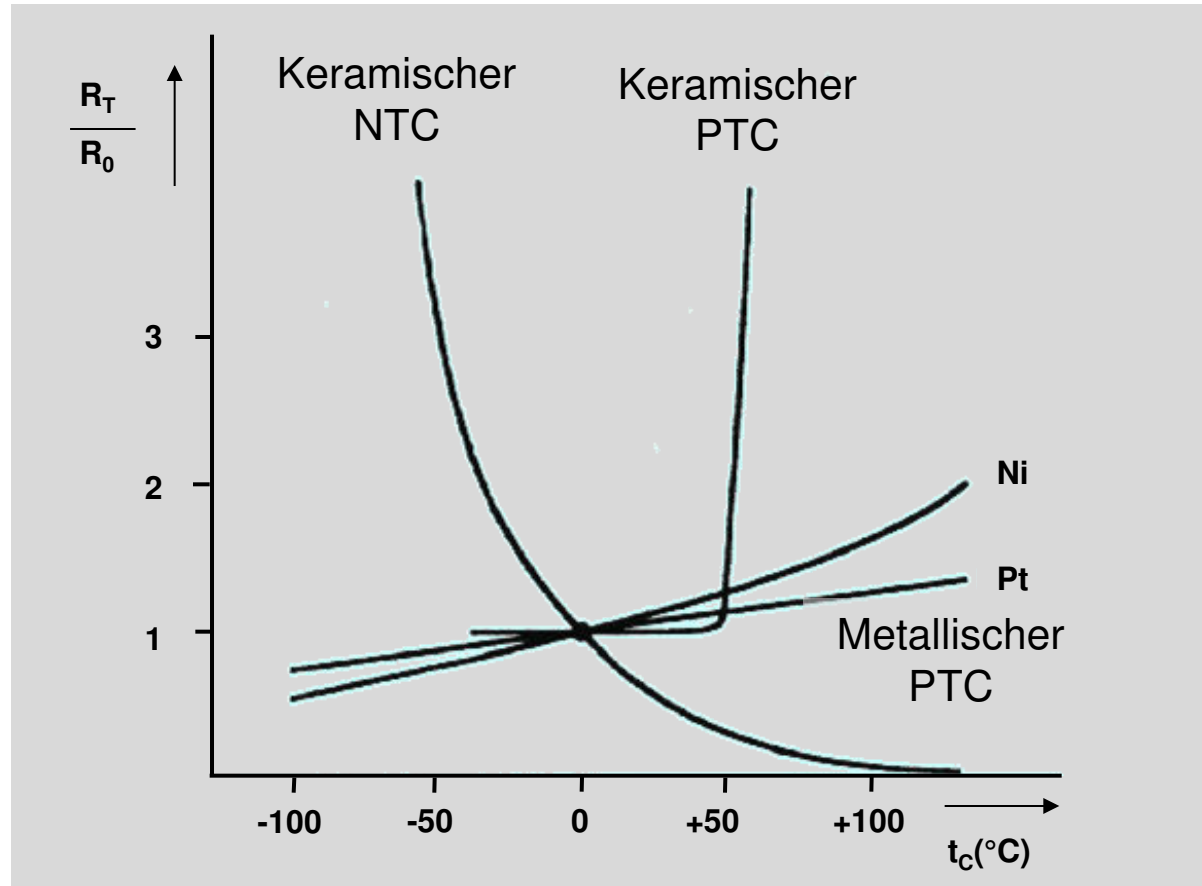
Begriffe

Thermistor: thermally sensitive resistor
 NTC: negative temperature coefficient
 PTC: positive temperature coefficient
 Varistor: variable resistor

[Schaumburg 1990]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Temperaturabhängige nichtlineare Widerstände: NTC und PTC



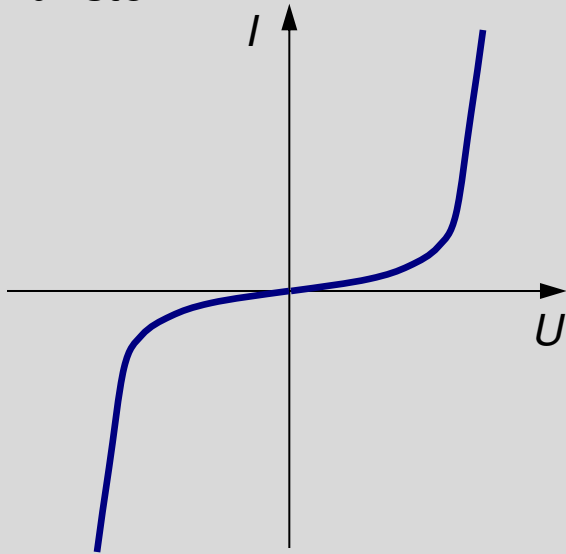
[Bonfig 1995]

2.3 Halbleitende Metalloxide

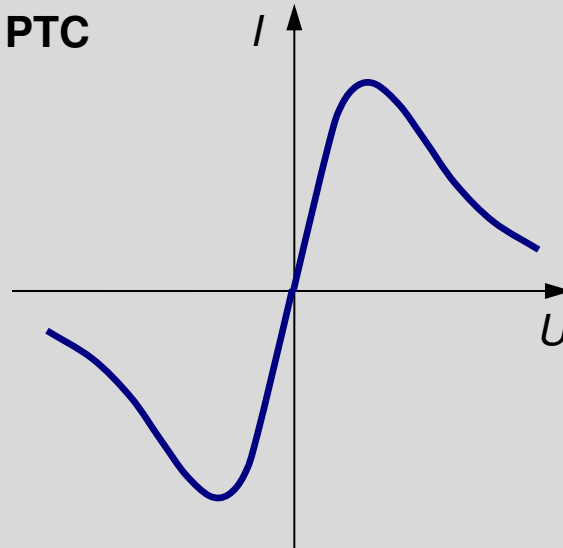
Weiteres Anwendungsgebiet: Nichtlineare Widerstände

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.

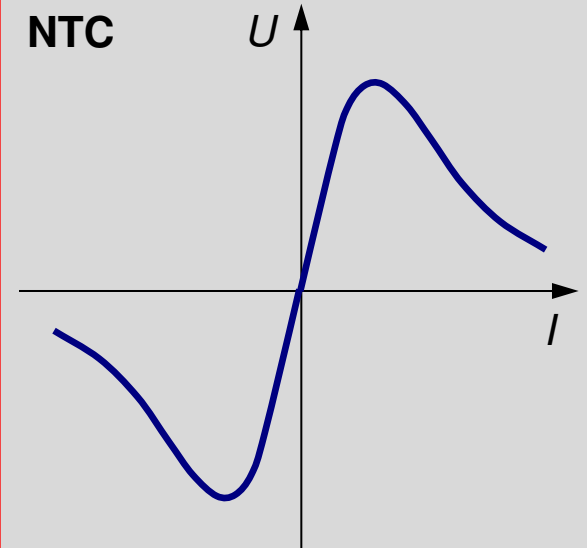
Varistor



Kaltleiter
PTC



Heißeiter
NTC



Korngrenzeffekte in Metalloxiden

Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

Physikalische Grundlagen des Heißleitereffekts

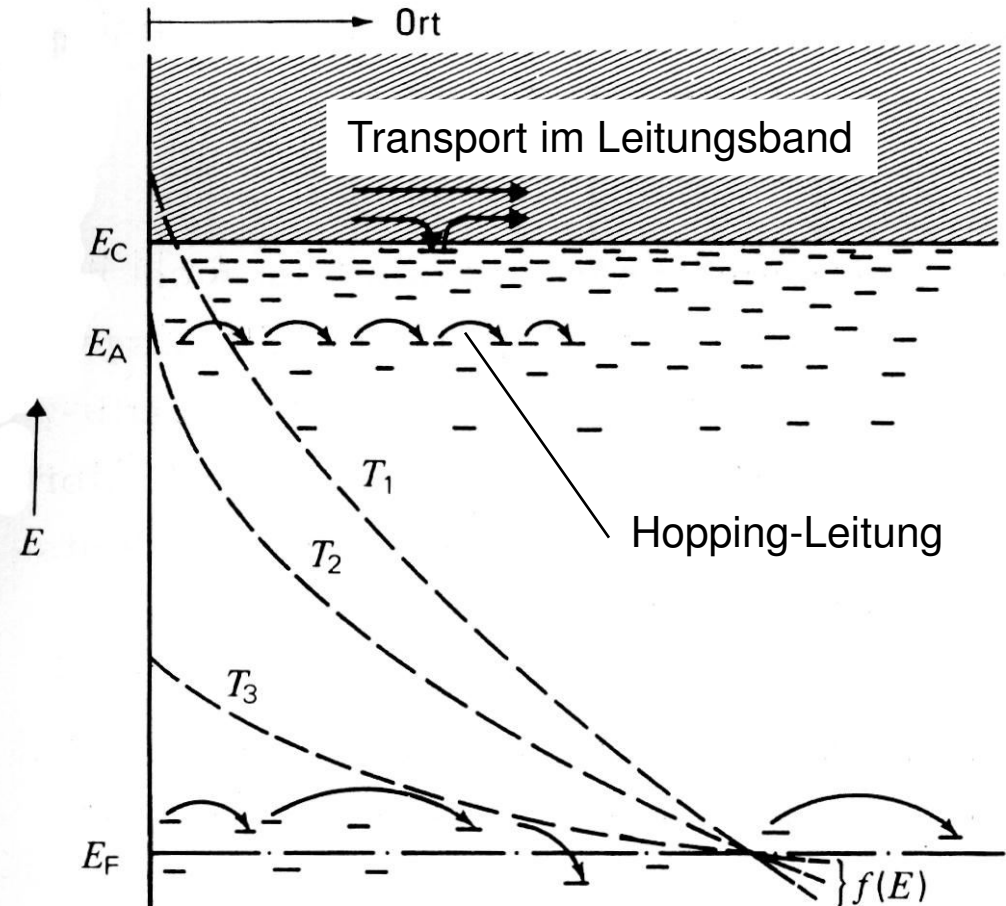
2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Das Prinzip der elektronischen Hoppingleitung

Hoppingleitung

Reicht die thermische Energie der Ladungsträger nicht aus, um diese ins Leitungsband zu heben, so zeigt sich bei bestimmten Materialien trotzdem eine gewisse elektrische Leitfähigkeit – entgegen der Vorhersage des Bändermodells. Bei diesem Leitungsprozess, genannt Hoppingleitung, springen die Ladungsträger je nach räumlichem und energetischem Abstand der Haftstellen thermisch angeregt von einer Haftstelle zur anderen (Hopping).

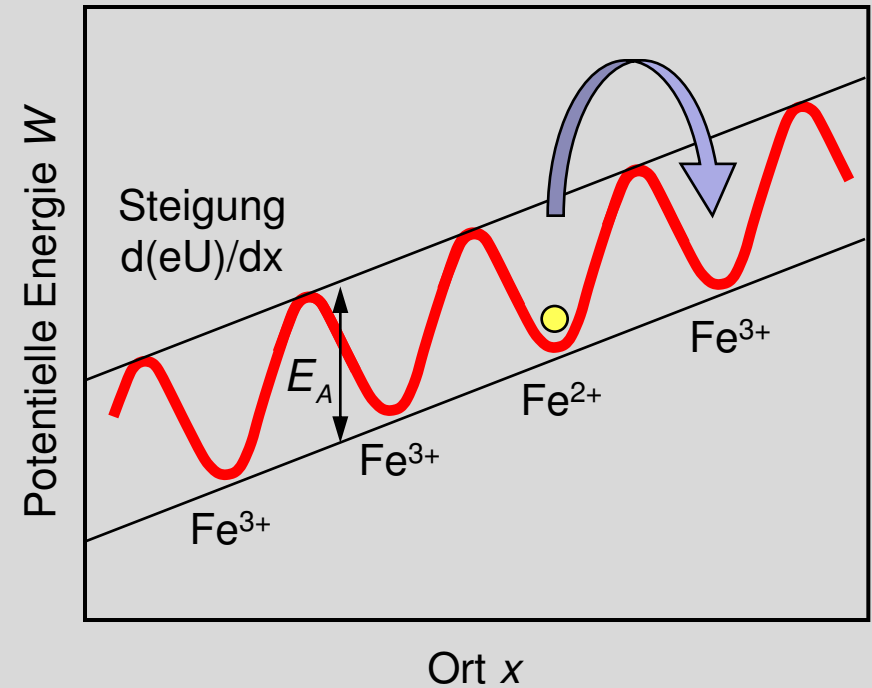
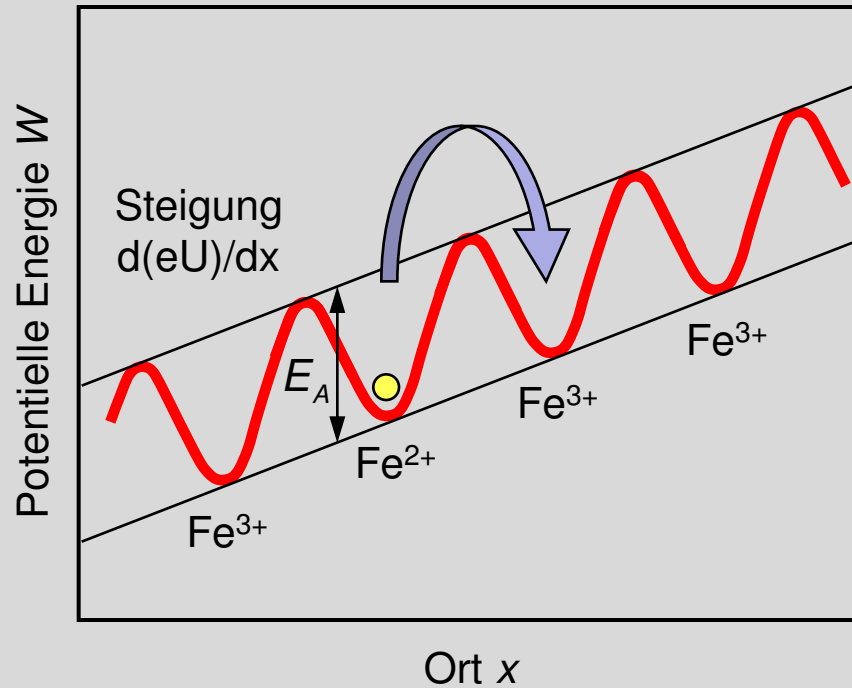
[Heywang 1984]



2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Das Prinzip der elektronischen Hoppingleitung:
Platzwechselforgänge von Elektronen

Hopping von Elektronen am Beispiel Fe_3O_4



Beim Hopping muss die Energie E_A überwunden werden. Nehmen die Elektronen thermische Energie aus der Umgebung auf, so steigt die Wahrscheinlichkeit für den Platzwechsel.

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Oxidationszahlen bzw. Wertigkeiten der Elemente

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1,008 H <u>1</u> (-1)																	2 4,003 He
2	3 6,941 Li <u>1</u>	4 9,012 Be <u>2</u>											5 10,81 B <u>3</u>	6 12,01 C <u>-4,4</u> (2)	7 14,01 N <u>-3</u> (2,3,4,5)	8 16,00 O <u>-2</u> (-1)	9 19,00 F <u>-1</u>	10 20,18 Ne
3	11 22,99 Na <u>1</u>	12 24,31 Mg <u>2</u>											13 26,98 Al <u>3</u>	14 28,09 Si <u>4</u> (-4)	15 30,97 P <u>5</u> (-3,3)	16 32,06 S <u>6</u> (-2,2,4)	17 35,45 Cl <u>-1</u> (1,3,5,7)	18 39,95 Ar
4	19 39,10 K <u>1</u>	20 40,08 Ca <u>2</u>	21 44,96 Sc <u>3</u>	22 47,87 Ti <u>4</u> 3	23 50,94 V <u>5</u> (0,2,3,4)	24 52,00 Cr <u>3</u> (0,2,6)	25 54,94 Mn <u>2</u> (-1,0,3,4,6,7)	26 55,85 Fe <u>3</u> (-2,0,2,6)	27 58,93 Co <u>2</u> (-1,0,3)	28 58,69 Ni <u>2</u> (0,3)	29 63,55 Cu <u>2</u> (1)	30 65,41 Zn <u>2</u>	31 69,72 Ga <u>3</u>	32 72,64 Ge <u>4</u>	33 74,92 As <u>3</u> (-3,5)	34 78,96 Se <u>4</u> (-2,6)	35 79,90 Br <u>-1</u> (1,3,5,7)	36 83,80 Kr (2)
5	37 85,47 Rb <u>1</u>	38 87,62 Sr <u>2</u>	39 88,91 Y <u>3</u>	40 91,22 Zr <u>4</u>	41 92,91 Nb <u>5</u> (3)	42 95,94 Mo <u>6</u> (*0,2,3,4,5)	43 (98) Tc <u>7</u>	44 101,1 Ru <u>3,4</u> (-2,0,2,6,8)	45 102,9 Rh <u>1,3</u> (0,2,4,5)	46 106,4 Pd <u>2</u> (0,4)	47 107,9 Ag <u>1</u> (2)	48 112,4 Cd <u>2</u>	49 114,8 In <u>3</u>	50 118,7 Sn <u>2,4</u>	51 121,8 Sb <u>3</u> (-3,5)	52 127,6 Te <u>4</u> (-2,6)	53 126,9 I <u>-1</u> (1,5,7)	54 131,3 Xe (2,4,6)
6	55 132,9 Cs <u>1</u>	56 137,3 Ba <u>2</u>	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf <u>4</u>	73 180,9 Ta <u>5</u>	74 183,8 W <u>6</u> (0,2,3,4,5)	75 186,2 Re <u>7</u> (-1,2,4,6)	76 190,2 Os <u>4</u> (-2,0,2,3,6,8)	77 192,2 Ir <u>1,4</u> (-1,0,2,3,6)	78 195,1 Pt <u>2,4</u> (0)	79 197,0 Au <u>3</u> (1)	80 200,6 Hg <u>2</u> (1)	81 204,4 Tl <u>1</u> (3)	82 207,2 Pb <u>2</u> (4)	83 209,0 Bi <u>3</u> (5)	84 (209) Po <u>4</u> (2,6)	85 (210) At <u>-1</u> (1,3,5,7)	86 (222) Rn (2)
7	87 (223) Fr <u>1</u>	88 (226) Ra <u>2</u>	89 - 103 Ac-Lr															

Lanthanoide	57 138,9 La <u>3</u>	58 140,1 Ce <u>3</u> (4)	59 140,9 Pr <u>3</u> (4)	60 (145) Nd <u>3</u>	61 (145) Pm <u>3</u>	62 150,4 Sm <u>3</u> (2)	63 152,0 Eu <u>3</u> (2)	64 157,3 Gd <u>3</u>	65 158,9 Tb <u>3</u> (4)	66 162,5 Dy <u>3</u>	67 164,9 Ho <u>3</u>	68 167,3 Er <u>3</u>	69 168,9 Tm <u>3</u> (2)	70 173,0 Yb <u>3</u> (2)	71 175,0 Lu <u>3</u>
Actinoide	89 (227) Ac <u>3</u>	90 232,0 Th <u>4</u>	91 231,0 Pa <u>5</u> (4)	92 238,0 U <u>6</u> (3,4,5)	93 (237) Np <u>5</u> (3,4,6)	94 (244) Pu <u>4</u> (3,5,6)	95 (243) Am <u>3</u> (4,5,6)	96 (247) Cm <u>3</u> (4)	97 (247) Bk <u>3</u> (4)	98 (251) Cf <u>3</u> (4)	99 (252) Es <u>3</u>	100 (257) Fm <u>3</u>	101 (258) Md <u>3</u>	102 (259) No <u>2</u> (3)	103 (262) Lr <u>3</u>

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung Valenzaustausch bei Elemente mit mehreren Wertigkeiten

Werkstoffe: Oxide der Metalle z.B. Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn (Übergangsmetalle)

Bindungstyp: überwiegend oder teilweise heteropolare (Ionen-) Bindung
(Metalle: Kationen, Sauerstoff: Anion)

Halbleitende Eigenschaften entstehen durch Wertigkeitswechsel der Kationen im Oxid.
Ladungstransport über Hopping-Mechanismus („Durchreichen“ der Wertigkeiten)

Elemente	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Wertigkeiten		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3		
	+4	+4	+4	+4	+4				
		+5							

Gitterstruktur: $A^{2+} B^{3+}_2 O^{2-}_4$ (Spinell)

typischer Heißleiter: $Ni^{2+} Mn^{3+}_2 O^{2-}_4$

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Beweglichkeit der Ladungsträger bei Hopping

Diffusionskonstante für Polaronen

$$D = (1 - c) a^2 \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

- E_A : Aktivierungsenergie
 $1 - c$: Anteil der unbesetzten Plätze
 a : Sprungabstand
 ν_0 : Schwingfrequenz (Debye-Frequenz)

Einstein-Beziehung: $\mu = \frac{q \cdot D}{k \cdot T}$

Beweglichkeit

$$\mu = \frac{q(1 - c) a^2 \nu_0}{kT} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

- q : Ladung
 T : Temperatur (in Kelvin)

Ist die Konzentration n der ungesättigten Valenzen (= Punktdefekte) konstant, was bei vielen Hoppingleitern der Fall ist, so gilt:

$$\sigma(T) = z e_0 n \cdot \mu(T) \sim \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

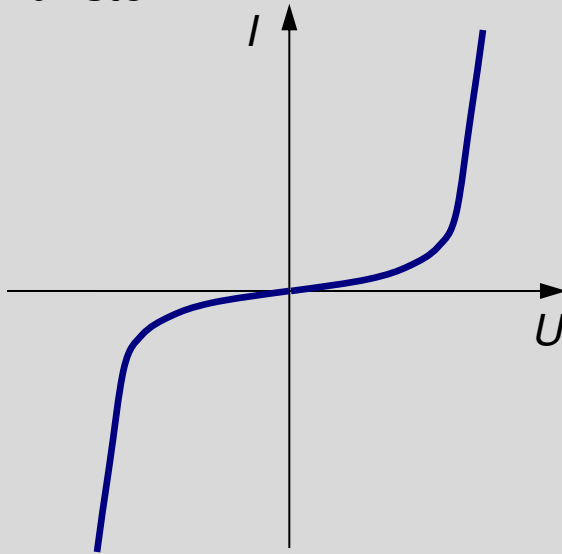
[Heywang 1984]

2.3 Halbleitende Metalloxide

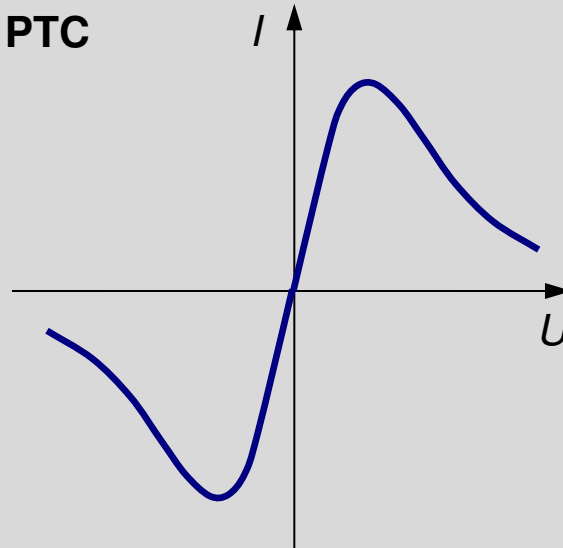
Überblick nichtlineare Widerstände (1)

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.

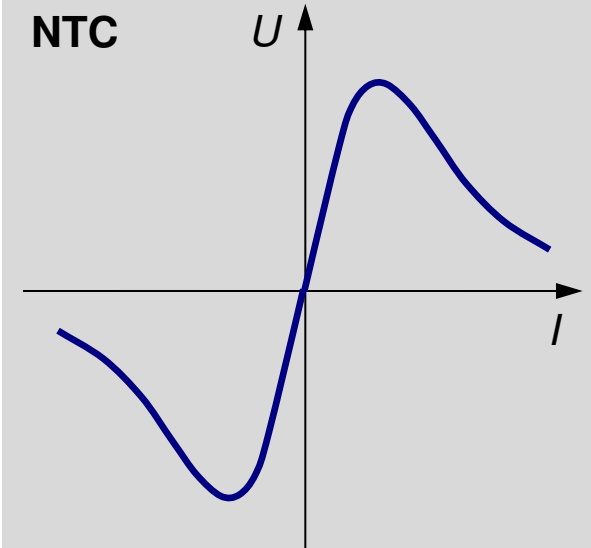
Varistor



**Kaltleiter
PTC**



**Heißeiter
NTC**



Korngrenzeffekte in Metalloxiden

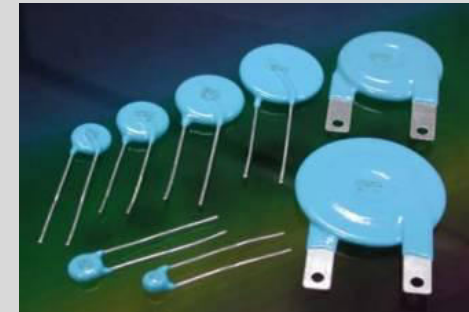
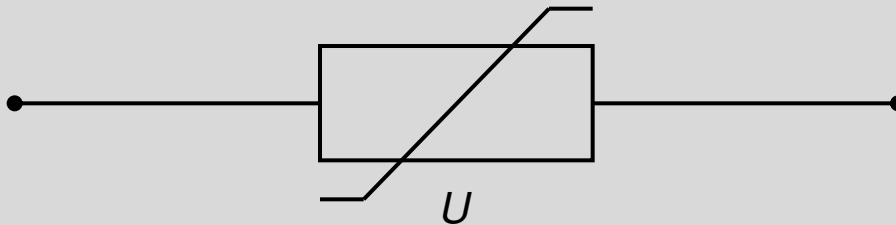
Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

Einsatzgebiete von Varistoren

2.3 Halbleitende Metalloxide

Bauelement: Keramische Varistoren

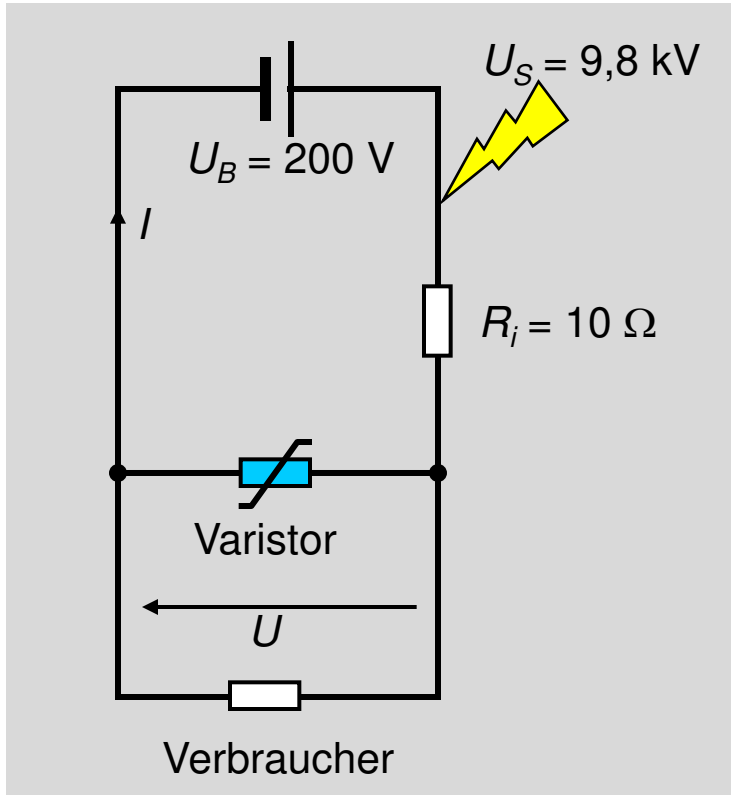
Schaltsymbol Varistor



[www.staratech.com]

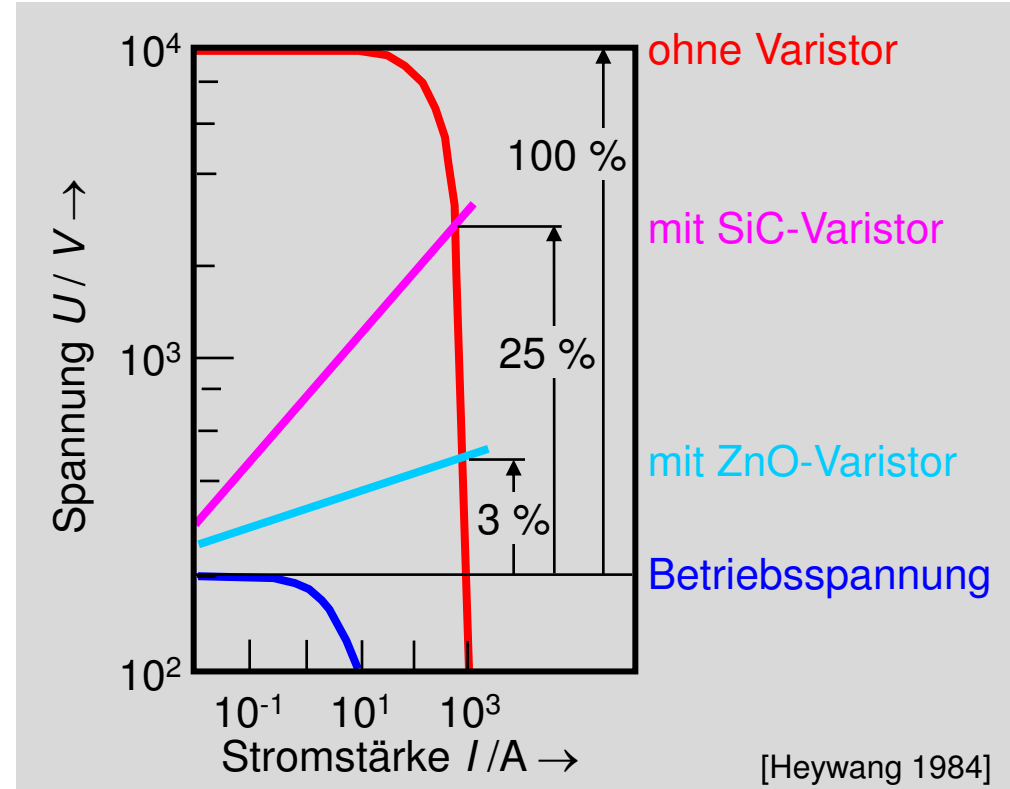
2.3 Halbleitende Metalloxide

Anwendung von Varistoren als Überspannungsschutz



Durch eine Störspannung $U_S(t)$ wird die Spannung U kurzzeitig erhöht.

$$U(t) = U_S(t) + U_B - R_i \cdot I(t)$$

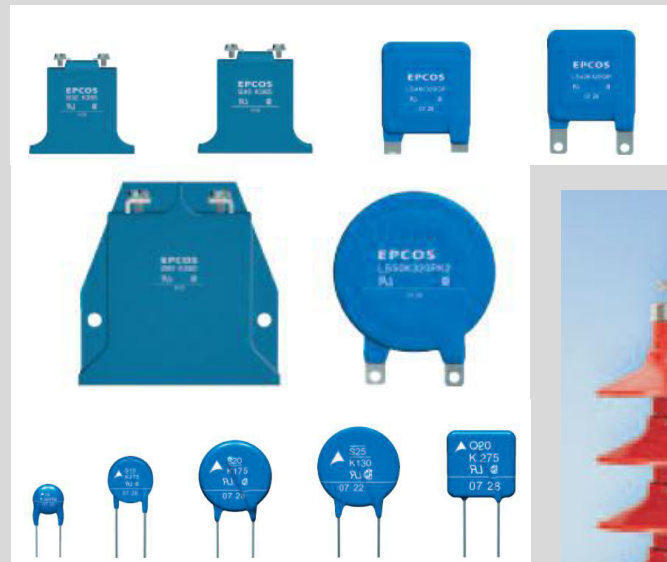


Doppeltlogarithmische Darstellung $U(I)$

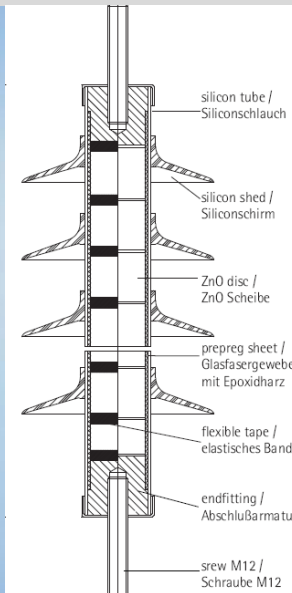
- bei normaler Betriebsspannung
- bei Überspannung $U_S = 9,8 \text{ kV}$

2.3 Halbleitende Metalloxide Bauformen von Varistoren

[www.tridelta.de]



[www.epcos.de]



Bauformen von ZnO-Varistoren

Varistoren als Hochspannungsableiter

2.3 Halbleitende Metalloxide

Nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie eines Varistors

Varistor: Variable Resistor

Spannungsabhängiger Widerstand
mit symmetrischer $I(U)$ -Kennlinie

$$I = \pm I_0 \cdot \left| \frac{U}{U_0} \right|^\alpha$$

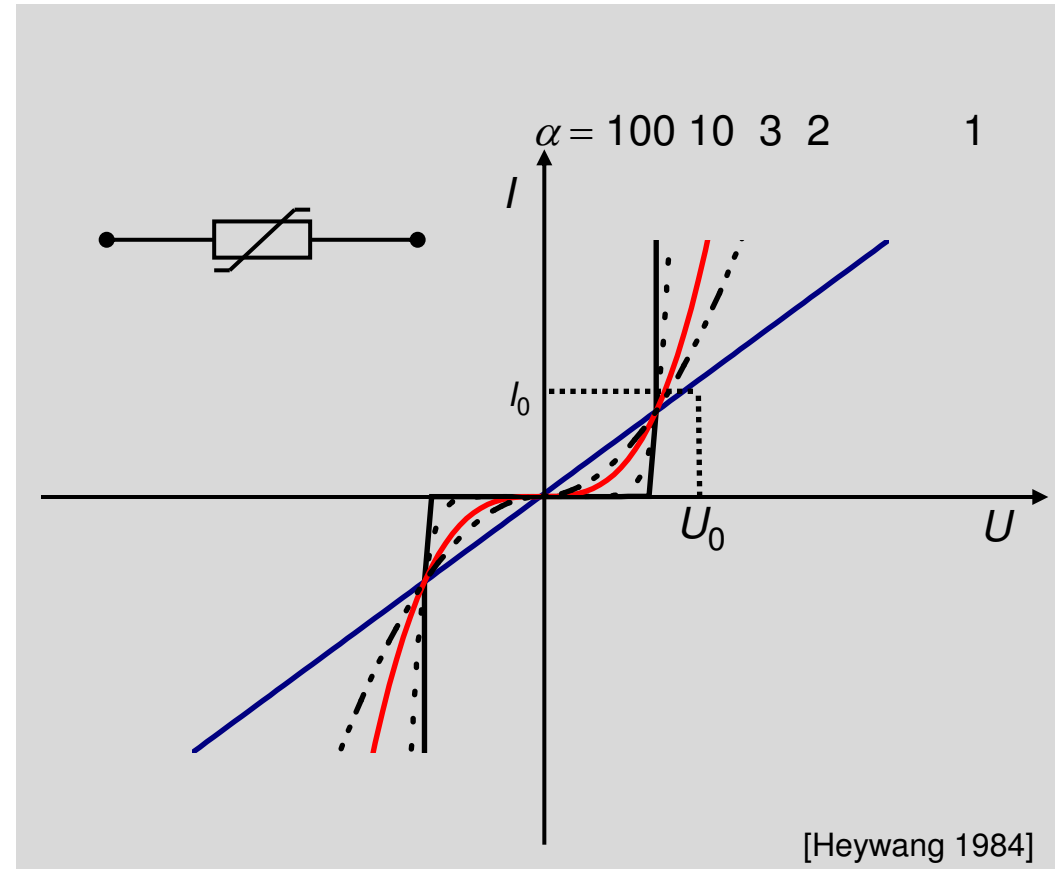
α : Nichtlinearitätskoeffizient

I_0 : Nennansprechstrom

U_0 : Nennansprechspannung

Nennwerte sind geometrieabhängig
typische α -Werte: 5...70

Werkstoffe: SiC, ZnO

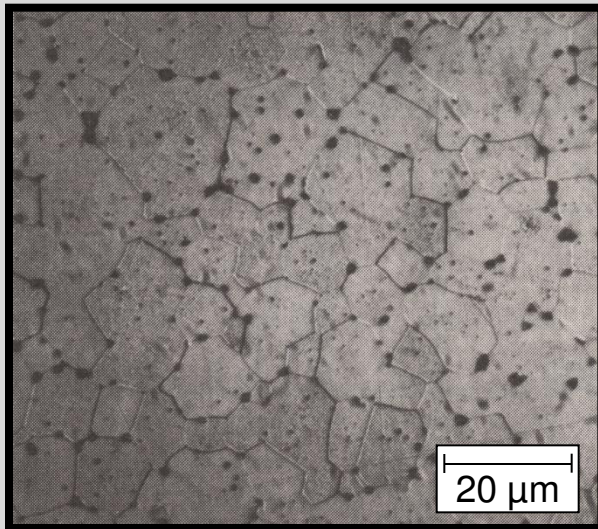


Physikalische Grundlagen des Varistoreffekts

2.3 Halbleitende Metalloxide

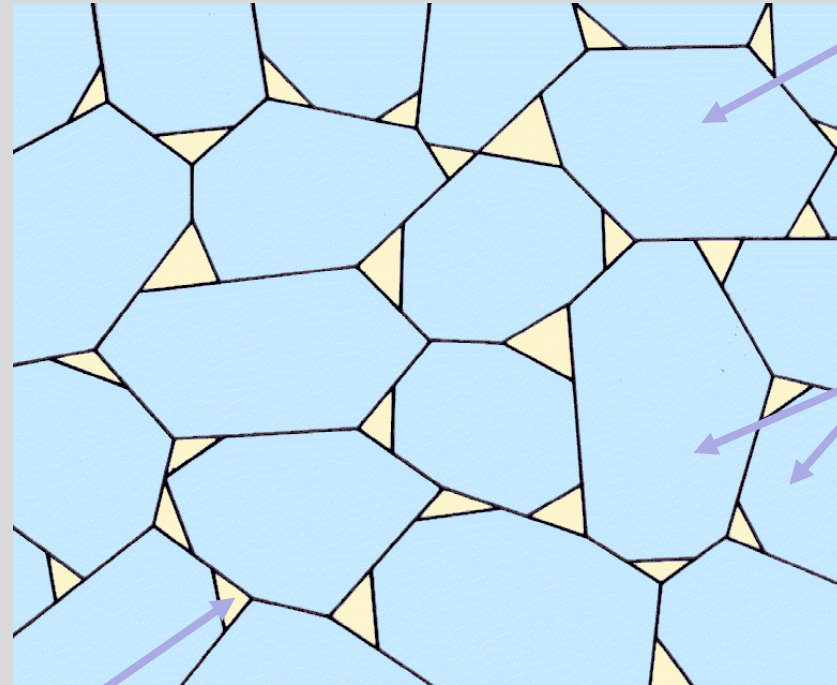
Varistor: polykristallines ZnO-Gefüge mit Sekundärphasen

Schliffbild einer
ZnO-Varistorkeramik



[Heywang 1984]

Schema des Gefüges einer ZnO-Varistorkeramik



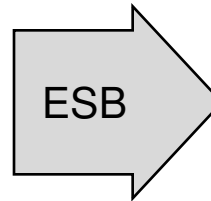
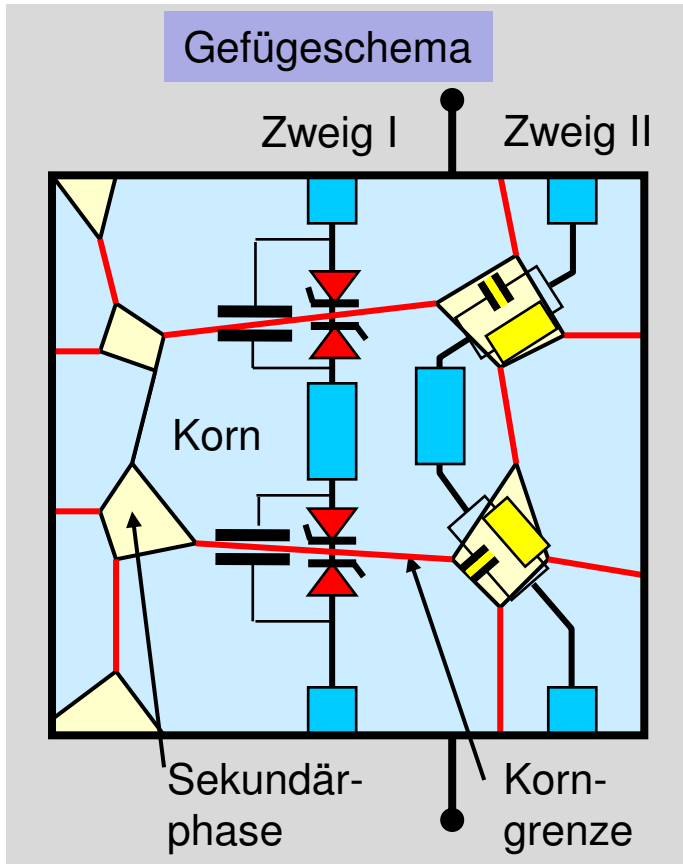
ZnO-Korn
Ø variabel
durch
Dotierung/
Sinter-
prozess

Kornpaar:
„Mikro-
varistor“

Zwickel, aus Dotierstoffen neu gebildete Sekundärphase

Polykristalline Keramik: Netzwerk aus parallel und seriell geschalteten „Mikrovaristoren“
Varistor-Ansprechspannung: abhängig von der Korngröße und der Geometrie des Bauelements

2.3 Halbleitende Metalloxide Ersatzschaltbild für Varistoren



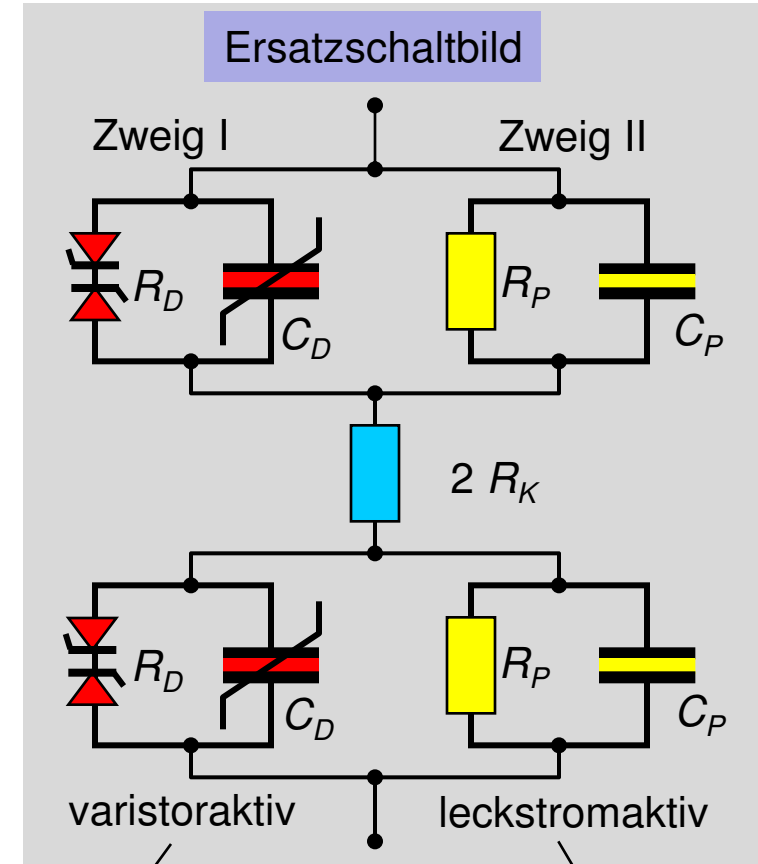
$$C_D \cong 240 \text{ nF/cm}^2$$

$$\rho_K \cong 1 \text{ } \Omega\text{cm}$$

$$\rho_P \cong 80 \text{ k}\Omega\text{cm}$$

$$C_P \cong 90 \text{ nF/cm}^2$$

[Einzinger 1982]



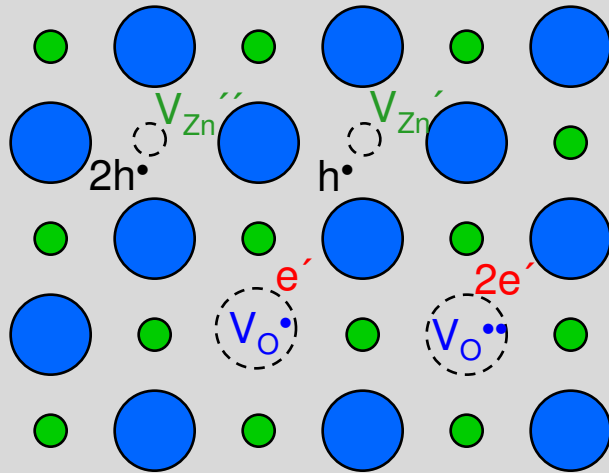
Reihenschaltung aus Korn- (R_K) und Sperrschicht- (R_D) Widerständen
Parallelschaltung von R_D und C_D ; R_D und C_D spannungsabhängig

Leckstromaktive Bereiche
 R_P , C_P parallel zu den
varistoraktiven Korngrenzen

2.3 Halbleitende Metalloxide

Fehlstellen und Bänderschema in ZnO-Varistoren

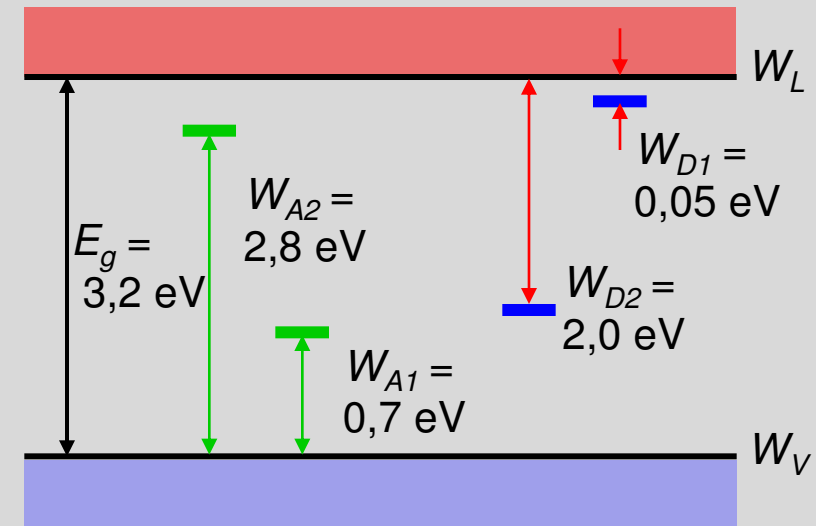
Punktdefekte in ZnO
(2-dimensionale Darstellung)



Elektroneutralitätsbedingung

$$n + [V_{Zn}'] + 2[V_{Zn}''] = p + [V_O\bullet] + 2[V_O\bullet\bullet]$$

Bänderschema mit den Energieniveaus
der Schottky-Defekte (W_A , W_D)



$V_O\bullet, V_O\bullet\bullet$: ein- bzw. zweifach geladene O-Leerstelle
 V_{Zn}', V_{Zn}'' : ein- bzw. zweifach geladene Zn-Leerstelle
 $e\bullet, (n)$: Elektronen (-konzentration)
 $h\bullet, (p)$: Defektelektronen (-konzentration)

(W_{D1}, W_{D2}) D: Donatoren
 (W_{A1}, W_{A2}) A: Akzeptoren

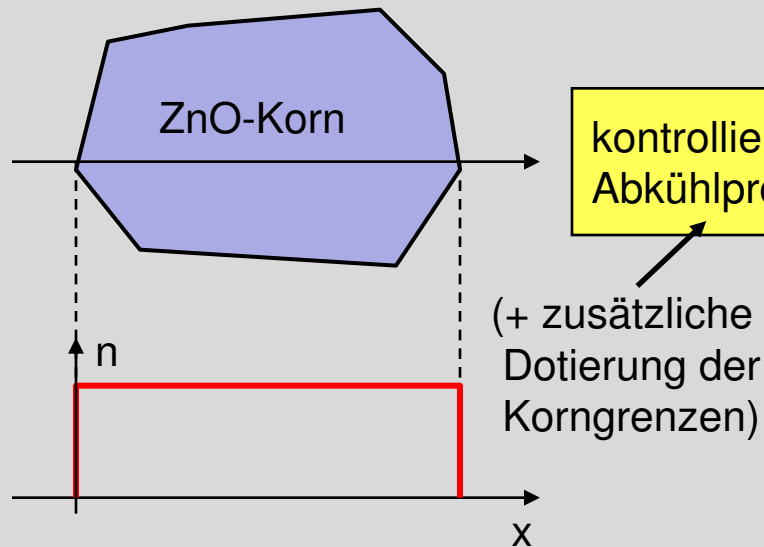
[Heywang 1984]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Einstellung der Korngrenzeigenschaften

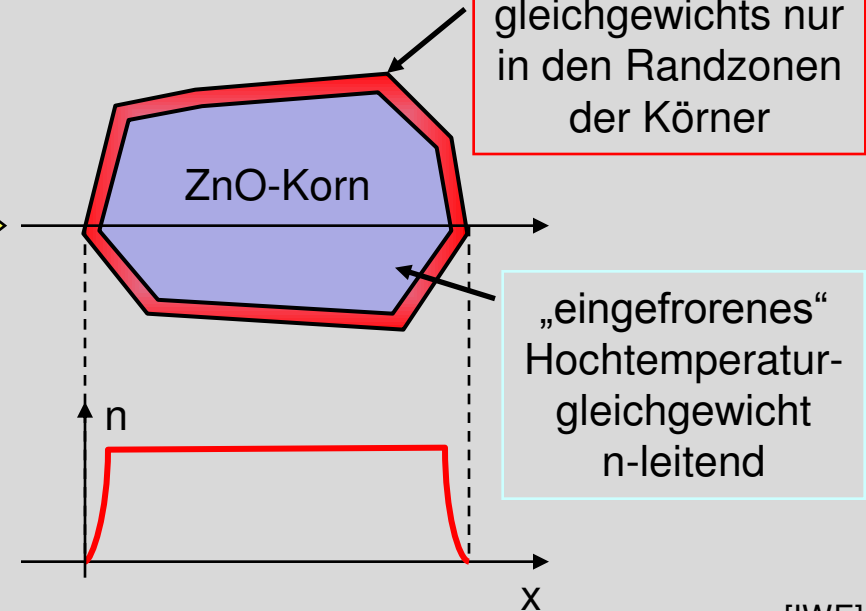
Herstellung (Sintertemperatur $\approx 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- Hochtemperaturgleichgewicht:
Überschuss an Sauerstoffleerstellen
Ladungsträger: $n = [V_{O}^{\bullet}] + 2 \cdot [V_{O}^{\bullet\bullet}]$



Betrieb (Betriebstemperatur $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

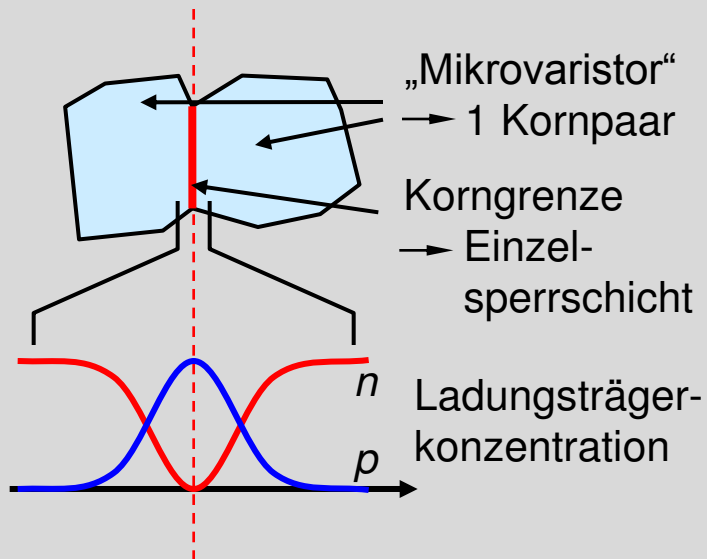
- Niedertemperaturgleichgewicht:
 $[V_{Zn}^{\prime}] + 2[V_{Zn}^{\prime\prime}] \approx [V_{O}^{\bullet}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$
 $\Rightarrow n$ sehr klein



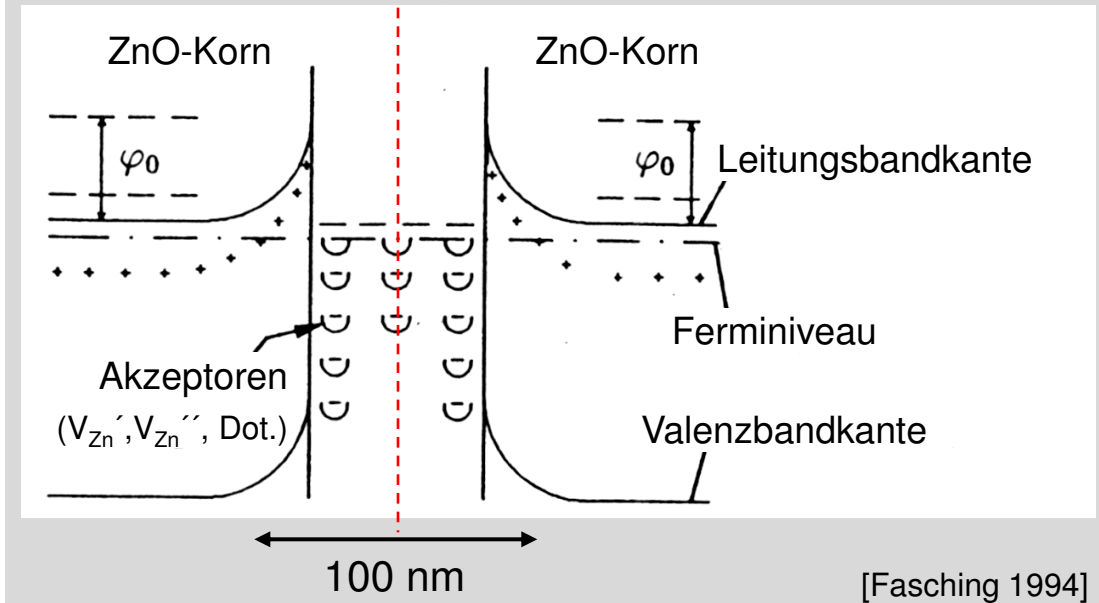
2.3 Halbleitende Metalloxide

Bändermodell für die Korngrenze eines ZnO-Varistors (1)

Korngrenzen und Ladungsträgerkonzentrationen



Bänderschema im spannungslosen Zustand



2.3 Halbleitende Metalloxide

Zusammenfassung des Varistoreffekts

- Varistoreffekt in dotierter ZnO-Keramik ist eine Eigenschaft der Korngrenzbereiche. ZnO-Körner selbst sind niederohmig.
- Varistoreffekt ist ein Korngrenzeffekt.
- Varistoreffekt setzt bei einer Spannung von ca. $3,0 \pm 0,5$ V / Korngrenze ein.
- Korngrenzbereich bildet eine Potentialbarriere von 0,6 eV.
- Ansprechgeschwindigkeiten des nichtlinearen Stroms liegen bei einigen Nanosekunden
- Technisches Varistorsystem:
 $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{weitere Additive}$
(bis zu 10 Komponenten sind üblich, Grund: Optimierung der Sekundäreigenschaften des jeweiligen Varistor-Typs)

[Einzinger 1982]

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- ✗ a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

- dotierte ZnO-Keramik
- Technisches Varistorsystem:
 $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{weitere Additive}$
(bis zu 10 Komponenten sind üblich, Grund: Optimierung der Sekundäreigenschaften des jeweiligen Varistor-Typs)

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- ☒ a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- ☒ b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- ☐ c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- ☐ d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- ✗ a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- ✓ b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- ✗ c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

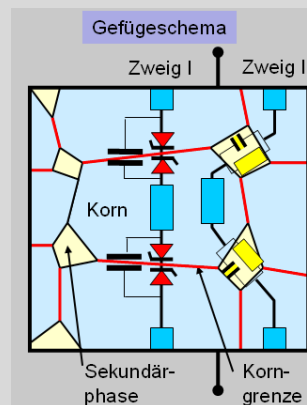
- Varistoreffekt in dotierter ZnO-Keramik ist eine Eigenschaft der Korngrenzbereiche. ZnO-Körner selbst sind niederohmig.
- Varistoreffekt ist ein Korngrenzeffekt.
- Korngrenzbereich bildet eine Potentialbarriere von 0,6 eV.

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- ✗ a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- ✓ b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- ✗ c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- ✓ d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

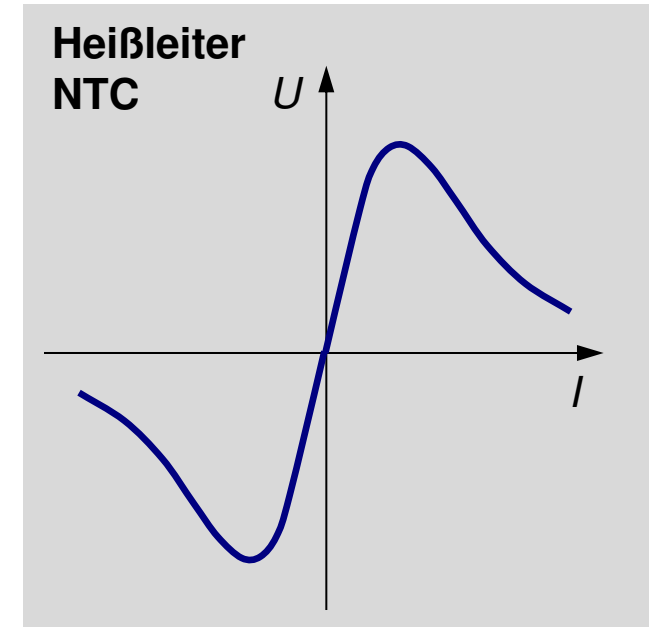
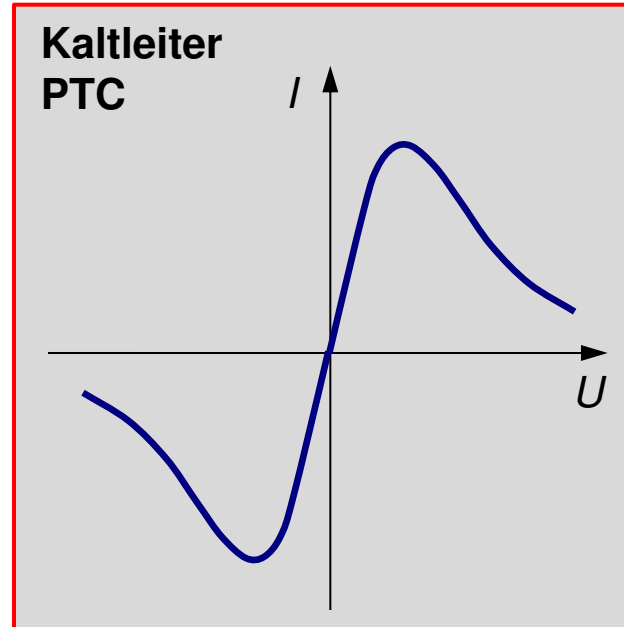
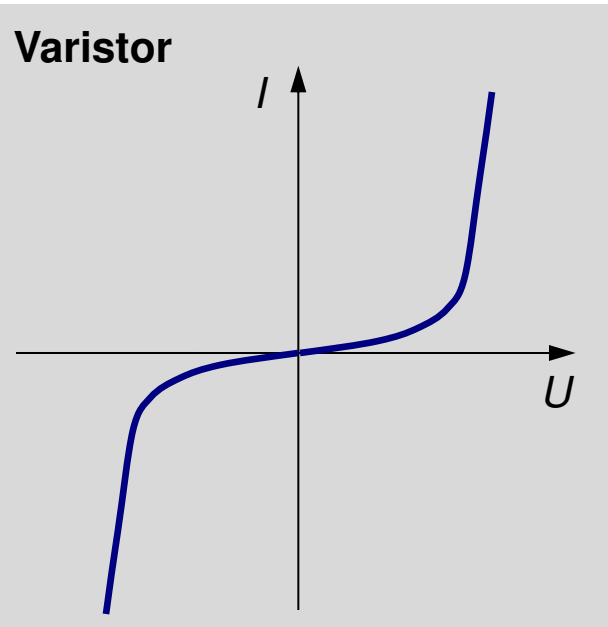
- Varistoreffekt setzt bei einer Spannung von ca. $3,0 \pm 0,5 \text{ V} / \text{Korngrenze}$ ein.



2.3 Halbleitende Metalloxide

Überblick nichtlineare Widerstände (1)

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.



Korngrenzeffekte in Metalloxiden

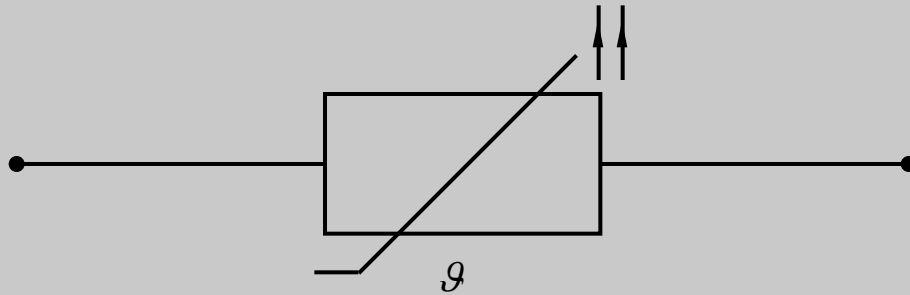
Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

Einsatzgebiete von Kaltleitern

2.3 Halbleitende Metalloxide

Bauelement: Keramischer Kaltleiter (PTC)

Schaltsymbol Kaltleiter



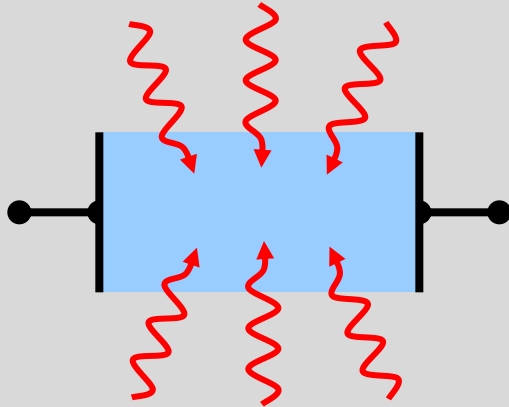
[www.atpsensor.com]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Anwendungen von Kaltleitern

Sensoren

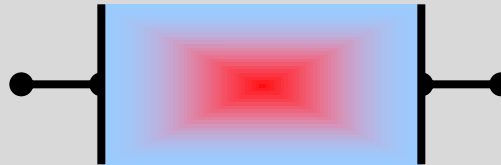
Wärme aus der Umgebung



- elektrisches Thermometer
- Übertemperatur-schutz

Regler

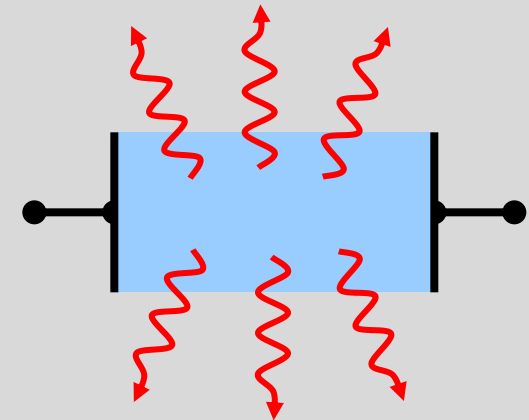
Eigenerwärmung



- Stromstabilisierung
- Schaltverzögerung
- Füllstandsüberwachung
- Strömungsmessung

Heizer

Wärmeabgabe

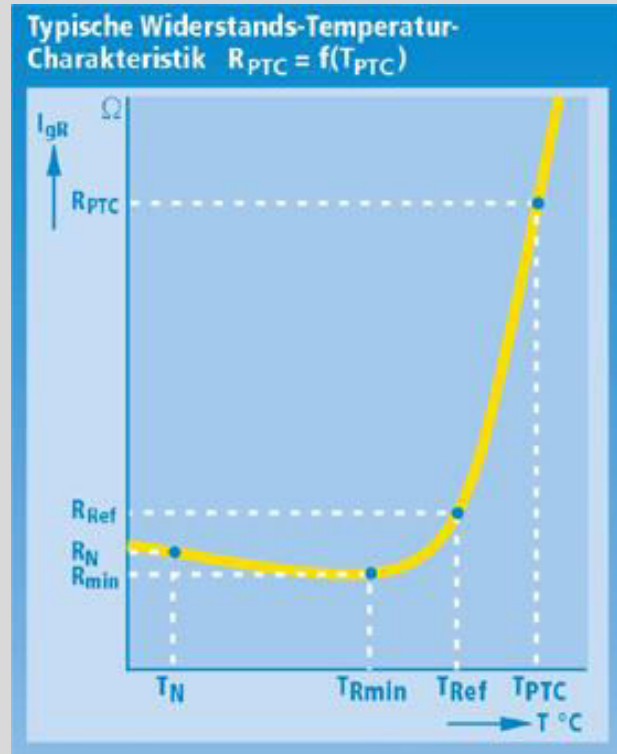


- Heizelemente selbstregelnd

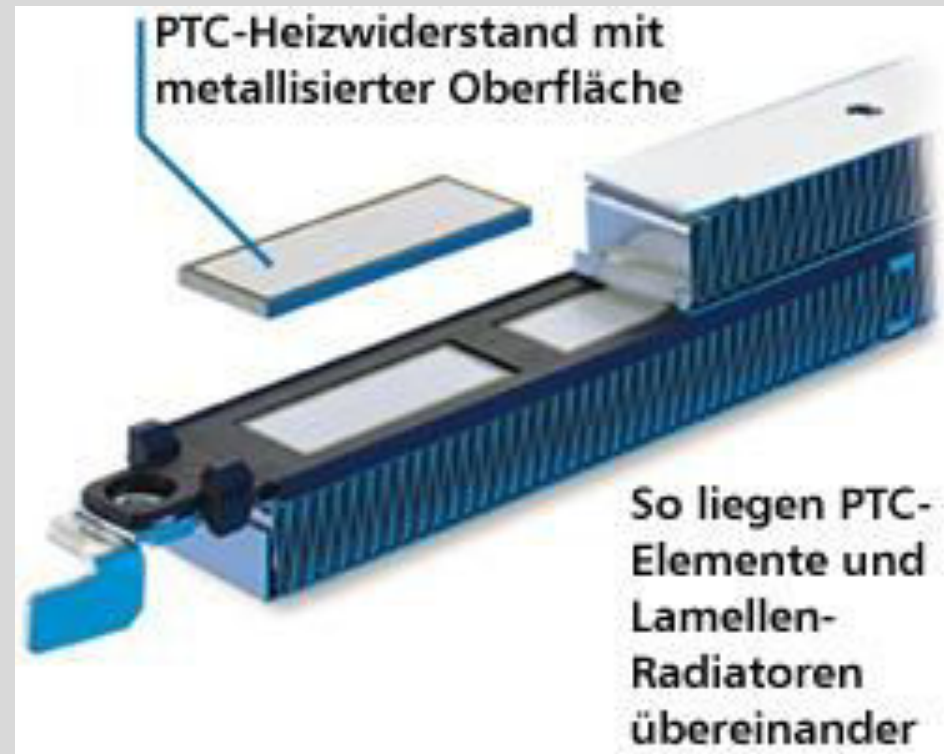
[Schaumburg 1994]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Selbstregelnde Heizelemente im Automobil



PTC-Kennlinie

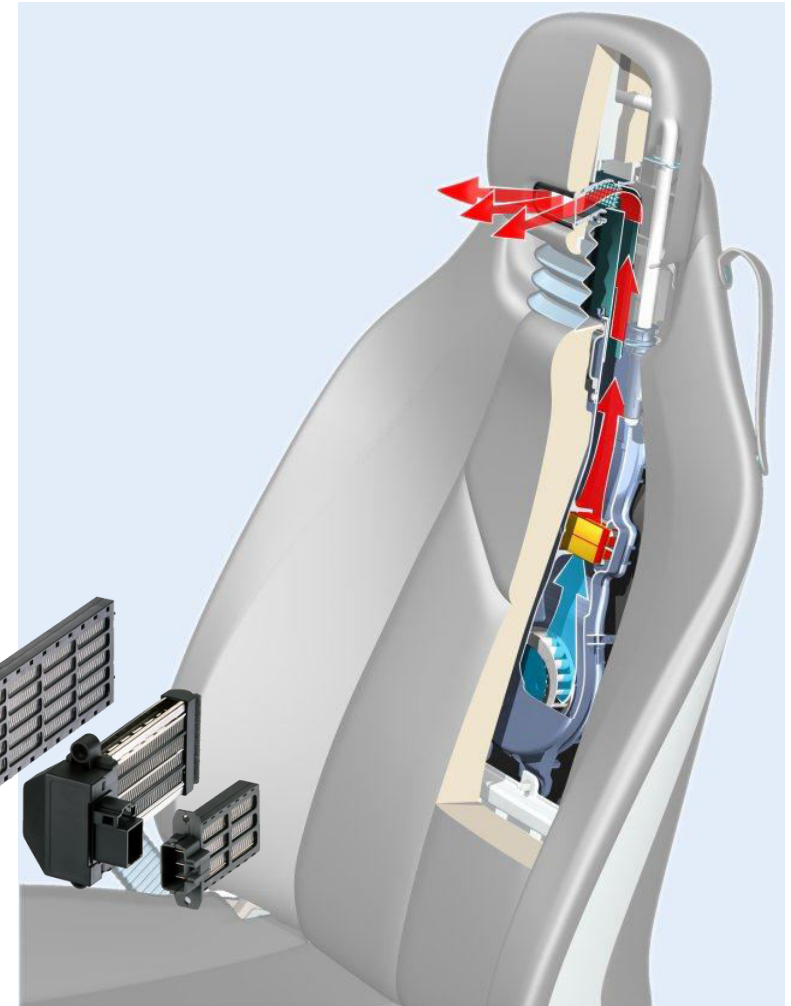
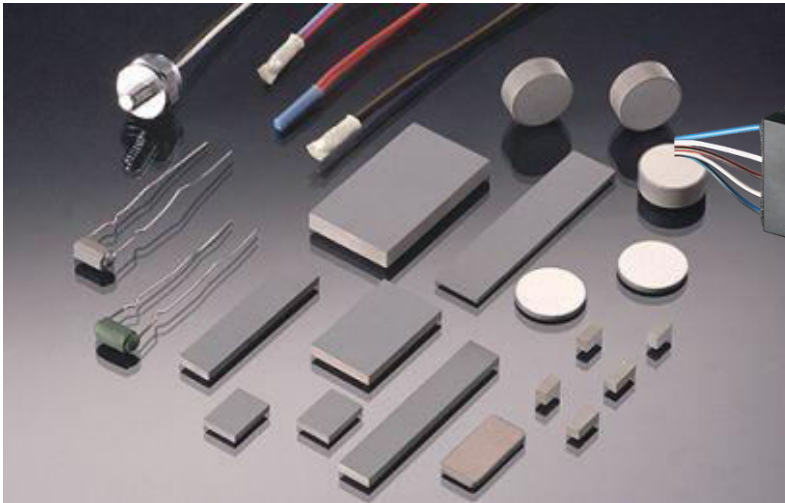


[Catem]

2.3 Halbleitende Metalloxide

PTC-Anwendungen und Bauformen

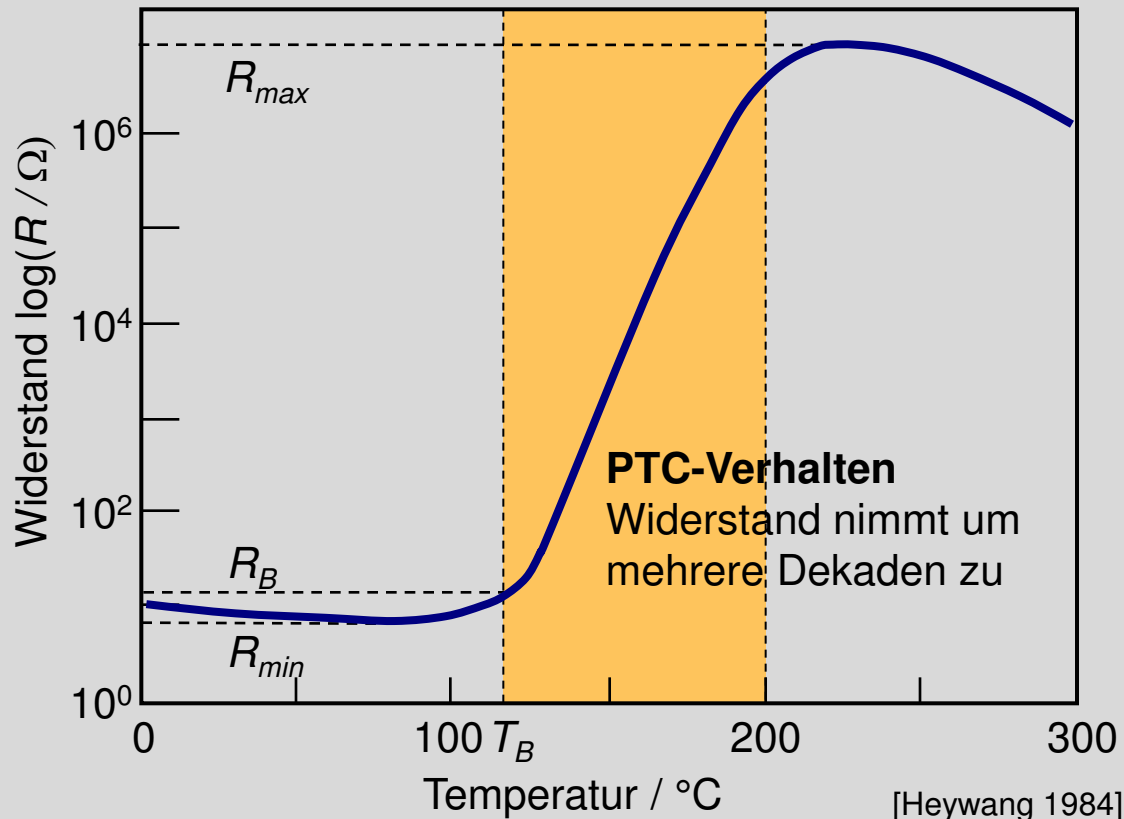
- Heizelemente
- Einschaltstrombegrenzer
- Thermistoren für Motorstart-Anwendungen
- Thermistoren für Überlastschutz
- Grenztemperatur-Sensoren
- Schaltanwendungen
- Telekom-Anwendungen
- Thermisches Management in LED-Schaltkreisen



[Rauschert, EPCOS, Daimler]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Temperaturabhängigkeit des Widerstands eines Kaltleiters



R_{min}, R_{max}

Extremwerte des PTC-Sprungs
mit Vorzeichenwechsel im
Temperaturkoeffizienten

R_{max}/R_{min}

nutzbarer Widerstandshub
Maximalverhältnis 10^7

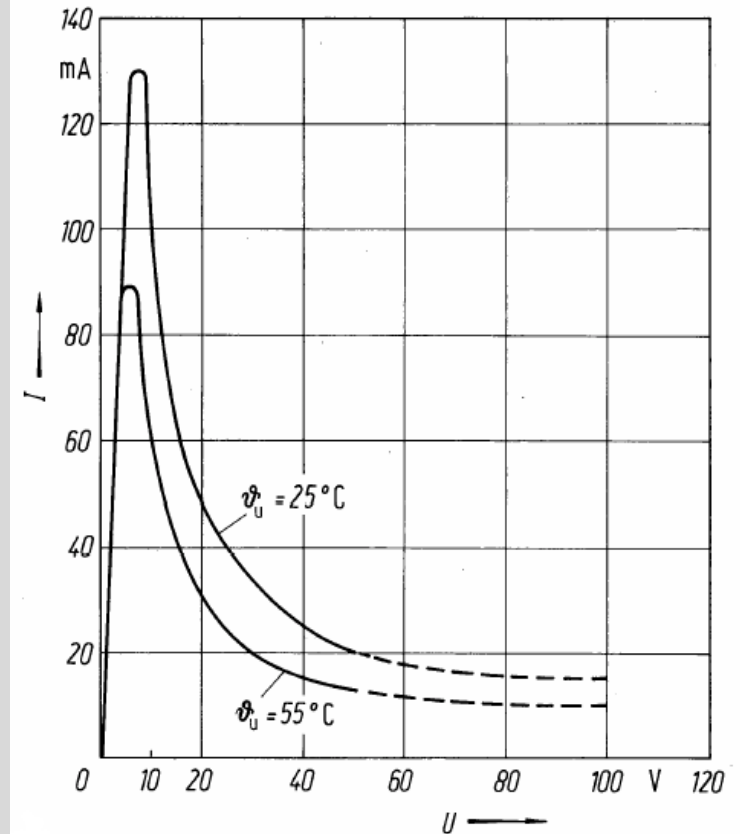
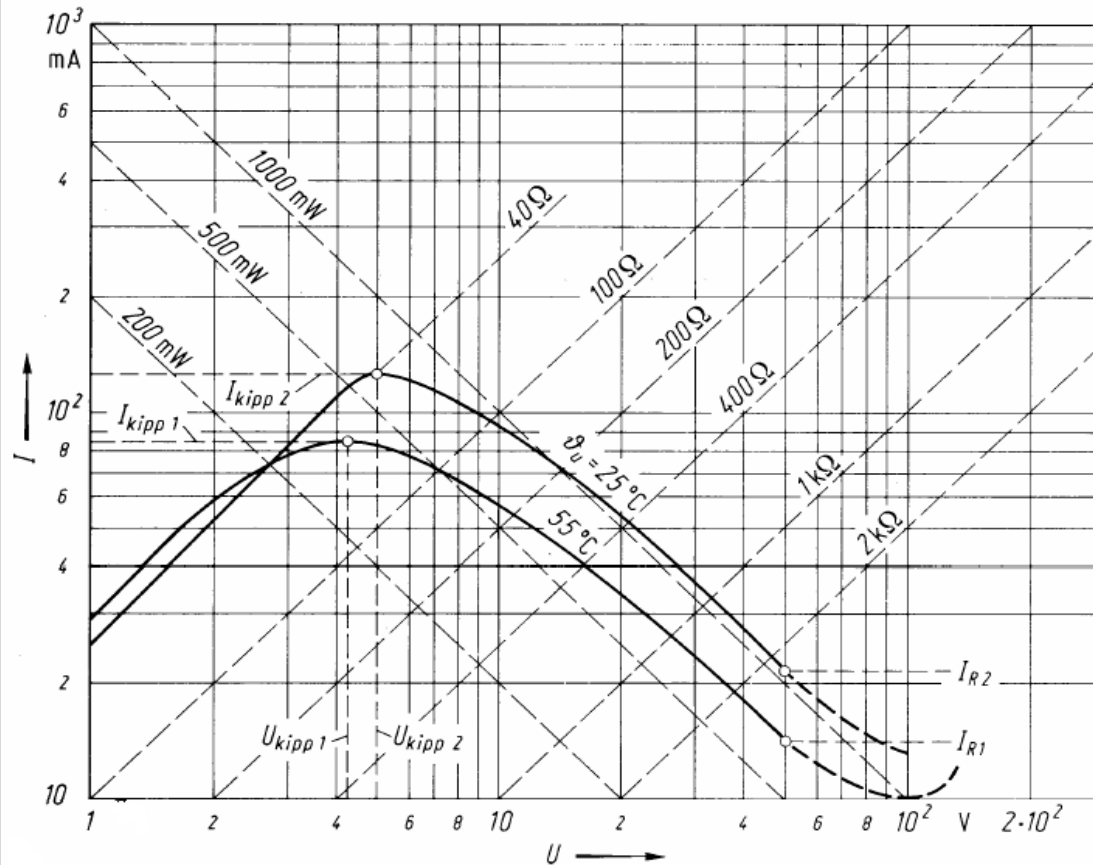
T_B

Bezugs- oder Nenntemperatur
des Bauelements bei der
 $R_B = 2 R_{min}$
 T_B -Werte von $-30 \dots +250 \text{ }^{\circ}\text{C}$

TK_R : Temperaturkoeffizient des Widerstandes $TK_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$, TK_R -Werte von $5 \dots 70 \text{ } \%$ K^{-1}

2.3 Halbleitende Metalloxide

Nichtlineare U/I-Kennlinie des PTCs aufgrund Eigenerwärmung



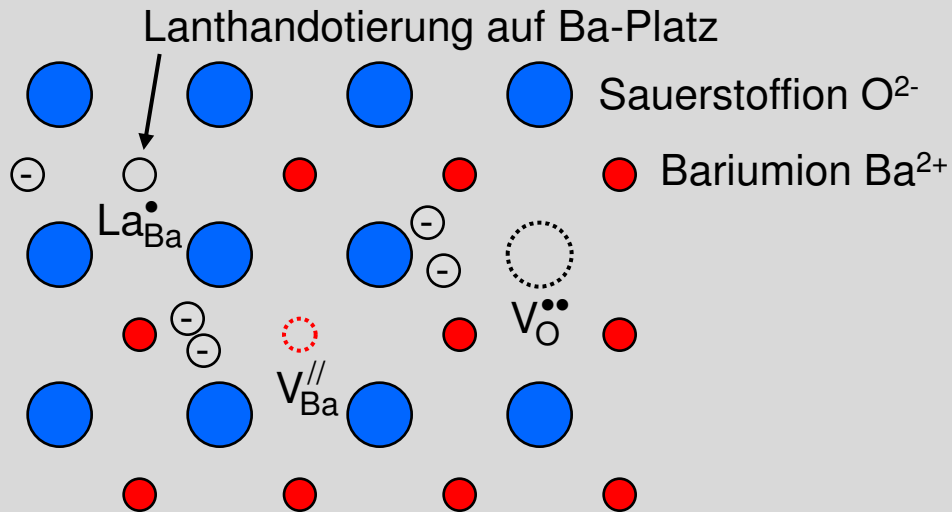
[Zinke 1982]

Physikalische Grundlagen des Kaltleitereffekts

2.3 Halbleitende Metalloxide

Defektchemische Grundlagen von n-dotiertem Bariumtitanat (BaTiO_3)

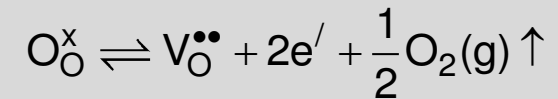
System BaTiO_3



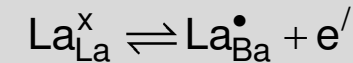
Entstehung der Bariumleerstellen:



Entstehung der Sauerstoffleerstellen:



n-Dotierung am Beispiel Lanthan:



Elektroneutralität:

$$[\text{e}'] + 2[\text{V}_{\text{Ba}}^{\text{//}}] \approx 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{La}_{\text{Ba}}^{\bullet}]$$

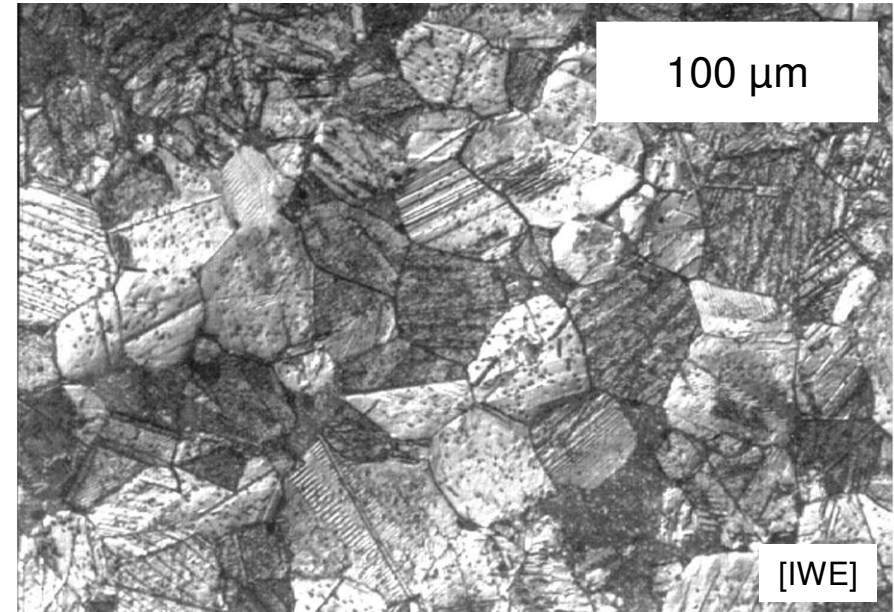
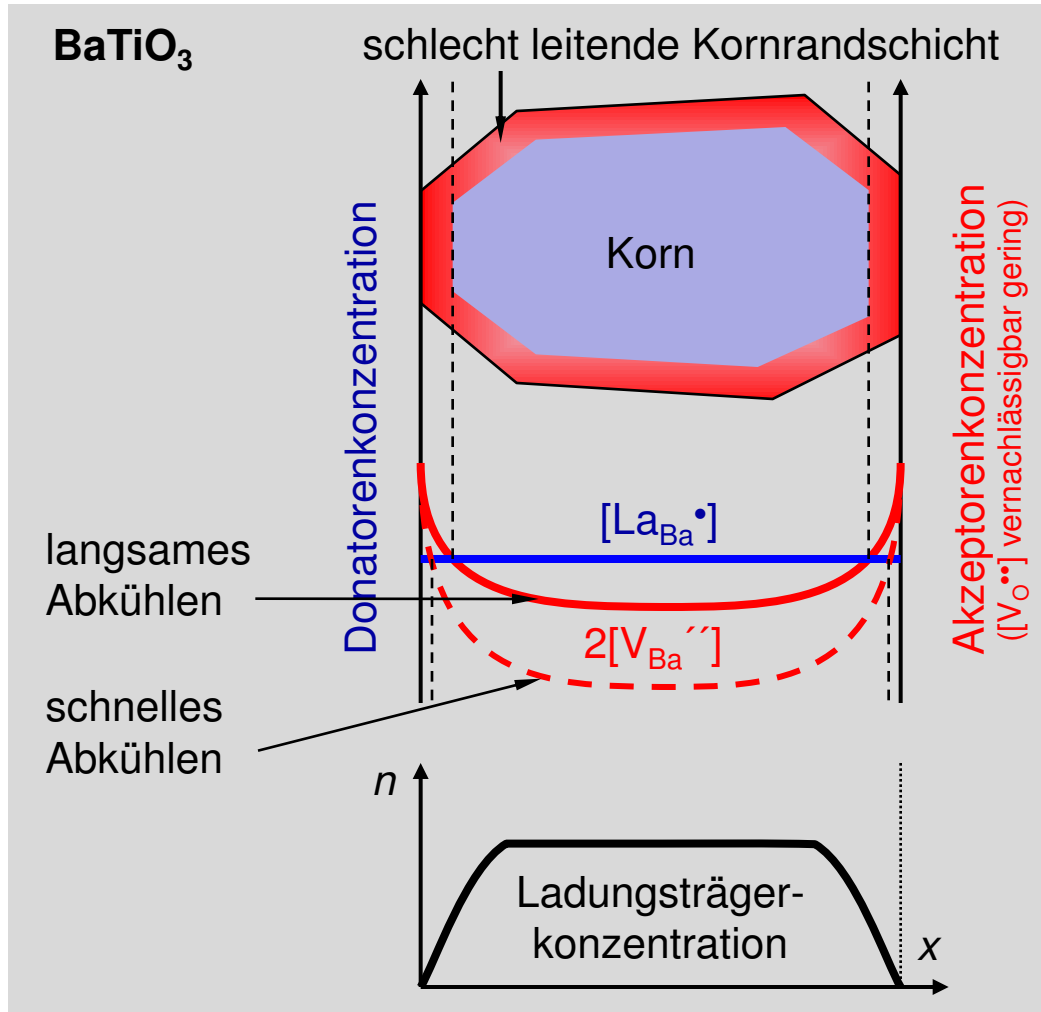
(intrinsische)
Akzeptoren

(intrinsische)
Donatoren

(extrinsische)
Donatoren

2.3 Halbleitende Metalloxide

Elektrische Eigenschaften der Korngrenzen in Bariumtitanat

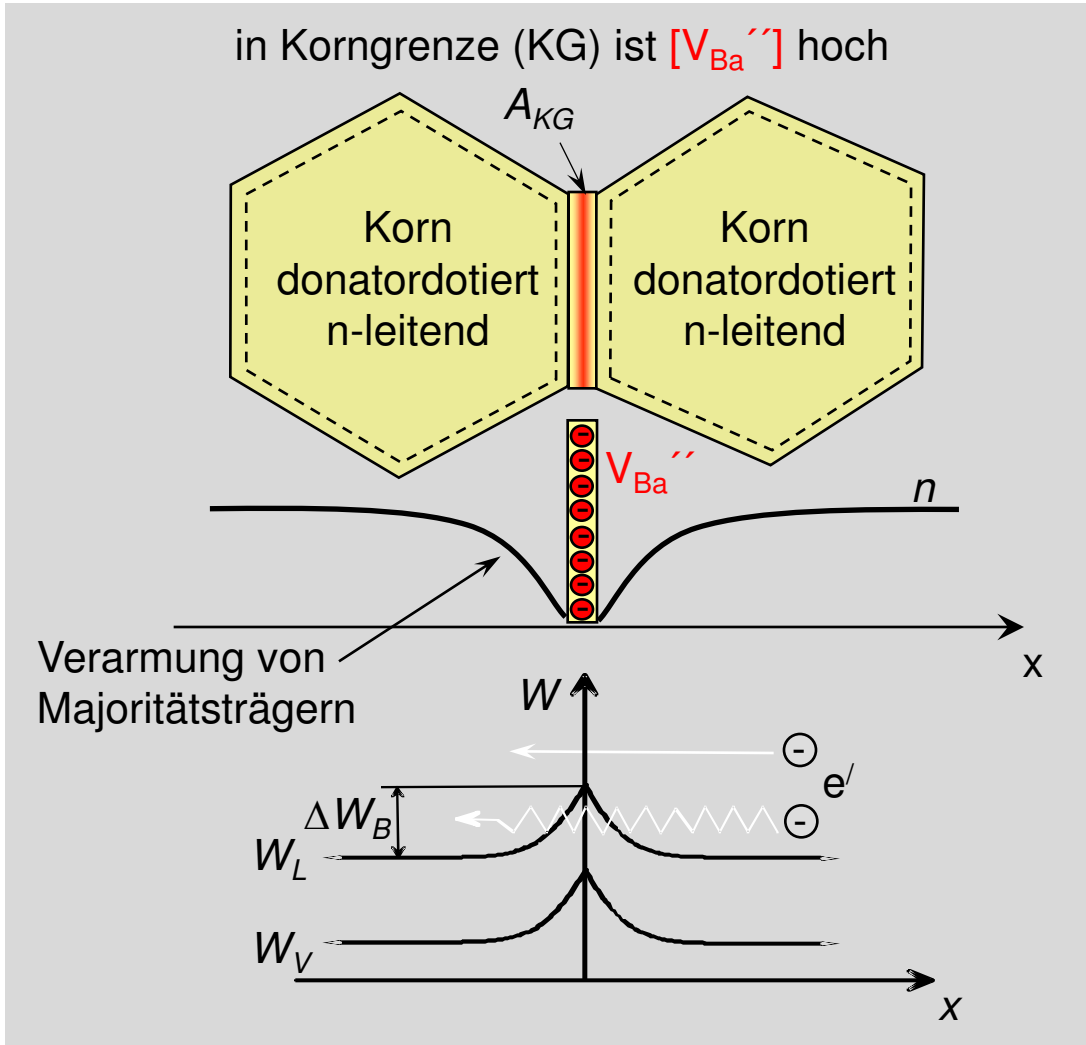


Bariumleerstellenkonzentration und Profil werden von der Abkühlrate bestimmt.

schnelles Abkühlen $\Rightarrow$ dünnere isolierende Kornrandschicht

2.3 Halbleitende Metalloxide

Ladungstransport über Korngrenze



Höhe des Potentials der Schottky-Barriere ΔW_B an der Korngrenze

$$\Delta W_B = \frac{e_0 [A_{KG}]^2}{8n\epsilon_0\epsilon_r}$$

$[A_{KG}]$: Oberflächenladung an der Korngrenze ($V_{Ba}^{''}$)

Leitfähigkeit (Tunnelstrom)

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{\Delta W_B}{k \cdot T}\right)$$

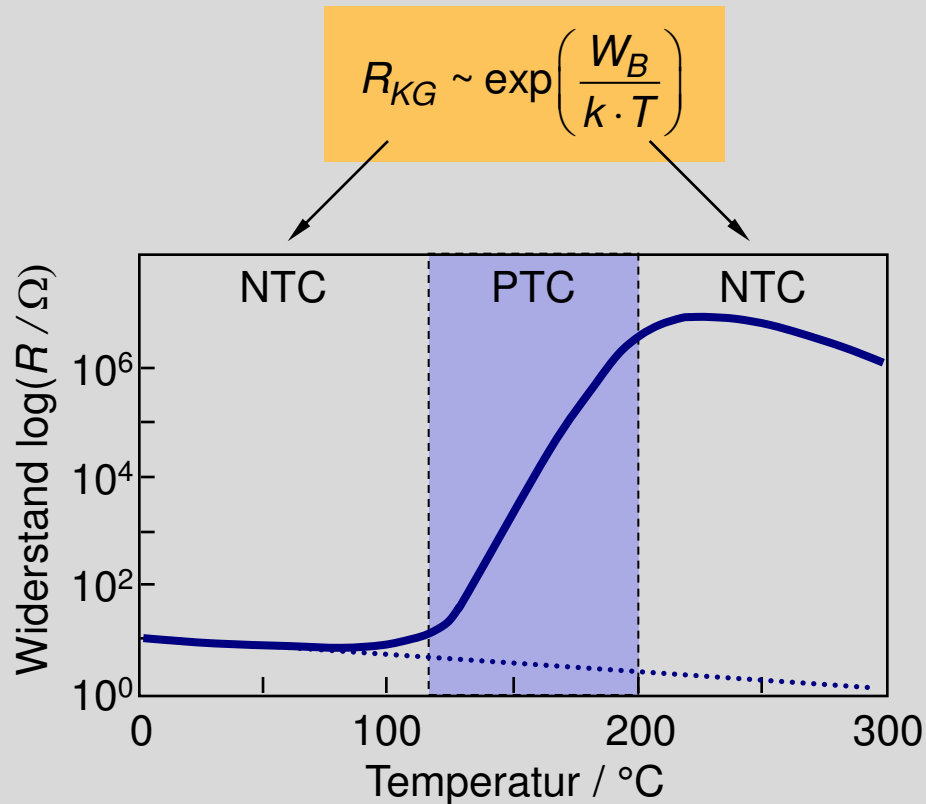
Widerstand der Korngrenzen

$$R_{KG} \sim \exp\left(\frac{\Delta W_B}{k \cdot T}\right)$$

2.3 Halbleitende Metalloxide

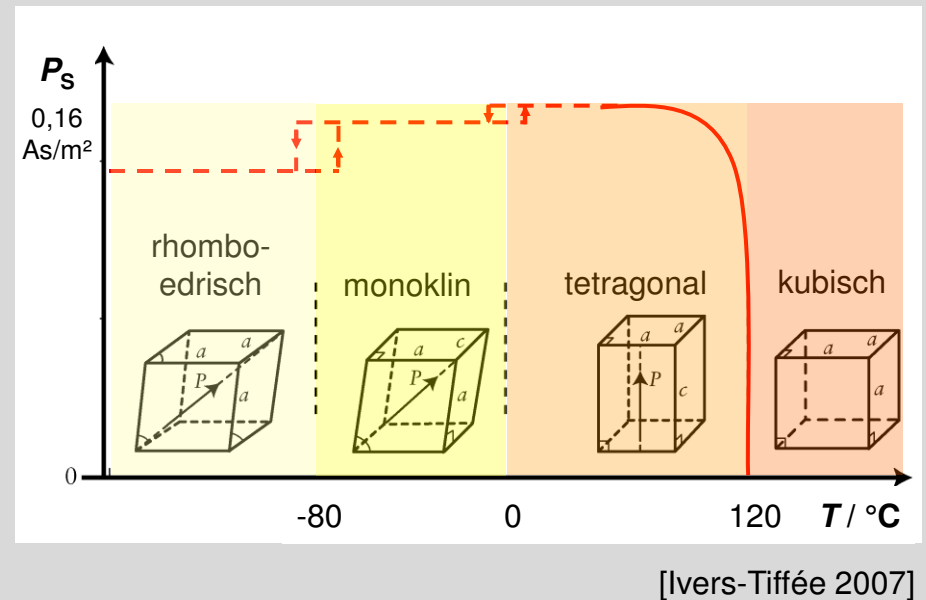
Phasenwechsel im Temperaturbereich des PTC-Verhaltens

Temperaturfunktion des Korngrenz Widerstands kann die Widerstandszunahme nicht erklären.



Von Bariumtitanat ist bekannt, dass in dem Temperaturbereich, wo das PTC-Verhalten vorherrscht, ein Phasenwechsel im Gitter des Perowskitkristalls stattfindet.

$\Rightarrow$ spontane Polarisation P_S als $f(T)$

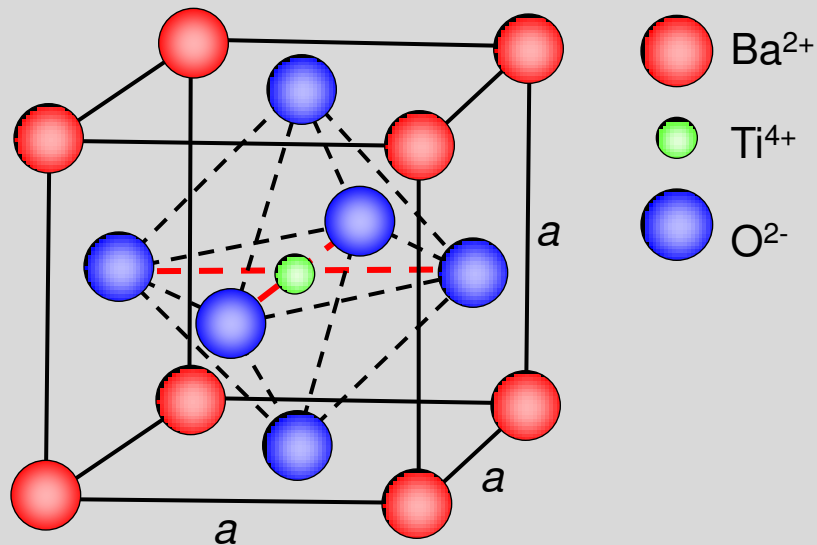


2.3 Halbleitende Metalloxide

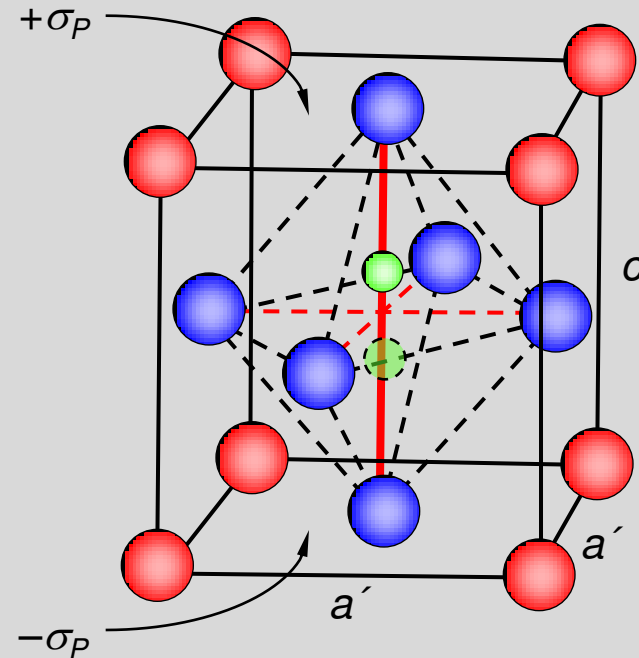
Vorgriff auf Ferroelektrika: Spontane Entstehung von Polarisationsladungen

- $T > T_C$:
- kubisches Gitter
 - **paraelektrischer Zustand**

T_C : Phasenumwandlungstemperatur
bzw. Curie-Punkt

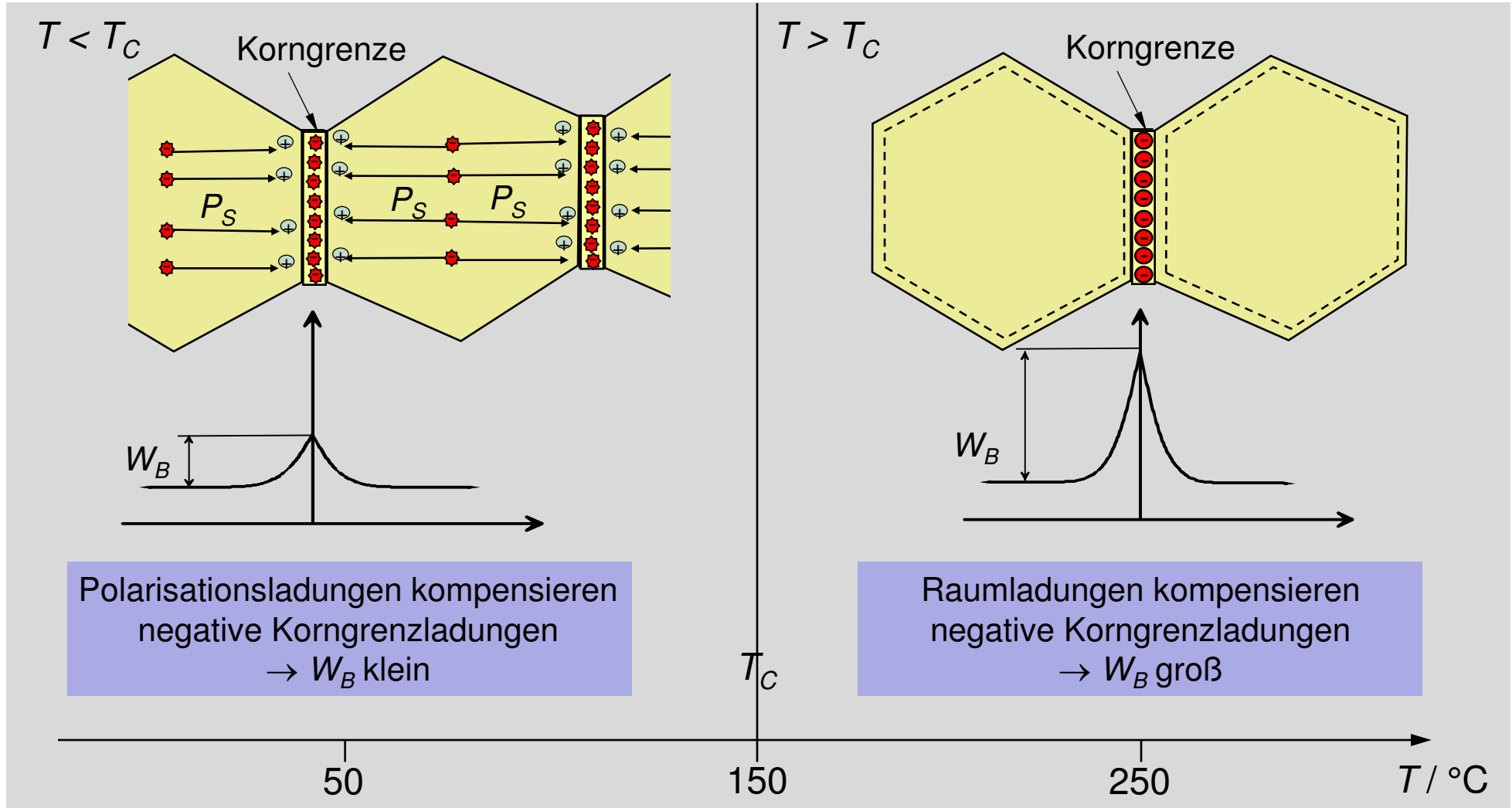


- $T < T_C$:
- tetragonales Gitter
 - **ferroelektrischer Zustand**
 - spontane Ladungsverschiebung
 - permanente Flächenladungen σ_P an den Kristallstirnflächen



2.3 Halbleitende Metalloxide

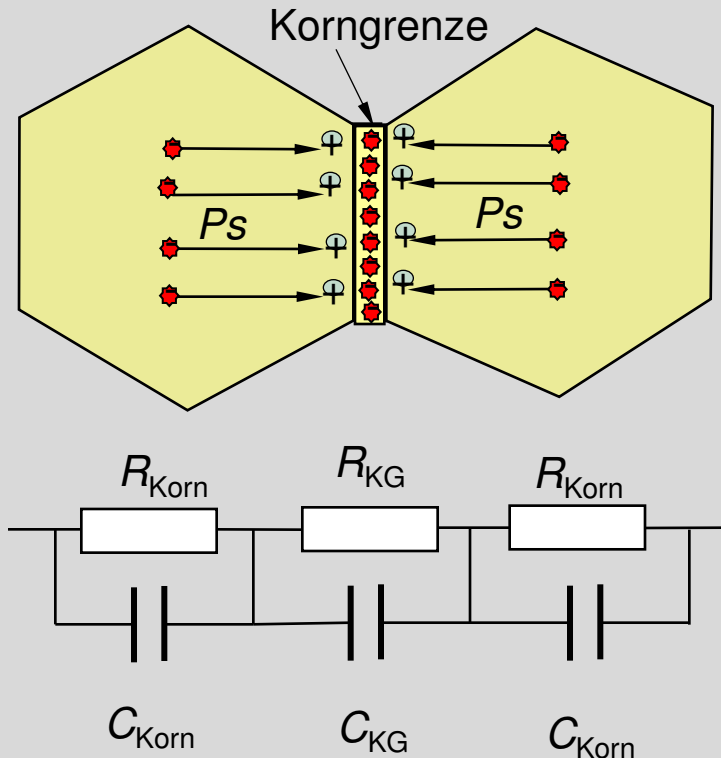
Kompensation der Potentialbarriere durch spontane Polarisation



2.3 Halbleitende Metalloxide

Elektrisches Ersatzschaltbild und Zusammenfassung

Ersatzschaltbild



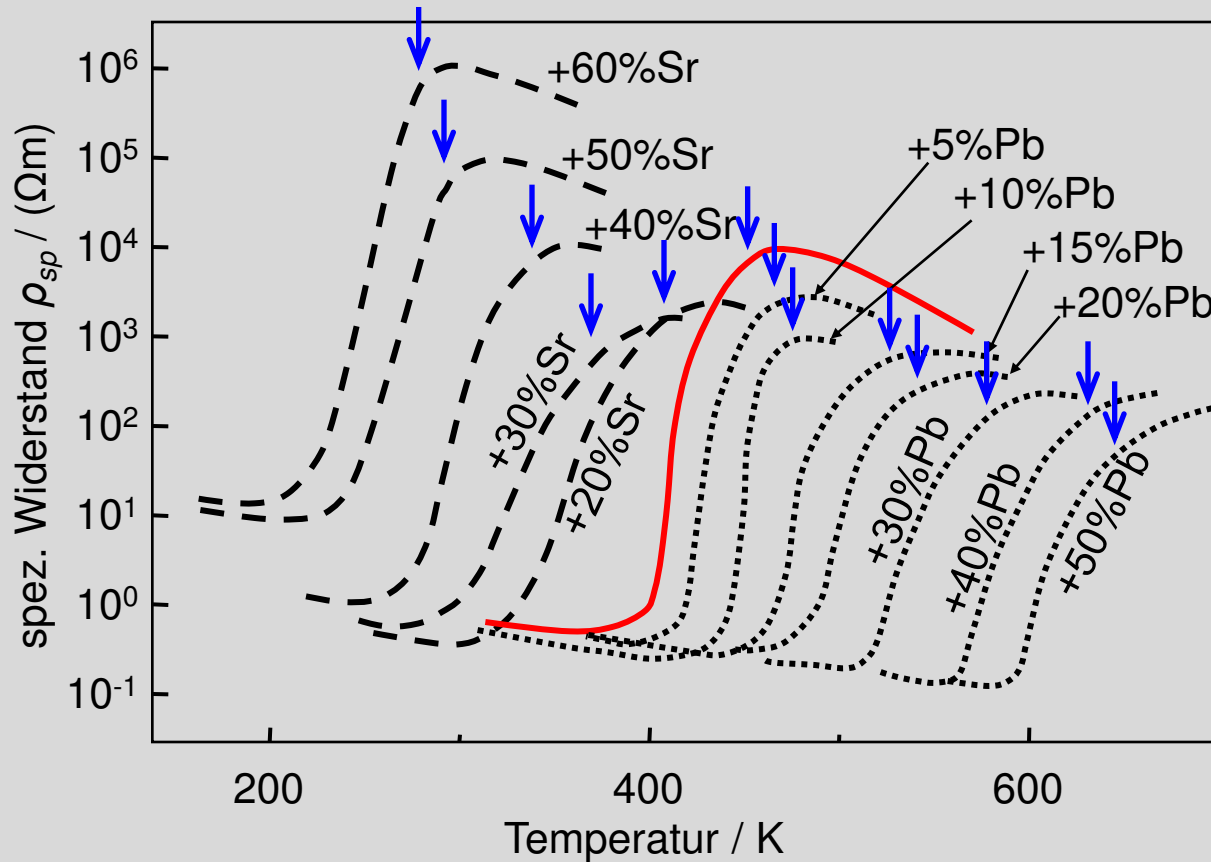
Zusammenfassung

Keramische Kaltleiter bestehen aus polykristallinen ferroelektrischen n-leitenden Metalloxiden, wie z.B. n-dotiertes BaTiO_3 .

Der PTC-Effekt beruht auf dem Zusammenspiel der Korngrenzsperrschicht (doppelte Schottky-Barriere, V_{Ba}'') und dem Phasenübergang ferroelektrisch/paraelektrisch des Kristalls bei $T = T_C$.

2.3 Halbleitende Metalloxide

Verschiebung der Phasenumwandlungstemperatur durch Dotierung



Zusammensetzungen:

- donator-dotiertes BaTiO_3
- donator-dotiertes $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$
- - - donator-dotiertes $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$
- ↓ T_C : Curie-Temperaturen der Mischkristalle

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- ✓ a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- ✓ a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- ✗ b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

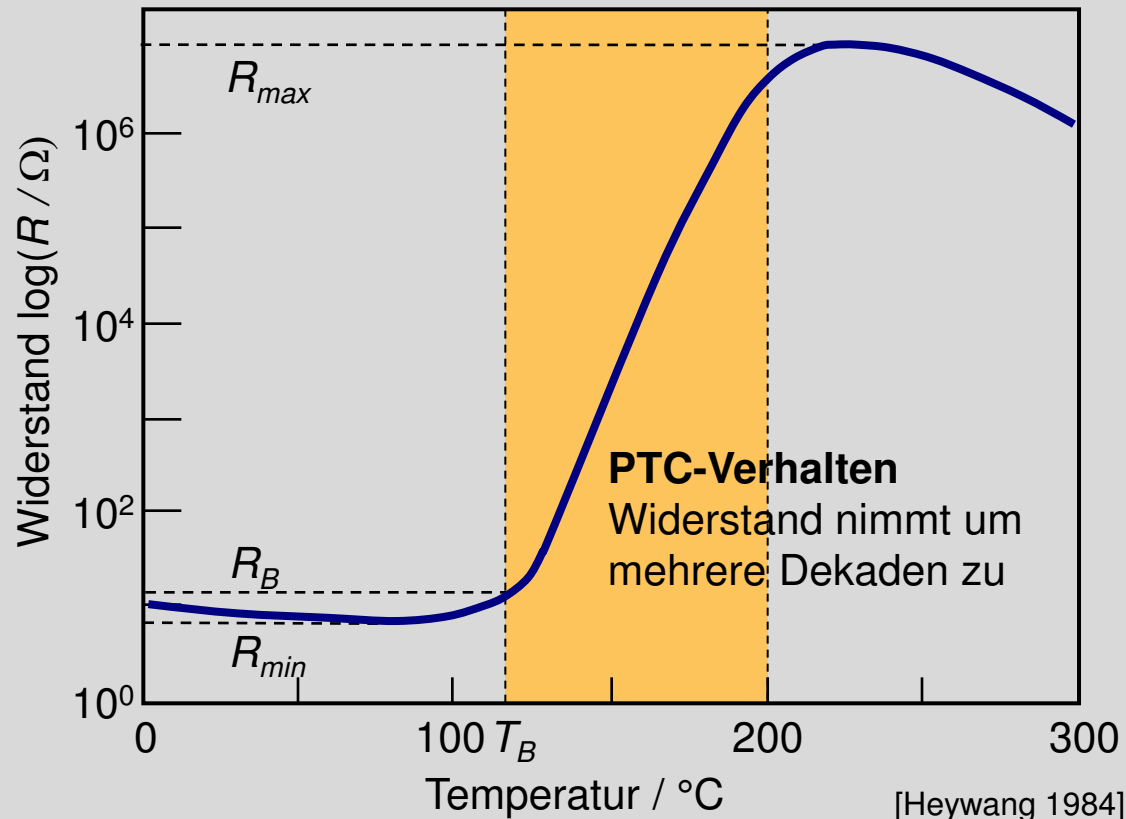
- ✓ a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- ✗ b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- ✓ c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Vorlesung 8

Physikalische Grundlagen des Kaltleitereffekts

2.3 Halbleitende Metalloxide

Temperaturabhängigkeit des Widerstands eines Kaltleiters



R_{min}, R_{max}

Extremwerte des PTC-Sprungs
mit Vorzeichenwechsel im
Temperaturkoeffizienten

R_{max}/R_{min}

nutzbarer Widerstandshub
Maximalverhältnis 10^7

T_B

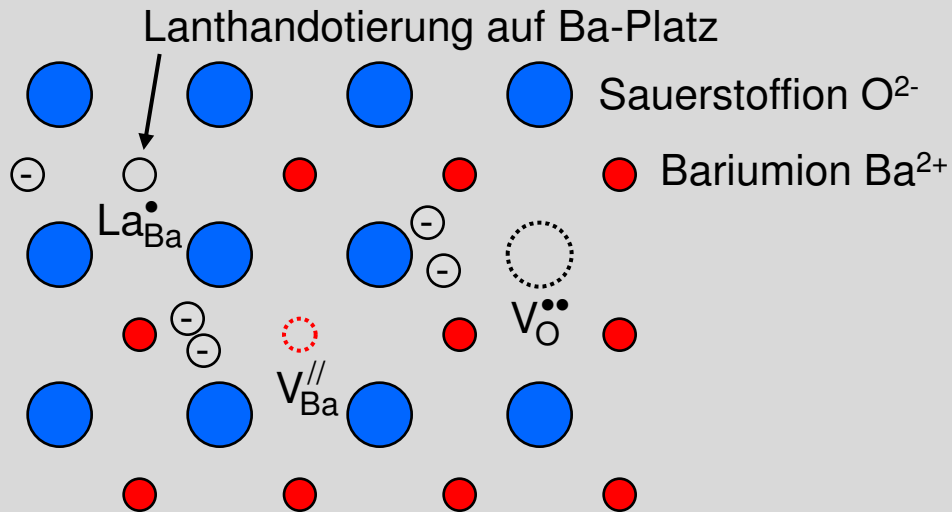
Bezugs- oder Nenntemperatur
des Bauelements bei der
 $R_B = 2 R_{min}$
 T_B -Werte von $-30 \dots +250 \text{ }^{\circ}\text{C}$

TK_R : Temperaturkoeffizient des Widerstandes $TK_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$, TK_R -Werte von $5 \dots 70 \text{ } \%$ K^{-1}

2.3 Halbleitende Metalloxide

Defektchemische Grundlagen von n-dotiertem Bariumtitanat (BaTiO_3)

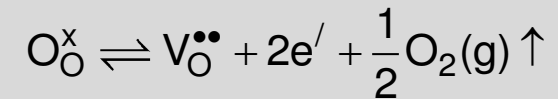
System BaTiO_3



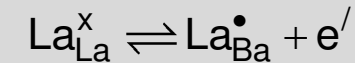
Entstehung der Bariumleerstellen:



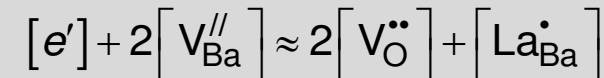
Entstehung der Sauerstoffleerstellen:



n-Dotierung am Beispiel Lanthan:



Elektroneutralität:



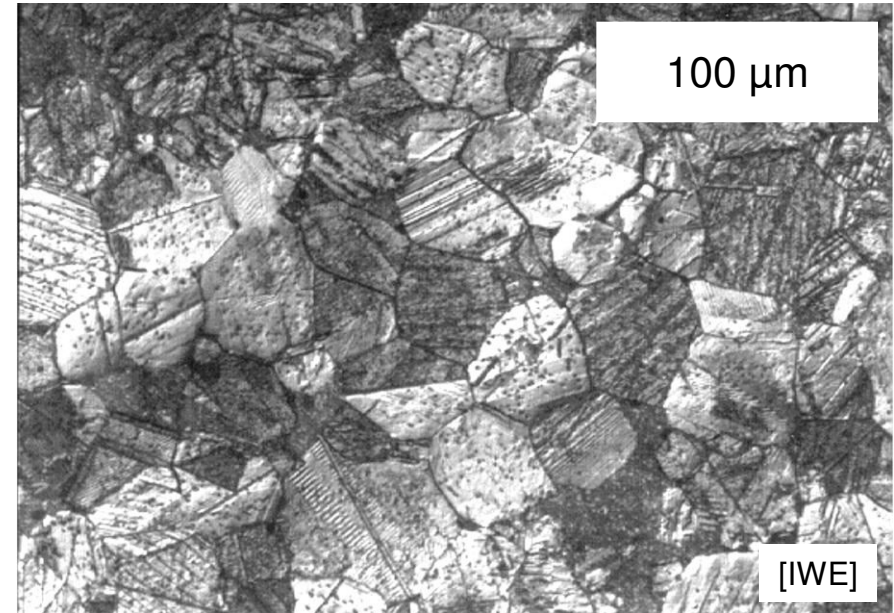
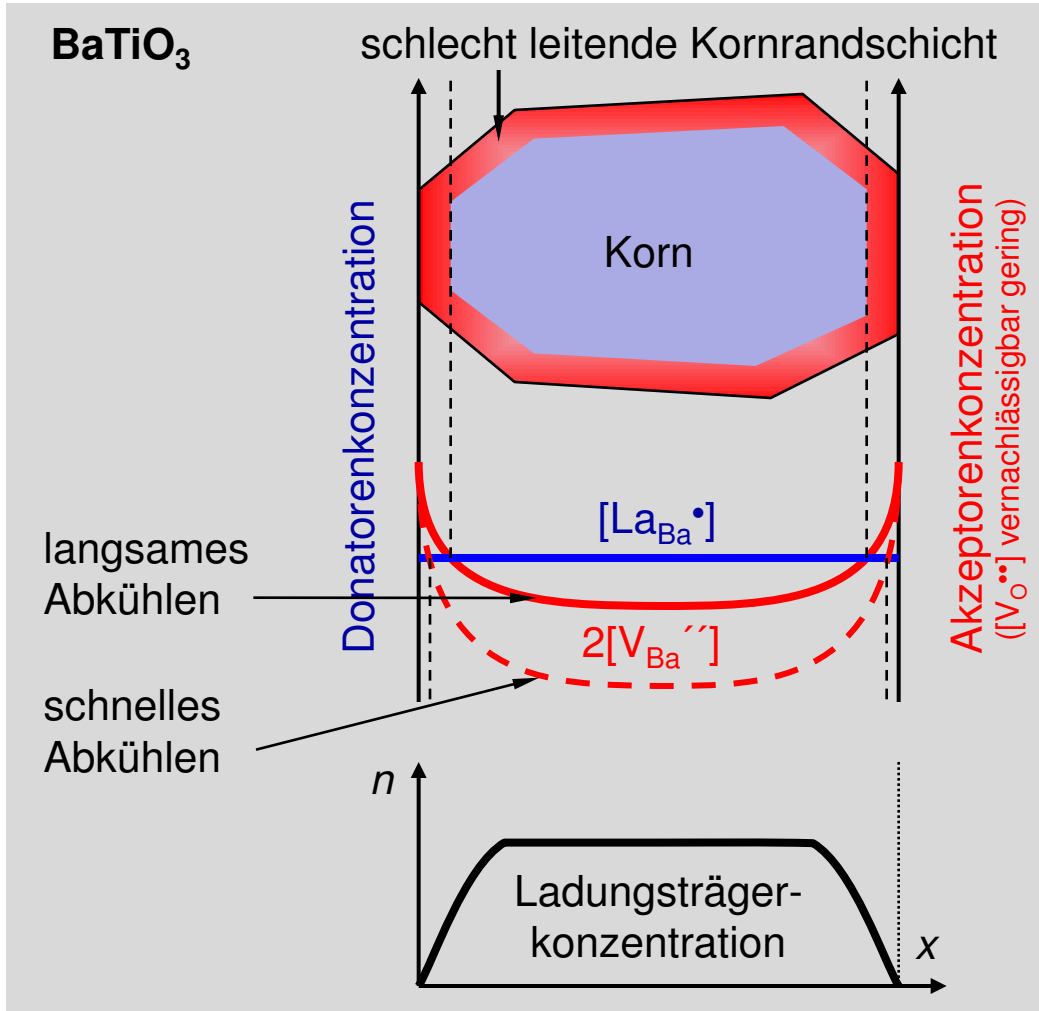
(intrinsische)
Akzeptoren

(intrinsische)
Donatoren

(extrinsische)
Donatoren

2.3 Halbleitende Metalloxide

Elektrische Eigenschaften der Korngrenzen in Bariumtitanat

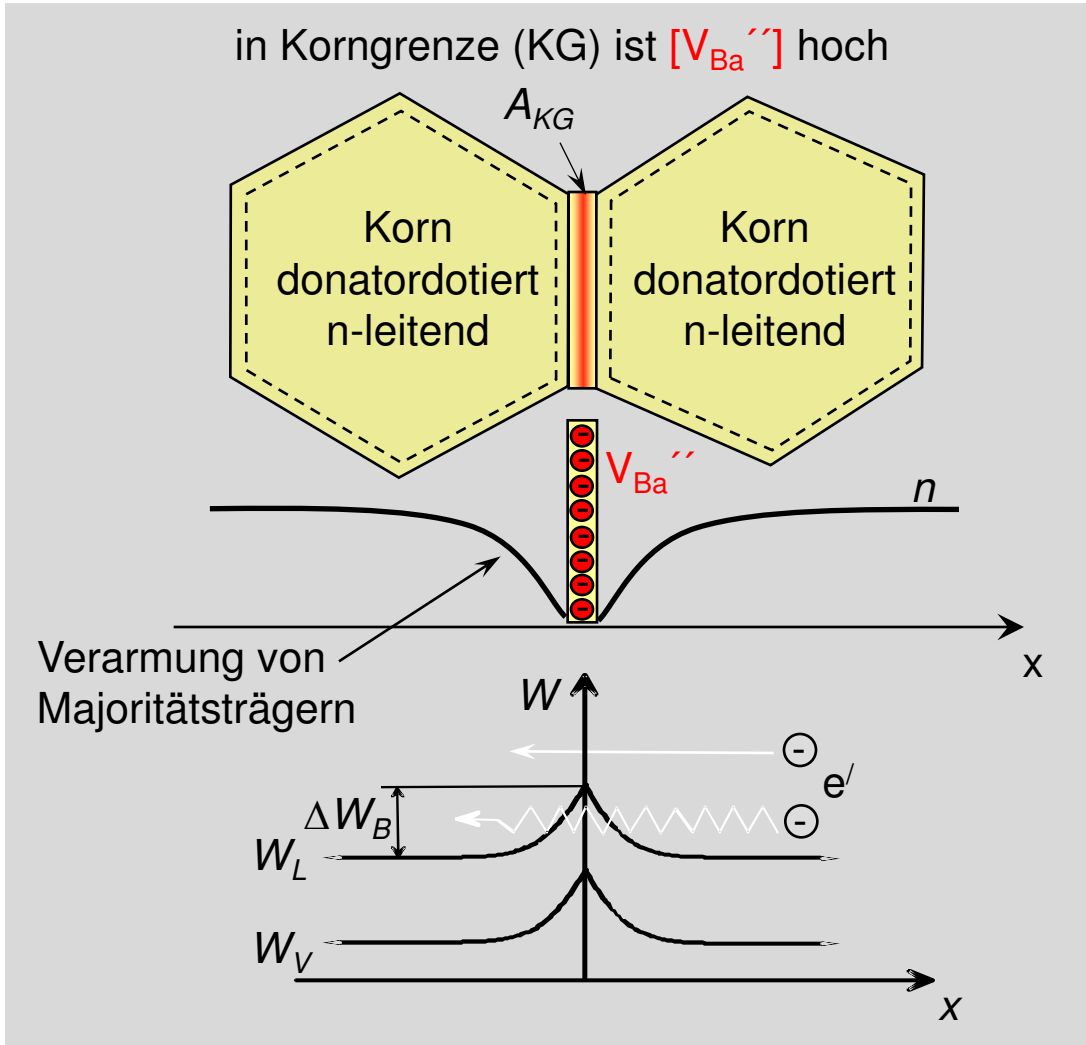


Bariumleerstellenkonzentration und Profil werden von der Abkühlrate bestimmt.

schnelles Abkühlen $\Rightarrow$ dünnere isolierende Kornrandschicht

2.3 Halbleitende Metalloxide

Ladungstransport über Korngrenze



Höhe des Potentials der Schottky-Barriere ΔW_B an der Korngrenze

$$\Delta W_B = \frac{e_0 [A_{KG}]^2}{8n\epsilon_0\epsilon_r}$$

$[A_{KG}]$: Oberflächenladung an der Korngrenze ($V_{Ba}^{''}$)

Leitfähigkeit (Tunnelstrom)

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{\Delta W_B}{k \cdot T}\right)$$

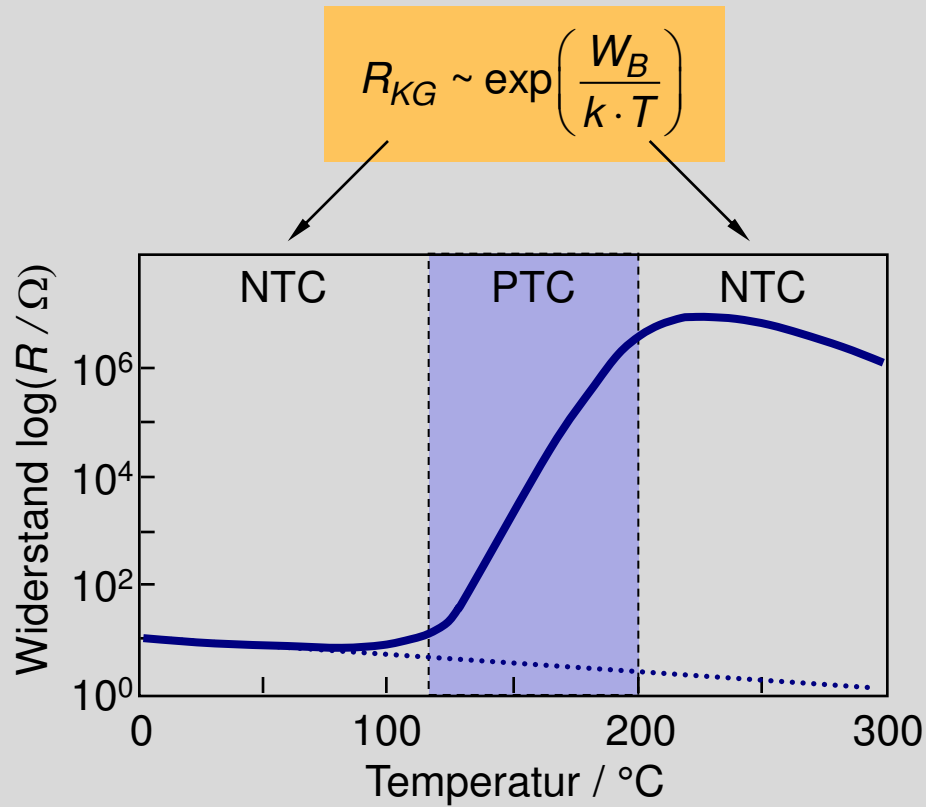
Widerstand der Korngrenzen

$$R_{KG} \sim \exp\left(\frac{\Delta W_B}{k \cdot T}\right)$$

2.3 Halbleitende Metalloxide

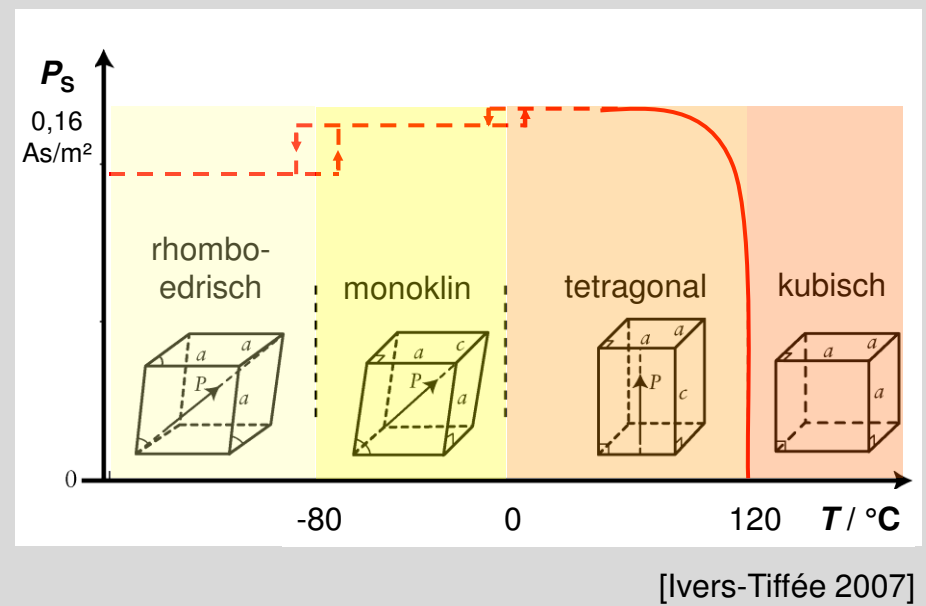
Phasenwechsel im Temperaturbereich des PTC-Verhaltens

Temperaturfunktion des Korngrenz Widerstands kann die Widerstandszunahme nicht erklären.



Von Bariumtitanat ist bekannt, dass in dem Temperaturbereich, wo das PTC-Verhalten vorherrscht, ein Phasenwechsel im Gitter des Perowskitkristalls stattfindet.

⇒ spontane Polarisation P_S als $f(T)$

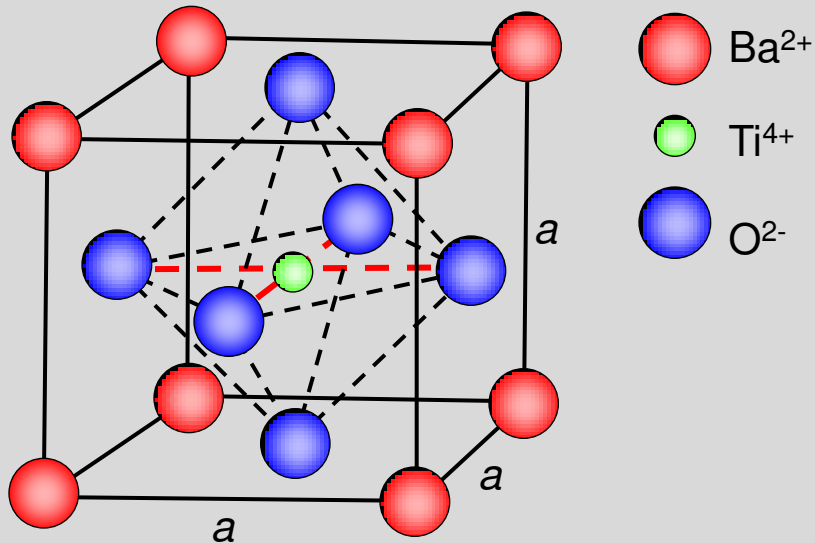


2.3 Halbleitende Metalloxide

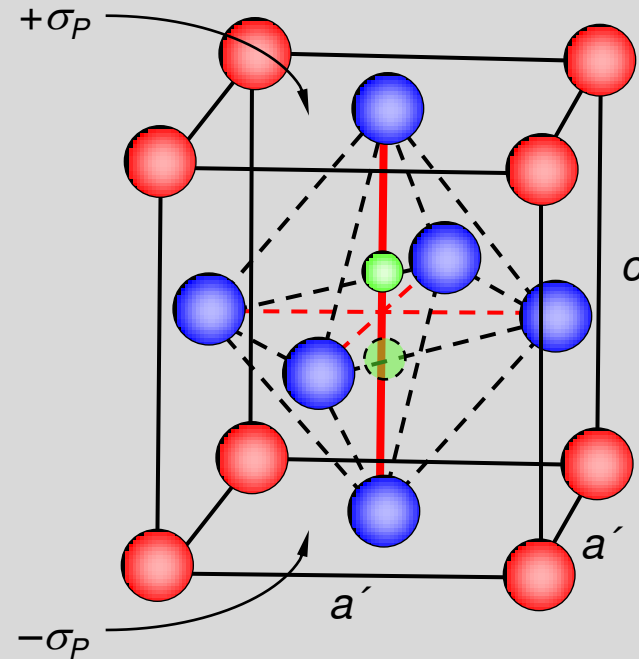
Vorgriff auf Ferroelektrika: Spontane Entstehung von Polarisationsladungen

- $T > T_C$:
- kubisches Gitter
 - **paraelektrischer Zustand**

T_C : Phasenumwandlungstemperatur
bzw. Curie-Punkt

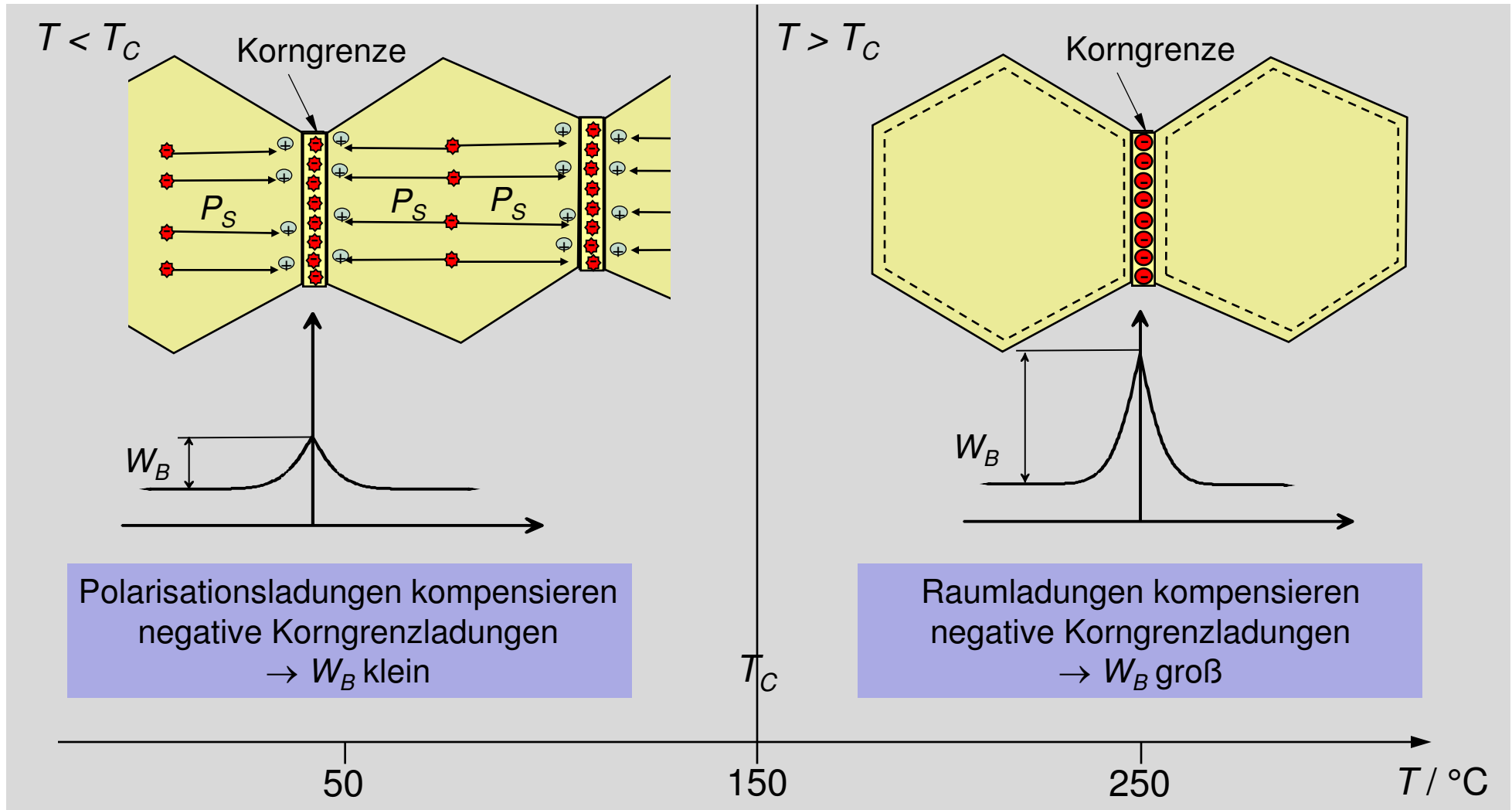


- $T < T_C$:
- tetragonales Gitter
 - **ferroelektrischer Zustand**
 - spontane Ladungsverschiebung
 - permanente Flächenladungen σ_P an den Kristallstirnflächen



2.3 Halbleitende Metalloxide

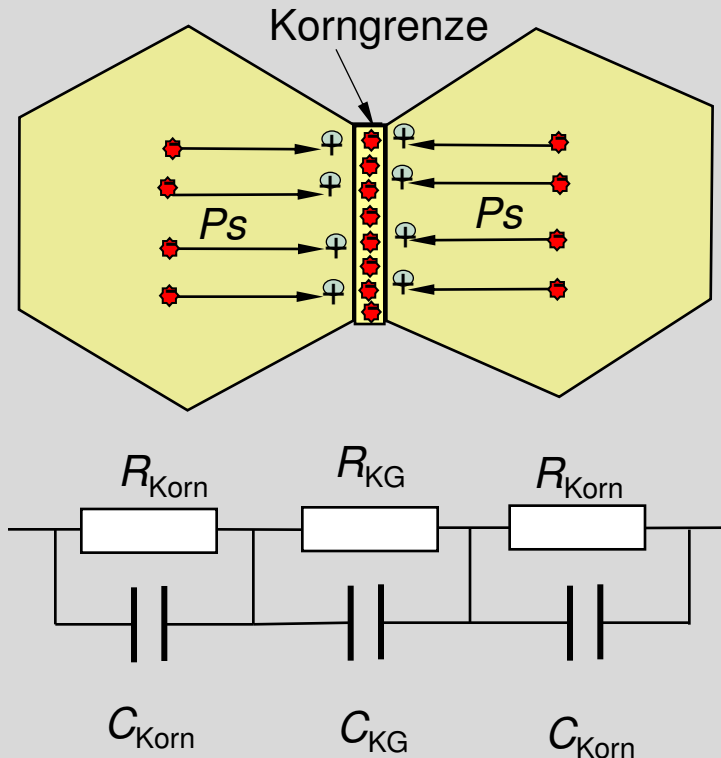
Kompensation der Potentialbarriere durch spontane Polarisation



2.3 Halbleitende Metalloxide

Elektrisches Ersatzschaltbild und Zusammenfassung

Ersatzschaltbild



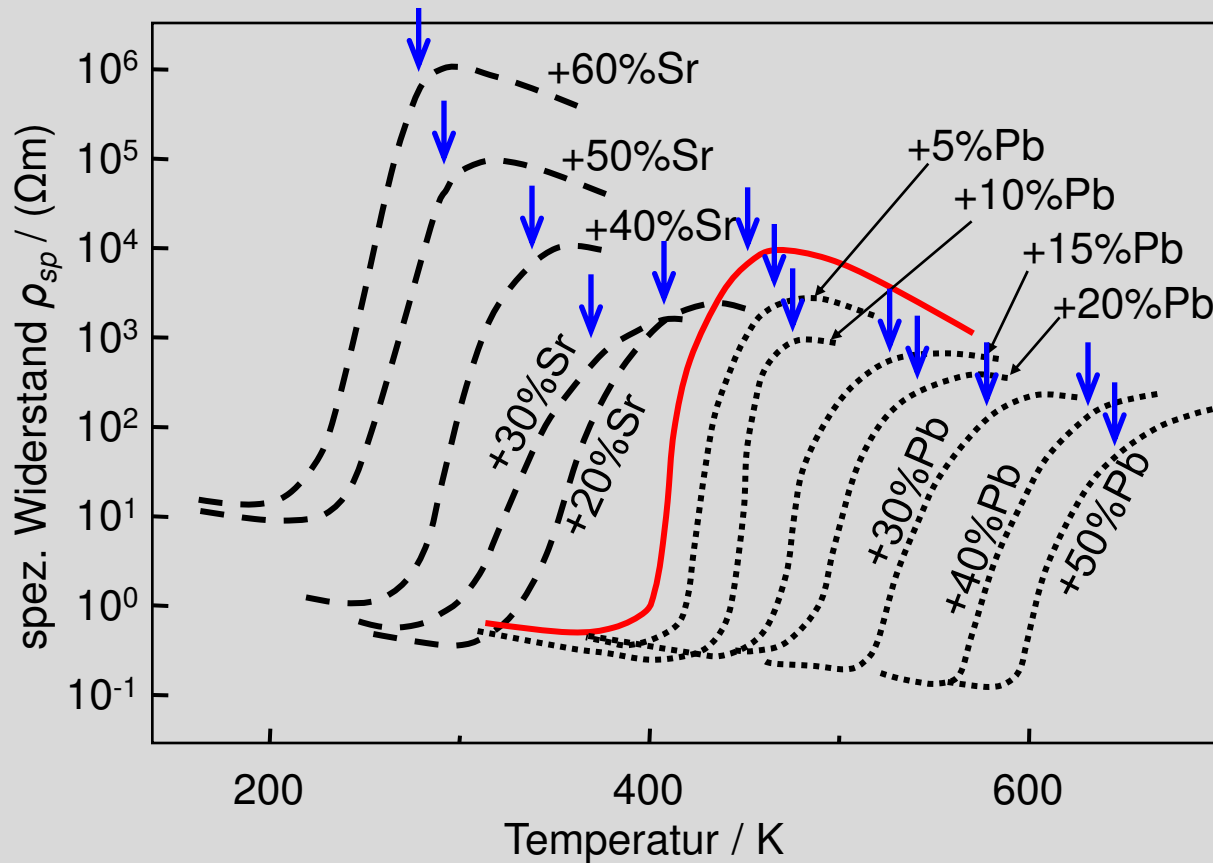
Zusammenfassung

Keramische Kaltleiter bestehen aus polykristallinen ferroelektrischen n-leitenden Metalloxiden, wie z.B. n-dotiertes BaTiO_3 .

Der PTC-Effekt beruht auf dem Zusammenspiel der Korngrenzsperrschicht (doppelte Schottky-Barriere, V_{Ba}'') und dem Phasenübergang ferroelektrisch/paraelektrisch des Kristalls bei $T = T_C$.

2.3 Halbleitende Metalloxide

Verschiebung der Phasenumwandlungstemperatur durch Dotierung



Zusammensetzungen:

- donator-dotiertes BaTiO_3
- donator-dotiertes $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$
- . - donator-dotiertes $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$
- ↓ T_C : Curie-Temperaturen der Mischkristalle

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- ✓ a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- ✓ a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- ✗ b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- ✓ a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- ✗ b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- ✓ c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Vorlesungsumfrage

Ionenleitung

2.5 Ionenleiter

Elektronische und ionische Leitfähigkeitsanteile

Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Werkstoffes setzt sich additiv aus den Leitfähigkeitsanteilen aller beweglichen Ladungsträger k zusammen.

$$\sigma_{total} = \sum_k |z_k| \cdot e_0 \cdot [A_k] \cdot \mu_k = \underbrace{e_0 \cdot n \cdot \mu_n}_{\text{Elektronen}} + \underbrace{e_0 \cdot p \cdot \mu_p}_{\text{Löcher}} + \underbrace{\sum_{ion} |z_{ion}| \cdot e_0 \cdot [V_{ion}] \cdot \mu_{ion}}_{\sigma_{ion} \text{ bewegliche Ionen (Leerstellen)}}$$

σ : Elektrische Leitfähigkeit

$[A_k]$: Konzentration der Ladungsträger k

$|z_k|$: Ladungszahl des Ladungsträgers k

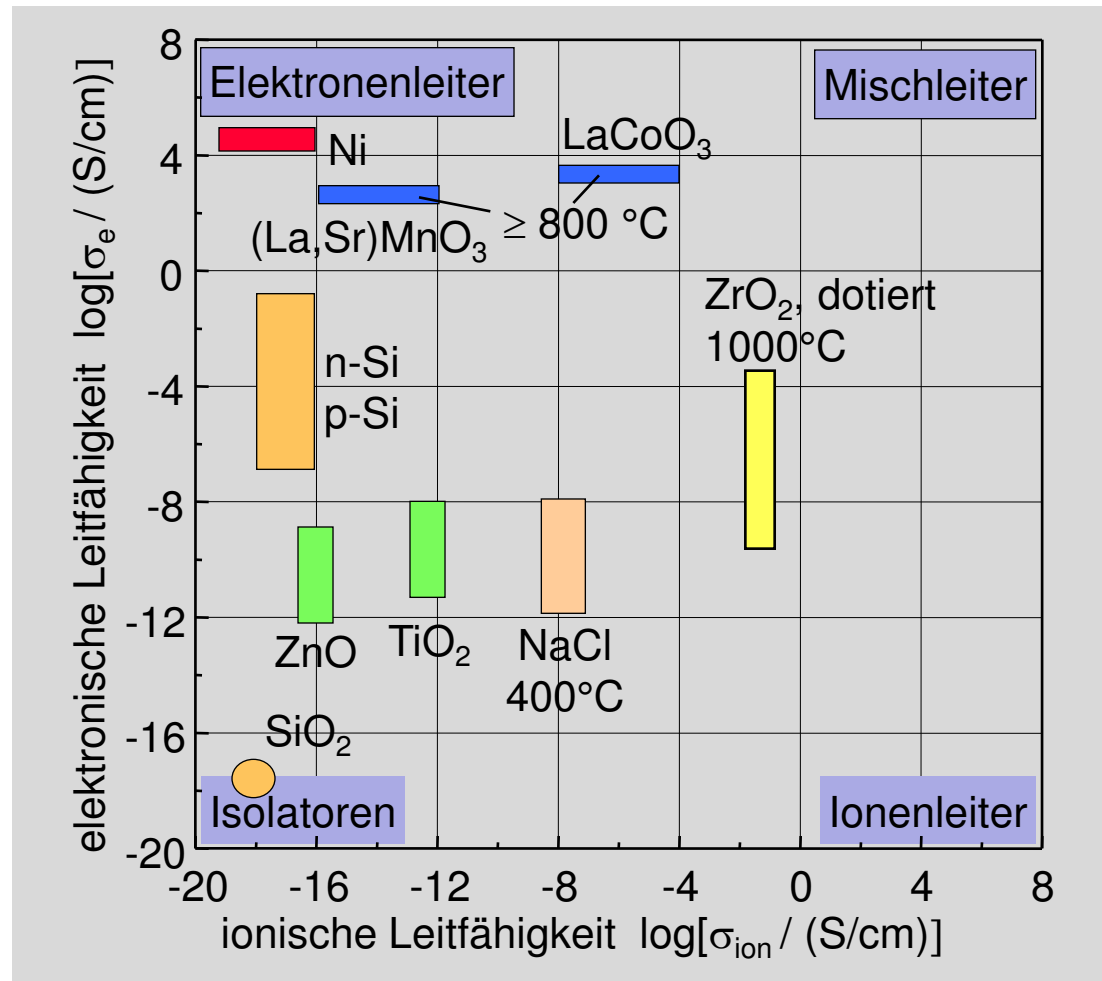
μ_k : Beweglichkeit des Ladungsträgers k

σ_{ion}
bewegliche Ionen
(Leerstellen)

In vielen Werkstoffen (z.B. in Ionenkristallen und Oxiden) trägt ein Teil der vorhandenen Ionen zur Leitfähigkeit bei. Die Anzahl der beweglichen Ionen entspricht der Anzahl der Defekte (Leerstellen) im Kristallgitter, da die Bewegung der Ionen über die Leerstellen erfolgt.

2.5 Ionenleiter

Elektronen-, Ionen- und Mischleiter



2.5 Ionenleiter

Beispiel: Natriumchlorid (NaCl)

Beweglichkeit der Ladungsträger

$$\mu_{ion}(T) \sim \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

Ladungsträgerkonzentration

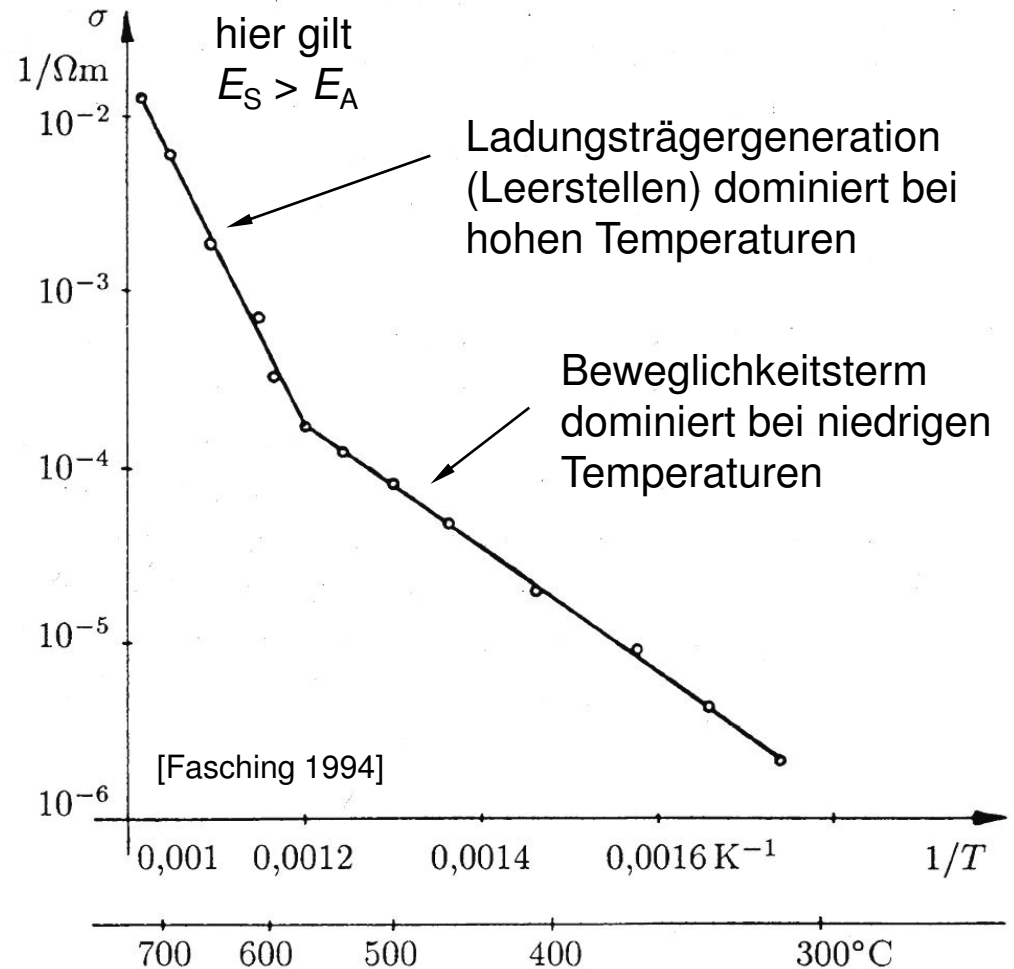
$$[A_{ion}(T)] \sim \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$

Leitfähigkeit

$$\sigma(T) = z_{ion} \cdot e_0 \cdot [A_{ion}(T)] \cdot \mu_{ion}(T)$$

E_A : Aktivierungsenergie

E_S : Schottky-Fehlordnungsenergie

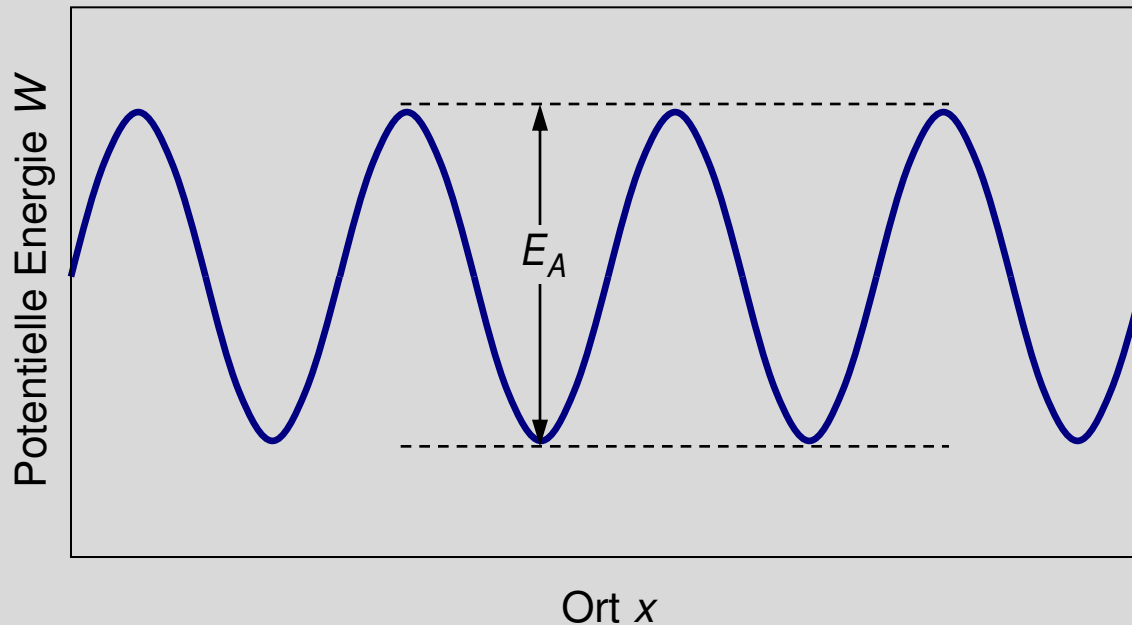


2.5 Ionenleiter

Beweglichkeit von Ionen bzw. Leerstellen im Gitter

Beispiel

Potentielle Energie von Kationenleerstellen V_K im Kristallgitter der Struktur K^+A^-



Diffusionskonstante
bei Platzwechsel (Hopping)

$$D_V = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right)$$

Einstein-Beziehung

$$\mu = \frac{e \cdot D}{k \cdot T}$$

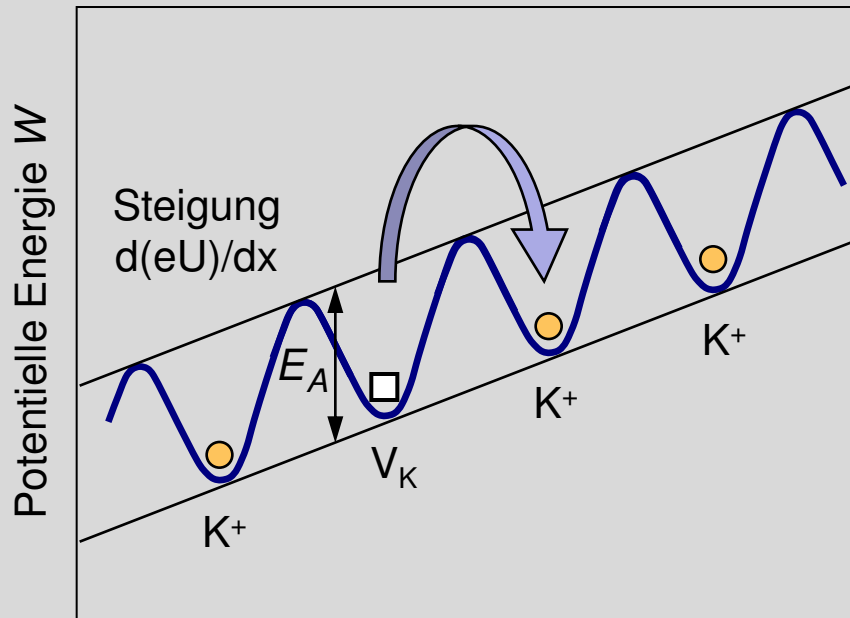
Beweglichkeit

$$\mu_V = \frac{e \cdot D_0}{k \cdot T} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right)$$

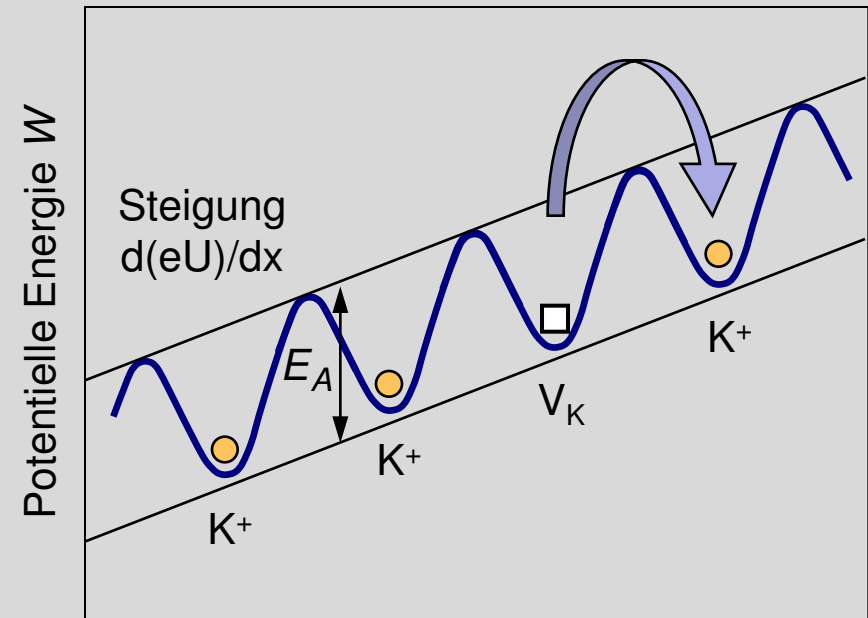
2.5 Ionenleiter

Transport von Ionen/Leerstellen bei angelegter Spannung

Transport von Kationenleerstellen V_K bei angelegter Spannung U



Ort x

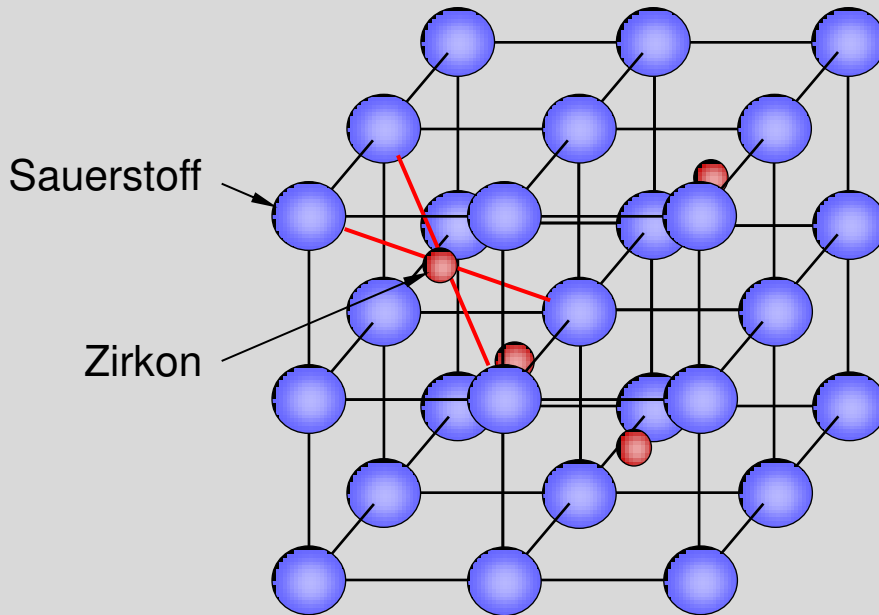


Ort x

2.5 Ionenleiter

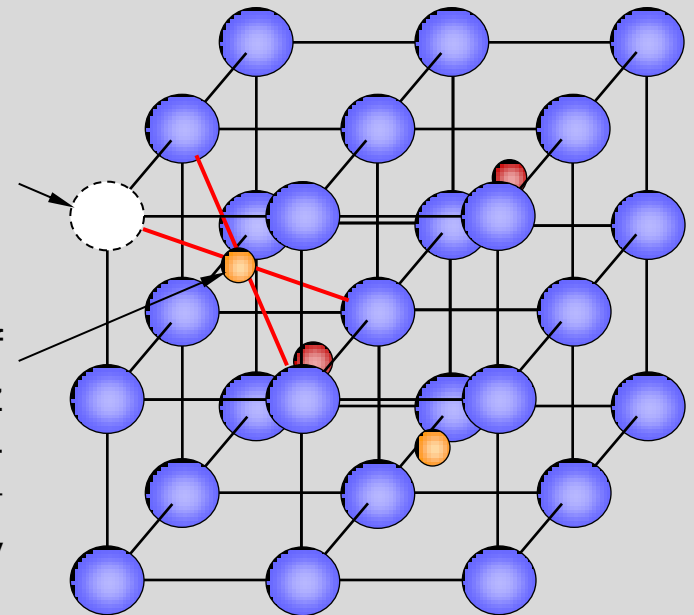
Beispiel: Yttrium-dotiertes Zirkonoxid (YSZ)

Einbaugleichung für Yttriumoxid (Y_2O_3) in das Zirkonoxidgitter (ZrO_2): $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Y}_{\text{Zr}}^{\prime} + 3\text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$



Sauerstoff-leerstelle im Vergleich zu O^{2-} zweifach positiv

Yttrium auf Zirkonplatz Y^{3+} im Vergleich zu Zr^{4+} negativ

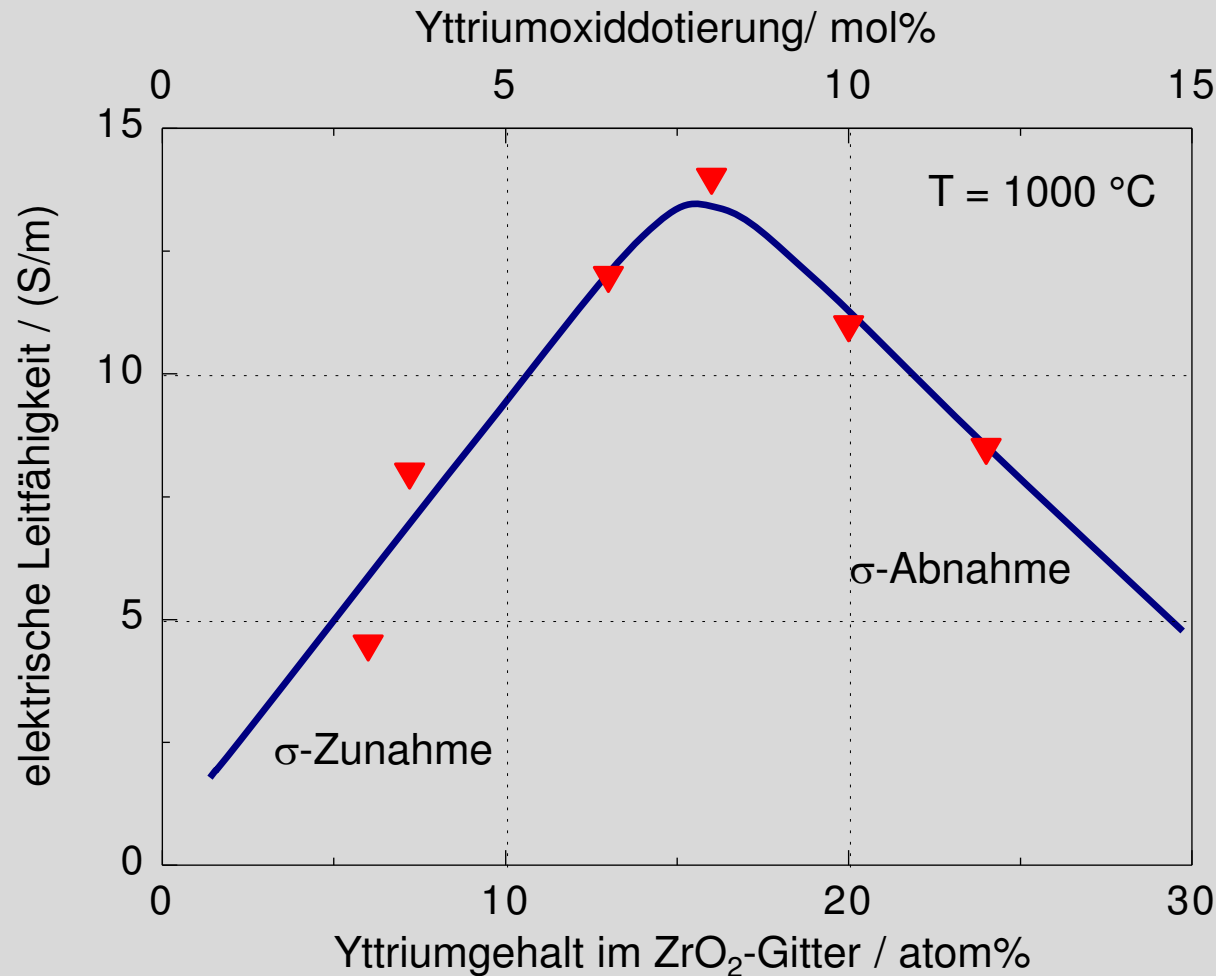


[IWE 2005]

Durch **Dotierung mit Y** können Sauerstoffleerstellen im Zirkonoxidgitter gezielt erzeugt werden.

2.5 Ionenleiter

Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Yttrium Dotierung



σ -Zunahme

Ansteigende Konzentration beweglicher Ladungsträger (Bildung von Sauerstoffleerstellen).

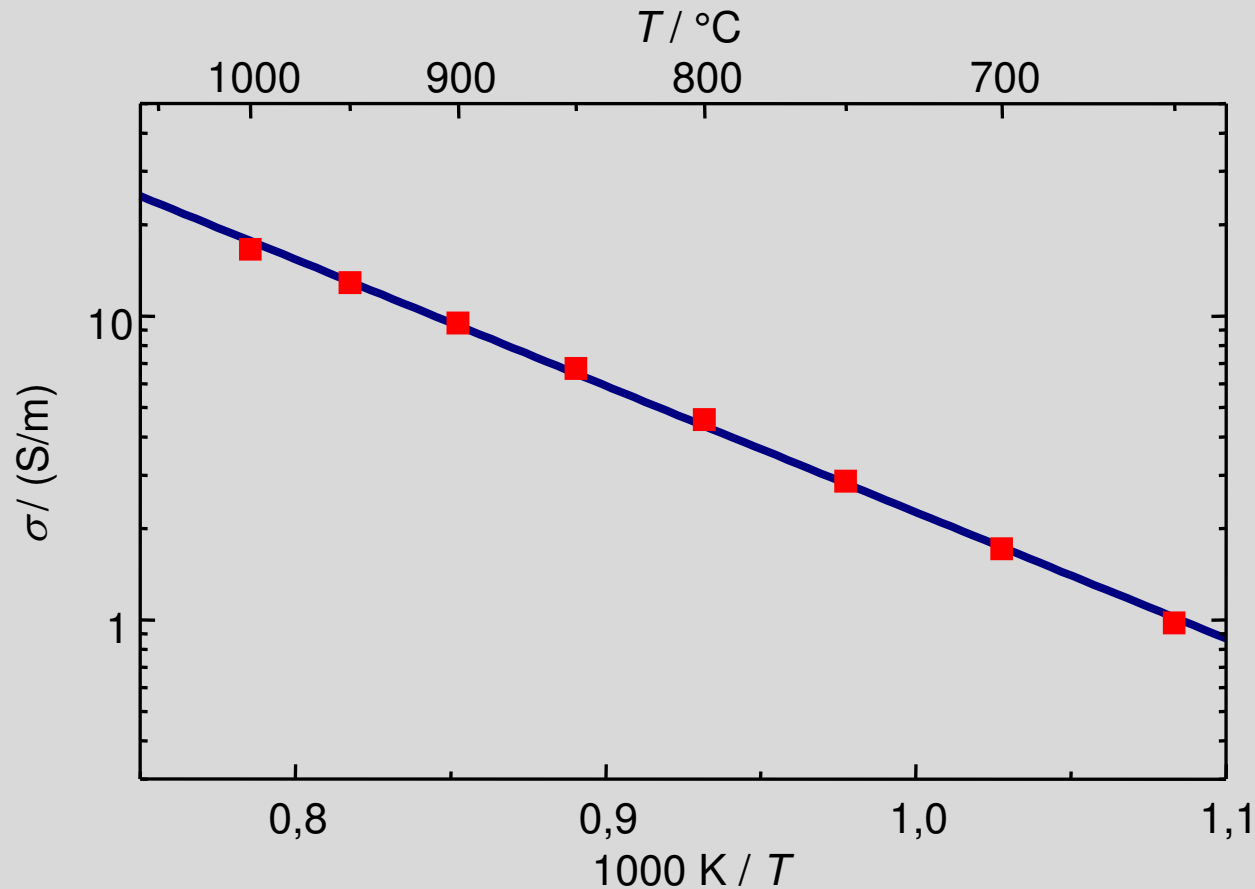
σ -Abnahme

Verlust an Beweglichkeit durch Bildung so genannter Leerstellencluster.

[IWE 2005]

2.5 Ionenleiter

Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur



Zahlenwerte

T	σ
950 °C	12.8 S/m
700 °C	1.72 S/m

$$\sigma_{lon}(T) = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

[IWE 2005]

2.5 Ionenleiter Elektrolyte

Definition: Werkstoffe mit dominierendem ionischen Leitfähigkeitsanteil heißen Elektrolyte.

Überföhrungszahl:

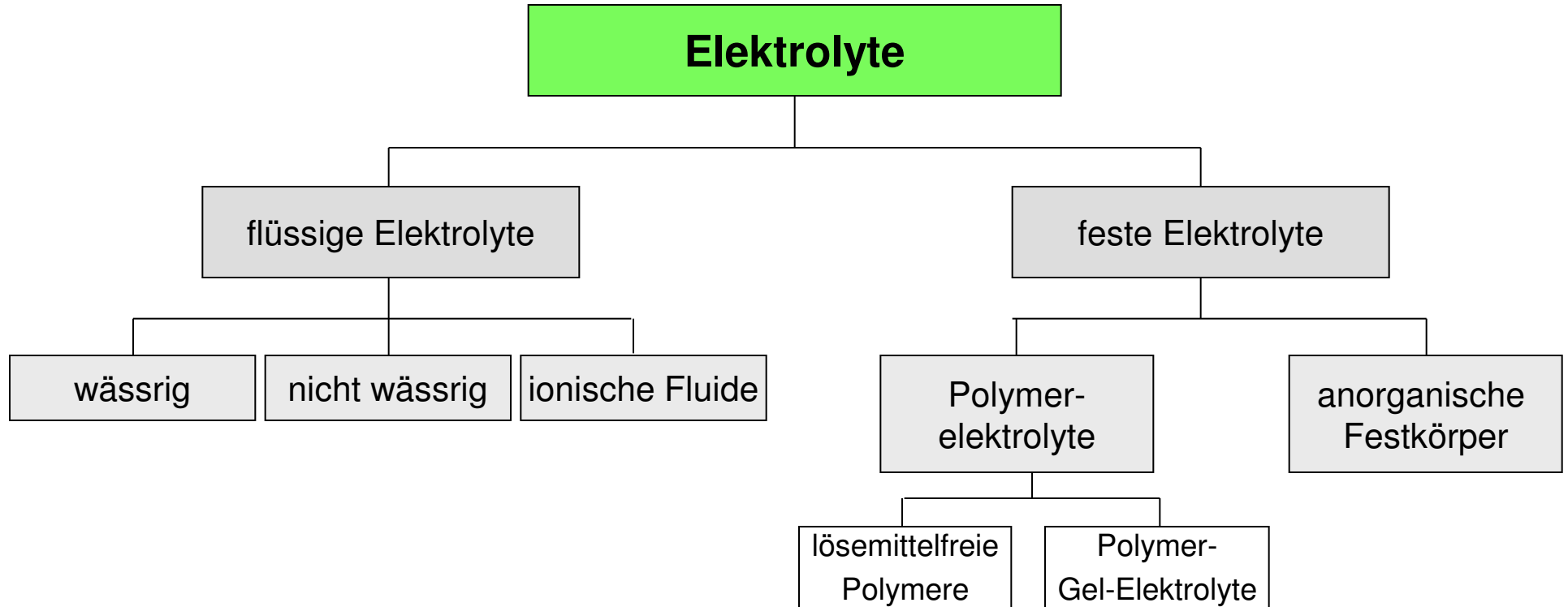
$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{total}}$$

$t_{ion} = 1 \rightarrow$ idealer Elektrolyt (nicht existent)

$1 - t_{ion} = 10^{-10} \dots 0.05 \rightarrow$ reale Elektrolyte

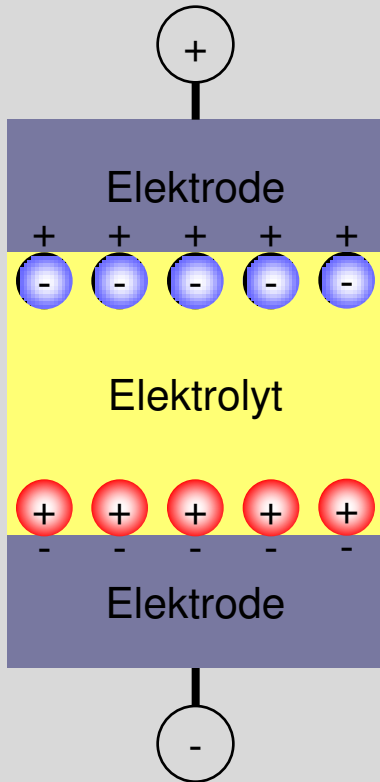
Elektrolyt	Werkstoffbeispiel	Ion	$\sigma_{ion} / \text{S/m}$	T / °C	Anwendung
Li-Polymerelektrolyte	$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	Li^+	0.01	25	Li-Polymer-Batterien
Polymerelektrolyte	Nafion tm	H^+	8.3	25	Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
β' -Aluminiumoxid	$\beta' - \text{Al}_2\text{O}_3$	Na^+	38	300	Na/S-, NaNiCl-Batterien
Karbonatschmelze	$(\text{Li}/\text{Na}/\text{K})_2\text{CO}_3$	CO_3^{2-}	35	650	Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen
dot. Zirkondioxid	$\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.93}$	O^{2-}	10	900	λ -Sonde, Festoxid-Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter Elektrolyte



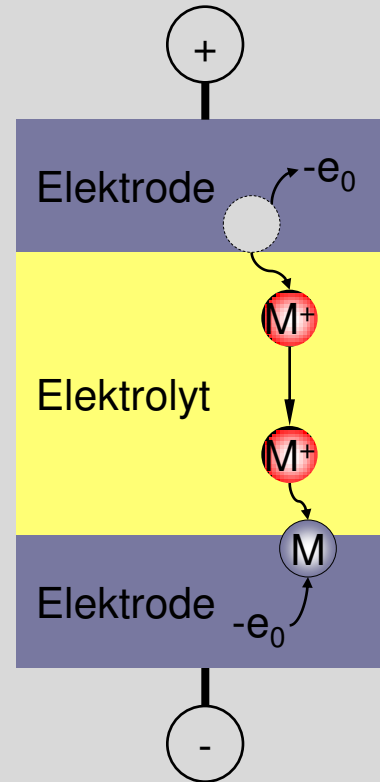
[Siemens AG, CT PS 4, Wa, 01/2004]

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



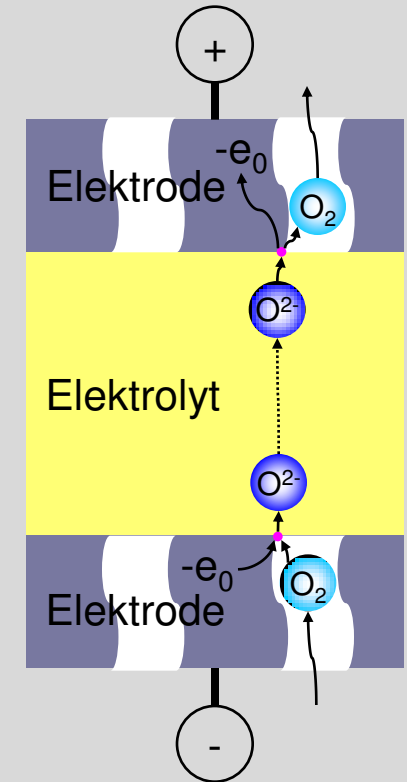
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

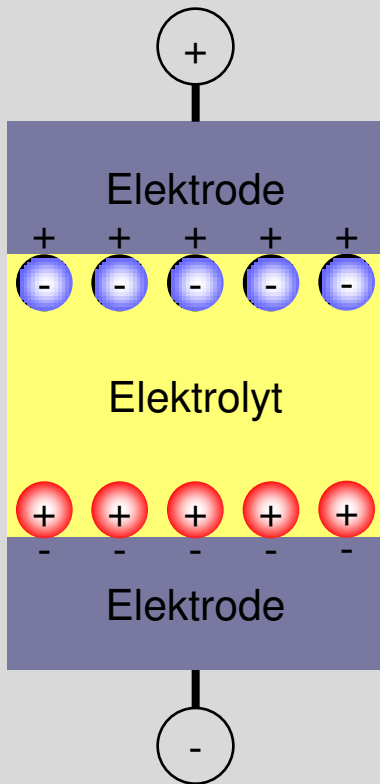
Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren



Gasdiffusionselektroden

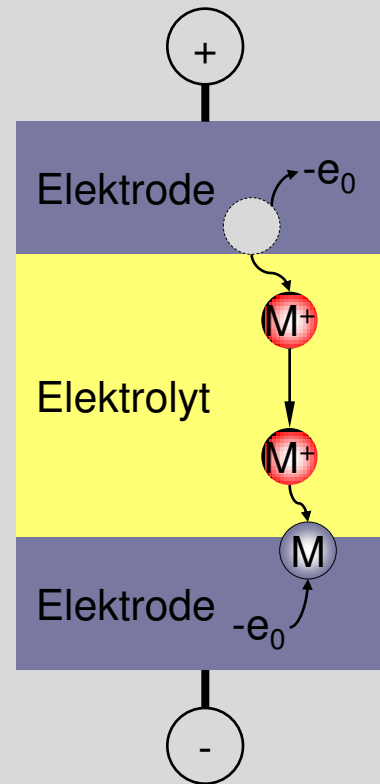
Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



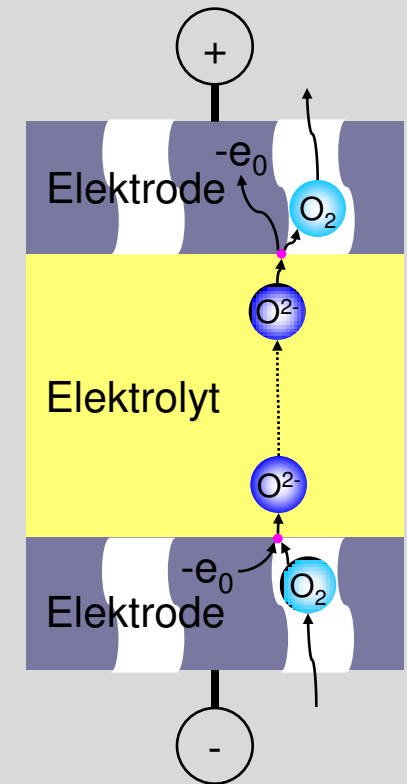
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren

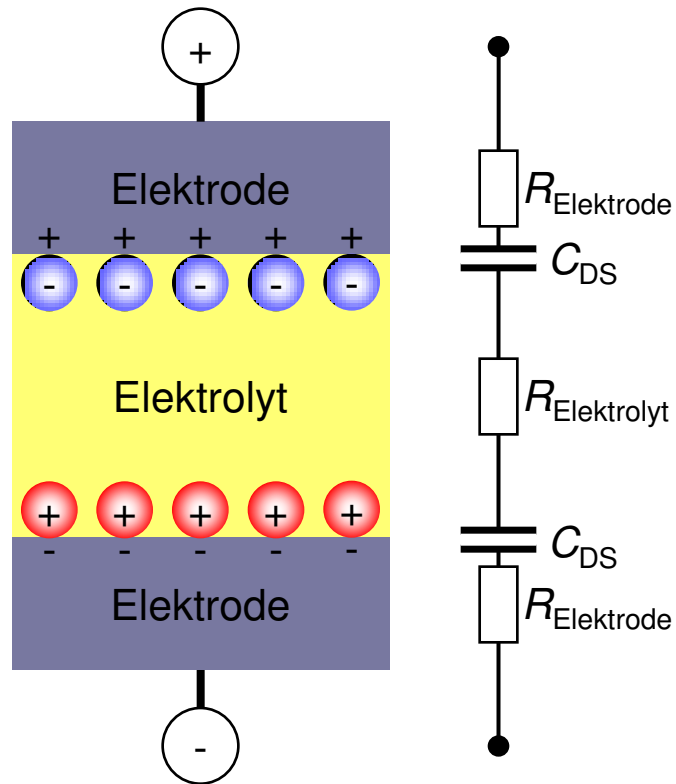


Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter

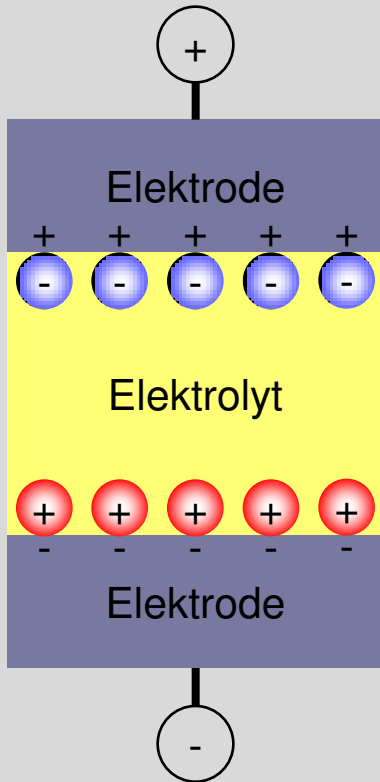
Elektrodentypen: Blockierende Elektroden



- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- keine Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt
⇒ kein Stromfluss (dc)
- Raumladungszonen an den Grenzflächen Elektrode / Elektrolyt
⇒ Doppelschichtkapazität
- Einsatz in **Doppelschichtkondensatoren**

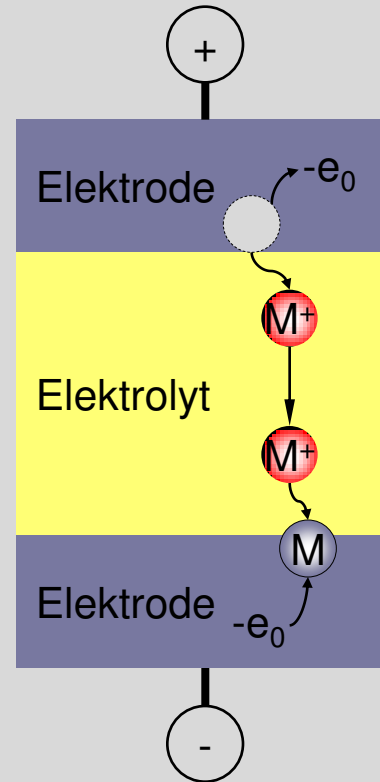
Blockierende Elektroden verhindern den Ladungstransport über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Innerhalb eines zulässigen Betriebsbereichs läuft keine Ladungstransferreaktion ab. Eine angelegte Spannung fällt vollständig über den Raumladungszonen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ab.

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



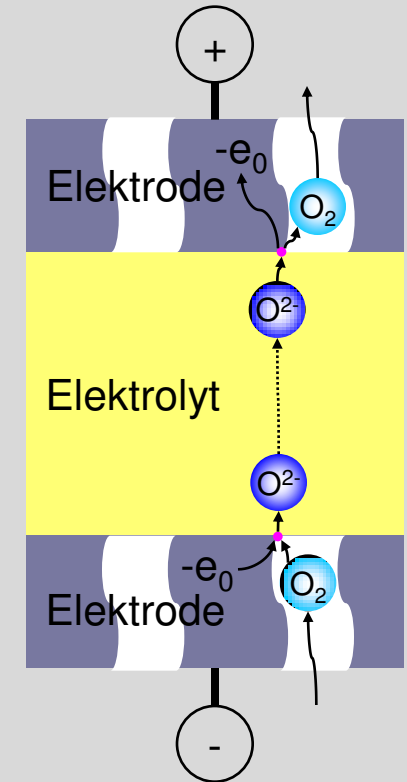
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren

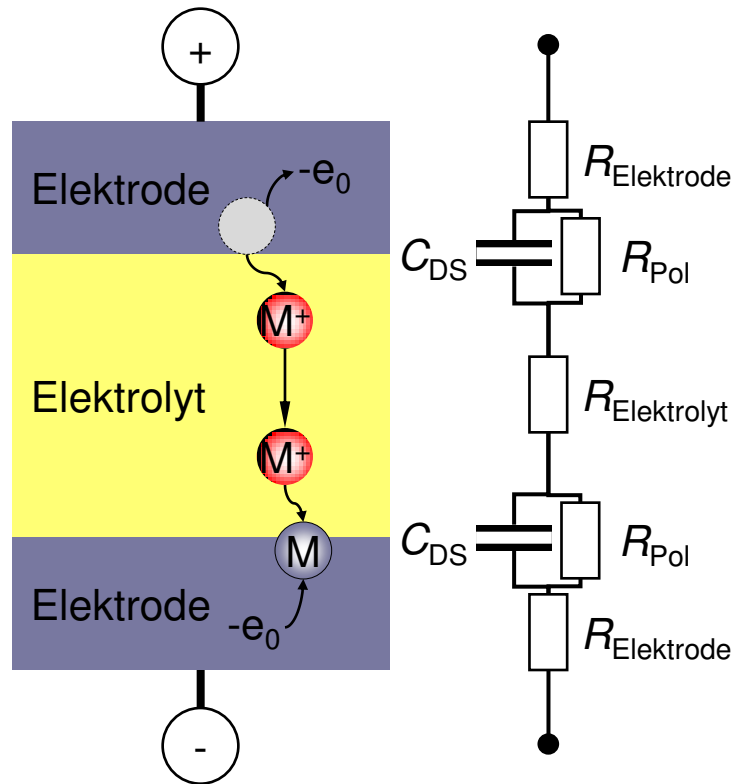


Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter

Elektrodentypen: Metallionenelektroden

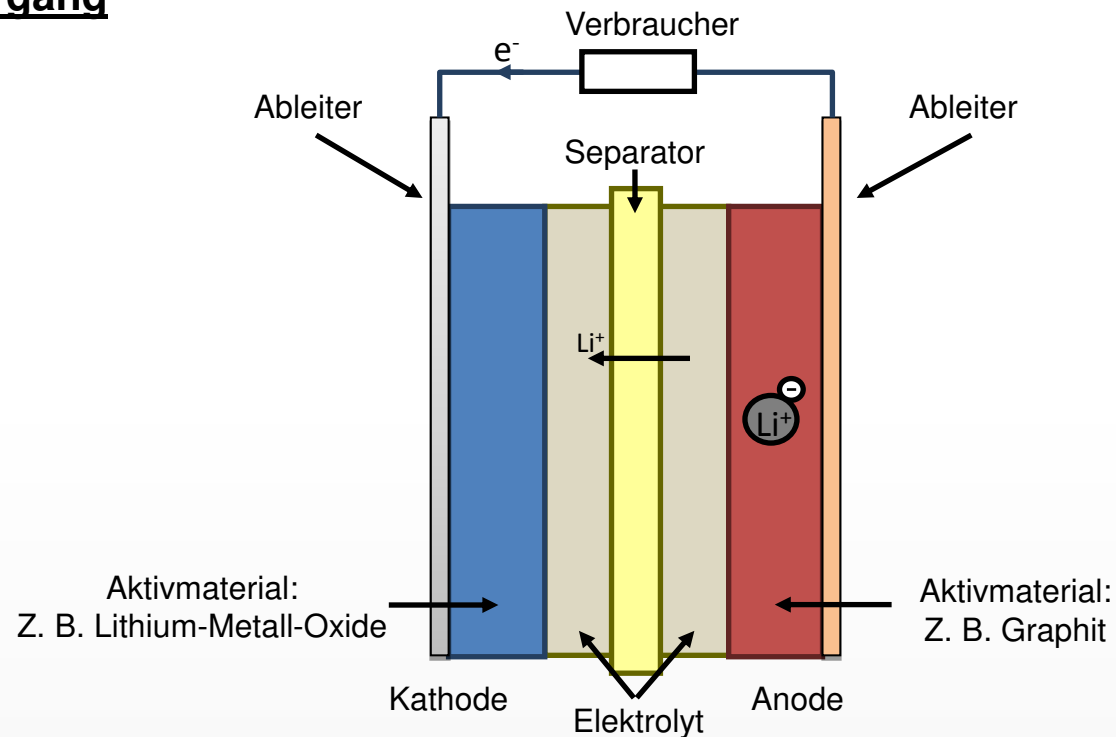


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt
 - ⇒ Polarisationswiderstand R_{Pol}
 - ⇒ Stromfluss (dc) möglich
 - ⇒ (reversible) elektrochemische Umsetzung von Elektrode (und Elektrolyt)
- Einsatz in **Batterien** und **Akkumulatoren**

In einer Metallionenelektrode ist das Elektrodenmaterial (und z.T. auch der Elektrolyt) an der Ladungstransferreaktion beteiligt.
Bei Anlegen einer Spannung fließt ein Strom, bis die Elektrode vollständig umgesetzt ist.

Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen Batterie

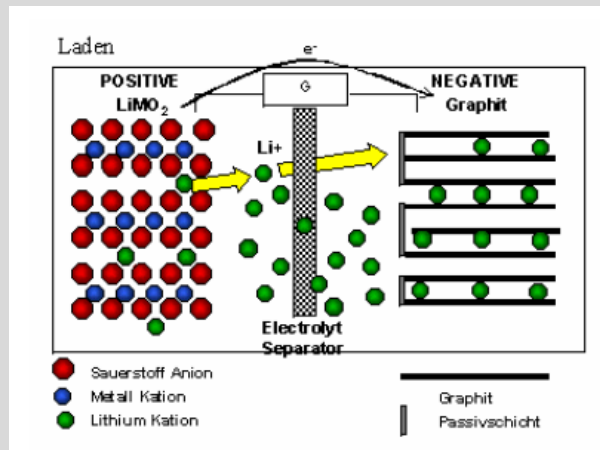
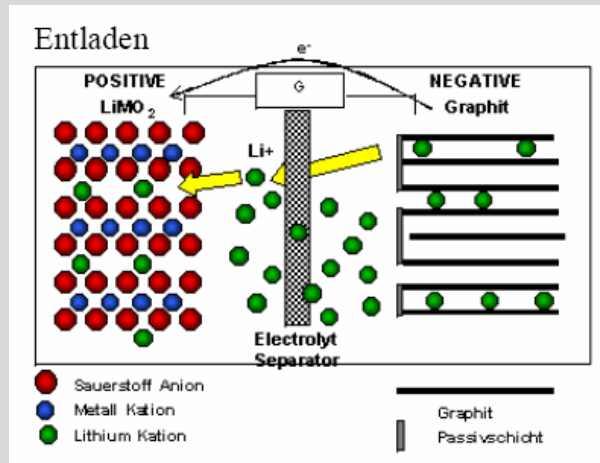
Entladevorgang



Quelle: Michael Schönleber – Elektrisches Verhalten von Lithium-Ionen Batterien

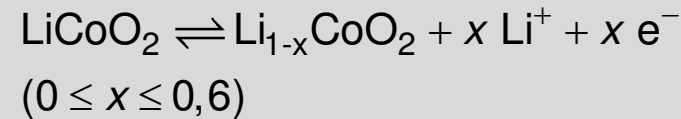
2.5 Ionenleiter

Das Lithium-Ionen-System

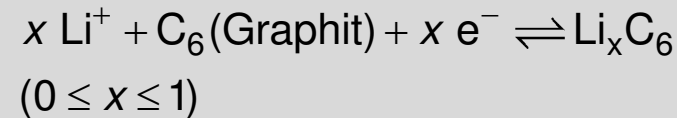


Zellreaktion

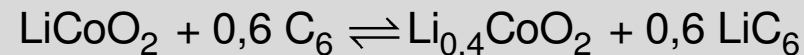
Positive:



Negative:



Gesamtreaktion:

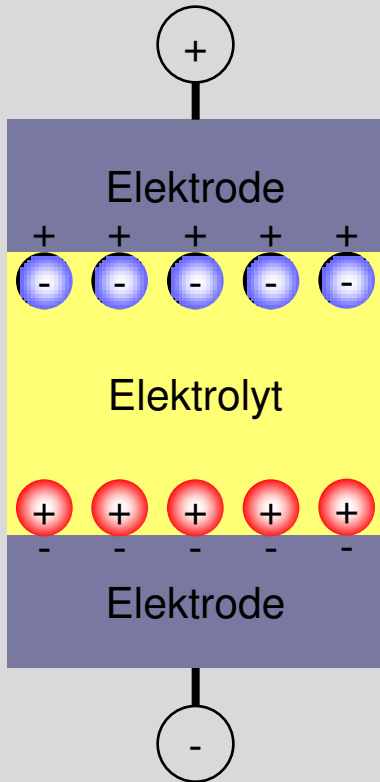


Kein metallisches Lithium in der Zelle.

Der Elektrolyt nimmt nicht an der Reaktion teil und dient als reines Transportmedium für Lithium-Ionen.

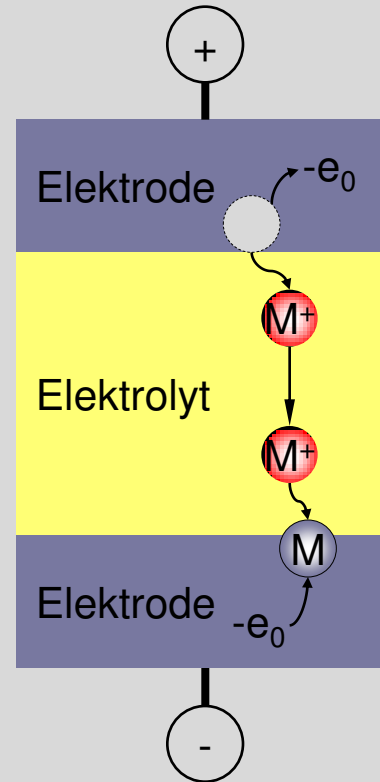
⇒ weniger Elektrolyt erforderlich

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



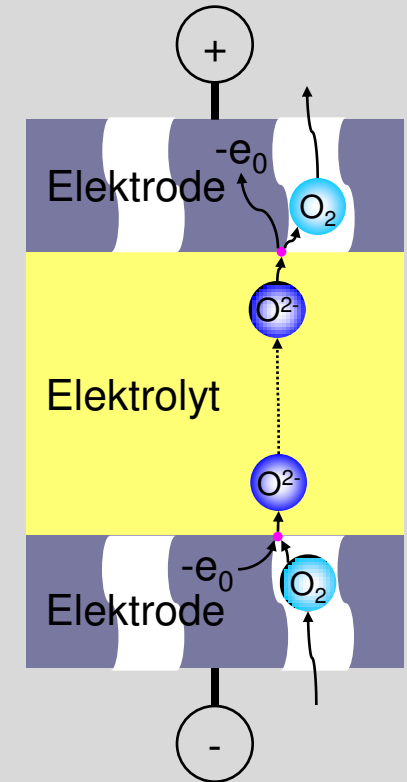
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren

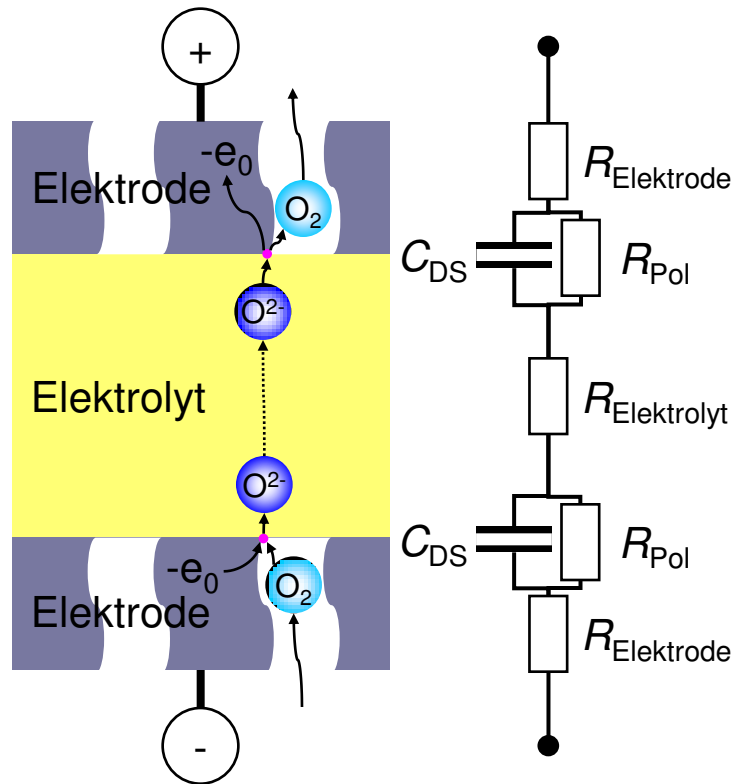


Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter

Elektrodentypen: Gasdiffusionselektroden

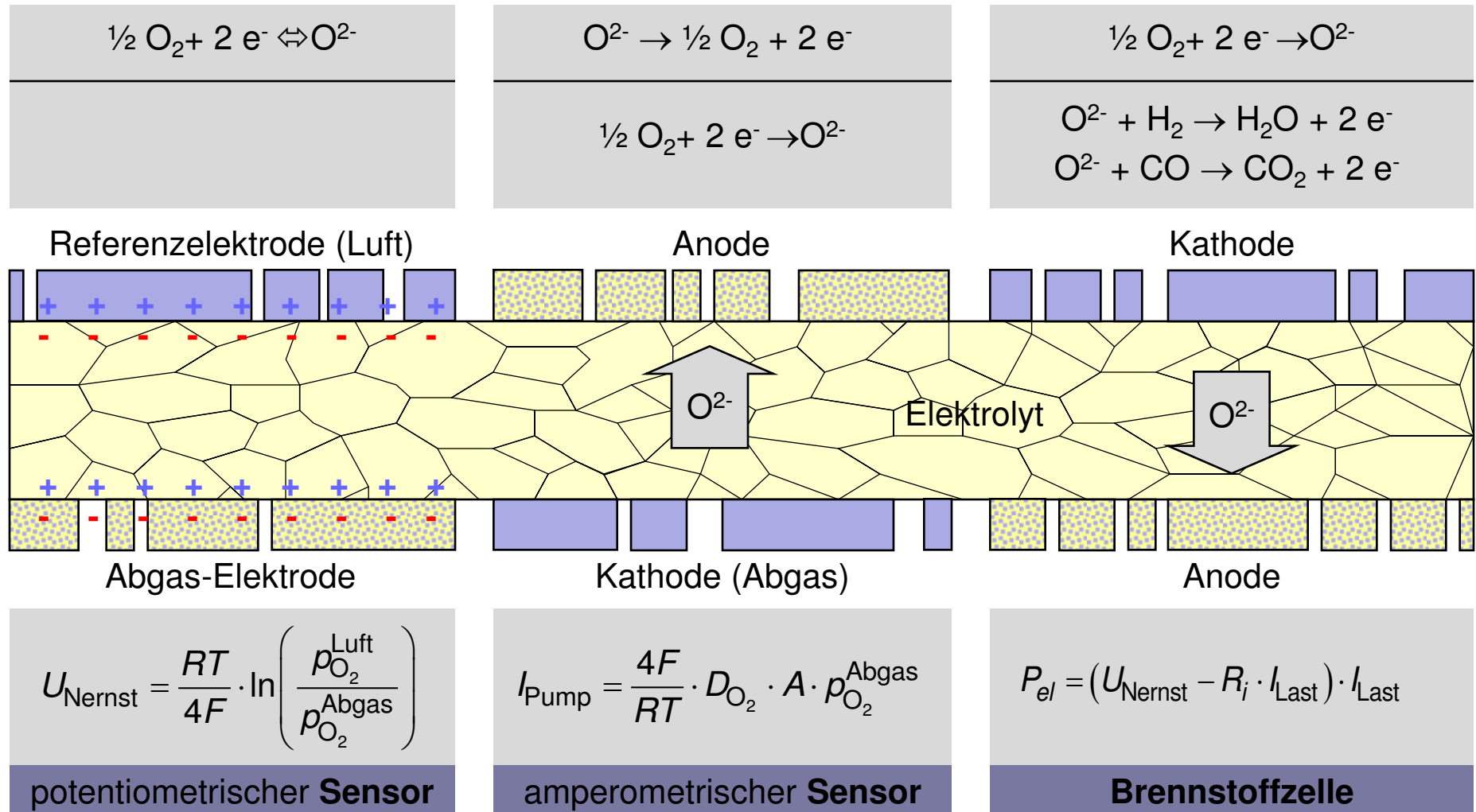


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze Gasraum/Elektrode/Elektrolyt
 - ⇒ Polarisationswiderstand R_{Pol}
 - ⇒ Stromfluss (dc) möglich
 - ⇒ poröse, katalytisch aktive Elektrode
- Einsatz in **Sensoren** und **Brennstoffzellen**

In einer Gasdiffusionselektrode fungiert das Elektrodenmaterial als elektronischer Leiter und Katalysator, ist aber an der Ladungstransferreaktion nicht beteiligt. Elektrode (und Elektrolyt) verändern sich bei Stromfluss nicht.

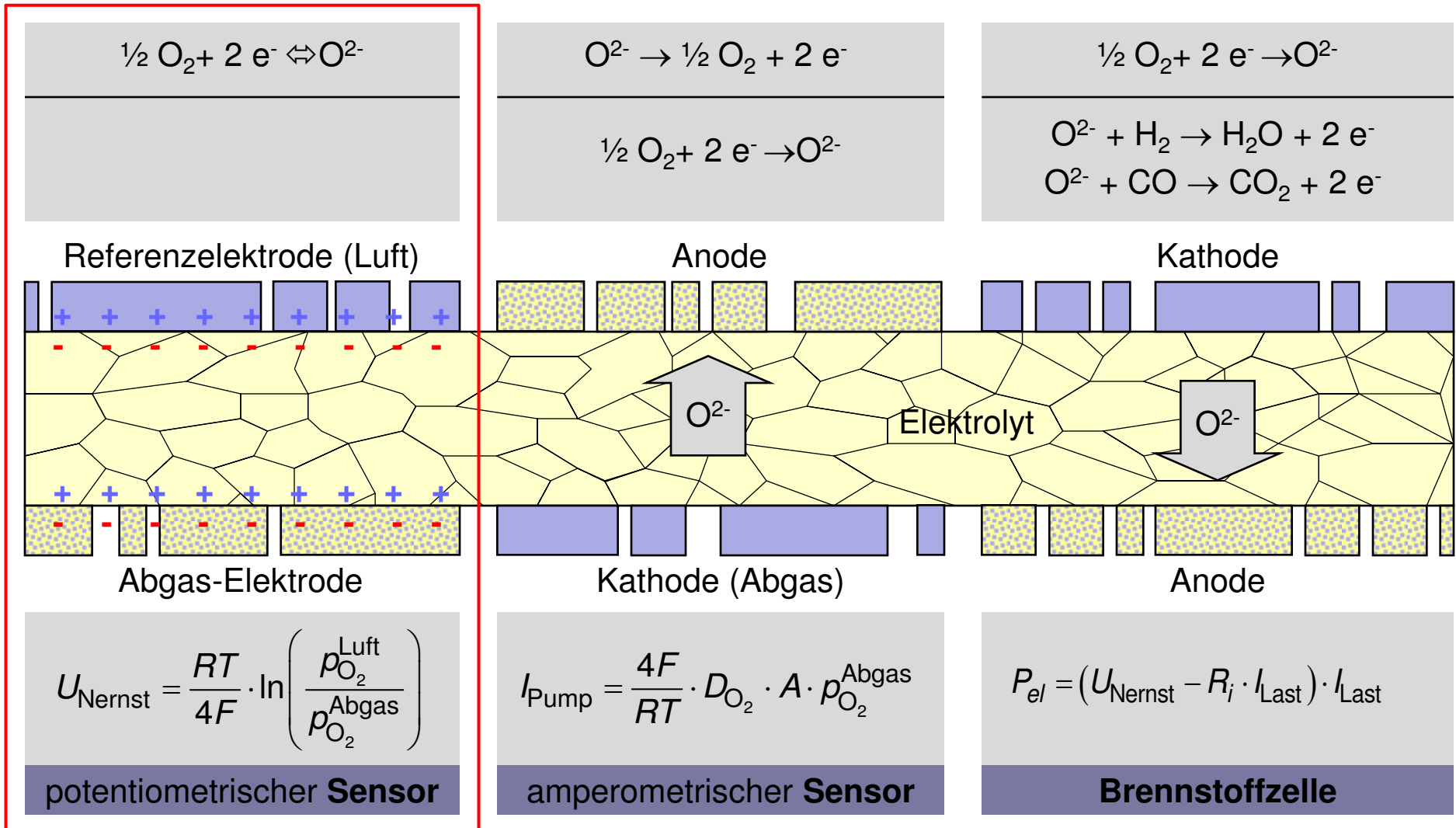
2.5 Ionenleiter

Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



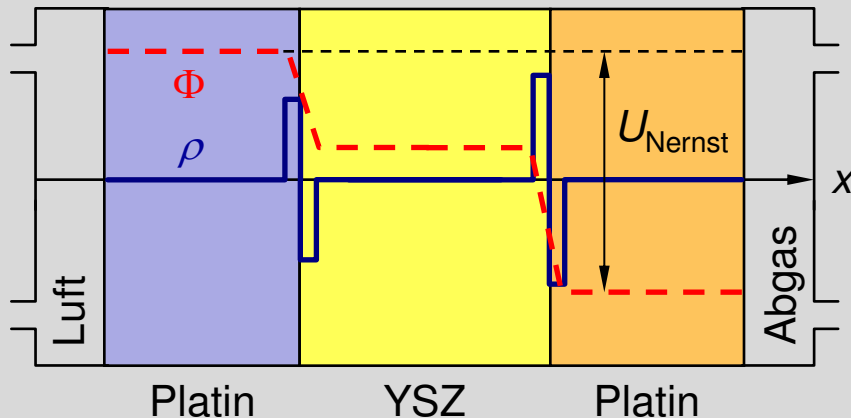
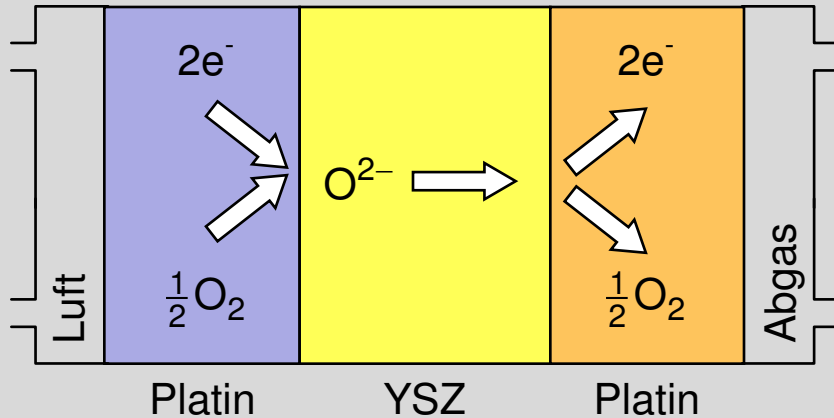
2.5 Ionenleiter

Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



2.5 Ionenleiter

Aufbau und Prinzip der potentiometrischen λ -Sonde (2)



Im Gleichgewichtszustand muss sich das elektrochemische Potential auf beiden Seiten angleichen (Gibbs'sche Thermodynamik).

elektrochemisches Potential: $\tilde{\mu} = \mu + nF\Phi$

$$\tilde{\mu}_{O_2}^{Luft} = \mu_o^p + RT \cdot \ln(p_{O_2}^{Luft}) + nF\Phi_1$$

$$\tilde{\mu}_{O_2}^{Abgas} = \mu_o^p + RT \cdot \ln(p_{O_2}^{Abgas}) + nF\Phi_2$$

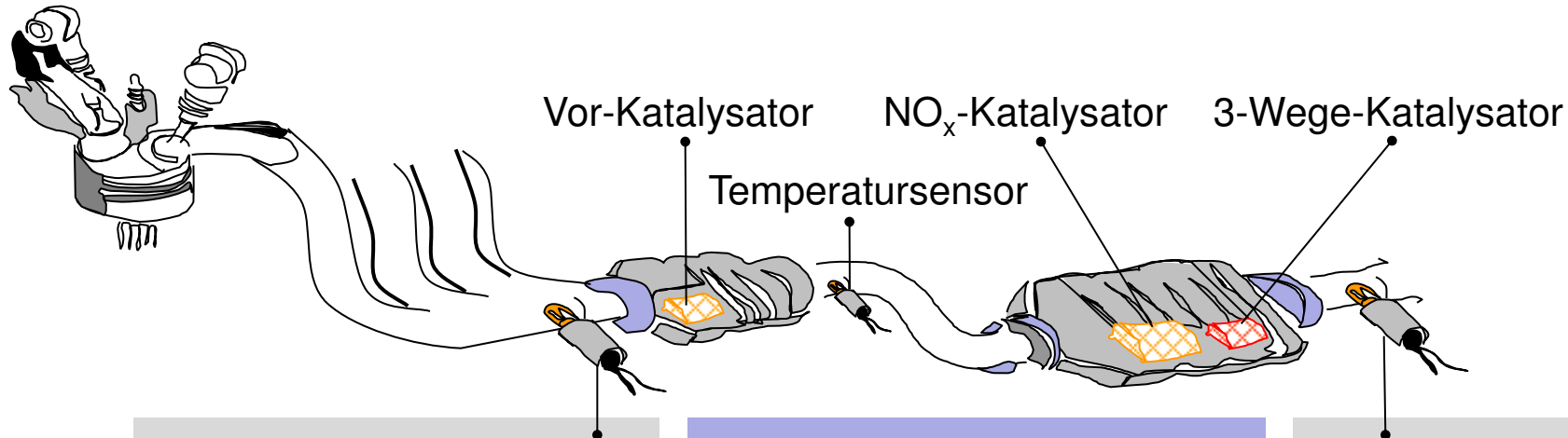
Gleichgewichtsbedingung: $\tilde{\mu}_{O_2}^{Luft} = \tilde{\mu}_{O_2}^{Abgas}$

Für jedes Sauerstoffmolekül O_2 werden vier Elektronen verschoben, d.h. $n = 4$.

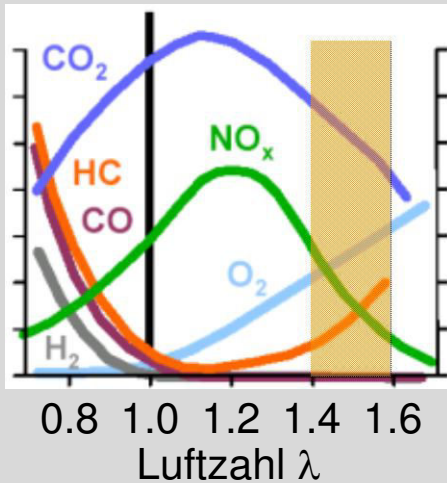
$$U_{Nernst} = \Phi_2 - \Phi_1 = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^{Luft}}{p_{O_2}^{Abgas}}\right)$$

2.5 Ionenleiter

Abgasreinigungskonzept moderner Benzinmotoren

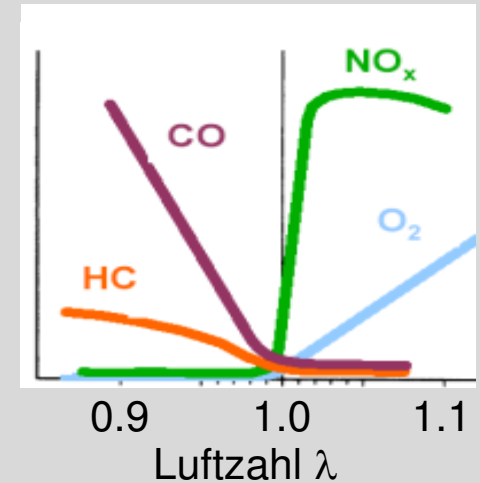


λ -Sonde (amp. Typ)



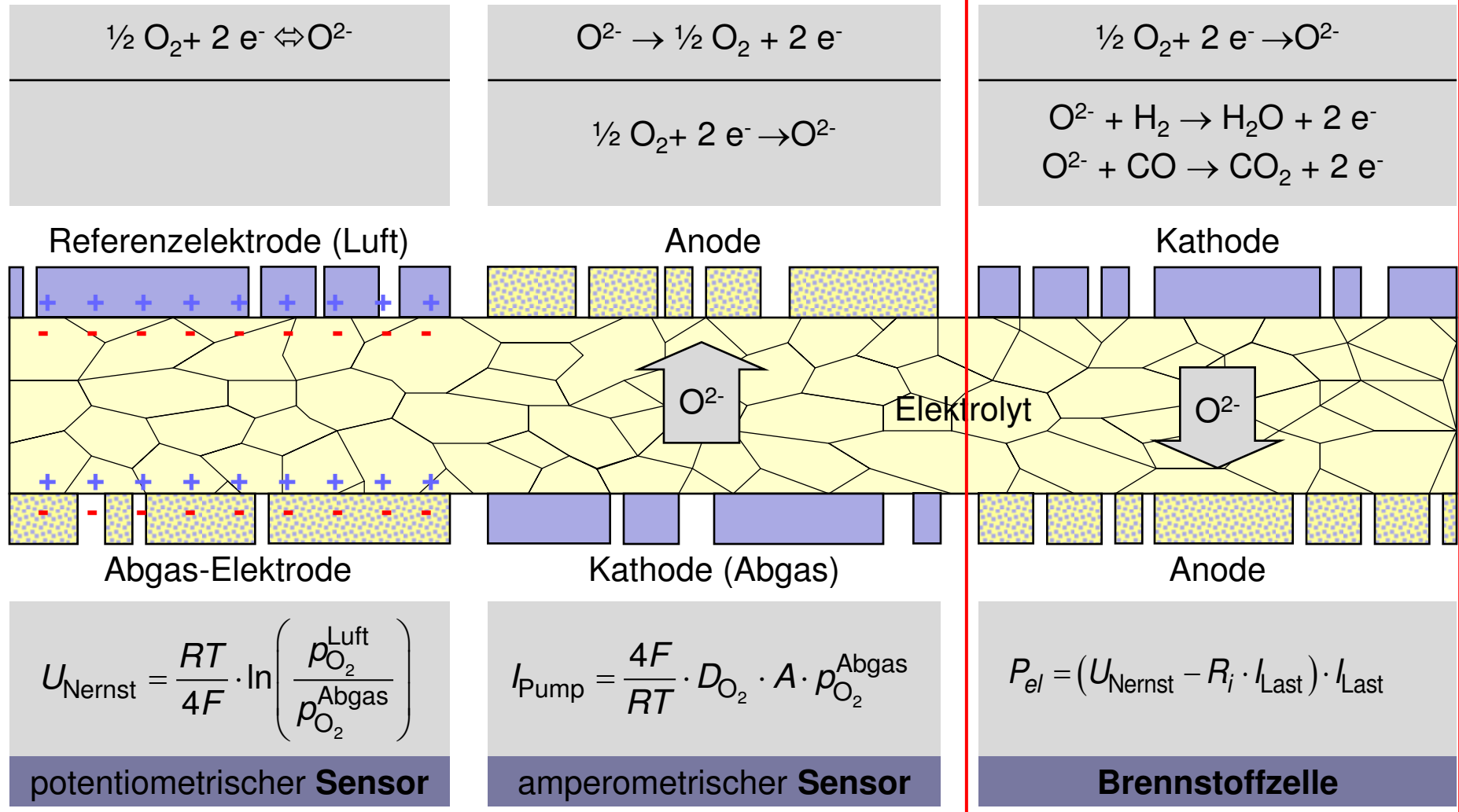
- Zusammenhang zwischen λ und Sauerstoffgehalt ist eindeutig.
- Mit Sauerstoffsensoren (sog. λ -Sonden) wird der Motorbetriebspunkt λ gemessen.
- Der Katalysator wird in den Punkt optimalen Umsatzes geregelt.

λ -Sonde (pot. Typ)



2.5 Ionenleiter

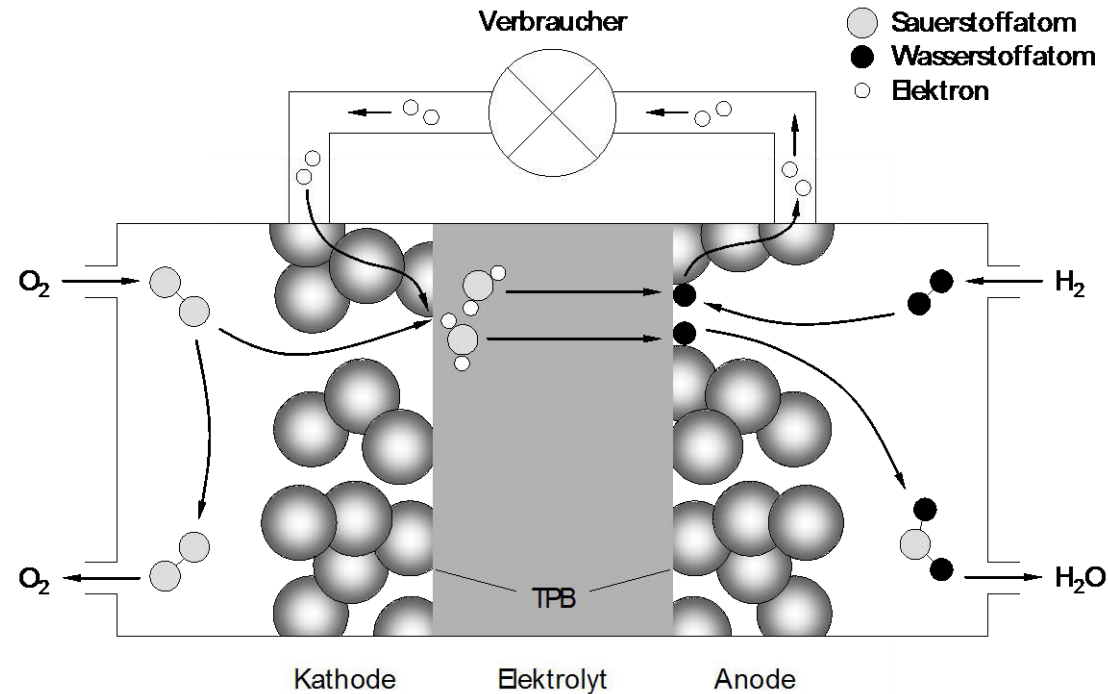
Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



2.5 Ionenleiter

Ausblick: Erzeugung elektrischer Energie durch Brennstoffzellen

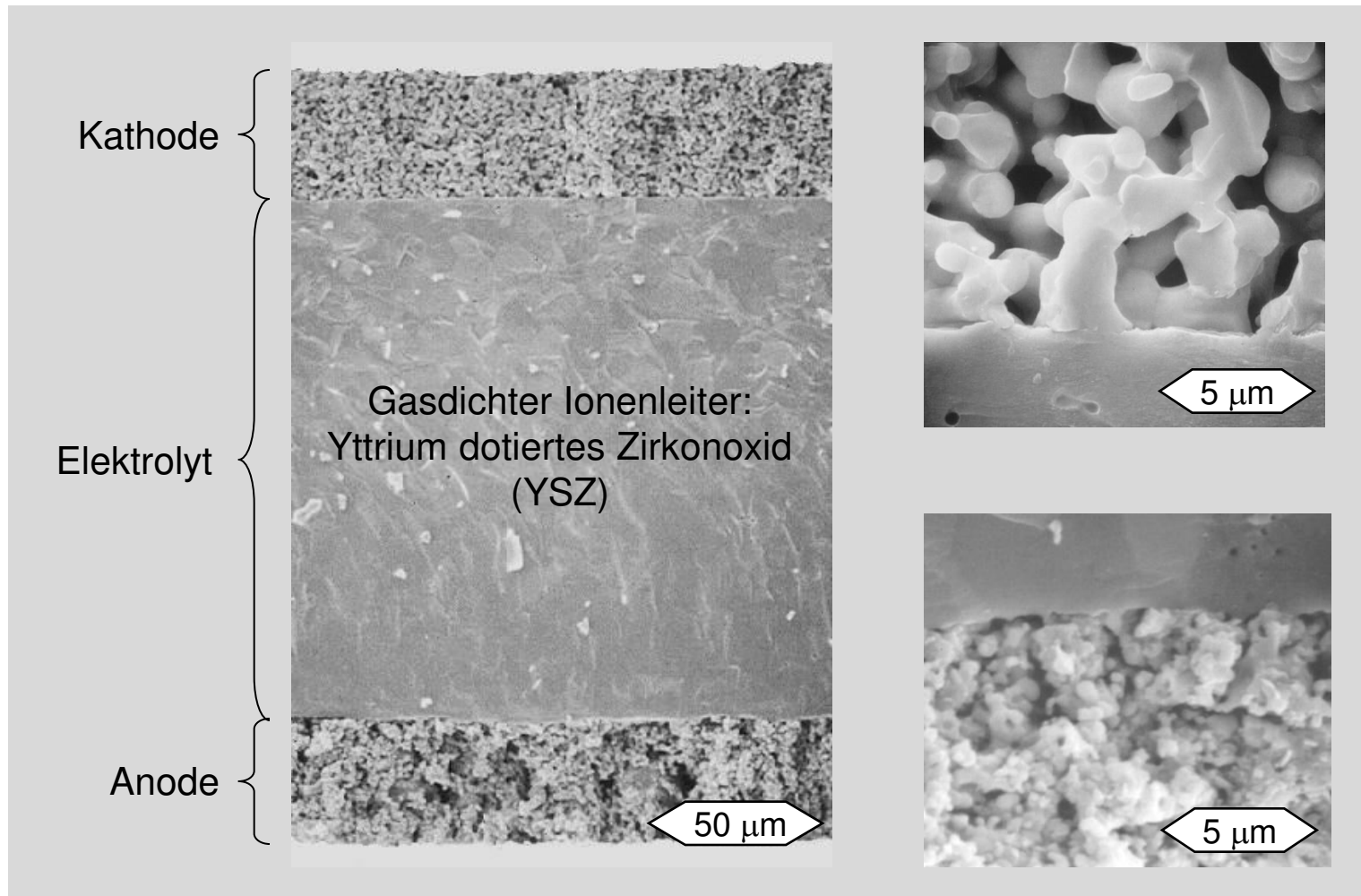
Beispiel: Hochtemperatur-Festkörperelektrolyt-Brennstoffzelle, engl. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)



In Brennstoffzellen wird die chemische Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Nutzenergie umgewandelt. Daraus resultiert ein hoher theoretischer Nettowirkungsgrad.

2.5 Ionenleiter

Aufbau und Mikrostruktur einer SOFC-Einzelzelle



2.5 Ionenleiter

Stationäres SOFC-Heizgerät für Haushalt (1 kW)



Sulzer Hexis

• Brennstoffzelle	SOFC
• Betriebstemperatur	900 °C
• Brenngas	Erdgas
• Elektrische Leistung	1 kW max.
• Thermische Leistung Brennstoffzelle	2,5 kW max.
• Thermische Leistung Zusatzbrenner	12, 16, 22 kW
• Elektrischer Wirkungsgrad	25 ... 30 % (Ziel > 30 %)
• Gesamtwirkungsgrad	etwa 85 %

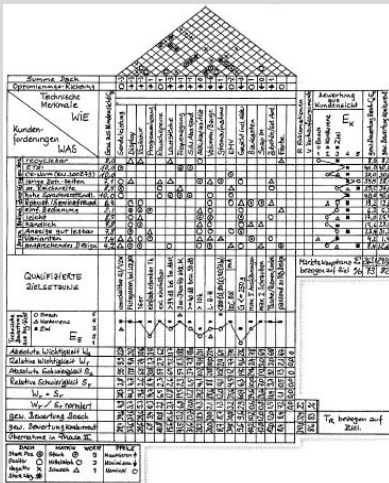
2.5 Ionenleiter

Weiterführende Veranstaltungen

Systematische Produktentwicklung in der Sensorik

Wintersemester 2 SWS

Dr.-Ing. J. Riegel (Fa. Bosch)
Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée



Inhalt

- Lambda-Sonde
- alternative Abgassensoren
- Produktentwicklung
- Design of Experiments
- Qualitätsmanagement
- praktischer Versuch

Sensoren

Wintersemester 2 SWS

Dr.-Ing. W. Menesklou



Inhalt

- Mech. Sensoren
- Temperatursensoren
- Chemische Sensoren
- Optische Sensoren
- Magnet. Sensoren
- Gassensoren

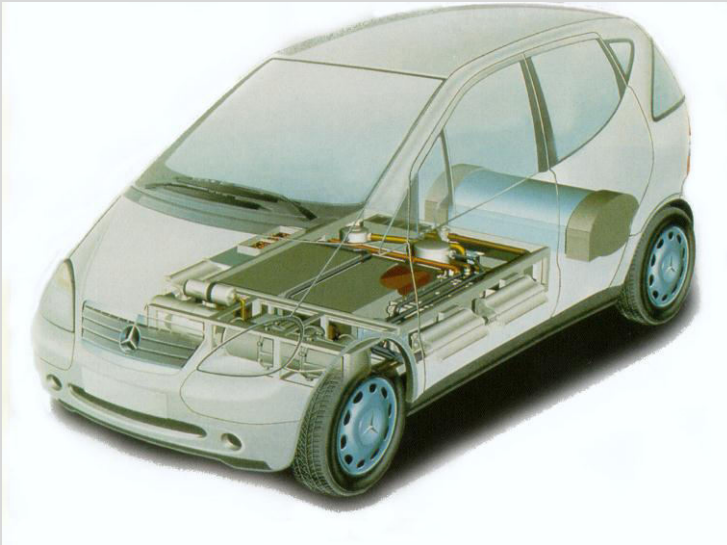
2.5 Ionenleiter

Weiterführende Veranstaltungen

Batterien und Brennstoffzellen

Wintersemester 2 SWS

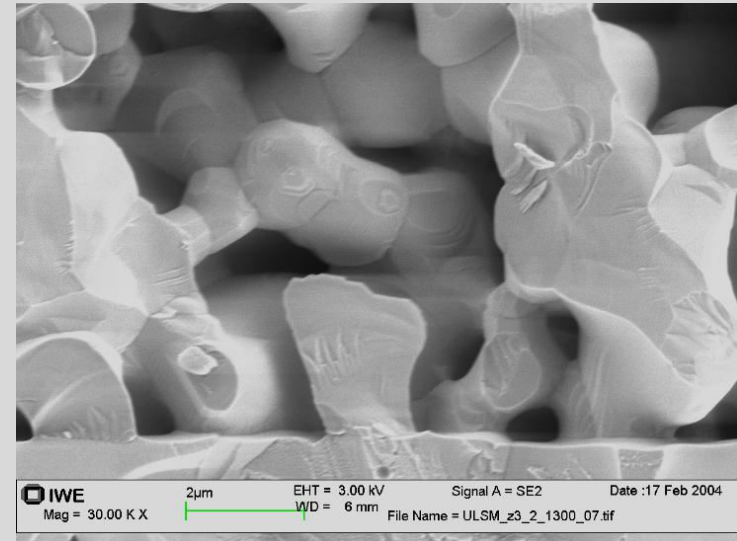
Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée



Batterie- und Brennstoffzellensysteme

Sommersemester 2 SWS

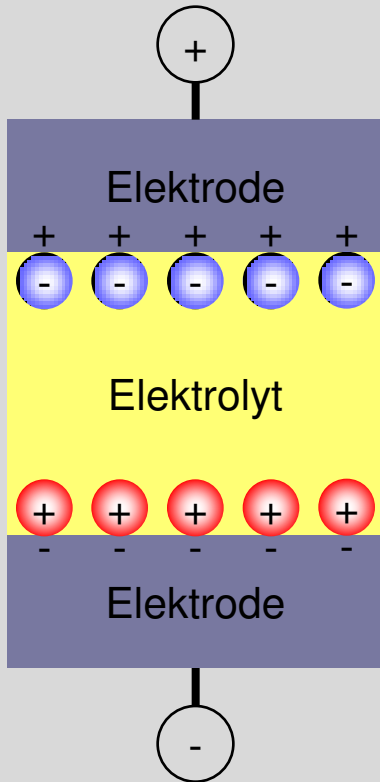
Dr.-Ing. A. Weber



Vorlesung 9

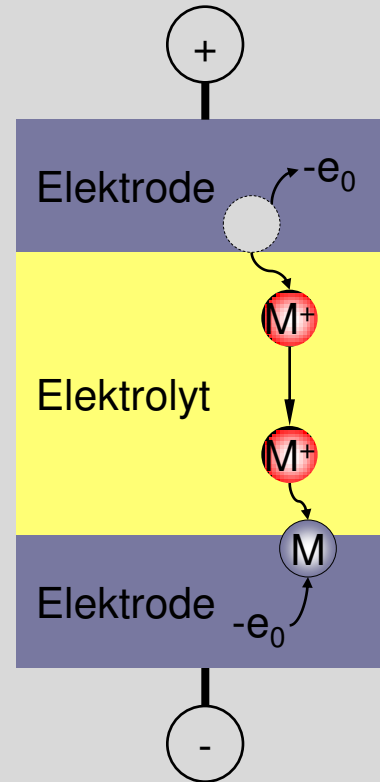
Ionenleiter

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



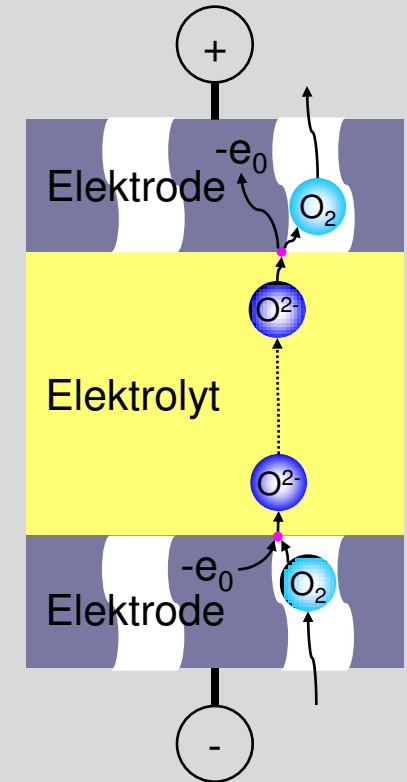
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

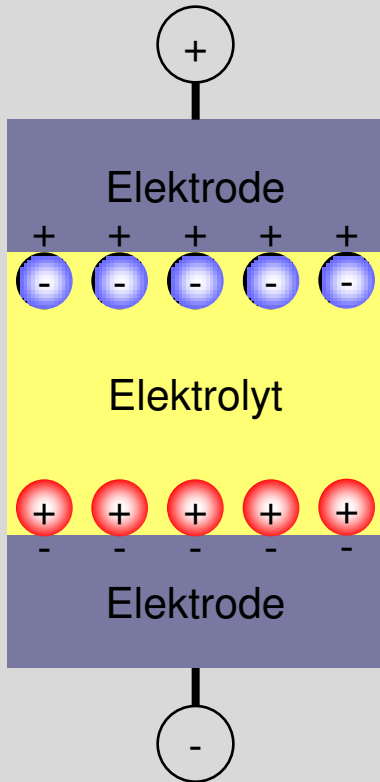
Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren



Gasdiffusionselektroden

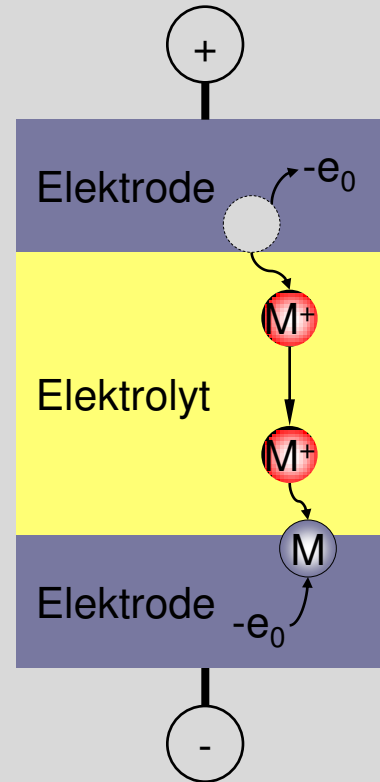
Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



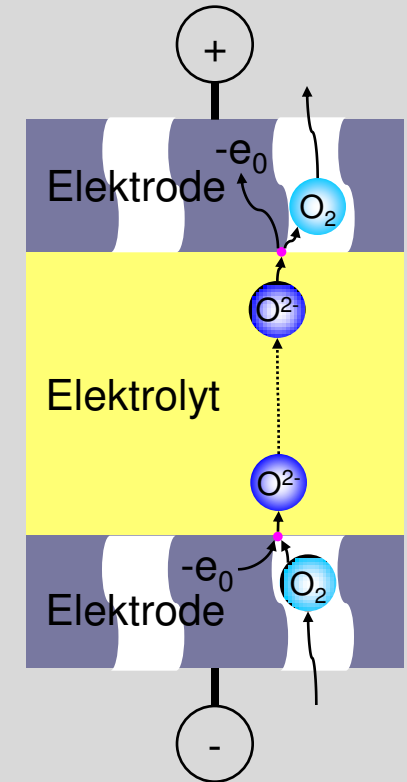
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren

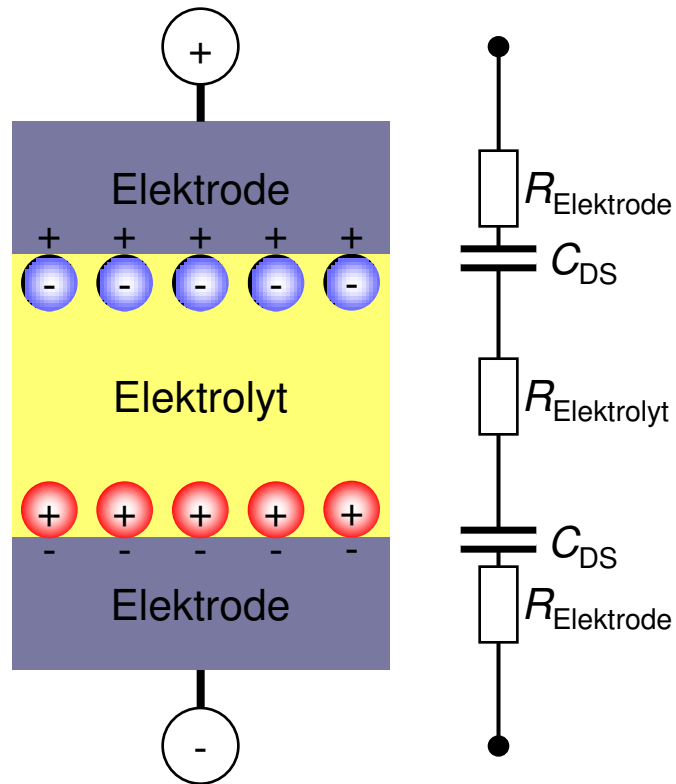


Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter

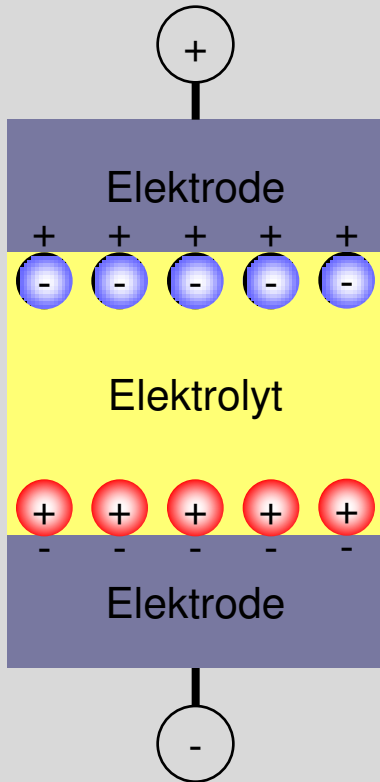
Elektrodentypen: Blockierende Elektroden



- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- keine Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt
⇒ kein Stromfluss (dc)
- Raumladungszonen an den Grenzflächen Elektrode / Elektrolyt
⇒ Doppelschichtkapazität
- Einsatz in **Doppelschichtkondensatoren**

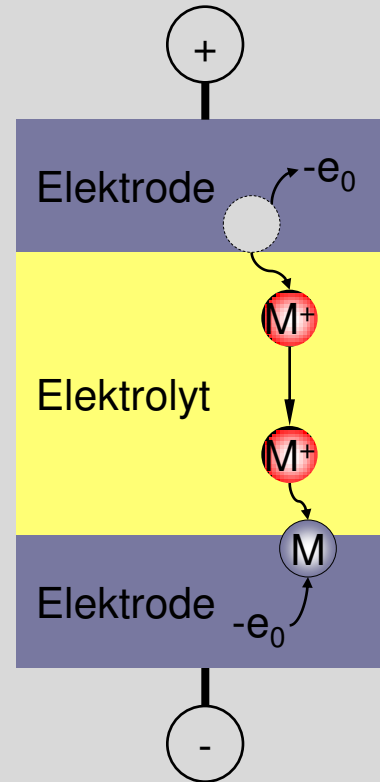
Blockierende Elektroden verhindern den Ladungstransport über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Innerhalb eines zulässigen Betriebsbereichs läuft keine Ladungstransferreaktion ab. Eine angelegte Spannung fällt vollständig über den Raumladungszonen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ab.

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



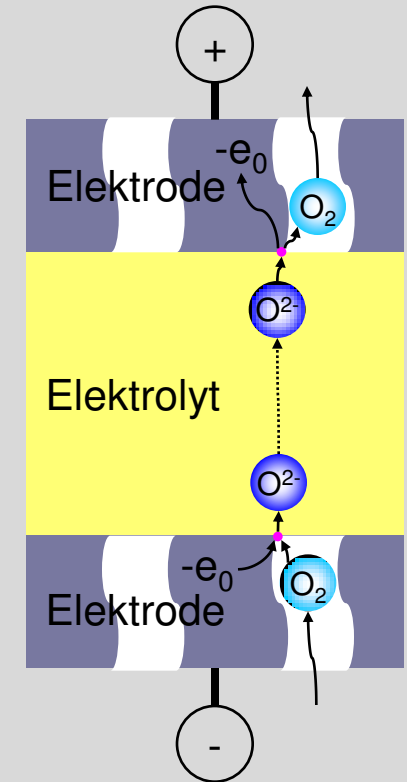
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren

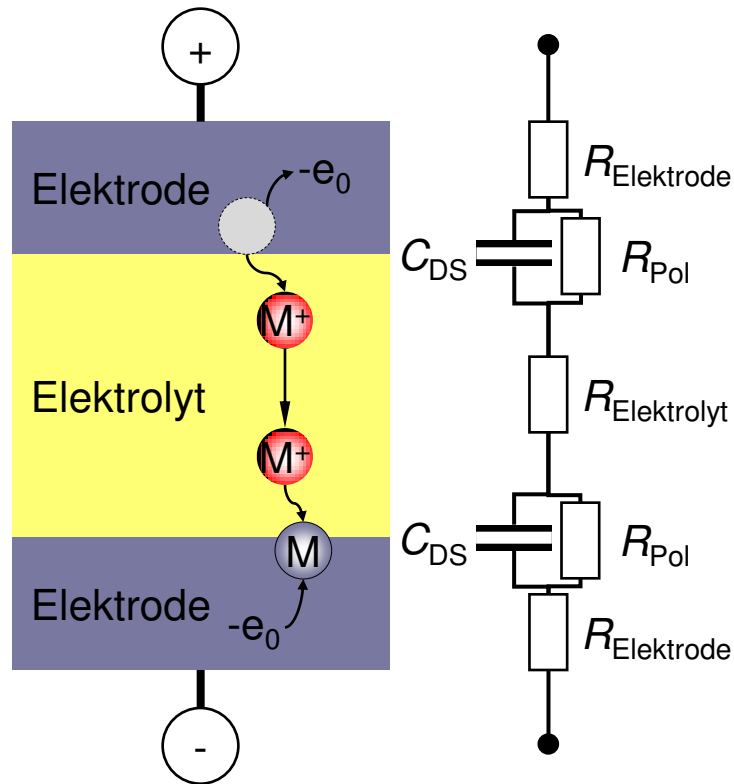


Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter

Elektrodentypen: Metallionenelektroden

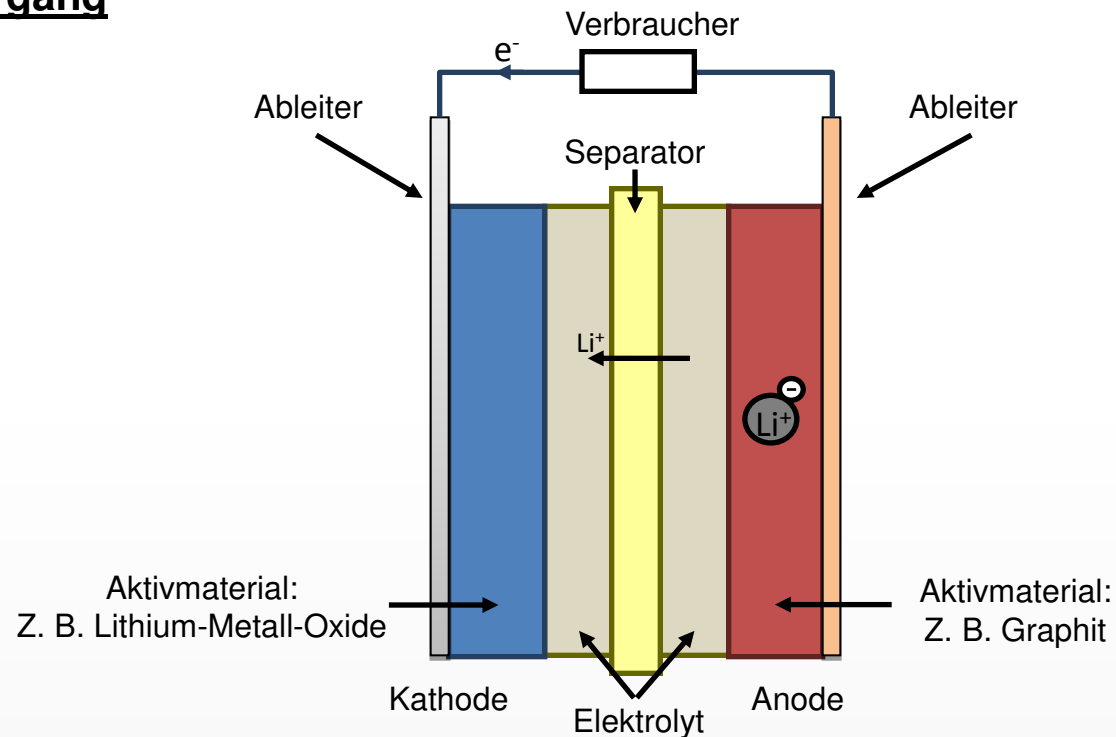


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt
 - ⇒ Polarisationswiderstand R_{Pol}
 - ⇒ Stromfluss (dc) möglich
 - ⇒ (reversible) elektrochemische Umsetzung von Elektrode (und Elektrolyt)
- Einsatz in **Batterien** und **Akkumulatoren**

In einer Metallionenelektrode ist das Elektrodenmaterial (und z.T. auch der Elektrolyt) an der Ladungstransferreaktion beteiligt.
Bei Anlegen einer Spannung fließt ein Strom, bis die Elektrode vollständig umgesetzt ist.

Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen Batterie

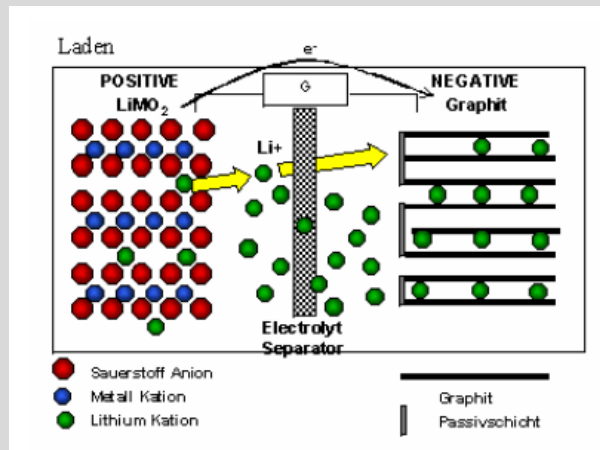
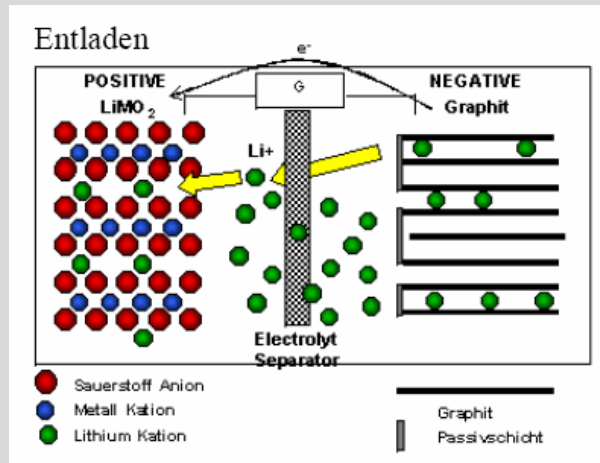
Entladevorgang



Quelle: Michael Schönleber – Elektrisches Verhalten von Lithium-Ionen Batterien

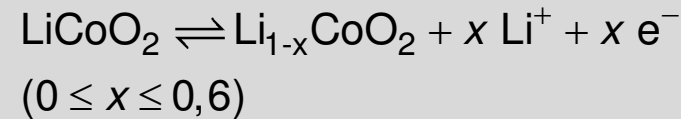
2.5 Ionenleiter

Das Lithium-Ionen-System

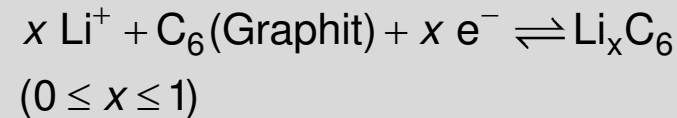


Zellreaktion

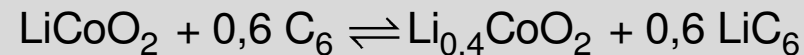
Positive:



Negative:



Gesamtreaktion:

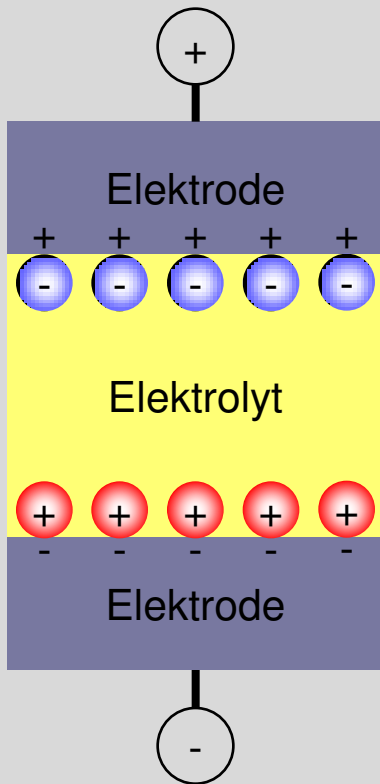


Kein metallisches Lithium in der Zelle.

Der Elektrolyt nimmt nicht an der Reaktion teil und dient als reines Transportmedium für Lithium-Ionen.

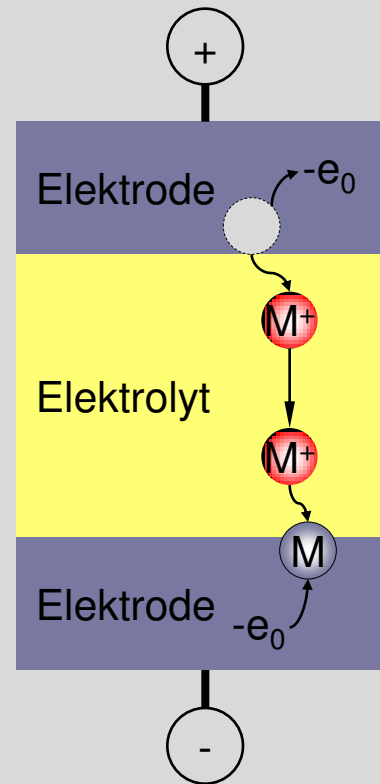
⇒ weniger Elektrolyt erforderlich

2.5 Ionenleiter Elektrodentypen



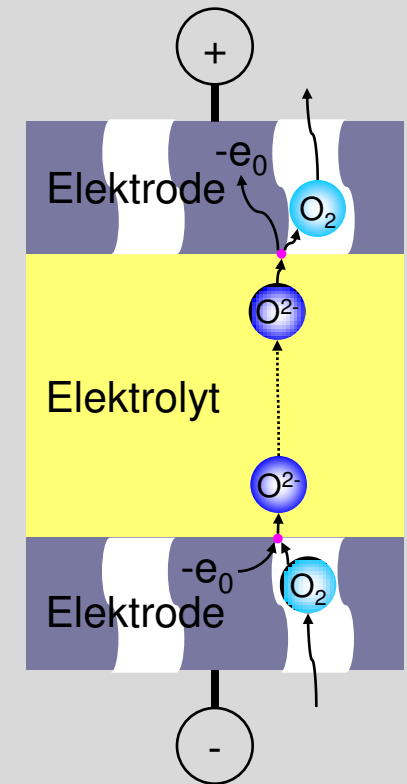
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren

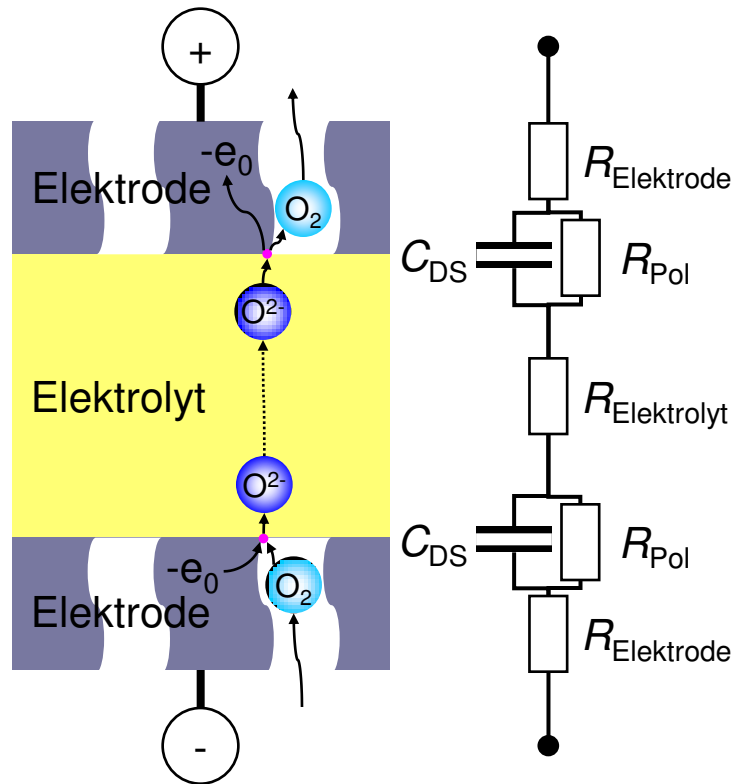


Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter

Elektrodentypen: Gasdiffusionselektroden

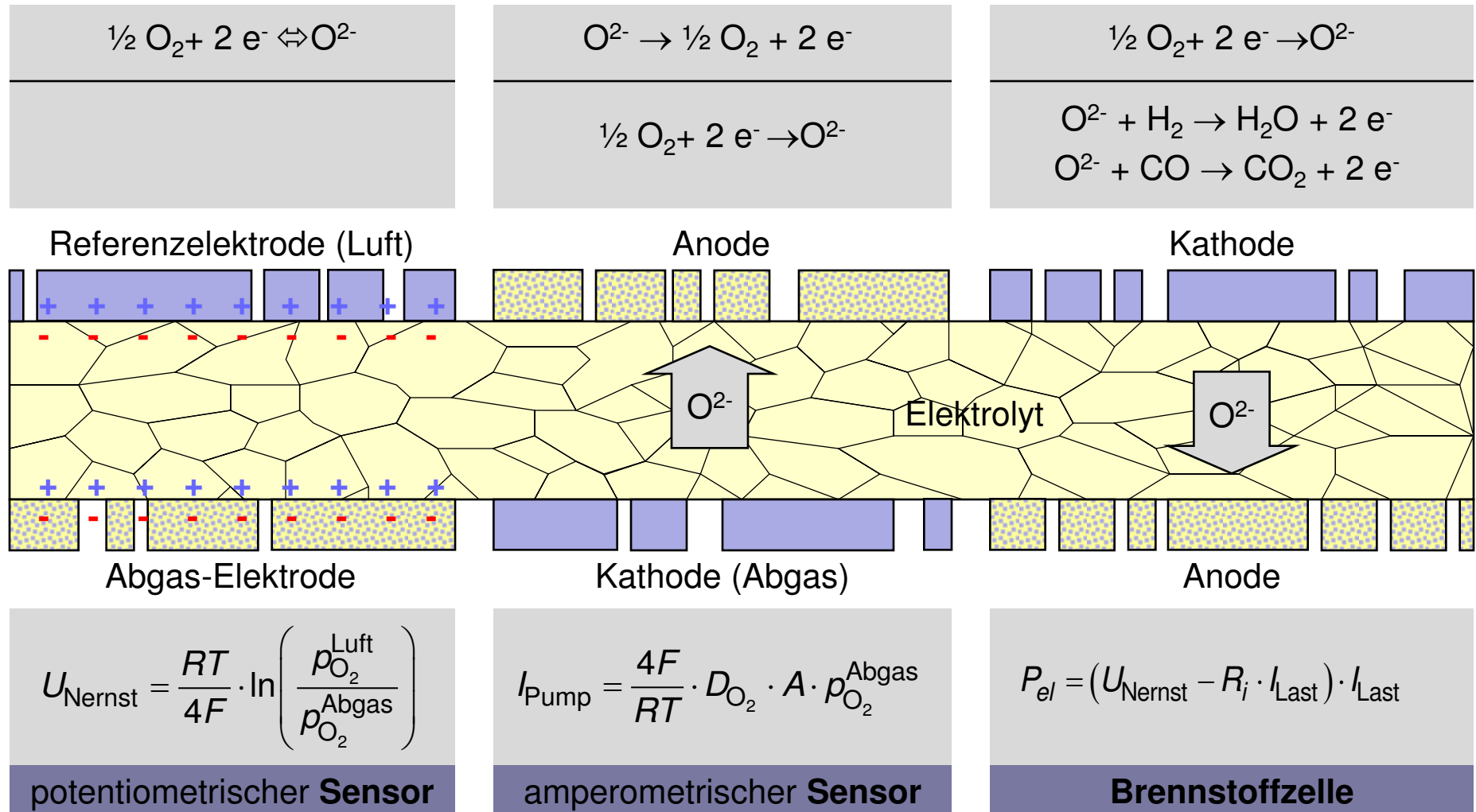


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze Gasraum/Elektrode/Elektrolyt
 - ⇒ Polarisationswiderstand R_{Pol}
 - ⇒ Stromfluss (dc) möglich
 - ⇒ poröse, katalytisch aktive Elektrode
- Einsatz in **Sensoren** und **Brennstoffzellen**

In einer Gasdiffusionselektrode fungiert das Elektrodenmaterial als elektronischer Leiter und Katalysator, ist aber an der Ladungstransferreaktion nicht beteiligt. Elektrode (und Elektrolyt) verändern sich bei Stromfluss nicht.

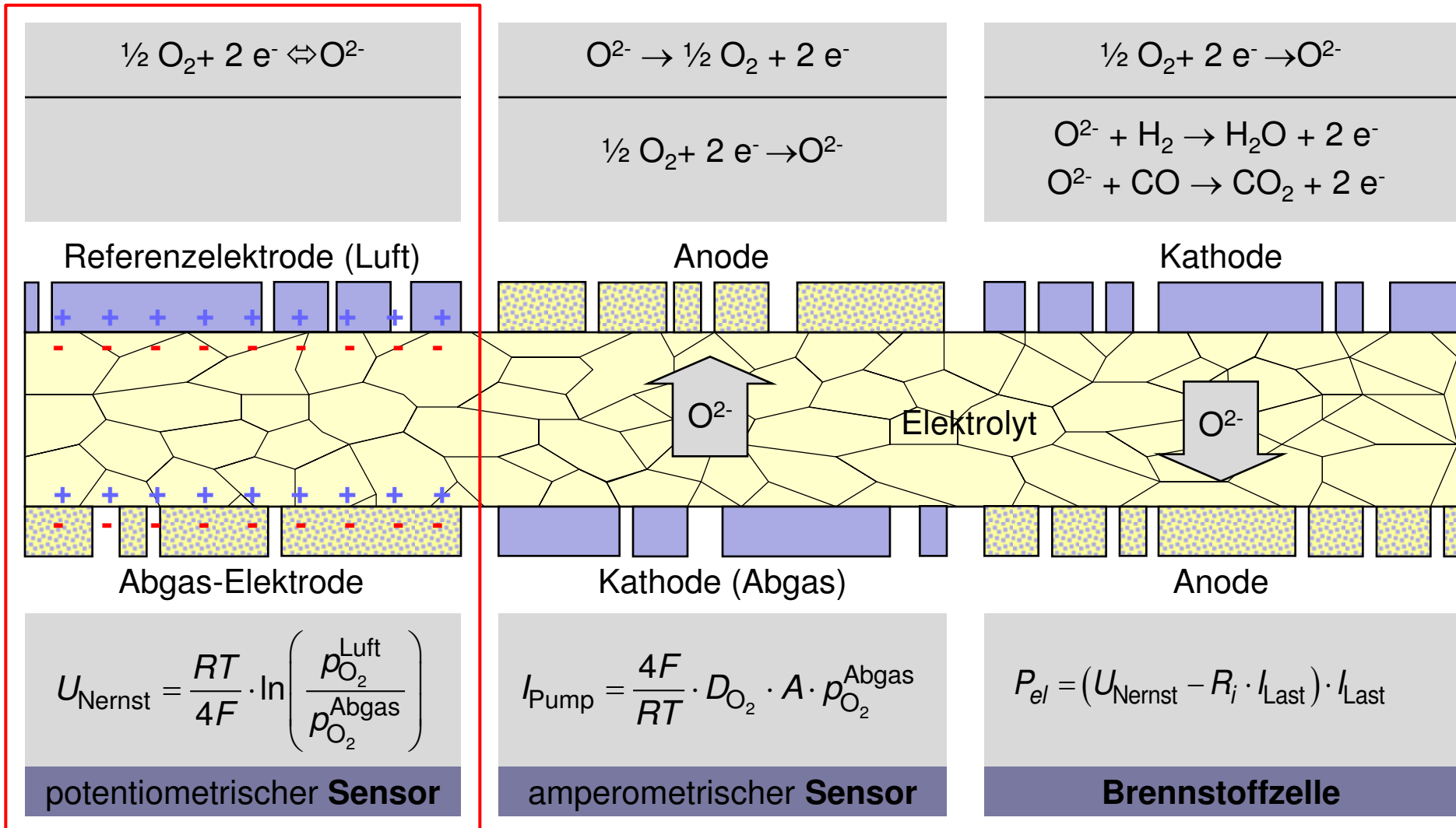
2.5 Ionenleiter

Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



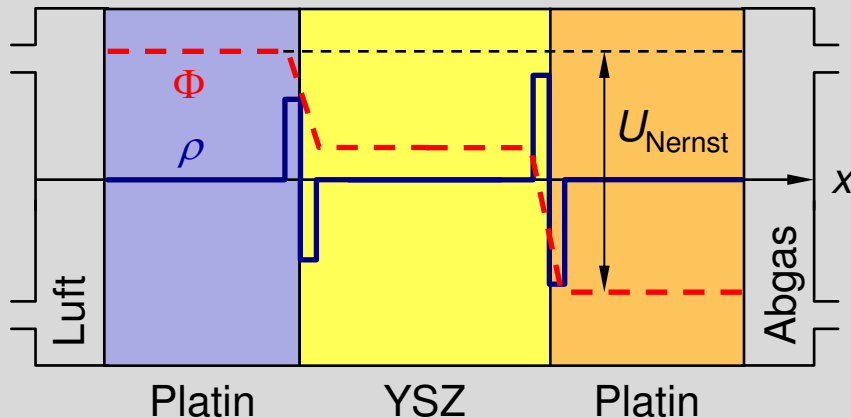
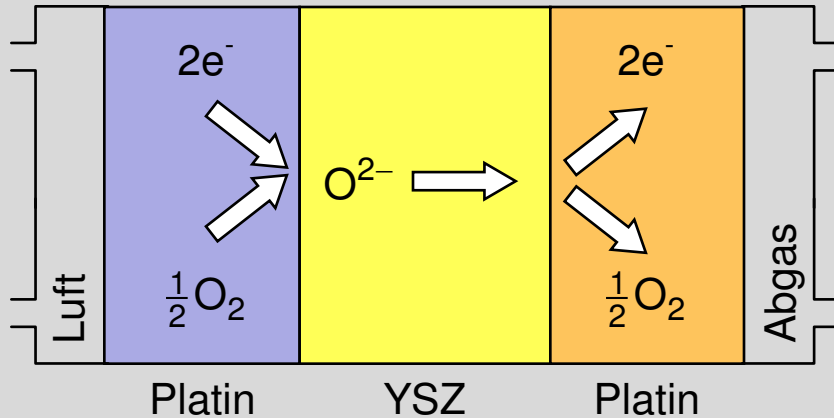
2.5 Ionenleiter

Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



2.5 Ionenleiter

Aufbau und Prinzip der potentiometrischen λ -Sonde (2)



Im Gleichgewichtszustand muss sich das elektrochemische Potential auf beiden Seiten angleichen (Gibbs'sche Thermodynamik).

elektrochemisches Potential: $\tilde{\mu} = \mu + nF\Phi$

$$\tilde{\mu}_{O_2}^{Luft} = \mu_o^p + RT \cdot \ln(p_{O_2}^{Luft}) + nF\Phi_1$$

$$\tilde{\mu}_{O_2}^{Abgas} = \mu_o^p + RT \cdot \ln(p_{O_2}^{Abgas}) + nF\Phi_2$$

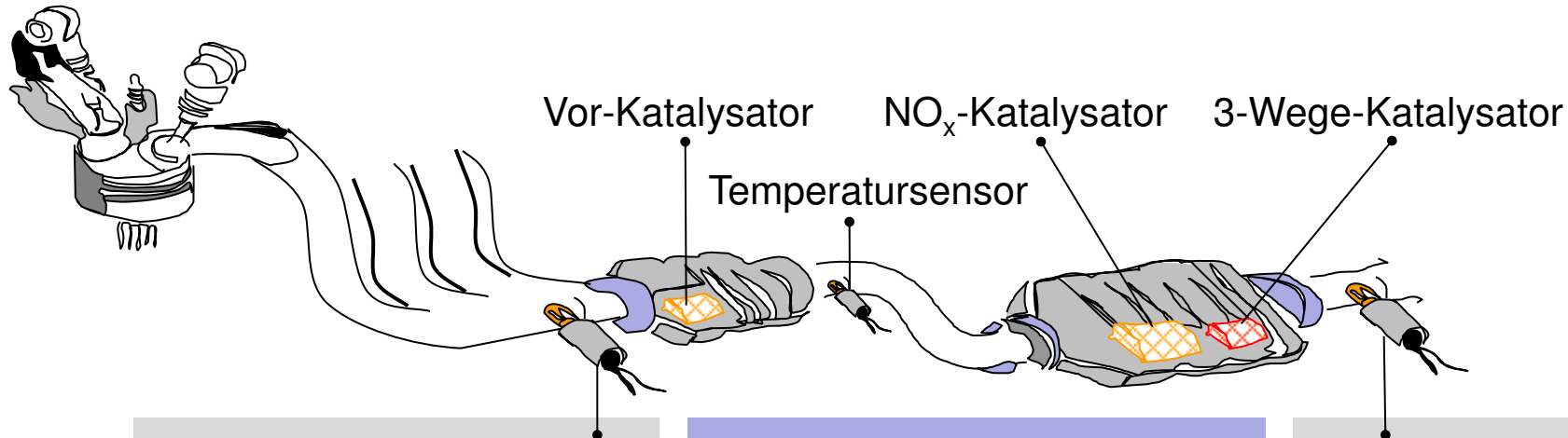
Gleichgewichtsbedingung: $\tilde{\mu}_{O_2}^{Luft} = \tilde{\mu}_{O_2}^{Abgas}$

Für jedes Sauerstoffmolekül O_2 werden vier Elektronen verschoben, d.h. $n = 4$.

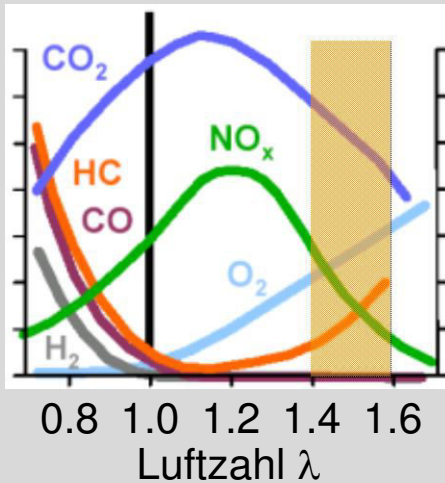
$$U_{Nernst} = \Phi_2 - \Phi_1 = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^{Luft}}{p_{O_2}^{Abgas}}\right)$$

2.5 Ionenleiter

Abgasreinigungskonzept moderner Benzinmotoren

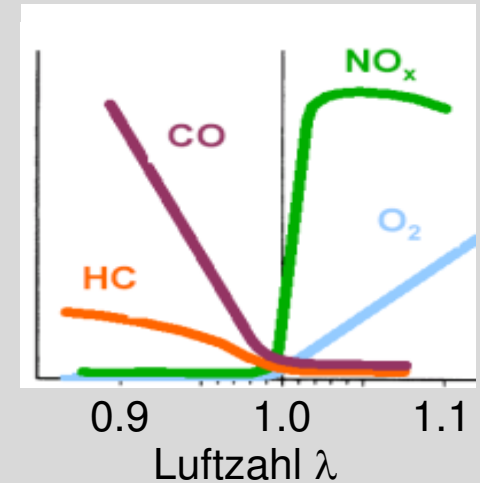


λ-Sonde (amp. Typ)



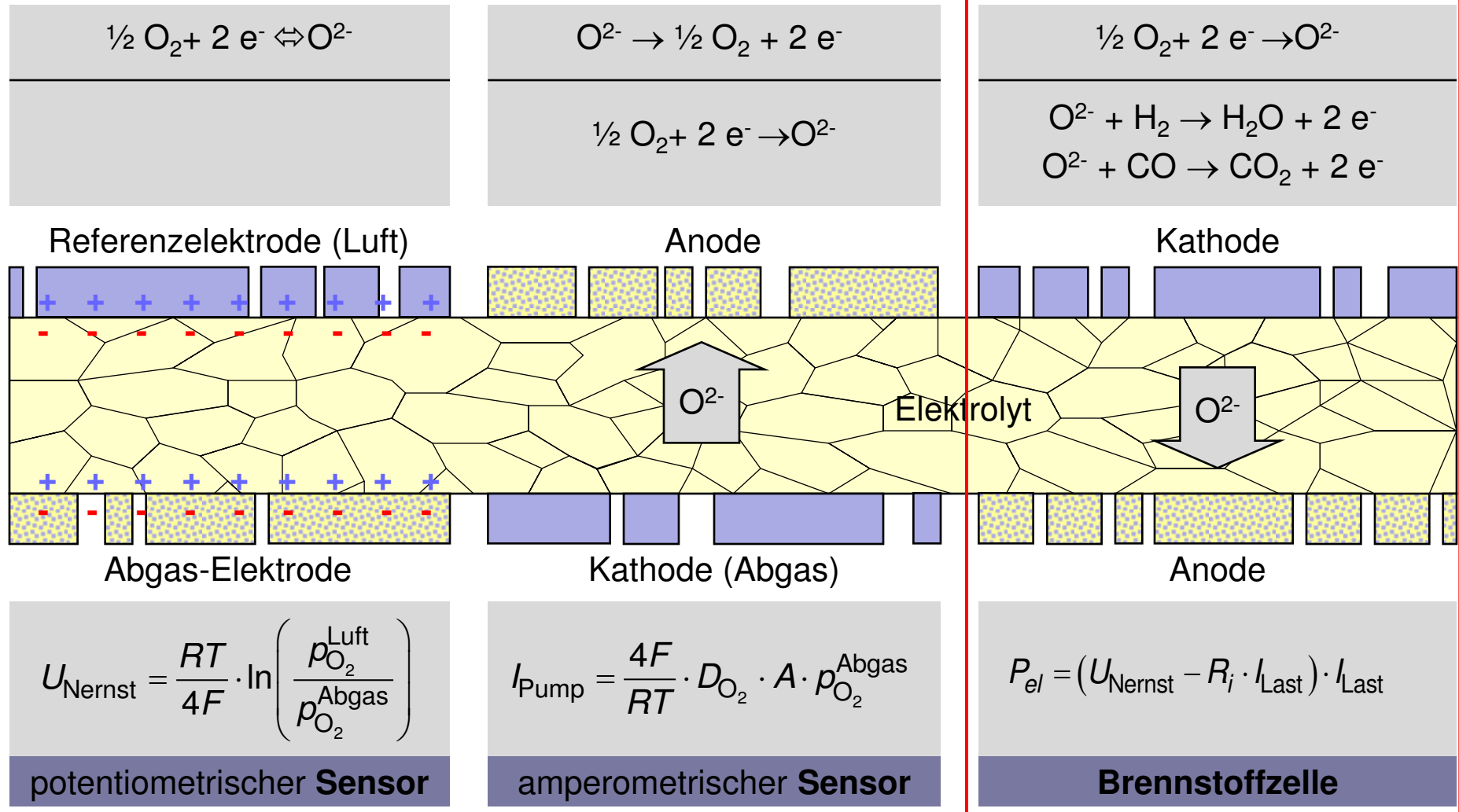
- Zusammenhang zwischen λ und Sauerstoffgehalt ist eindeutig.
- Mit Sauerstoffsensoren (sog. λ -Sonden) wird der Motorbetriebspunkt λ gemessen.
- Der Katalysator wird in den Punkt optimalen Umsatzes geregelt.

λ-Sonde (pot. Typ)



2.5 Ionenleiter

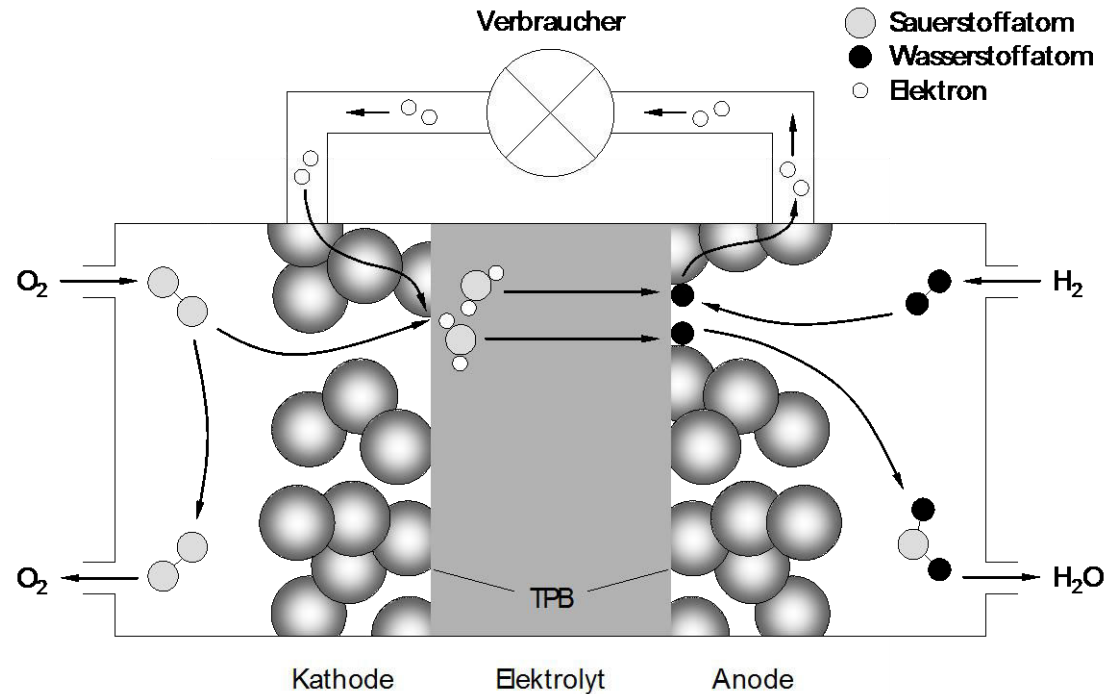
Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle



2.5 Ionenleiter

Ausblick: Erzeugung elektrischer Energie durch Brennstoffzellen

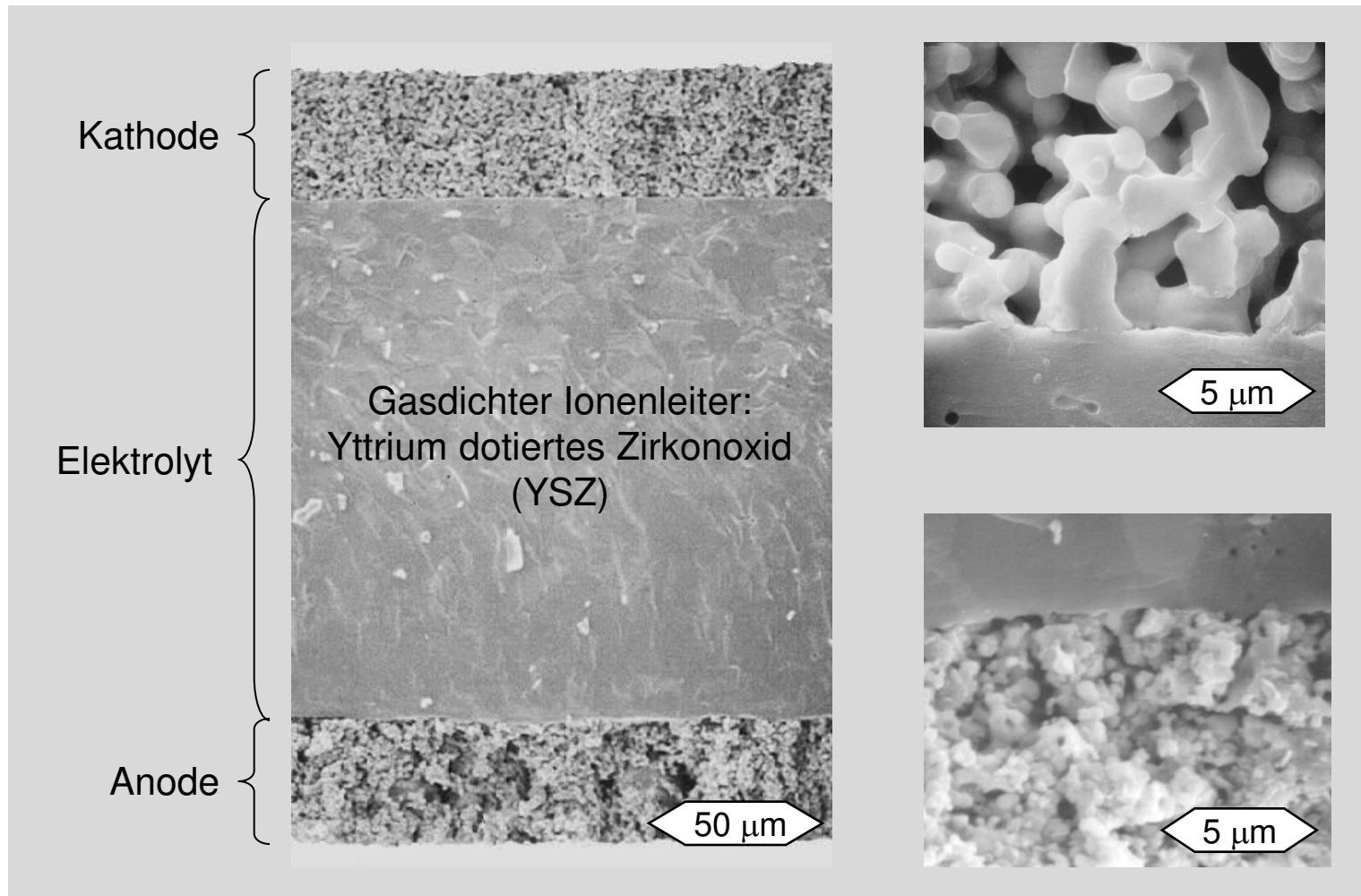
Beispiel: Hochtemperatur-Festkörperelektrolyt-Brennstoffzelle, engl. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)



In Brennstoffzellen wird die chemische Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Nutzenergie umgewandelt. Daraus resultiert ein hoher theoretischer Nettowirkungsgrad.

2.5 Ionenleiter

Aufbau und Mikrostruktur einer SOFC-Einzelzelle



2.5 Ionenleiter

Stationäres SOFC-Heizgerät für Haushalt (1 kW)



Sulzer Hexis

• Brennstoffzelle	SOFC
• Betriebstemperatur	900 °C
• Brenngas	Erdgas
• Elektrische Leistung	1 kW max.
• Thermische Leistung Brennstoffzelle	2,5 kW max.
• Thermische Leistung Zusatzbrenner	12, 16, 22 kW
• Elektrischer Wirkungsgrad	25 ... 30 % (Ziel > 30 %)
• Gesamtwirkungsgrad	etwa 85 %

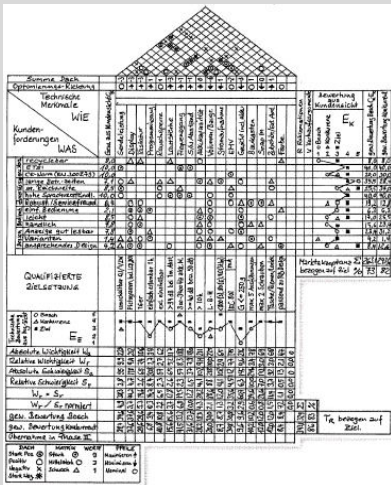
2.5 Ionenleiter

Weiterführende Veranstaltungen

Systematische Produktentwicklung in der Sensorik

Wintersemester 2 SWS

Dr.-Ing. J. Riegel (Fa. Bosch)
Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée



Inhalt

- Lambda-Sonde
- alternative Abgassensoren
- Produktentwicklung
- Design of Experiments
- Qualitätsmanagement
- praktischer Versuch

Sensoren

Wintersemester 2 SWS

Dr.-Ing. W. Menesklou



Inhalt

- Mech. Sensoren
- Temperatursensoren
- Chemische Sensoren
- Optische Sensoren
- Magnet. Sensoren
- Gassensoren

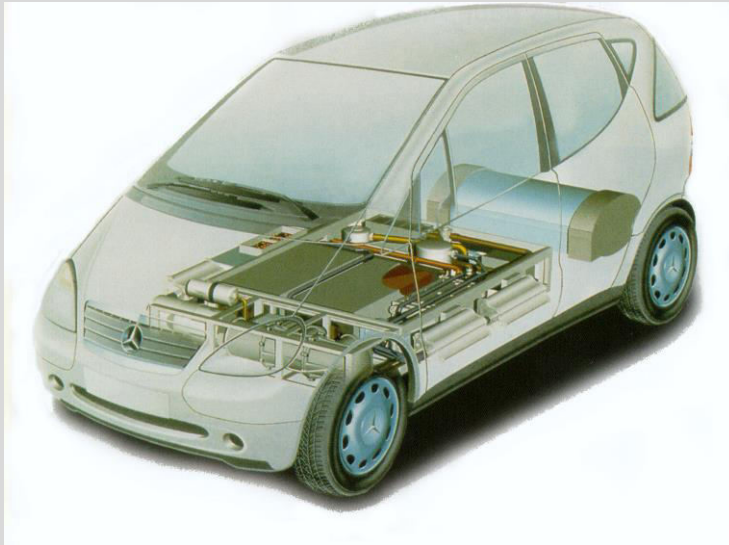
2.5 Ionenleiter

Weiterführende Veranstaltungen

Batterien und Brennstoffzellen

Wintersemester 2 SWS

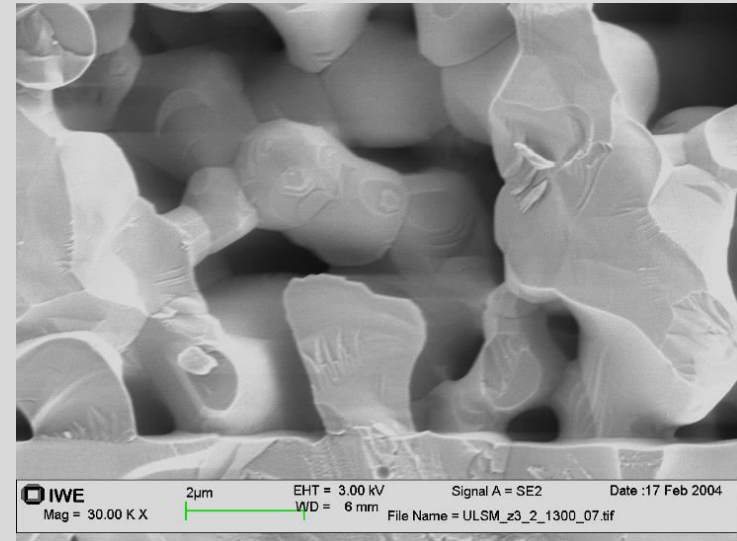
Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée



Batterie- und Brennstoffzellensysteme

Sommersemester 2 SWS

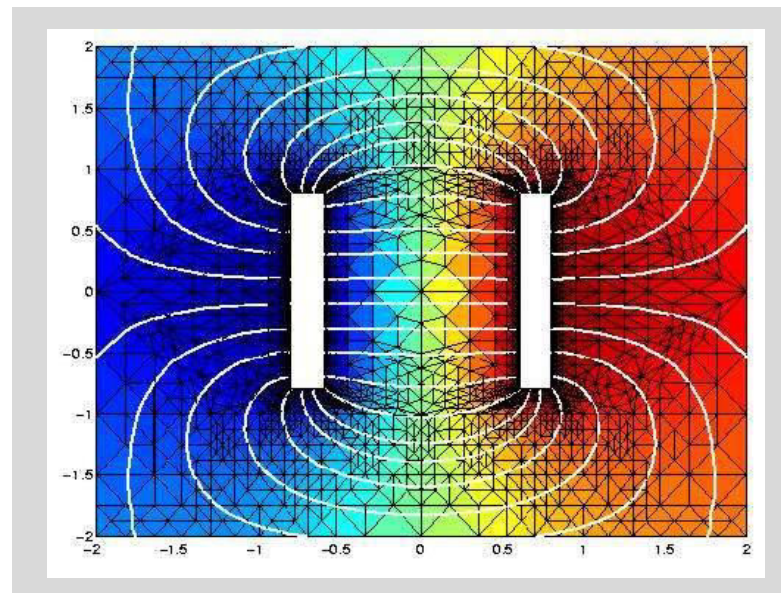
Dr.-Ing. A. Weber



Das **Kapitel 2: Supraleiter** wird nach dem Kapitel zu Dielektrika behandelt.

Kapitel 3:

Dielektrische Werkstoffe und Ihre Bauelemente



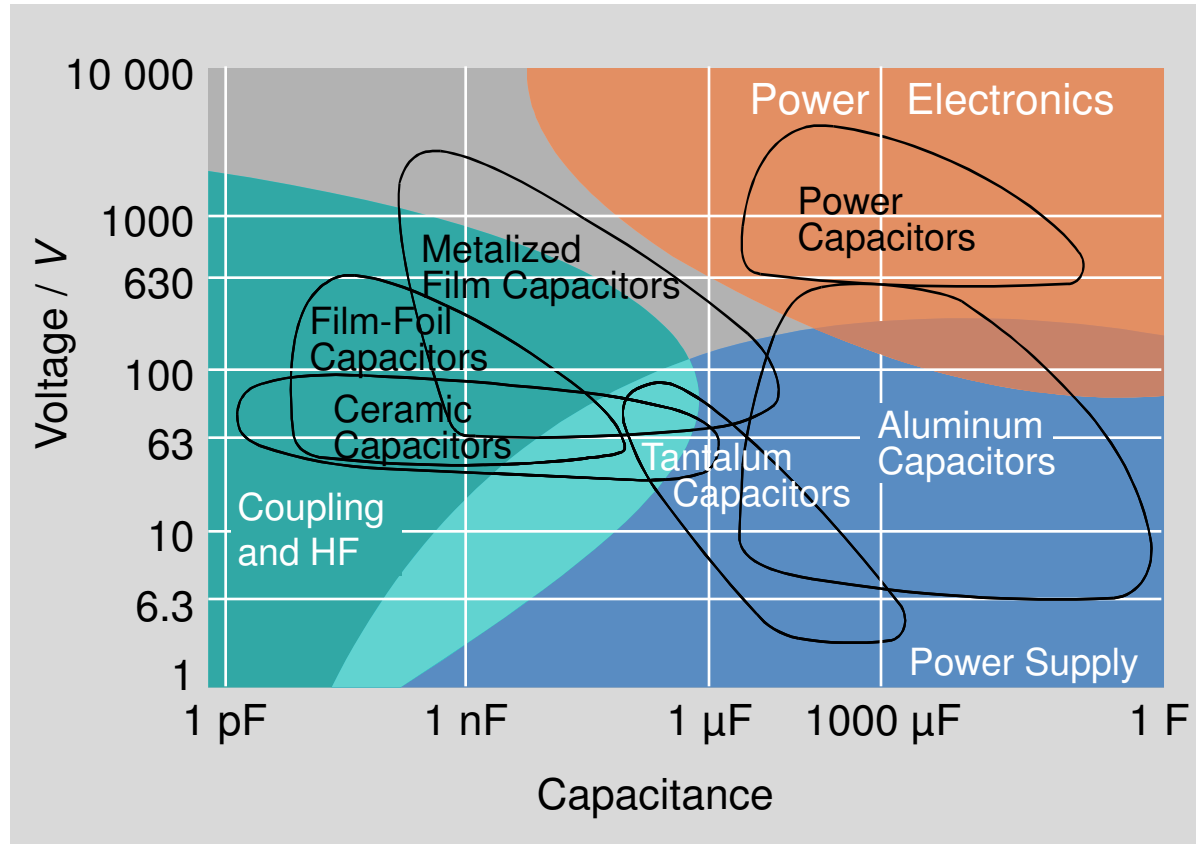
Kapitel 3:

Dielektrische Werkstoffe und Ihre Bauelemente

- 3.1 Einführung
- 3.2 Polarisationsmechanismen
- 3.3 Verhalten von Dielektrika im Wechselfeld
- 3.4 Piezoelektrische Werkstoffe
- 3.5 Ferroelektrische Werkstoffe
- 3.6 Pyroelektrische Werkstoffe
- 3.7 Kondensatoren

3.1 Einführung

Einsatzbereich Kondensatoren

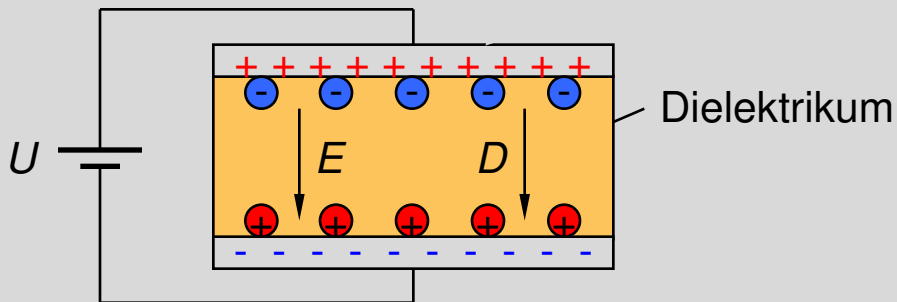


3.1 Einführung

Dielektrisches Verhalten von Werkstoffen

Feldstärke und Verschiebungsdichte

Die Verschiebungsdichte D ist die Ladung pro Fläche, die nach Anlegen eines elektrischen Felds E auf die Platten verschoben wird.



Dielektrizitätszahl

In linearer, isotroper Materie ist die angelegte Feldstärke E proportional zur elektrischen Verschiebungsdichte D .

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E}$$

ε_r : relative Dielektrizitätszahl des Werkstoffs

ε_0 : elektrische Feldkonstante

Die physikalische Deutung dieser Beziehung, die Behandlung nichtlinearer Materie sowie die Querempfindlichkeit der Dielektrizitätszahl zu anderen physikalischen Größen (z.B. Temperatur, Frequenz) und die Anwendung in Bauelementen ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

3.1 Einführung

Polarisationsmechanismen im Überblick

Grundtypen der Polarisation

Elektronenpolarisation

Auslenkung von Atomhülle gegen Atomkern

Ionenpolarisation

Auslenkung von Kationen gegen Anionen im Kristallgitter

Orientierungspolarisation

Ausrichtung permanent vorhandener Dipole

Raumladungspolarisation

Ladungsverschiebung in polykristallinen und Kompositwerkstoffen

Spezielle Dielektrika

Piezoelektrizität

Polarisation wird durch mechanische Dehnung induziert und umgekehrt.

Pyroelektrizität

Spontane Polarisation unabhängig vom elektrischen Feld

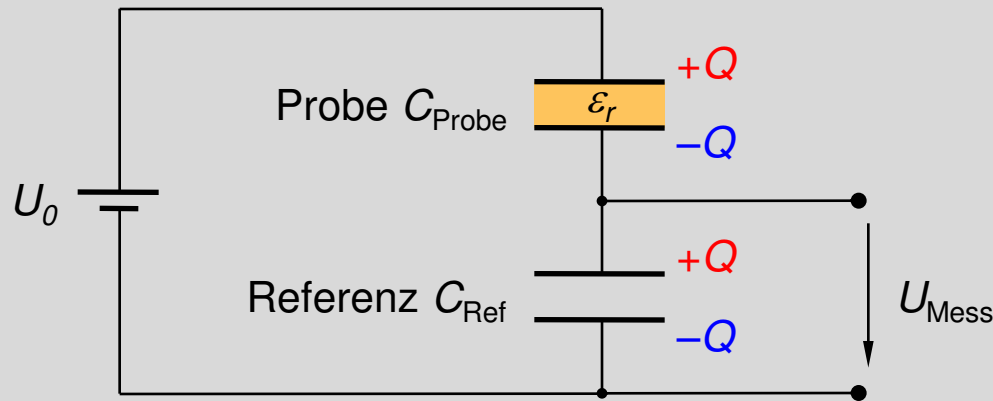
Ferroelektrizität

Spontane Polarisation durch elektrisches Feld beeinflussbar

3.1 Einführung

Messung der Dielektrizitätszahl

Sawyer-Tower Schaltung



Probe: Plattenkondensator mit dünnem Dielektrikum

$$C_{\text{Probe}} = \frac{Q}{U} = \frac{D \cdot A}{E \cdot d} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}$$

Aufgrund der Serienschaltung ist die Ladung Q auf Referenz- und Probekondensator gleich groß.

$$Q = C_{\text{Ref}} \cdot U_{\text{Mess}}$$

$$Q = C_{\text{Probe}} \cdot (U_0 - U_{\text{Mess}})$$

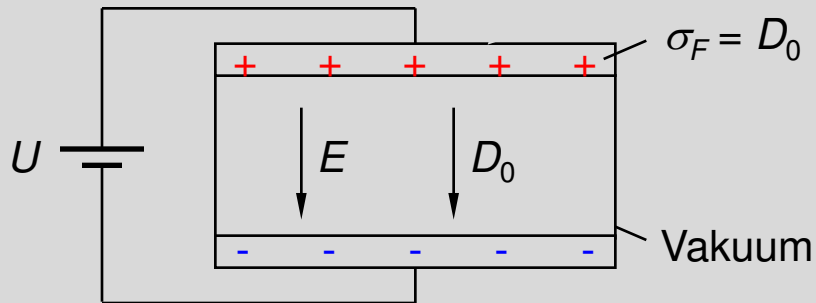
Damit gilt für die relative Dielektrizitätszahl des Dielektrikums:

$$\epsilon_r = \frac{d}{\epsilon_0 \cdot A} \cdot C_{\text{Ref}} \cdot \frac{U_{\text{Mess}}}{U_0 - U_{\text{Mess}}}$$

3.2 Polarisationsmechanismen

Plattenkondensator bei konstantem elektrischen Feld

Verschiebungsdichte im Vakuum

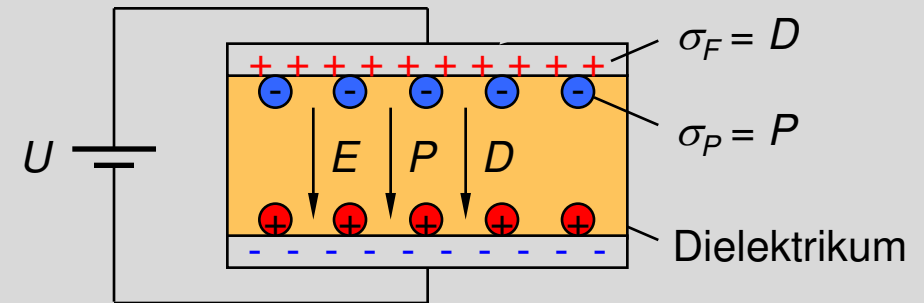


D_0 : Vakuumverschiebungsdichte

σ_F : freie, flächenbezogene Ladung auf den Kondensatorplatten

[Ivers-Tiffée 2007]

Verschiebungsdichte im Dielektrikum



P : Polarisation

σ_P : gebundene, flächenbezogene
Polarisationsladung auf der Außenseite
des Dielektrikums

$$\vec{D}_0 = \epsilon_0 \cdot \vec{E}$$

elektrische Feldkonstante
 $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P}$$

$P = \text{fkt} (E, T, \sigma_M, \dots)$

3.2 Polarisationsmechanismen

Dielektrizitätszahl und Suszeptibilität in linearer Materie

Verschiebungsdichte in Materie (allg.)

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P$$

In linearer Materie sind Feldstärke und Polarisation proportional

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi_e \cdot E$$

χ_e : elektrische Suszeptibilität

Daher gilt $D = \varepsilon_0 \cdot (1 + \chi_e) \cdot E$

Definition: relative Dielektrizitätszahl

$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e$$



$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E}$$

in linearer Materie

Beiträge zur elektrischen Suszeptibilität

$$\chi_e = \underbrace{\chi_{el} + \chi_{ion}}_{\text{unpolare/ polare Dielektrika}} + \underbrace{\chi_{or} + \chi_{RL}}_{\text{polare Dielektrika}}$$

unpolare/ polare Dielektrika

χ_{el} : Elektronenpolarisation

χ_{ion} : Ionenpolarisation

χ_{or} : Orientierungspolarisation

χ_{RL} : Raumladungspolarisation

[Ivers-Tiffée 2007]

3.2 Polarisationsmechanismen

Grundtypen der dielektrischen Polarisation

Grundtypen

Elektronenpolarisation

Auslenkung von Atomkern und -hülle
(induzierte Dipole)

Ionenpolarisation

Auslenkung von Kationen und Anionen
(induzierte Dipole)

Orientierungspolarisation

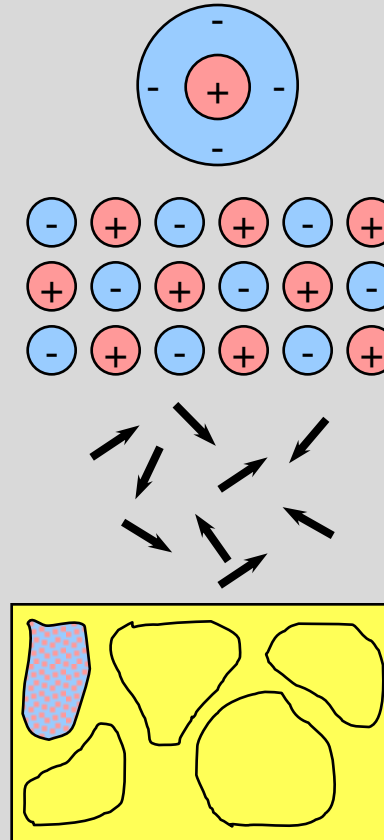
Ausrichtung permanent vorhandener
Dipole

Raumladungspolarisation

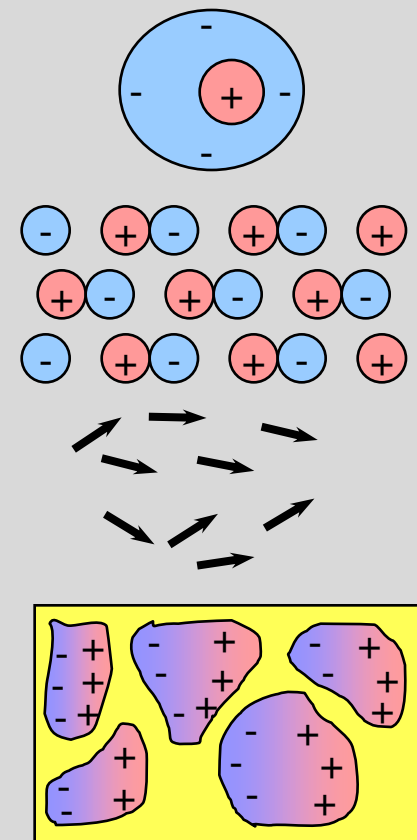
Ansammlung freier Ladungsträgern
an isolierenden Korngrenzen

[Schaumburg 1994]

$E = 0$



$E > 0$



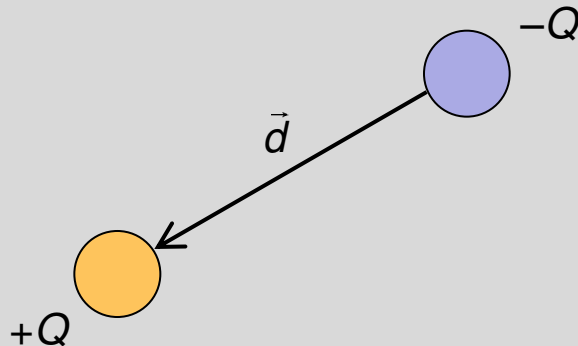
3.2 Polarisationsmechanismen

Dipolmoment, Polarisation und Polarisierbarkeit

Elektrisches Dipolmoment p

Das Moment eines elektrischen Dipols p ist definiert als Produkt aus Ladung und Abstand, um den die Ladungen Q verschoben sind.

$$\vec{p} = |Q| \cdot \vec{d} \quad [p] = \text{As m}$$



Polarisation P

Die Polarisation P ist definiert als Summe der Dipolmomente pro Volumen.

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i = \frac{N}{V} \cdot \vec{p} = n \cdot \vec{p} \quad [P] = \text{As m}^{-2}$$

p : mittleres Dipolmoment pro Volumen V
 n : Konzentration der Dipole

Polarisierbarkeit α

In einfachen Fällen ist das Dipolmoment proportional zur Feldstärke, die am Ort des Dipols wirkt.

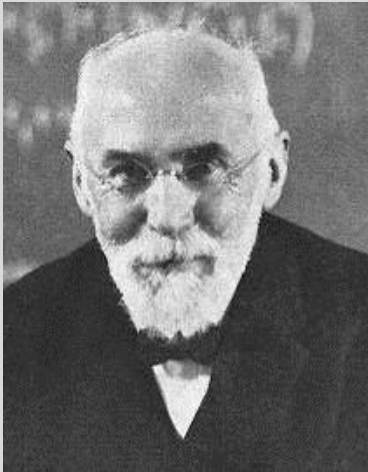
$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad [\alpha] = \text{As m}^2 \text{V}^{-1}$$

3.2 Polarisationsmechanismen

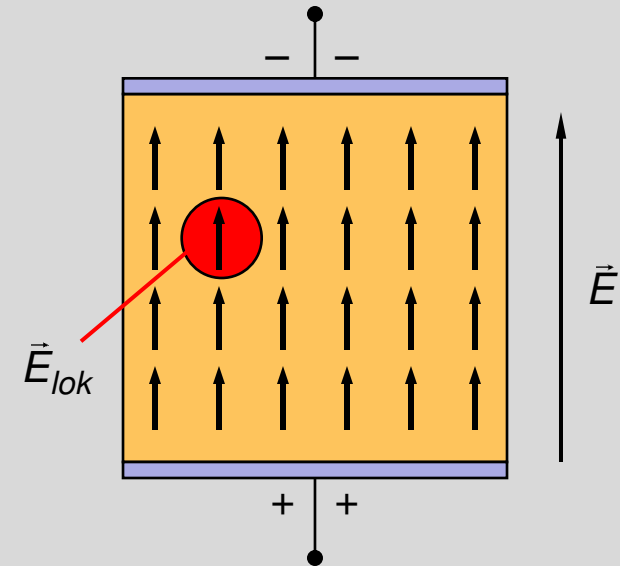
Konzept der lokalen Feldstärke (1)

Lokale Feldstärke

Nach Lorentz ist die lokale Feldstärke das elektrische Feld, welches innerhalb der Materie wirkt und diese auf atomarer Ebene polarisiert.



Hendrik Antoon Lorentz
* 1853 † 1928



E_{lok} : lokale elektrische Feldstärke
 E : makroskopische/ äußere Feldstärke

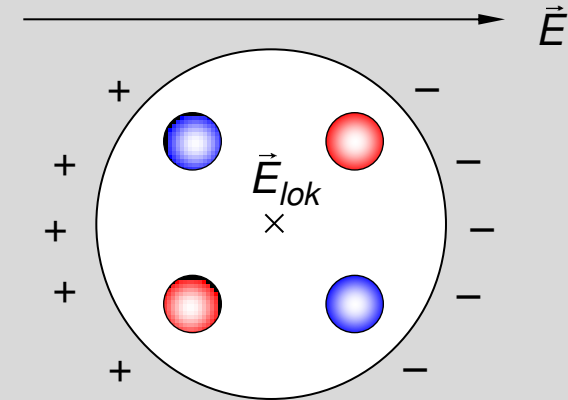
3.2 Polarisationsmechanismen

Konzept der lokalen Feldstärke (2)

Betrachtet wird ein Raum, der durch Herausschneiden einer Kugel um einen beliebigen Punkt im Festkörper entsteht. In diesem Punkt setzt sich die lokale Feldstärke aus drei Teilfeldern zusammen:

- makroskopisches, äußeres Feld E
- elektrisches Fernfeld E_{fern} der induzierten Dipole im Dielektrikum (dargestellt als Polarisation auf der Kugeloberfläche)
- elektrisches Nahfeld E_{nah} der Atome/ Ionen, die sich im Kugelhohlraum befinden

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E} + \vec{E}_{\text{fern}} + \vec{E}_{\text{nah}}$$



Lorentz berechnet für die lokale Feldstärke (im Fall von kubisch symmetrischen Gittern):

$$\vec{E}_{\text{lok}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

[Fasching 1994]

3.2 Polarisationsmechanismen

Zusammenhang zwischen Polarisierbarkeit und Suszeptibilität

Clausius-Mossotti-Beziehung

Für die Polarisation des Festkörpers gilt:

$$P = n\alpha \cdot E_{\text{lok}} = n\alpha \cdot \left(E + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right)$$

lokales Feld nach Lorentz einsetzen

nach P auflösen ergibt
$$P = n\alpha \cdot \left(1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0} \right)^{-1} \cdot E$$

Koeffizientenvergleich mit $P = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1) \cdot E$
ergibt die Clausius-Mossotti-Beziehung

$$\frac{n\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{\chi_e}{\chi_e + 3}$$

Für kleine Suszeptibilitäten ($\chi_e \ll 3$) gilt:

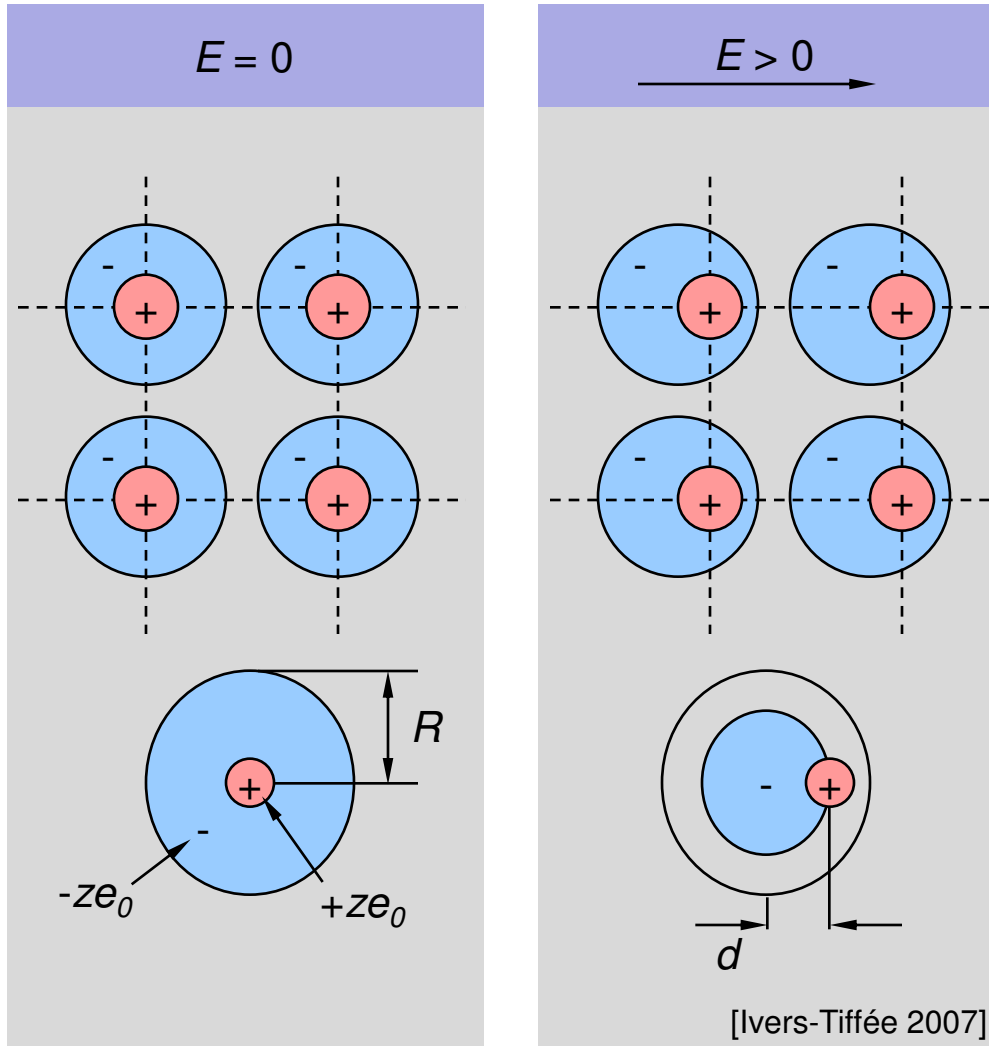
$$\chi_e = \varepsilon_r - 1 = \frac{n}{\varepsilon_0} \cdot \alpha$$



Ottaviano Mossotti
* 1791 † 1863

3.2 Polarisationsmechanismen

Elektronenpolarisation



Das elektrische Feld E verursacht entgegengesetzt gerichtete Kräfte auf Atomkern ($+ze_0$) und -Hülle ($-ze_0$)

⇒ Ladungsverschiebung um d

Induziertes Dipolmoment

$$p = z \cdot e_0 \cdot d = \underbrace{4\pi\epsilon_0 \cdot R^3}_{\text{Polarisierbarkeit } \alpha_{el} \text{ des Einzelatoms}} \cdot E = \alpha_{el} \cdot E$$

Polarisierbarkeit α_{el} des Einzelatoms

Elektronische Suszeptibilität

$$\chi_{el} \approx \frac{n \cdot \alpha_{el}}{\epsilon_0} = 4\pi \cdot n \cdot R^3 \quad \text{bzw.}$$

$$\chi_{el} = \sum_i 4\pi \cdot n_i \cdot R_i^3$$

n_i : Dichte der Atom-/ Molekülsorte i

3.2 Polarisationsmechanismen

Elektronenpolarisation bei Gasen

Edelgase
(1 bar, 20 °C)

$\chi_e \cdot 10^{-5}$

Helium (He)	6,88
Neon (Ne)	13
Argon (Ar)	55
Krypton (Kr)	77
Xenon (Xe)	124

[Ivers-Tiffée 2007]

Moleküllgase
(1 bar, 20 °C)

$\chi_e \cdot 10^{-5}$

Wasserstoff (H ₂)	26
Sauerstoff (O ₂)	52
Stickstoff (N ₂)	58
Kohlendioxid (CO ₂)	98
Schwefelhexafluorid (SF ₆)	205

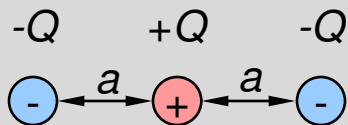
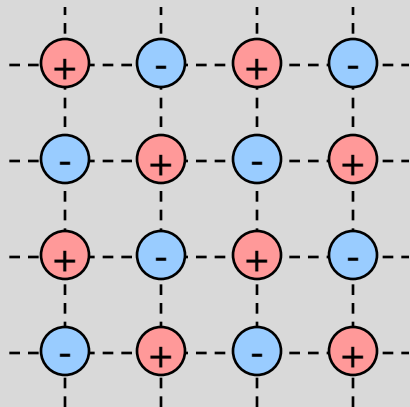
[Münch 1987]

Die Polarisierbarkeit eines Einzelatoms ist nur von dessen Radius abhängig.

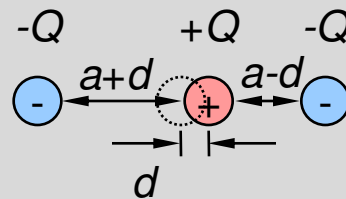
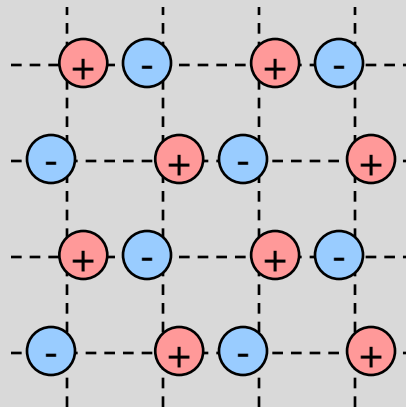
3.2 Polarisationsmechanismen

Ionenpolarisation

$$E = 0$$



$$E > 0$$



[Ivers-Tiffée 2007]

In einem Ionenkristall lenkt das elektrische Feld E Kationen ($+Q$) und Anionen ($-Q$) in entgegengesetzte Richtung aus. Im Gleichgewicht ist elektrische Kraft gleich Rückstellkraft (Ladungsverschiebung um d).

$$Q \cdot E = k \cdot d$$

Konstante k abhängig von Kristallstruktur, Gitterabstand, Bindungsenergie, etc.

Induziertes Dipolmoment

$$p = \frac{Q}{2} \cdot (a + d - (a - d)) = \frac{Q^2}{k} \cdot E = \alpha_{ion} \cdot E$$

Ionische Suszeptibilität

$$\chi_{ion} \approx \frac{nQ^2}{\epsilon_0 k} \quad \text{bzw.} \quad \chi_{ion} \approx \sum_i \frac{n_i Q_i^2}{\epsilon_0 k_i}$$

(n_i : Dichte der Atom-/ Molekülsorte i)

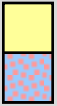
3.2 Polarisationsmechanismen

Vergleich ionischer und elektronischer Polarisation

Alkali-Halogenide (I/VII-Verbindungen)

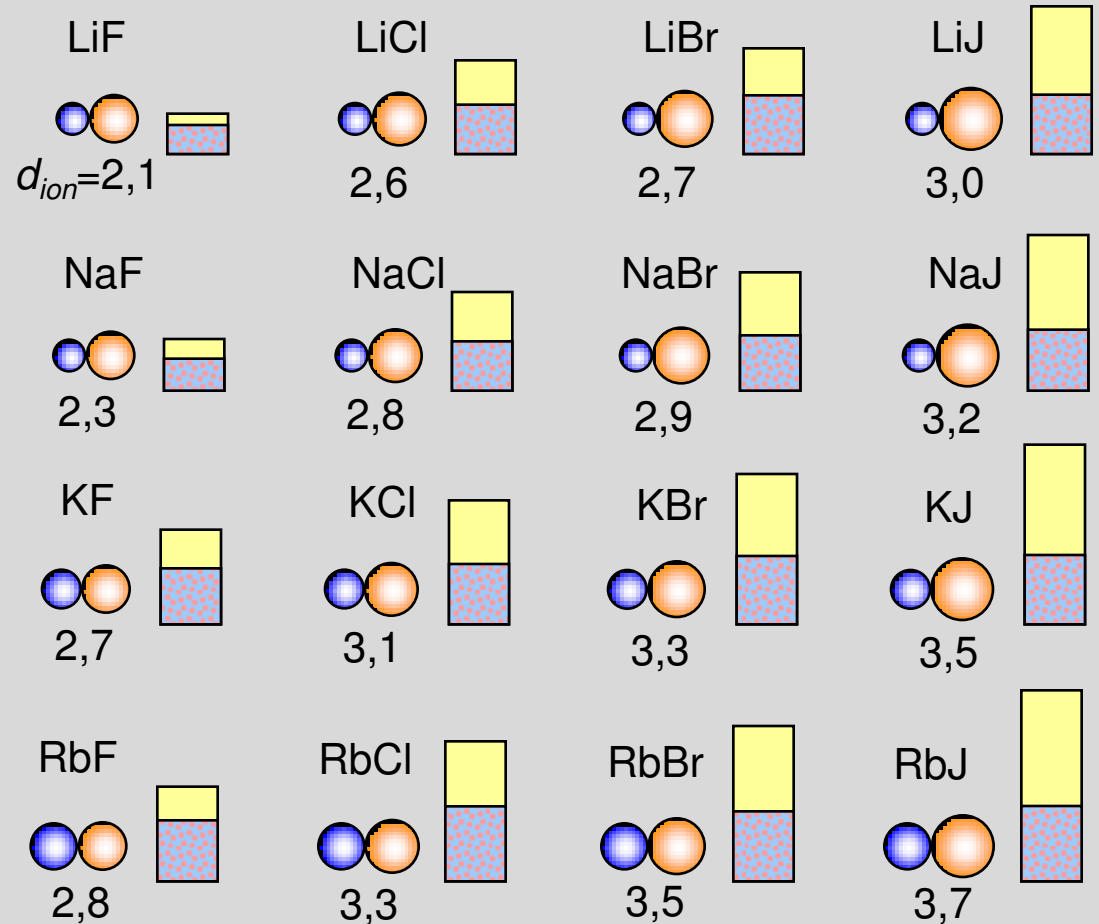
 Kation (positiv)

 Anion (negativ)

 α_{el}
 α_{ion} } Polarisierbarkeit

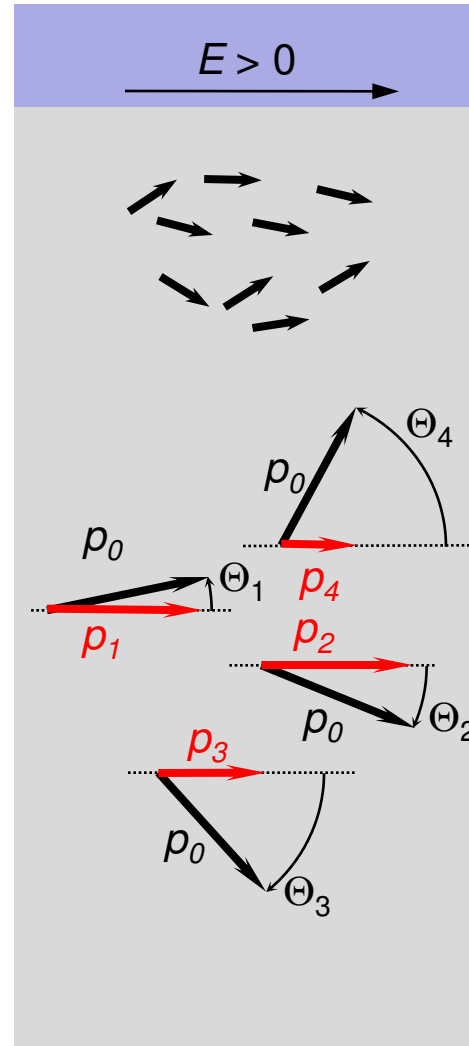
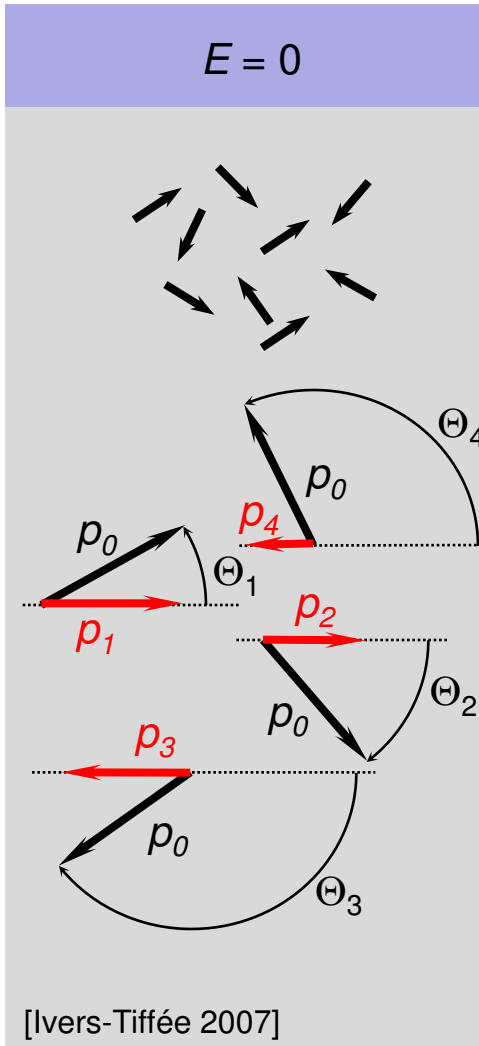
d_{ion} : Ionenabstand in 10^{-10} m

[Ivers-Tiffée 2007]



3.2 Polarisationsmechanismen

Orientierungspolarisation



Bei polaren Dielektrika werden permanente Dipole im elektrischen Feld E ausgerichtet.

Dipolmoment in Feldrichtung

$$p_i = p_0 \cdot \cos \Theta_i \quad (p_0: \text{molekularer Dipol})$$

Polarisation

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i \quad (N: \text{Anzahl der Dipole})$$

Mittlere Polarisierbarkeit

$$\alpha_{or} \approx \frac{p_0^2}{3kT} \quad \left. \vphantom{\frac{p_0^2}{3kT}} \right\} \text{Herleitung siehe folgende Folien}$$

Suszeptibilität

$$\chi_{or} \approx \frac{n \cdot p_0^2}{3kT \cdot \epsilon_0} \quad (n: \text{Dichte der Dipole})$$

3.2 Polarisationsmechanismen

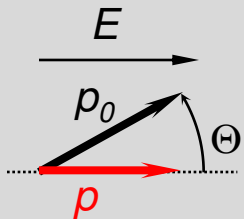
Exkurs: Herleitung der Orientierungspolarisation (1)

Polarisation

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i = \frac{N}{V} \cdot \bar{p} = n \cdot p_0 \cdot \overline{\cos \Theta}$$

$\bar{p}$: Mittleres Dipolmoment

n : Dipoldichte, Dipole pro Volumen



Potentielle Energie eines Dipols

$$\begin{aligned} W_P &= \int M \cdot d\Theta = \int p_0 \cdot E \cdot \sin(\Theta) \cdot d\Theta \\ &= -p_0 \cdot E \cdot \cos(\Theta) \end{aligned}$$

M : Drehmoment

Die thermische Bewegung der Dipole wirkt der Ausrichtung durch das elektrische Feld E entgegen $\Rightarrow$ mit steigender Temperatur werden die Dipole weniger stark ausgerichtet.

Boltzmannverteilung

$$f(\Theta) = \exp\left(-\frac{W_P}{kT}\right) = \exp\left(\frac{p_0 E}{kT} \cos(\Theta)\right)$$

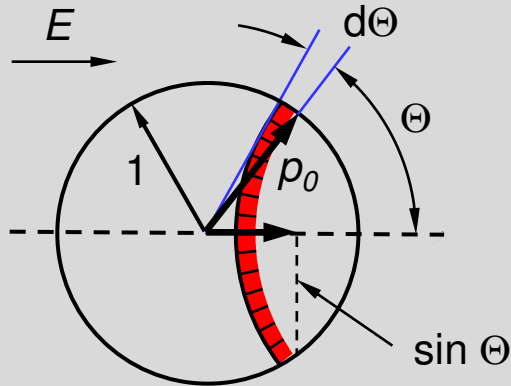
Für $E = 0$ sind die molekularen Dipole in allen Raumrichtungen Θ gleichverteilt.

$$f(\Theta) = 1$$

Die Polarisation errechnet sich aus der Mittelwertbildung über alle Raumwinkel anhand der Verteilung $f(\Theta)$.

3.2 Polarisationsmechanismen

Exkurs: Herleitung der Orientierungspolarisation (2)



Polarisation

$$P = \int_0^{\pi} \underbrace{p_0 \cdot \cos(\Theta)}_{\text{Dipolmoment in Feldrichtung}} \cdot \underbrace{n(\Theta) \cdot d\Theta}_{\text{Anzahldichte der Dipole}}$$

Dipolmoment in
Feldrichtung Anzahldichte
der Dipole

$$n(\Theta) \cdot d\Theta \sim f(\Theta) \cdot 2\pi \cdot \sin(\Theta) \cdot d\Theta$$

$$\rightarrow P = c \cdot 2\pi p_0 \cdot \int_0^{\pi} \sin(\Theta) \cdot \cos(\Theta) \cdot f(\Theta) \cdot d\Theta$$

Randbedingung $n = \int_0^{\pi} n(\Theta) d\Theta$

$$\rightarrow c = \frac{n}{\int_0^{\pi} 2\pi \cdot \sin(\Theta) \cdot f(\Theta) \cdot d\Theta}$$

Substitutionen

$$x = \cos(\Theta) \rightarrow dx = -\sin(\Theta) d\Theta$$

$$\beta = \frac{p_0 E}{kT}$$

3.2 Polarisationsmechanismen

Exkurs: Herleitung der Orientierungspolarisation (3)

$$P = np_0 \cdot \frac{\int_{-1}^1 x \cdot \exp(\beta x) \cdot dx}{\int_{-1}^1 \exp(\beta x) \cdot dx}$$
$$= n \cdot p_0 \cdot \left[\coth(\beta) - \frac{1}{\beta} \right] \equiv n \cdot p_0 \cdot L(\beta)$$

Langevin-Funktion $L(\beta)$

für $\beta \ll 1$ gilt näherungsweise $L(\beta) \approx \frac{\beta}{3}$

In technisch relevanten Fällen ist die Näherung erfüllt, da $p_0 E \ll kT$ gilt.

Polarisation, Polarisierbarkeit und elektrische Suszeptibilität bei Orientierungspolarisation:

$$P \approx n \cdot \frac{p_0^2}{3kT} \cdot E$$

$$\alpha_{or} \approx \frac{p_0^2}{3kT}$$

$$\chi_{or} \approx \frac{n \cdot p_0^2}{3kT \cdot \epsilon_0}$$

3.2 Polarisationsmechanismen

Atomare Dipolmomente einiger Moleküle mit Orientierungspolarisation

Molekül	Dipolmoment $p_0 / 10^{-28} \text{ As}\cdot\text{cm}$
Kohlenmonoxid (CO)	0,3
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	3,2
Chlorwasserstoff (HCl)	3,8
Ammoniak (NH ₃)	4,9
Schwefeldioxid (SO ₂)	5,4
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	5,6
Wasser H ₂ O	6,2

Einheit des Dipolmoment: $3,33 \cdot 10^{-28} \text{ As}\cdot\text{cm} = 1 \text{ Debye}$

Vorlesung 10

3.2 Polarisationsmechanismen

Grundtypen der dielektrischen Polarisation

Grundtypen

Elektronenpolarisation

Auslenkung von Atomkern und -hülle
(induzierte Dipole)

Ionenpolarisation

Auslenkung von Kationen und Anionen
(induzierte Dipole)

Orientierungspolarisation

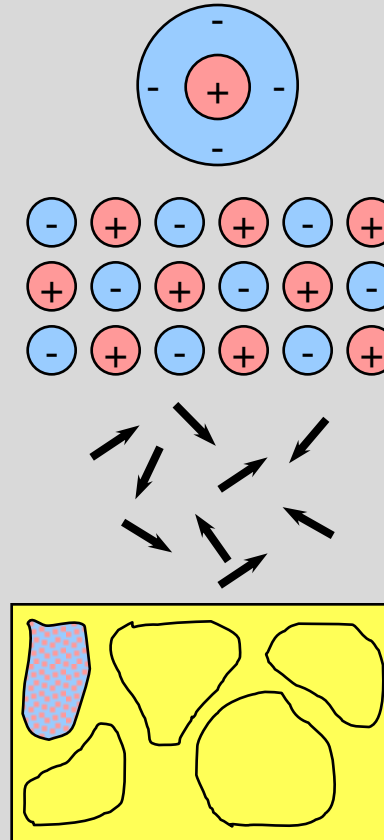
Ausrichtung permanent vorhandener
Dipole

Raumladungspolarisation

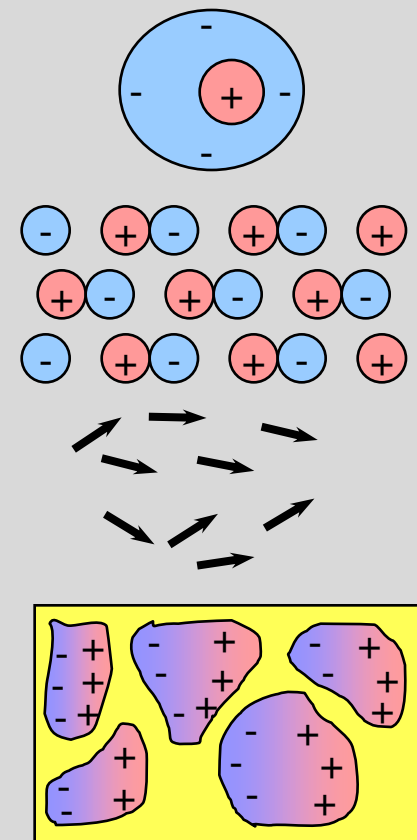
Ansammlung freier Ladungsträgern
an isolierenden Korngrenzen

[Schaumburg 1994]

$E = 0$

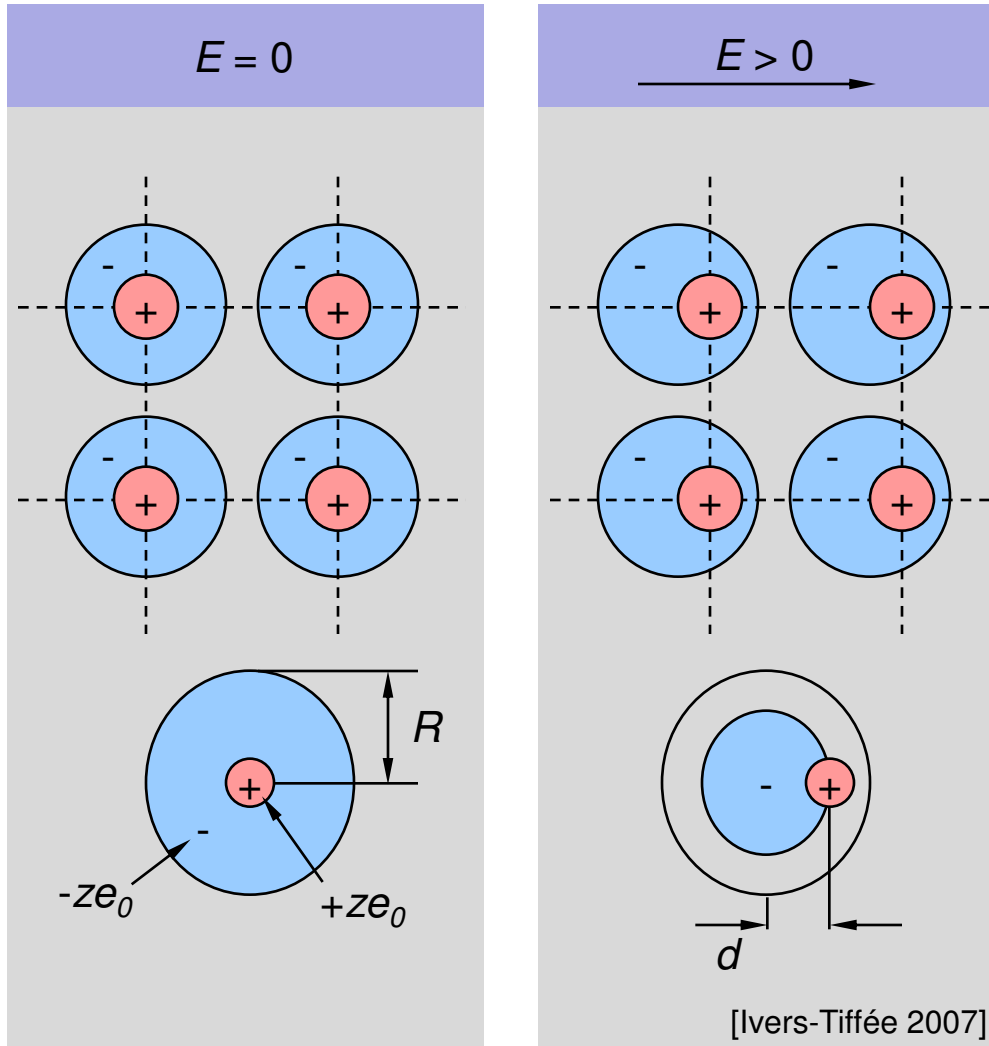


$E > 0$



3.2 Polarisationsmechanismen

Elektronenpolarisation



Das elektrische Feld E verursacht entgegengesetzt gerichtete Kräfte auf Atomkern ($+ze_0$) und -Hülle ($-ze_0$)

⇒ Ladungsverschiebung um d

Induziertes Dipolmoment

$$p = z \cdot e_0 \cdot d = \underbrace{4\pi\epsilon_0 \cdot R^3}_{\text{Polarisierbarkeit } \alpha_{el} \text{ des Einzelatoms}} \cdot E = \alpha_{el} \cdot E$$

Polarisierbarkeit α_{el} des Einzelatoms

Elektronische Suszeptibilität

$$\chi_{el} \approx \frac{n \cdot \alpha_{el}}{\epsilon_0} = 4\pi \cdot n \cdot R^3 \quad \text{bzw.}$$

$$\chi_{el} = \sum_i 4\pi \cdot n_i \cdot R_i^3$$

n_i : Dichte der Atom-/ Molekülsorte i

3.2 Polarisationsmechanismen

Elektronenpolarisation bei Gasen

Edelgase
(1 bar, 20 °C)

$\chi_e \cdot 10^{-5}$

Helium (He)	6,88
Neon (Ne)	13
Argon (Ar)	55
Krypton (Kr)	77
Xenon (Xe)	124

[Ivers-Tiffée 2007]

Moleküllgase
(1 bar, 20 °C)

$\chi_e \cdot 10^{-5}$

Wasserstoff (H ₂)	26
Sauerstoff (O ₂)	52
Stickstoff (N ₂)	58
Kohlendioxid (CO ₂)	98
Schwefelhexafluorid (SF ₆)	205

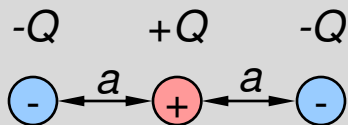
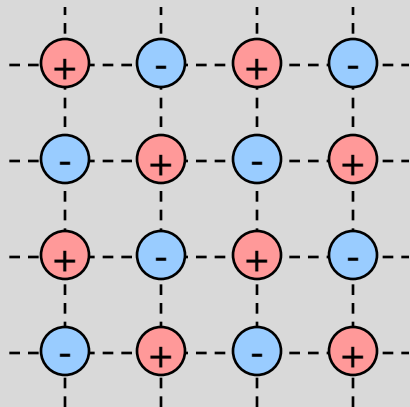
[Münch 1987]

Die Polarisierbarkeit eines Einzelatoms ist nur von dessen Radius abhängig.

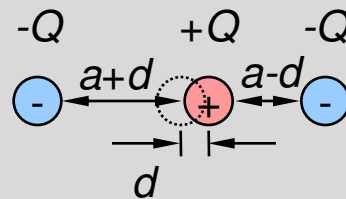
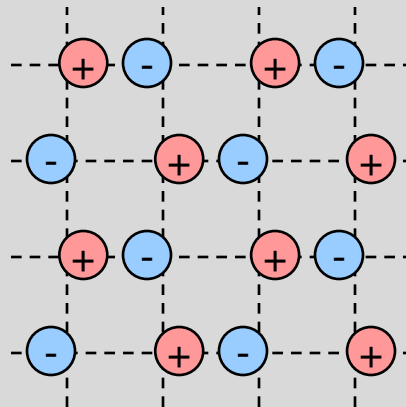
3.2 Polarisationsmechanismen

Ionenpolarisation

$$E = 0$$



$$E > 0$$



[Ivers-Tiffée 2007]

In einem Ionenkristall lenkt das elektrische Feld E Kationen ($+Q$) und Anionen ($-Q$) in entgegengesetzte Richtung aus. Im Gleichgewicht ist elektrische Kraft gleich Rückstellkraft (Ladungsverschiebung um d).

$$Q \cdot E = k \cdot d$$

Konstante k abhängig von Kristallstruktur, Gitterabstand, Bindungsenergie, etc.

Induziertes Dipolmoment

$$p = \frac{Q}{2} \cdot (a + d - (a - d)) = \frac{Q^2}{k} \cdot E = \alpha_{ion} \cdot E$$

Ionische Suszeptibilität

$$\chi_{ion} \approx \frac{nQ^2}{\epsilon_0 k} \text{ bzw. } \chi_{ion} \approx \sum_i \frac{n_i Q_i^2}{\epsilon_0 k_i}$$

(n_i : Dichte der Atom-/ Molekülsorte i)

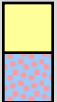
3.2 Polarisationsmechanismen

Vergleich ionischer und elektronischer Polarisation

Alkali-Halogenide (I/VII-Verbindungen)

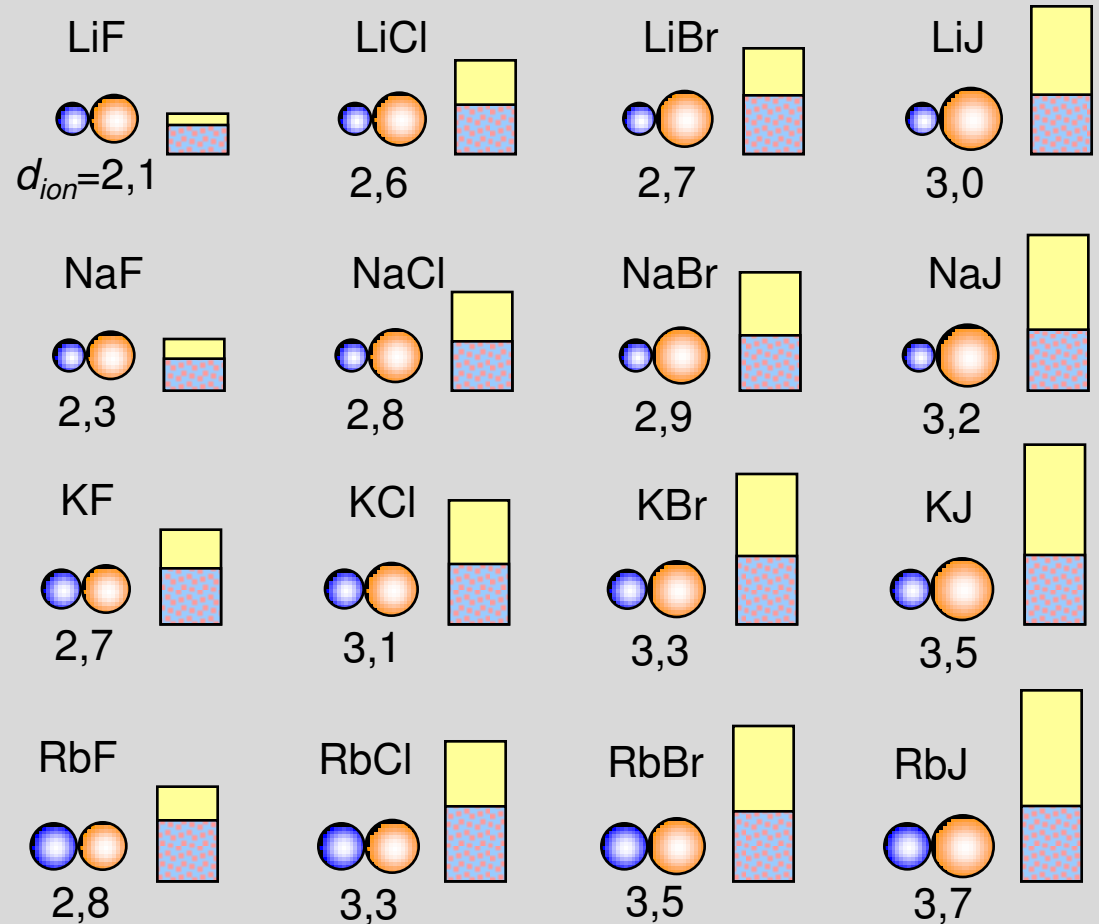
 Kation (positiv)

 Anion (negativ)

 α_{el}
 α_{ion} } Polarisierbarkeit

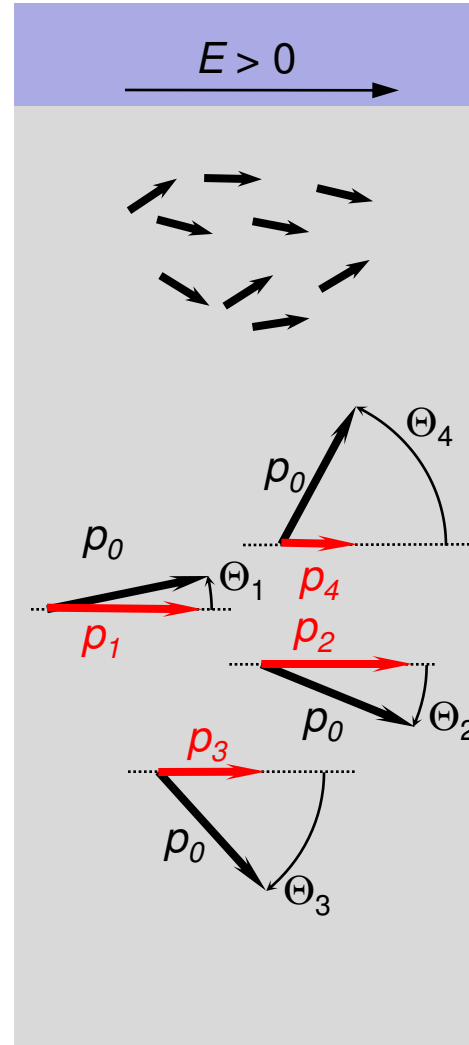
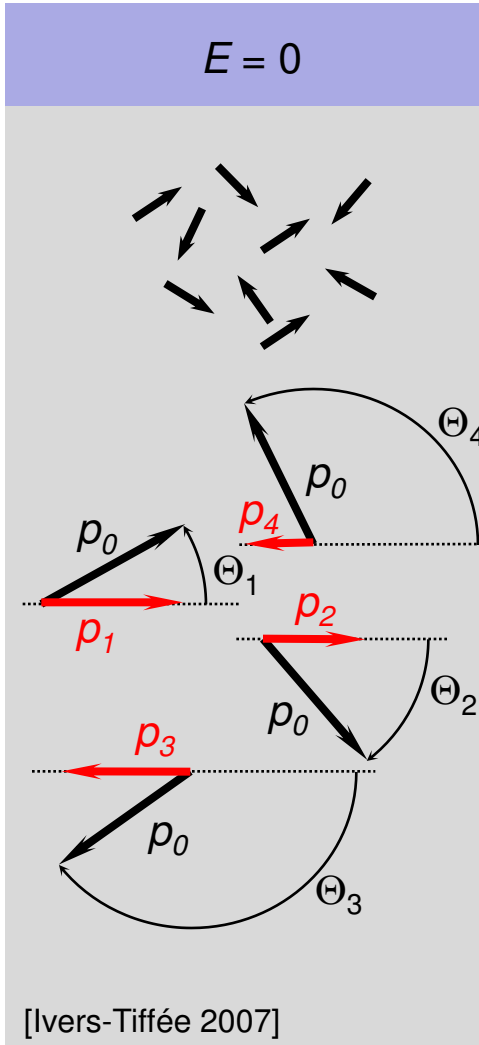
d_{ion} : Ionenabstand in 10^{-10} m

[Ivers-Tiffée 2007]



3.2 Polarisationsmechanismen

Orientierungspolarisation



Bei polaren Dielektrika werden permanente Dipole im elektrischen Feld E ausgerichtet.

Dipolmoment in Feldrichtung

$$p_i = p_0 \cdot \cos \Theta_i \quad (p_0: \text{molekularer Dipol})$$

Polarisation

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i \quad (N: \text{Anzahl der Dipole})$$

Mittlere Polarisierbarkeit

$$\alpha_{or} \approx \frac{p_0^2}{3kT} \quad \left. \vphantom{\frac{p_0^2}{3kT}} \right\} \text{Herleitung siehe folgende Folien}$$

Suszeptibilität

$$\chi_{or} \approx \frac{n \cdot p_0^2}{3kT \cdot \epsilon_0} \quad (n: \text{Dichte der Dipole})$$

3.2 Polarisationsmechanismen

Raumladungspolarisation

Raumladungspolarisation tritt in polykristallinen oder Verbundwerkstoffen (Komposite) auf. Voraussetzung sind leitfähige Körner und (dünne) isolierende Korngrenzen.

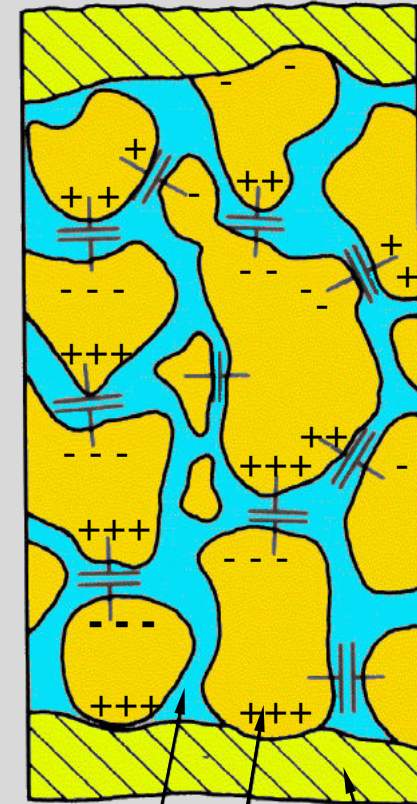
Bsp. BaTiO_3

$$\text{Kapazität } C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d}$$

Mikrokondensatoren: Große Fläche A , dünnes Dielektrikum d (in der Größenordnung der Korngrenzdicke)

➡ Raumladungs-Polarisation
 ϵ_{eff} bis zu 10^5
höchste Kapazitätswerte pro Volumen

[Hering 1994]



Sperrschicht Kontaktierung
leitende Zone

Dielektrika: Temperaturabhängigkeit

3.2 Polarisationsmechanismen

Temperaturabhängigkeit der Polarisation (1)

Temperaturkoeffizient TK_ε der Dielektrizitätszahl

$$TK_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_r} \cdot \frac{d\varepsilon_r}{dT} = \frac{(\varepsilon_r - 1) \cdot (\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} (TK_n + TK_\alpha)$$

TK_n : Thermische Ausdehnung dielektrischer Werkstoffe
Volumenausdehnungskoeffizient $\gamma = 1 \dots 6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

TK_α : Temperaturabhängigkeit der Polarisierbarkeit α :

$$TK_{\alpha_{el}} \cong 0$$

Für reine Elektronenpolarisation
negative Werte für TK_ε (-200...-20)

$$TK_{\alpha_{ion}} \cong 10^{-4} \dots 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Für starke Ionenpolarisation meist
positive Werte für TK_ε (-100...1600)

Für (unpolare) Werkstoffe mit Elektronen- und Ionenpolarisation kann $TK_\varepsilon >, =$ oder <0 sein.

3.2 Polarisationsmechanismen

Temperaturabhängigkeit der Polarisation (2)

Temperaturkoeffizient TK_a der Polarisierbarkeit a_{Or}

$$\alpha_{or} = \frac{p^2}{3kT} \sim \frac{1}{T} \quad TK_{\alpha_{or}} = \frac{1}{\alpha_{or}} \cdot \frac{d\alpha_{or}}{dT} = -\frac{1}{T}$$

Für Orientierungspolarisation meist große negative Werte für TK_{ϵ} .

Für polare Werkstoffe ($\alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{or}$) meist hohe negative TK_{ϵ} .

[Arlt 1989]

3.2 Polarisationsmechanismen

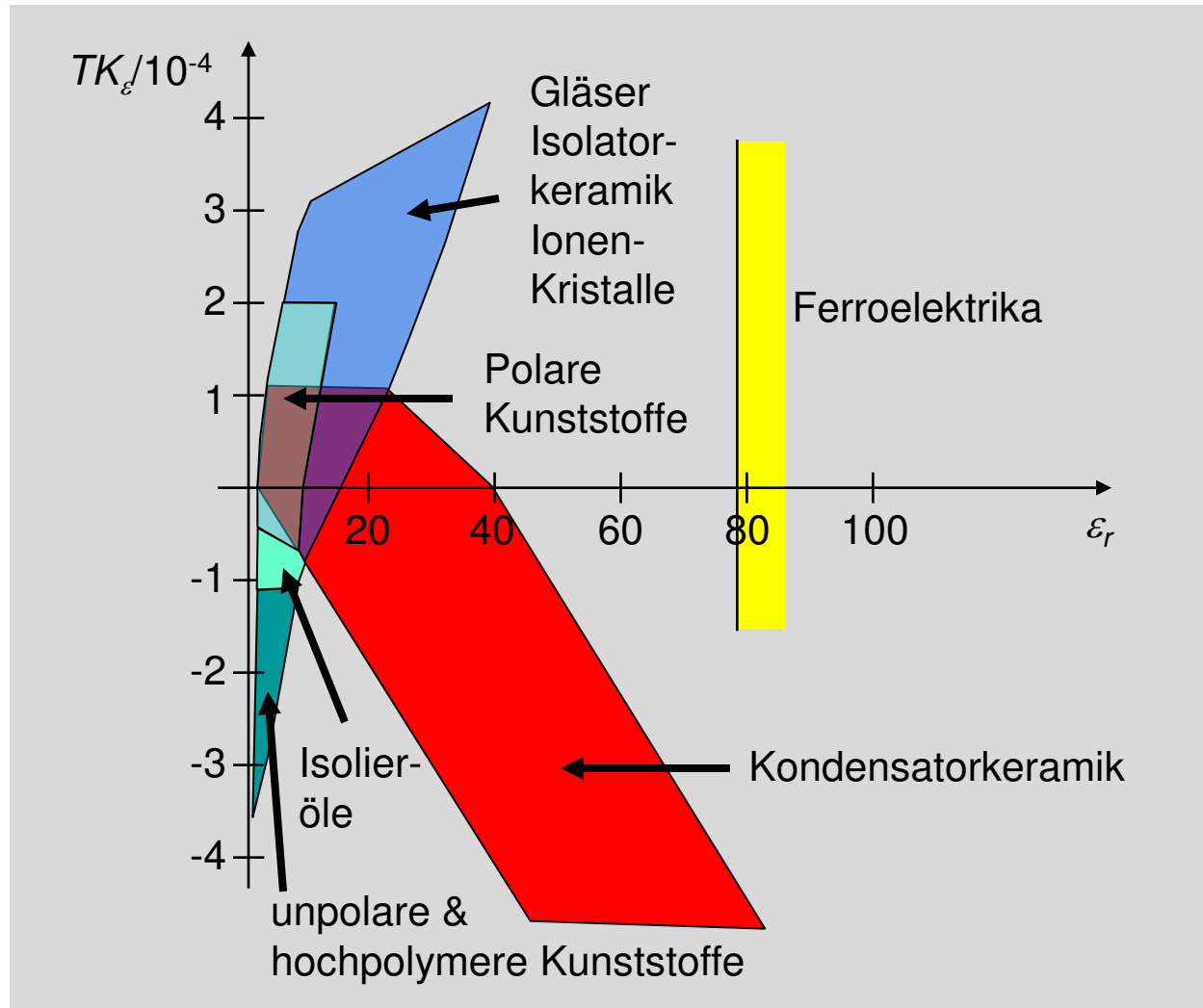
Polarisationsmechanismen im Überblick

Polarisations- mechanismus	Dipoltyp	Energie im Feld	Polarisier- barkeit α	Temperatur- abhängigkeit	Resonanz bzw. Relaxation
Elektronen- polarisation	induziert	$-\frac{1}{2} \vec{p} \vec{E}$	$4\pi\epsilon_0 R^3$	$TK_{\alpha_e} \cong 0$	Resonanz im UV
Ionen- polarisation	induziert	$-\frac{1}{2} \vec{p} \vec{E}$	$\frac{Q^2}{k}$	$TK_{\alpha_{ion}} \cong 10^{-4} \cdot K^{-1}$	Resonanz im IR
Orientierungs- polarisation	permanent	$-\vec{p} \vec{E}$	$\frac{p^2}{3kT}$	$TK_{\alpha_{or}} = -T^{-1}$	Relaxation im MW

[Arlt 1989]

3.2 Polarisationsmechanismen

Dielektrizitätszahlen und TKs von Dielektrika in der Elektrotechnik



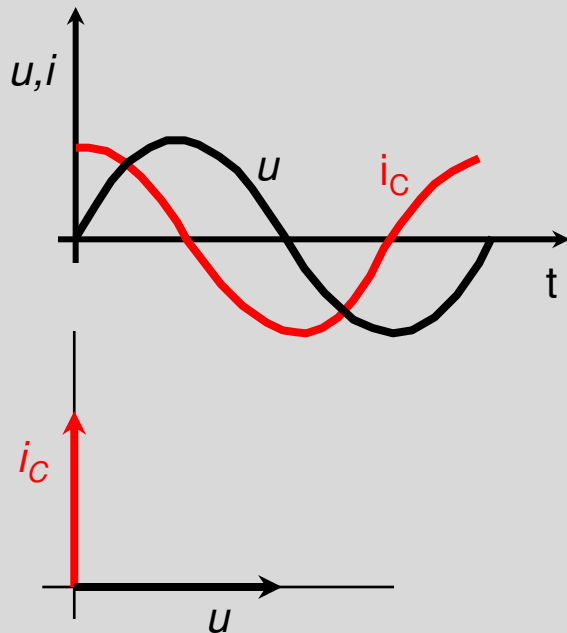
[Arlt 1989]

Dielektrische Verluste

3.3 Verhalten von Dielektrika im Wechselfeld

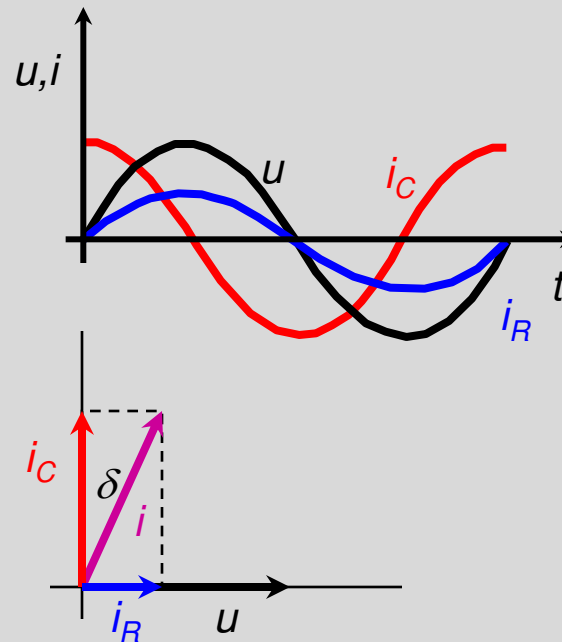
Dielektrische Verluste im Kondensator (1)

ideale Kondensatoren



Phasenverschiebung = 90°

reale Kondensatoren



Phasenverschiebung $< 90^\circ$

Wechselstrom im Kondensator

kapazitiver Imaginärteil

$$i = i_C + i_R = j\omega C \cdot u + \frac{1}{R} \cdot u$$

ohmscher Realteil

Verlustfaktor $\tan \delta$

$$\tan \delta = \frac{|i_R|}{|i_C|} = \frac{1}{\omega RC}$$

Güte Q

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} = \omega RC$$

[Schaumburg 1994]

3.3 Verhalten von Dielektrika im Wechselfeld

Dielektrische Verluste im Kondensator (2)

Relaxationsverluste durch
örtlich gebundene
Ladungsträger (Dipole)

komplexe Dielektrizitätszahl

$$\underline{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon'_r(\omega) - j\varepsilon''_r(\omega)$$

Ohmsche Verluste durch
bewegliche Ladungsträger
(Elektronen, Ionen)

elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma$$

$$i(t) = \frac{dD(t)}{dt} + \sigma \cdot E(t)$$

$$D = \underline{\varepsilon}_r(\omega) \cdot \varepsilon_0 \cdot E \quad \text{mit} \quad E = E_0 \cdot e^{j\omega t}$$

$$i = j\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \underline{\varepsilon}_r(\omega) \cdot E_0 \cdot e^{j\omega t} + \sigma \cdot E_0 \cdot e^{j\omega t}$$

$$i = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \left(\varepsilon''_r(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \cdot E_0 \cdot e^{j\omega t} + j\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'_r(\omega) \cdot E_0 \cdot e^{j\omega t}$$

Verlustfaktor: $\tan \delta = \frac{|i_R|}{|i_C|} = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_r}$ für technische Frequenzen $< 10^{12}$ Hz

3.3 Verhalten von Dielektrika im Wechselfeld

Frequenzabhängigkeit der Elektronen-/Ionenpolarisation

Gleichung für Bewegung der Elektronenhülle
im harmonischen Wechselfeld E

$$z \cdot m_e \cdot \ddot{x} + r \cdot \dot{x} + k \cdot x = z \cdot e_0 \cdot E(\omega t)$$

$z \cdot m_e$: Masse der Elektronenhülle

r : Reibungsbeiwert

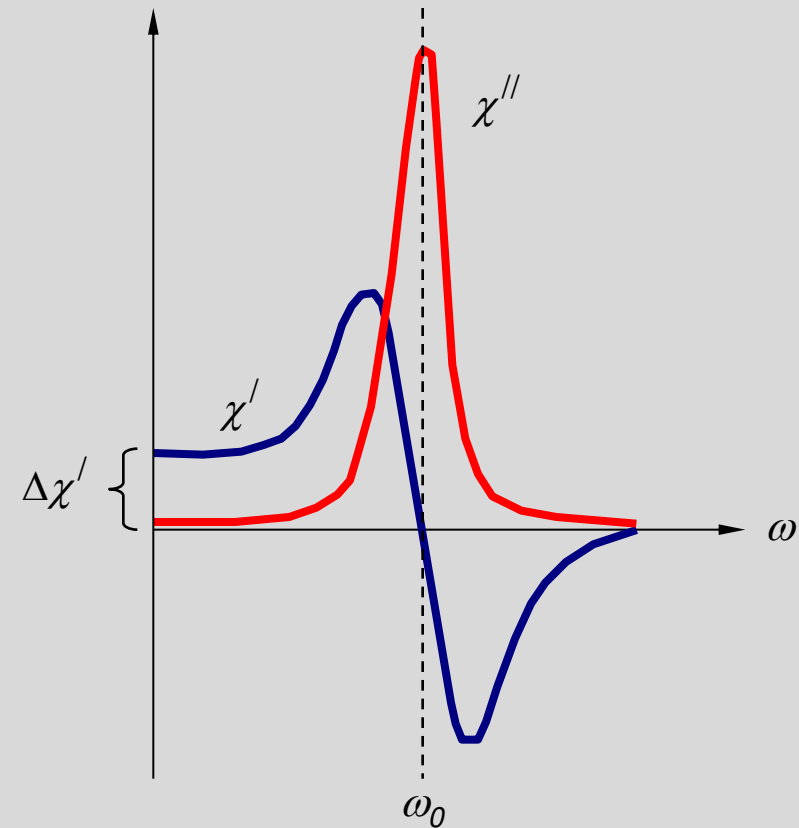
k : Coulomb-Kraftkonstante $k = \frac{(ze_0)^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}$

längere Rechnung ergibt [...]

$$\chi'(\omega) = \frac{nze_0^2}{\epsilon_0 m_e} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (r\omega/zm_e)^2}$$

$$\chi''(\omega) = \frac{nze_0^2}{\epsilon_0 m_e} \cdot \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (r\omega/zm_e)^2}$$

Spektrales Verhalten in der Umgebung der
Resonanzfrequenz ω_0



3.3 Verhalten von Dielektrika im Wechselfeld

Frequenzabhängigkeit der Orientierungs-/ Raumladungspolarisation

Gleichung für die Polarisierung im harmonischen Wechselfeld E

$$\tau_0 \cdot \dot{P} + P = \varepsilon_0 \cdot \Delta\chi' \cdot E(\omega t)$$

τ_0 : Relaxationszeit/Zeitkonstante

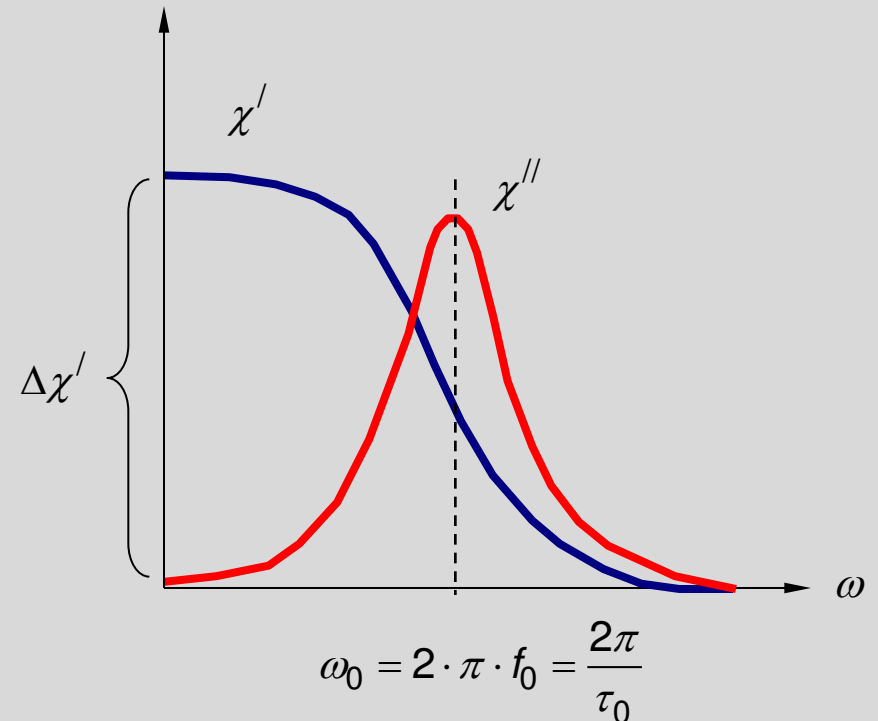
P : Polarisation

längere Rechnung ergibt [...]

$$\chi'(\omega) = \frac{\Delta\chi'}{1 + \tau_0^2 \omega^2}$$

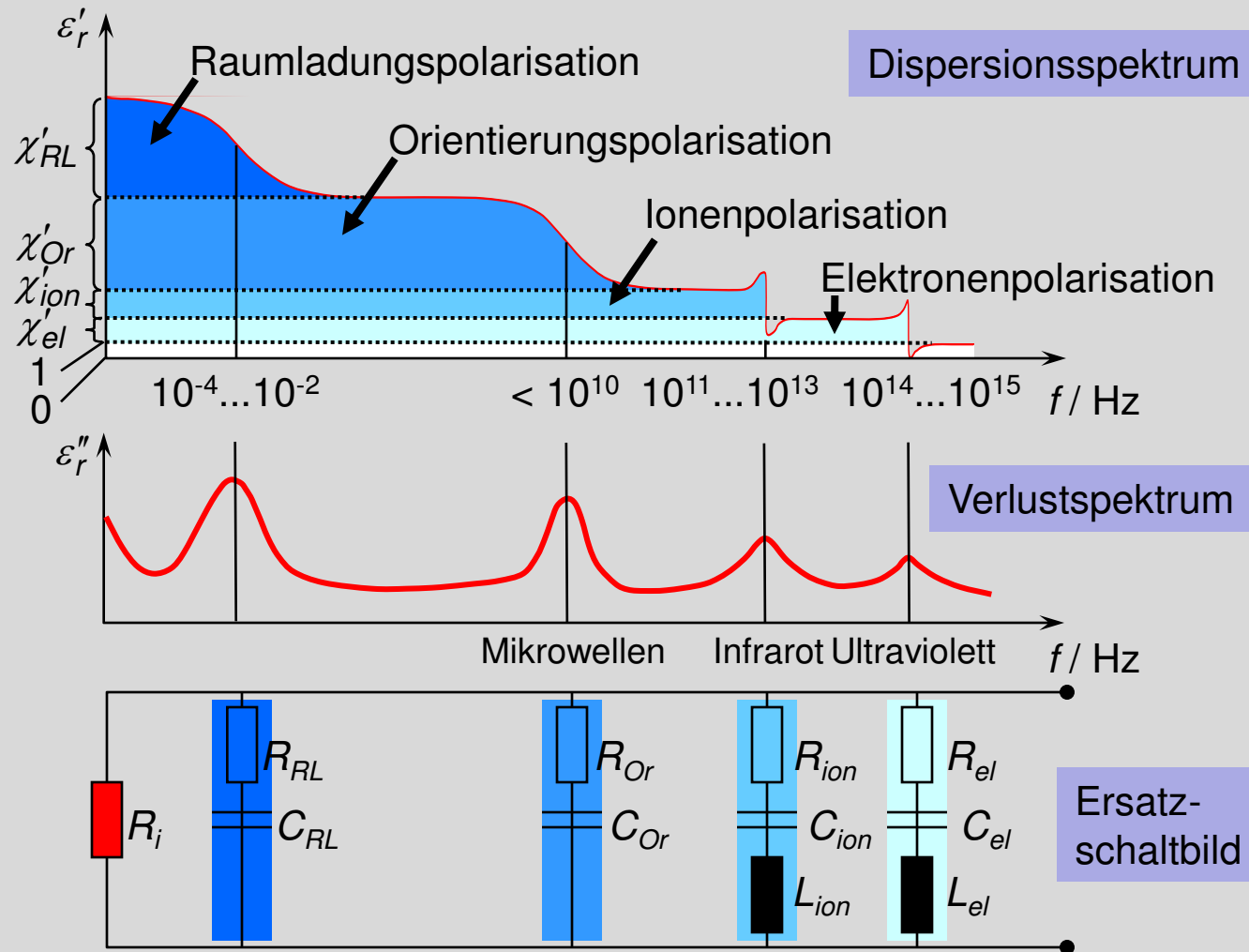
$$\chi''(\omega) = \frac{\Delta\chi' \cdot \omega \tau_0}{1 + \tau_0^2 \omega^2}$$

Spektrales Verhalten in der Umgebung der Relaxationsfrequenz ω_0



3.3 Verhalten von Dielektrika im Wechselfeld

Vollständiges Dispersions- und Verlustspektrum



Relaxation

Raumladungspolarisation
Orientierungspolarisation

Resonanz

Ionenpolarisation
Elektronenpolarisation

[Schaumburg 1994]

3.3 Verhalten von Dielektrika im Wechselfeld

Dielektrizitätszahlen und dielektrische Verlustfaktoren

	Dielektrizitätszahl ε_r	Verlustfaktor $\tan \delta \cdot 10^3$	
Kunsthharze	4...10	200...500	Kunststoffe organische Werkstoffe
Unpolare Kunststoffe	2...2,5	< 0,5	
Polare Kunststoffe	2,5...6	1...20	
Technische Gläser	3,5...12	0,5...10	Keramik / Glas anorganische Werkstoffe
Silikatkeramik	4...6,5	1...20	
NDK-Kondensatorkeramik	6...200	< 0,6	
HDK-Kondensatorkeramik	200...10 ⁴	2...20	

[Münch 1993]

NDK: Niedrige Dielektrizitätskonstante / HDK: Hohe Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon_r = f(T, f, E, \text{mech. Kraft, Raumrichtung})$$

Piezoelektrische Werkstoffe

3.4 Piezoelektrische Werkstoffe

Piezoelektrika, Pyroelektrika und Ferroelektrika

Spezielle Dielektrika

Kristallklassen ohne Symmetriezentrum

Piezoelektrika

Polarisation induziert durch mechanische Dehnung

z.B. Quarz (SiO_2)

Pyroelektrika

spontane Polarisation (unabhängig vom elektrischen Feld)

z.B. Turmalin

Ferroelektrika

spontane Polarisation (durch äußeres Feld beeinflussbar)

Auftreten von Domänen

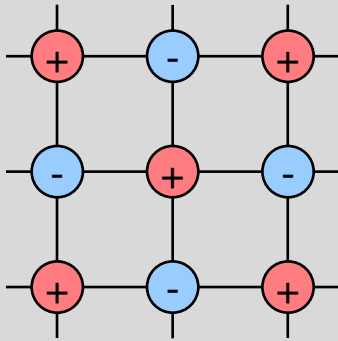
z.B. Bariumtitanat (BaTiO_3)

z.B. Bleizirkonat-Titanat ($\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$)

3.4 Piezoelektrische Werkstoffe

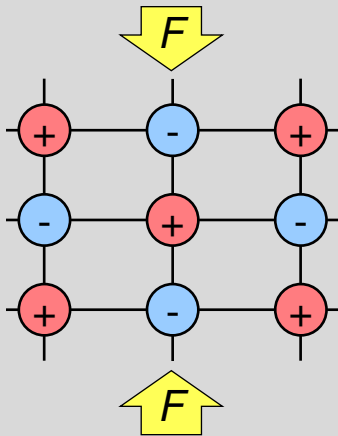
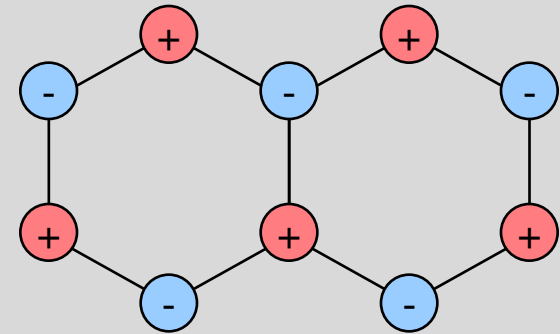
Zur Ursache des piezoelektrischen Effekts

Kristallgitter mit Symmetriezentrum
⇒ nicht piezoelektrisch

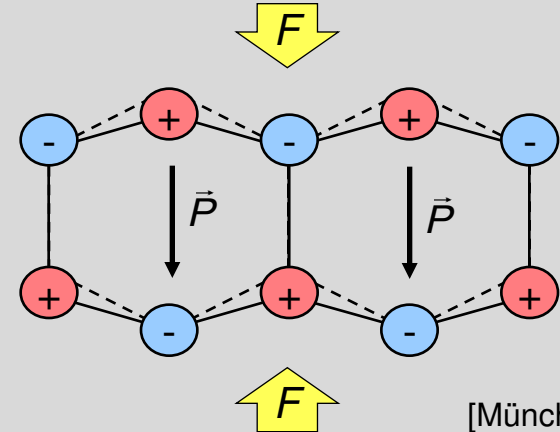


unbelastet
 $F = 0$

Kristallgitter ohne Symmetriezentrum
⇒ piezoelektrisch



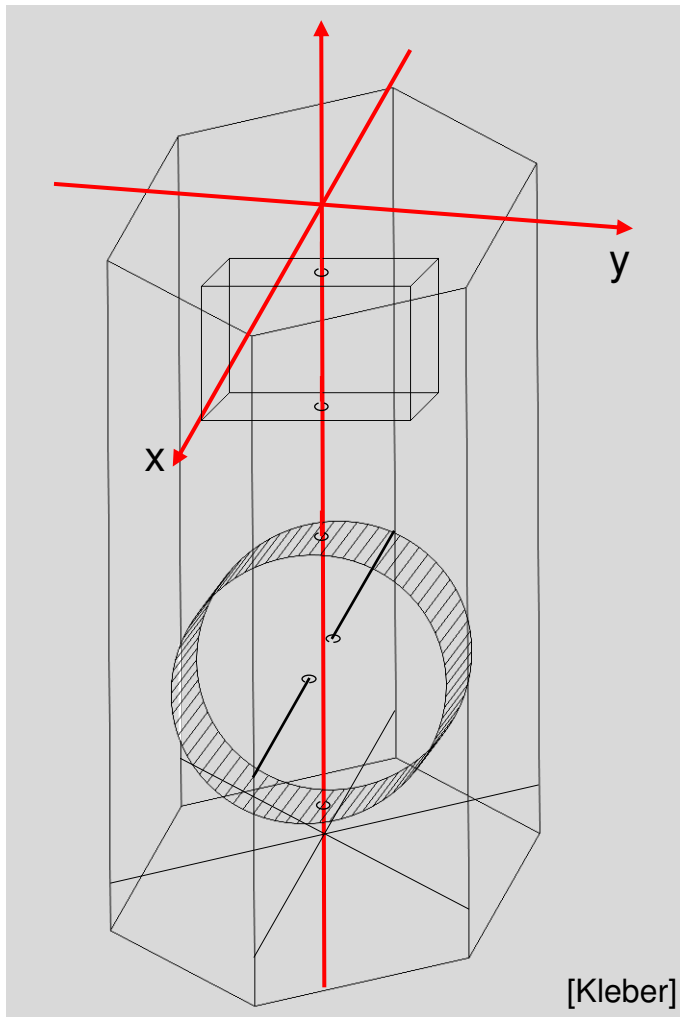
belastet
 $F \neq 0$



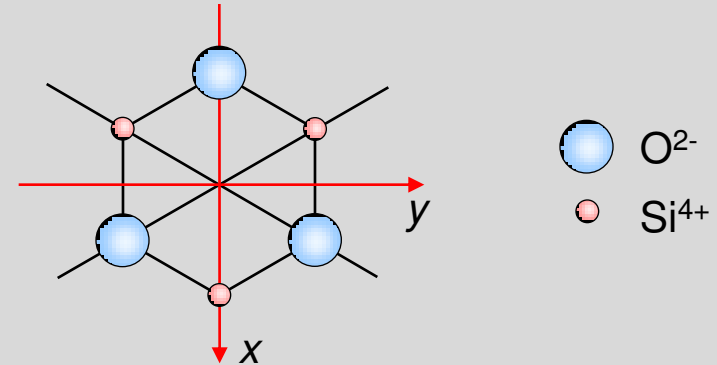
[Münch 1993]

3.4 Piezoelektrische Werkstoffe

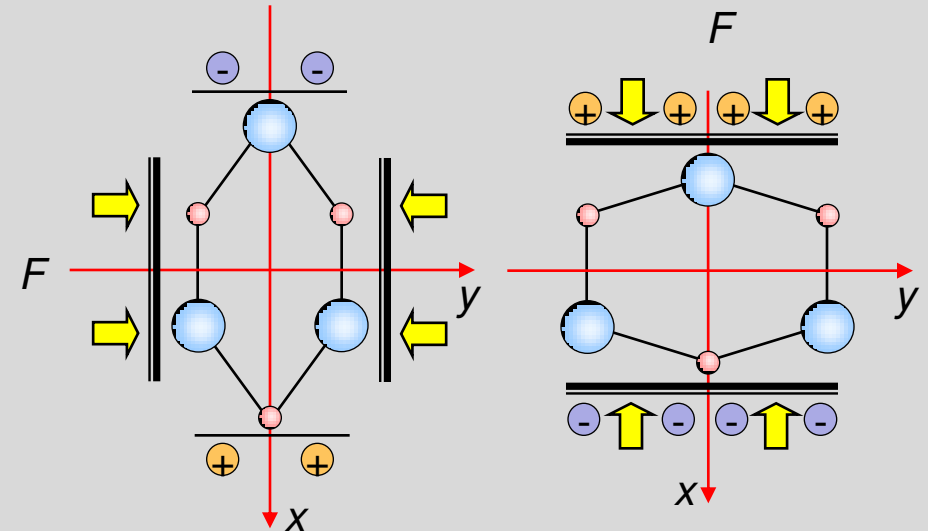
Piezoeffekt am Beispiel des Quarzkristalls (SiO_2)



unbelastet
 $F = 0$

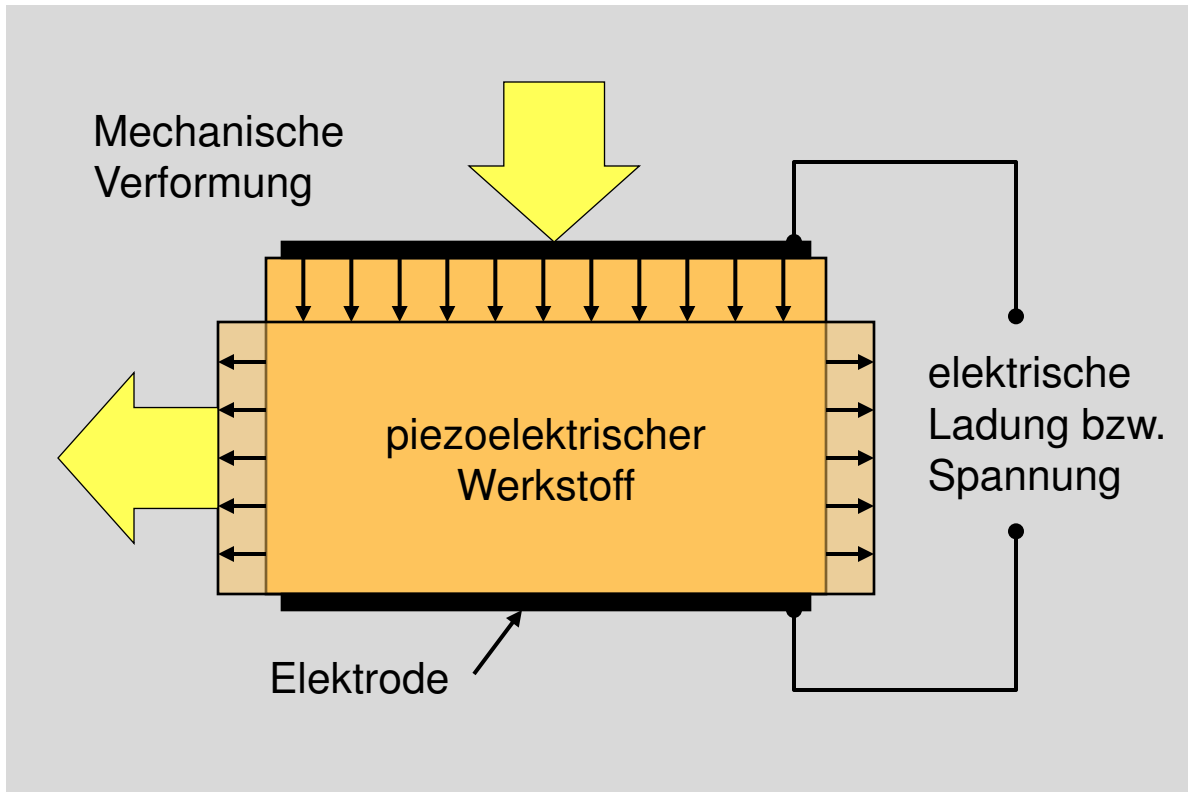


belastet
 $F \neq 0$



3.4 Piezoelektrische Werkstoffe

Direkter und indirekter piezoelektrischer Effekt



Direkter Piezoeffekt

Mechanische Anregung



Ladung / elektr. Spannung

Indirekter Piezoeffekt

Elektrische Anregung



Dehnung / mechan. Spannung

3.4 Piezoelektrische Werkstoffe

Piezoelektrische Gleichungen

$$(1) \quad \varepsilon_M = s^E \cdot \sigma_M + d \cdot E$$

$$(2) \quad D = d \cdot \sigma_M + \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r^T \cdot E$$

$$(3) \quad \varepsilon_M = s^D \cdot \sigma_M + g \cdot D$$

$$(4) \quad E = -g \cdot \sigma_M + \frac{D}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r^T}$$

ε_M : mechanische Dehnung

σ_M : mechanische Spannung [N/m²]

s^E : Elastizitätsmodul bei konstantem E ($E = 0$ Kurzschluss)

s^D : Elastizitätsmodul bei konstantem D ($D = 0$, Leerlauf)

ε_r^T : Dielektrizitätszahl bei konstantem σ_M ($\sigma_M = 0$, ungeklemmt)

d : piezoelektrische Ladungskonstante [m/V]

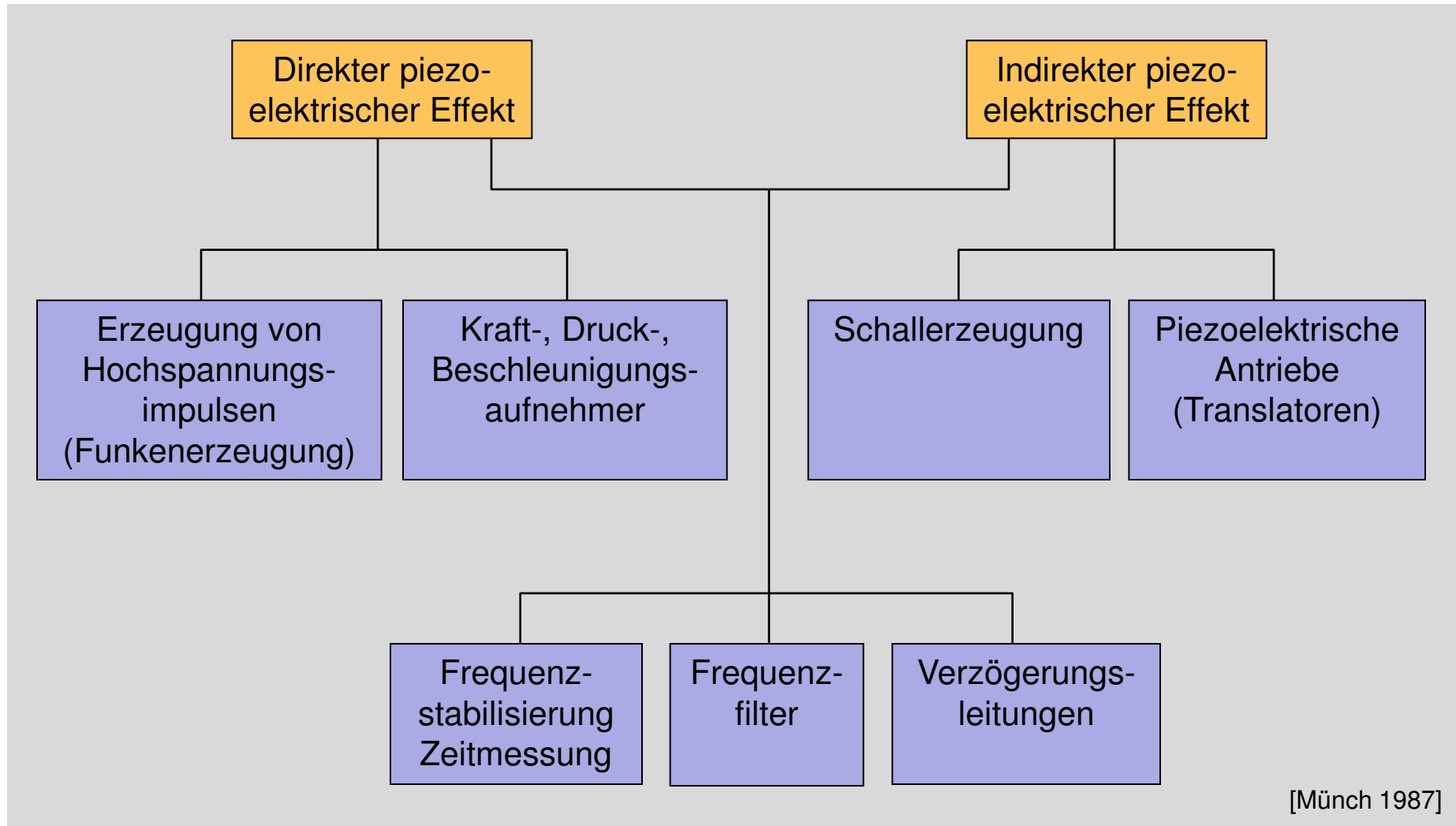
g : piezoelektrische Spannungskonstante [Vm/N]

Piezoelektrischer Kopplungsfaktor k (eine Art Gütemaß)

$$k^2 = \frac{\text{abgegebene mechanische Energie}}{\text{aufgenommene elektrische Energie}} = \frac{d^2}{s^E \cdot \varepsilon_r^T \cdot \varepsilon_0} = \frac{g^2 \cdot \varepsilon_r^T \cdot \varepsilon_0}{s^E}$$

3.4 Piezoelektrische Werkstoffe

Anwendungen des piezoelektrischen Effekts



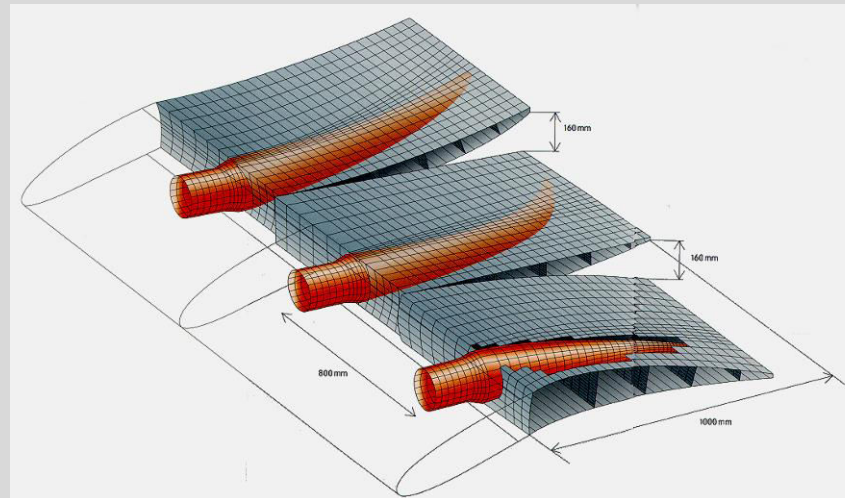
3.4 Piezoelektrische Werkstoffe

Weiterführende Veranstaltung

Sensorsysteme (Integrierte Sensor-Aktor-Systeme)

Sommersemester 2 SWS, Mittwoch 14:00 -15:30 Uhr

W. Wersing (Siemens AG)



Vorlesung 11

Pyroelektrische Werkstoffe

3.6 Pyroelektrische Werkstoffe

Pyroelektrischer Effekt und Pyrokoeffizient

Phänomen

Bei gleichmäßiger Erwärmung eines Kristalls werden an dessen polaren Stirnflächen elektrische Ladungen influenziert.

Der Effekt ist zurückzuführen auf die Änderung der remanenten Polarisation P_r mit der Temperatur T .

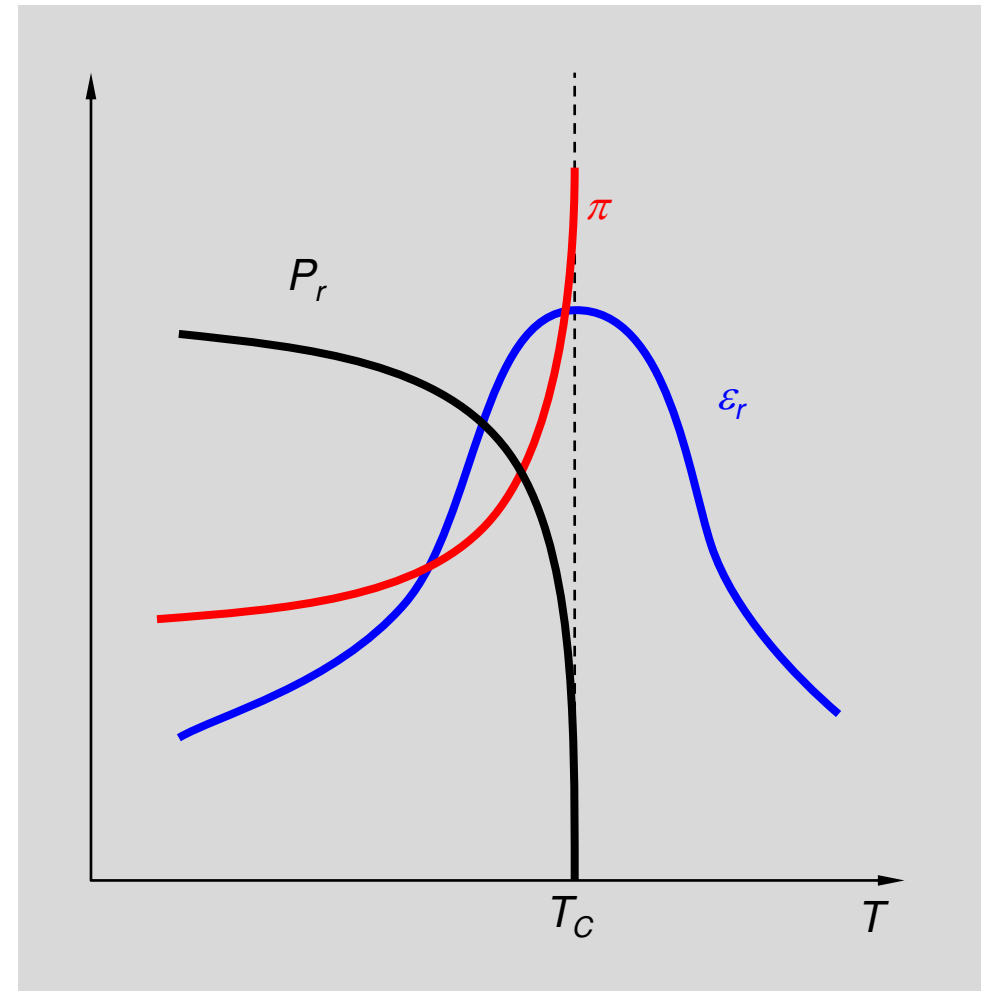
Ab $T > T_C$ verschwindet der Effekt

Definition

$$\text{Pyrokoeffizient } \pi_P = \frac{dP_r}{dT} \quad [\pi_P] = \text{As m}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

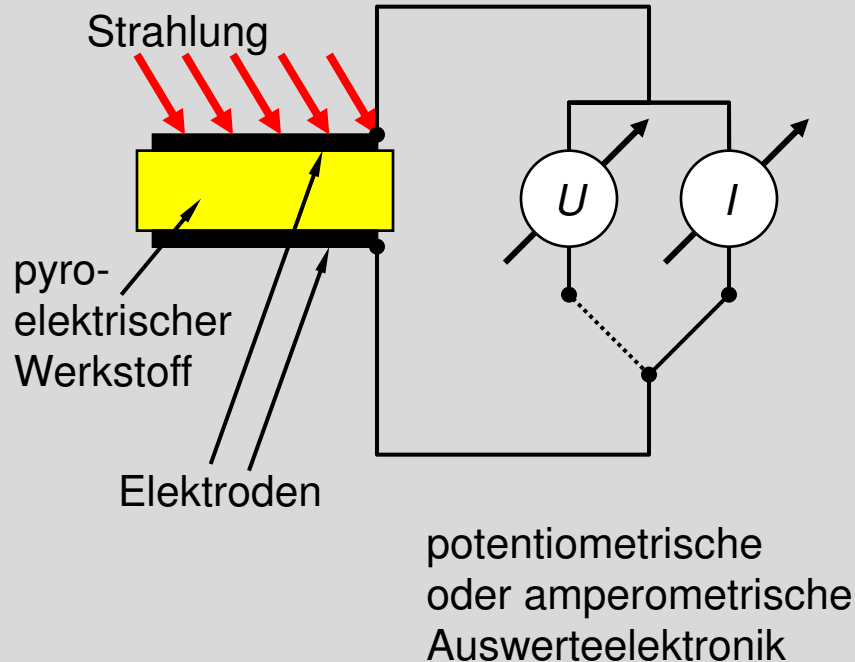
P_r : remanente Polarisation

T : Temperatur



3.6 Pyroelektrische Werkstoffe

Anwendung: Pyroelektrischer Detektor/Infrarotdetektor



Potentiometrische Auswertung

$I = 0$, d.h. keine Änderung der Plattenladung/
Gesamtpolarisation.

$$\Delta U = \pi_P \cdot \frac{A \cdot \Delta T}{C}$$

Amperometrische Auswertung

$U = 0$, Stromimpuls/Stromintegration

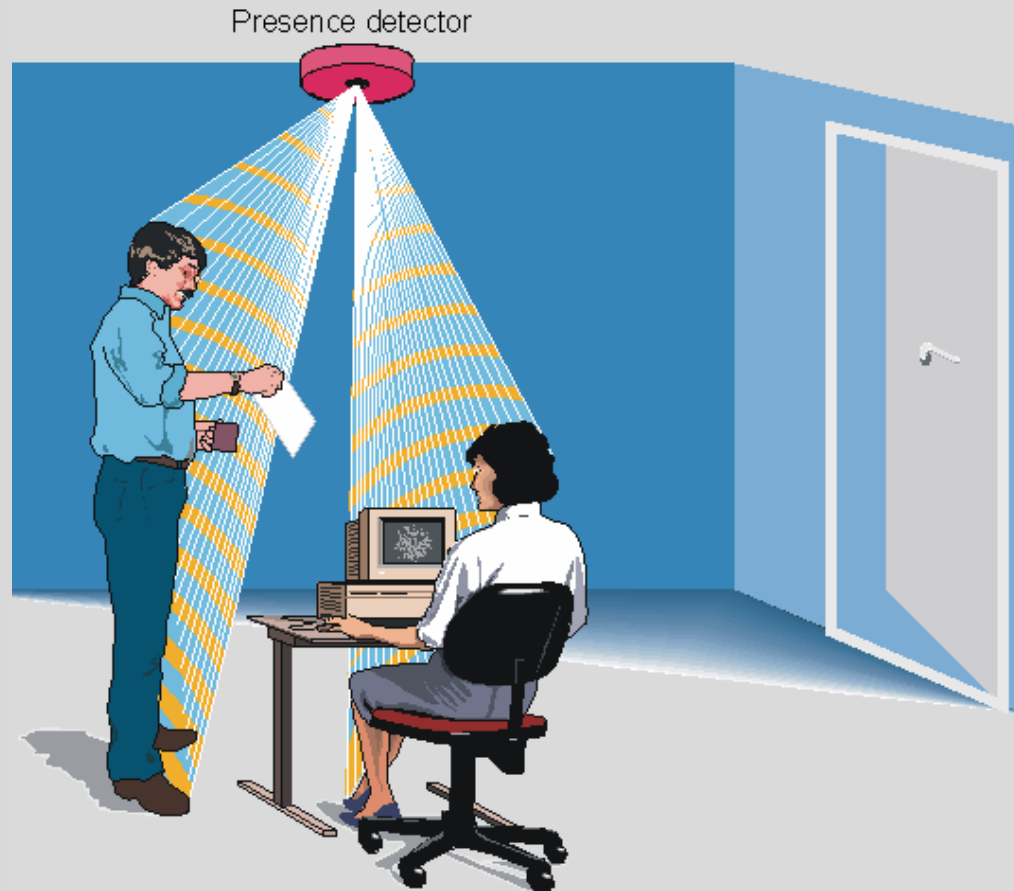
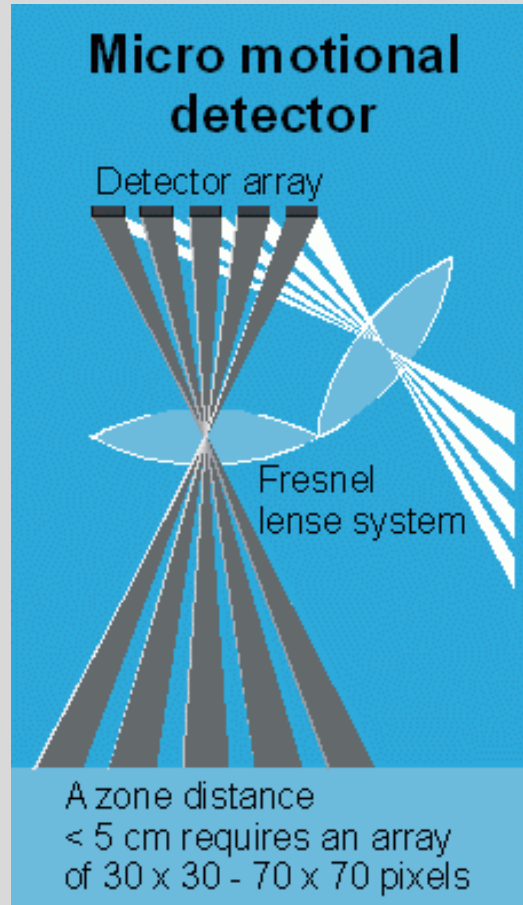
$$\Delta Q = \pi_P \cdot A \cdot \Delta T$$

A: Elektrodenfläche

C: Kapazität

3.6 Pyroelektrische Werkstoffe

Low-Cost Pyroelektrischer Sensor (Bewegungsmelder)

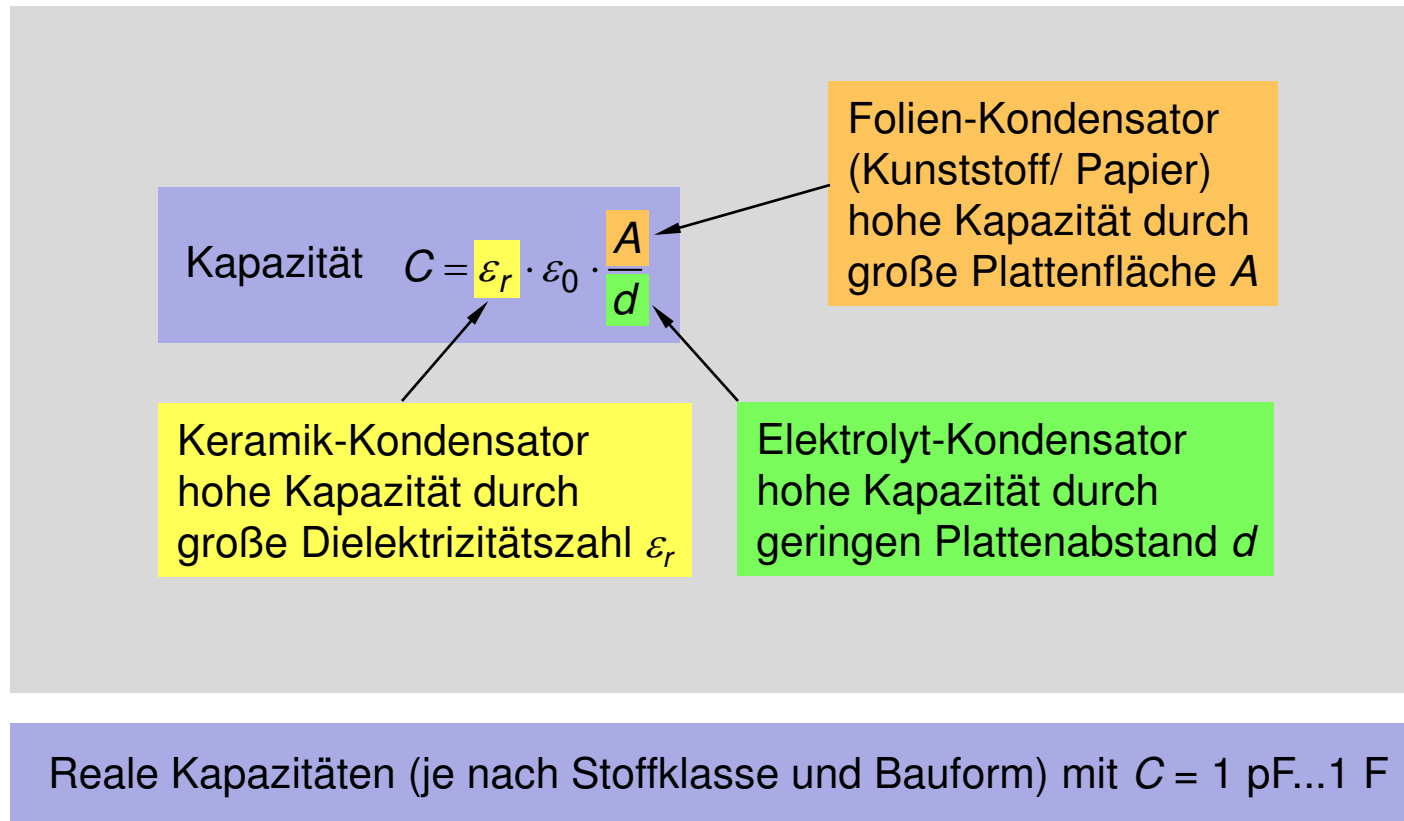


[Siemens]

Kondensatoren

3.7 Kondensatoren

Kondensatorfamilien im Überblick



3.7 Kondensatoren

Auswahlkriterien für die Anwendung in Schaltungen

Auswahlkriterien

- Kapazität C (1 pF bis 1 F)
- Nennspannung (1,5 V ... > 1 kV)
- Betriebstemperatur (typisch -55 ... 125 °C)
- Verlustfaktor (typ. Angabe bei 25 °C, 1 kHz)
- Temperaturkoeffizient der Kapazität
- Bauform und Volumen

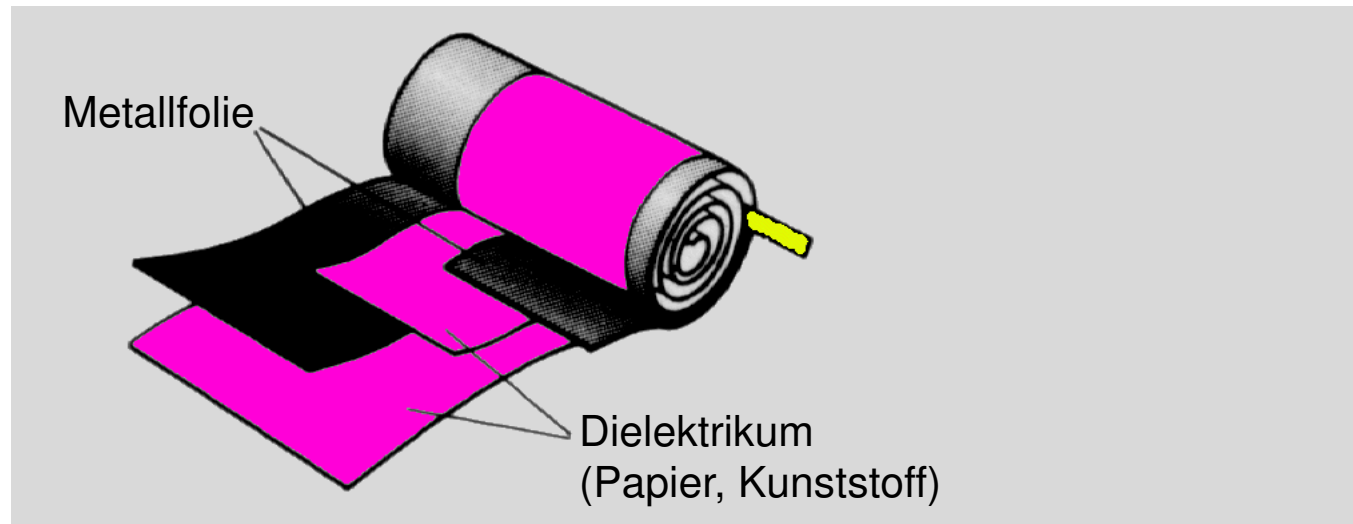
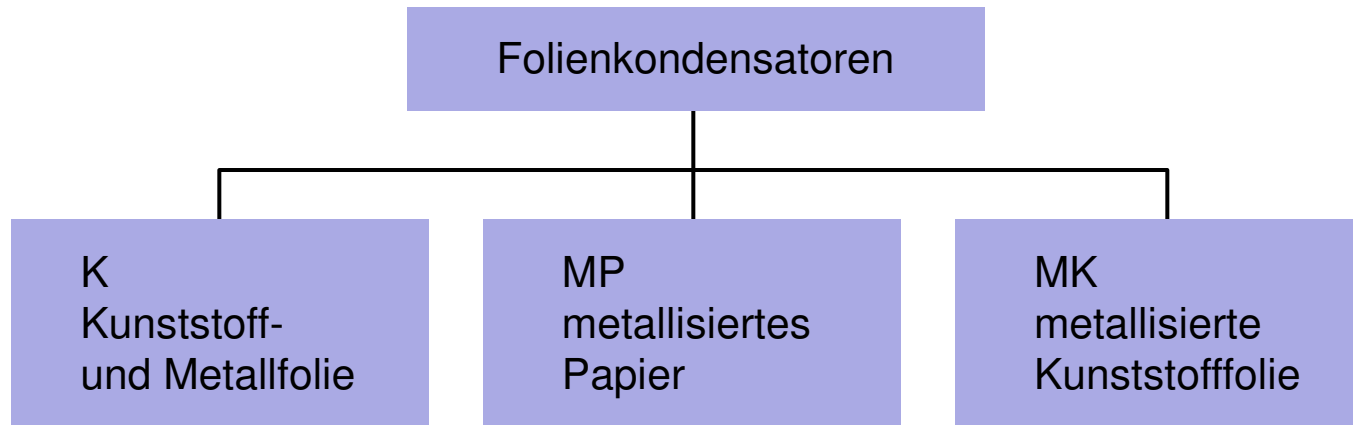
Detaillierte Charakterisierung

- Toleranz $C \pm \Delta C$
- Temperaturverlauf $C(T)$
- Frequenzverlauf $C(\omega)$
- Spannungsabhängigkeit $C(U)$
- Leckstrom bei Gleichspannung (RC -Zeit)
- selbstheilende Eigenschaften
- Lebensdauererwartung

[Waser]

3.7 Kondensatoren

Folienkondensatoren im Überblick



typisches Aussehen

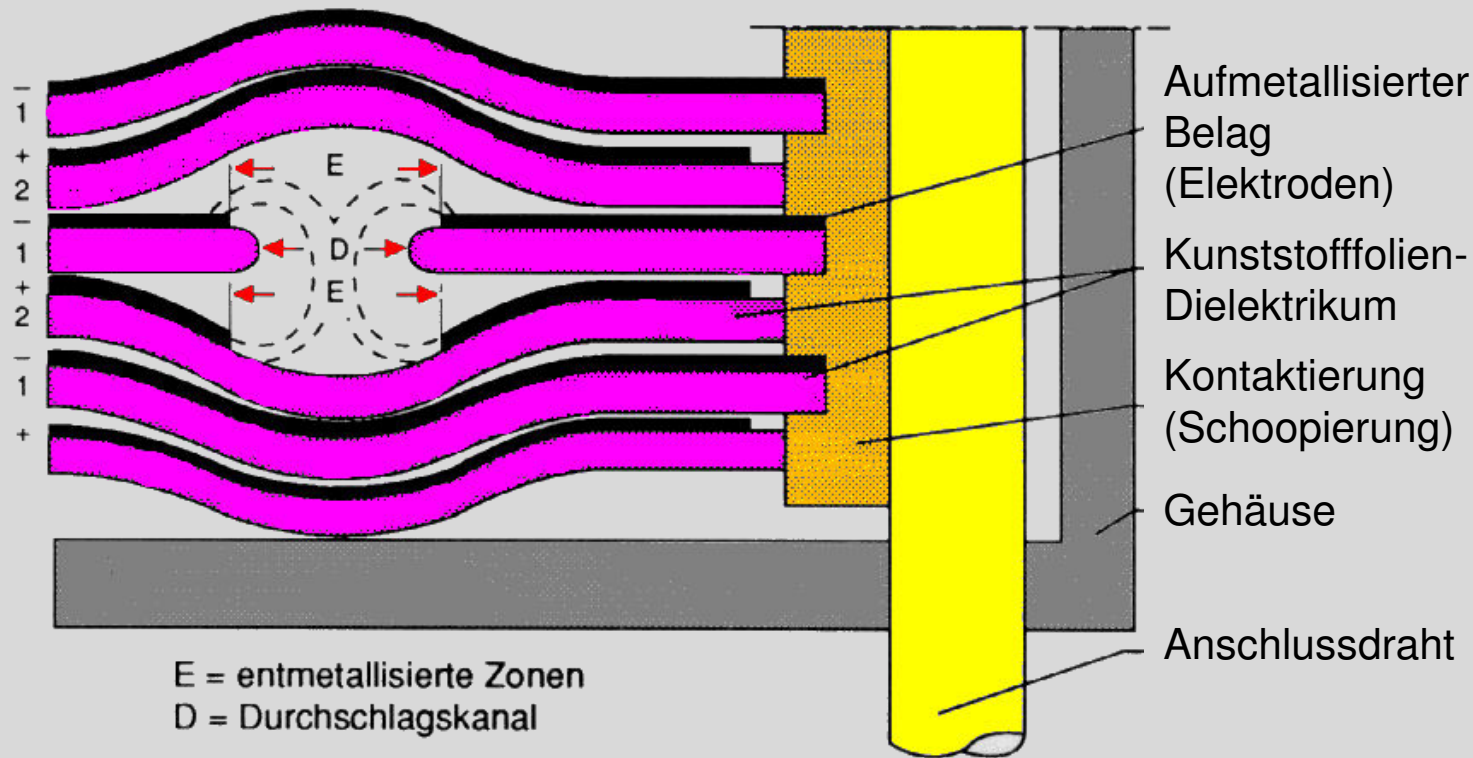


[Hering 1994]

3.7 Kondensatoren

Selbstheilung bei Folienkondensatoren

MP- und MK-Folienkondensatoren



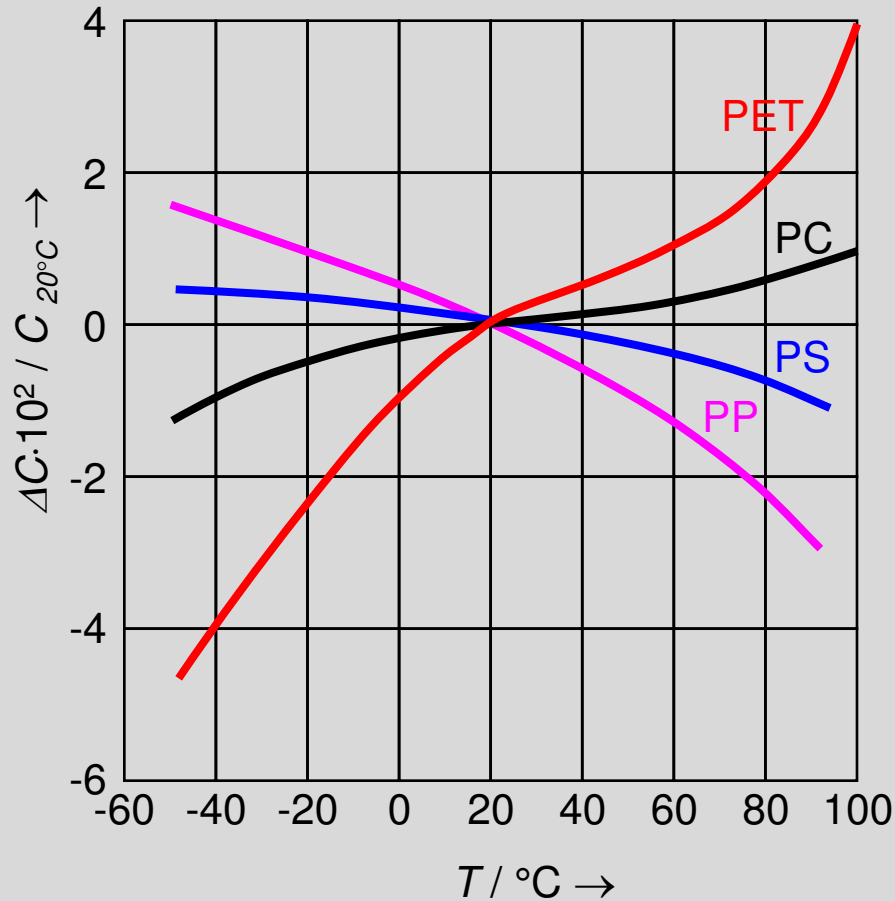
Elektrischer Durchschlag
↓
Verdampfung der zerstörten Gebiete
↓
Trennung vom Kondensator
↓
Selbstheilung nach Durchschlag

[Schaumburg 1990]

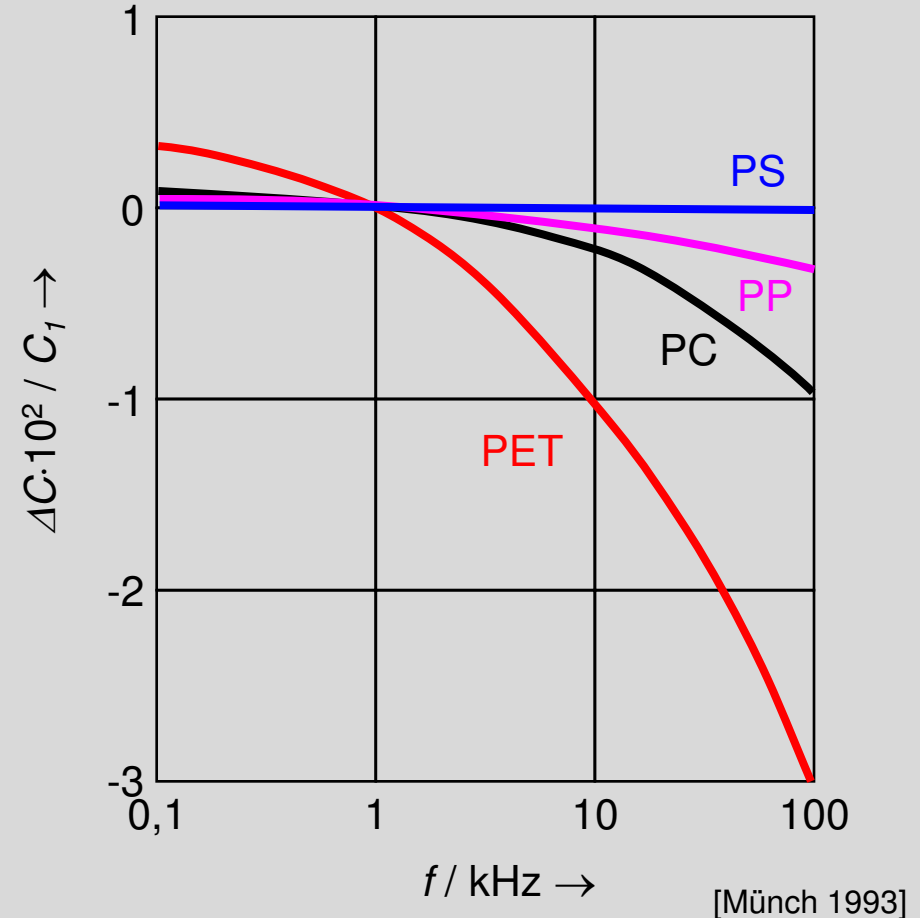
3.7 Kondensatoren

Temperatur- und Frequenzabhängigkeit bei Folienkondensatoren

$\Delta C / C_{20^\circ\text{C}}$ als Funktion der Temperatur



$\Delta C / C_1$ als Funktion der Frequenz



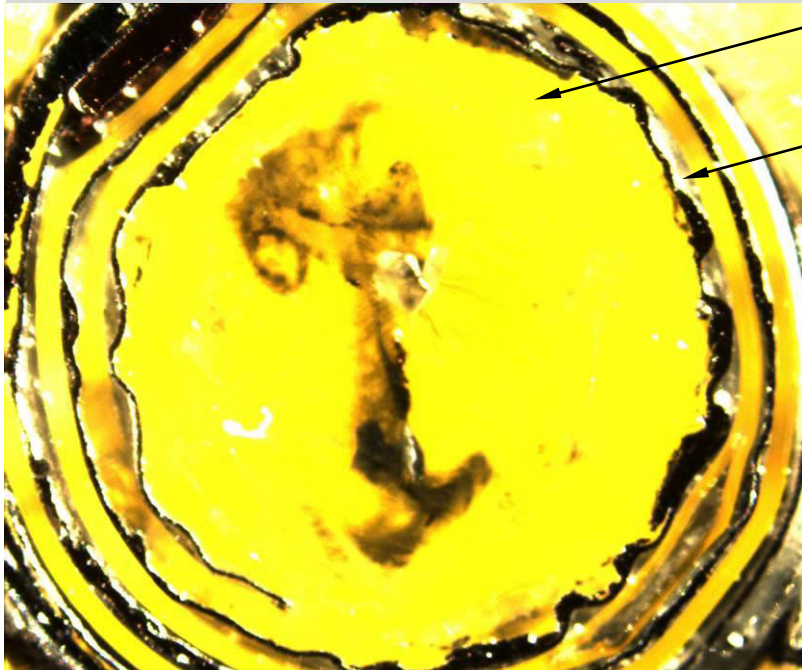
PET: Polyester, PC: Polycarbonat, PS: Polystyrol, PP: Polypropylen

3.7 Kondensatoren

Realer Metall-Kunststoff-Folienkondensator (MKS)

Lichtmikroskop
50-fache Vergrößerung

1 mm



Einbettmasse

beidseitig
metallisierte
Kunststofffolie
(Dielektrikum)

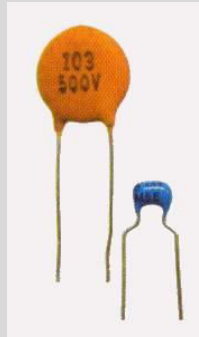


100 μm

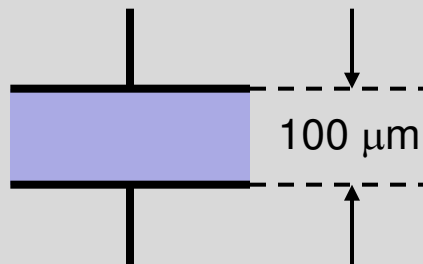
Elektronenmikroskop
1000-fache Vergrößerung

3.7 Kondensatoren

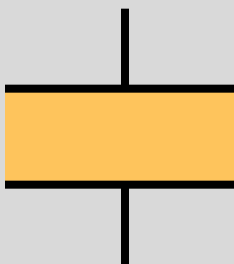
Keramikkondensatoren im Überblick



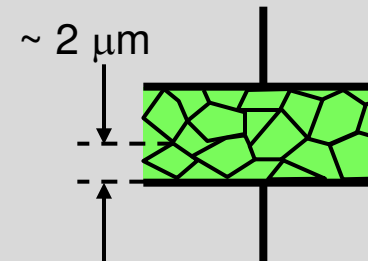
Typ 1 NDK



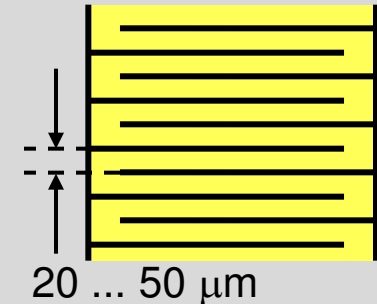
Typ 2 HDK



Typ 3 Sperrschicht



Vielschicht



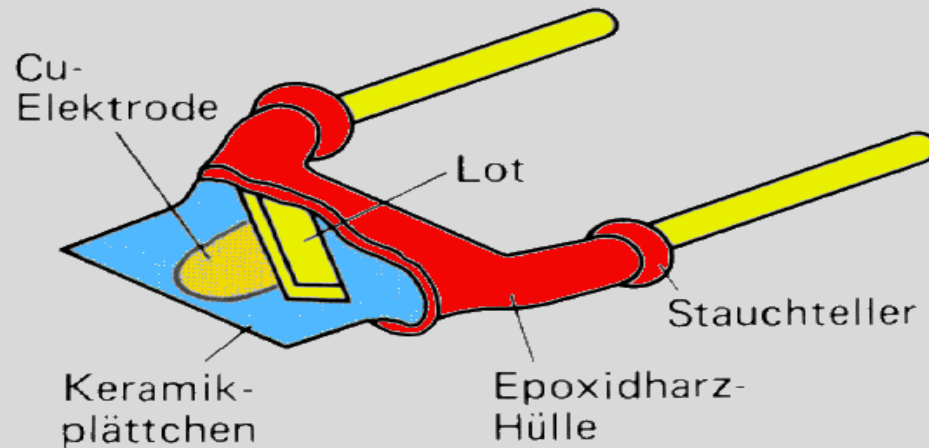
Werkstoffe	Mischungen aus paraelektrischen W.	Mischungen aus ferroelektrischen W. auf BaTiO ₃ -Basis	ferroelektrische W. dotiertes BaTiO ₃	Typ 1 oder Typ 2
ϵ_r	20 ... 200	1000 ... 16000	$\epsilon_{\text{eff}} \approx 10^5$	wie Typ 1 bzw. 2
$\tan \delta$	0,2 ... $5 \cdot 10^{-3}$	10 ... $20 \cdot 10^{-3}$	20 ... $50 \cdot 10^{-3}$	wie Typ 1 bzw. 2
C	1 pF ... 1 nF	0,2 ... 22 nF	10 ... 100 nF	10 pF ... 10 nF (Typ 1) 1 nF ... 1 μF (Typ 2)
Effekte	$\alpha_{el} + \alpha_{ion}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{or}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{or} + \alpha_{RL}$	$\alpha_{el} + \alpha_{ion} (+ \alpha_{or})$

NDK/ HDK: niedrige/hohe Dielektrizitätskonstante

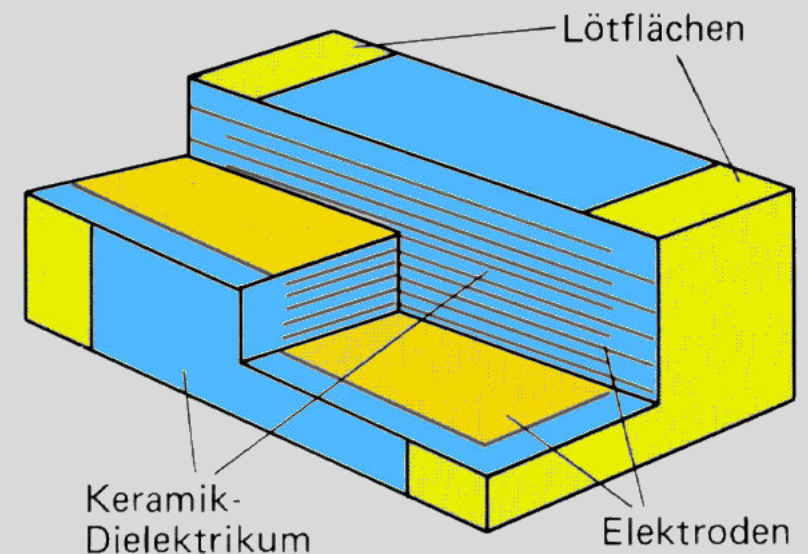
3.7 Kondensatoren

Aufbau keramischer Ein- und Vielschichtkondensatoren

Einschicht- oder Scheibenkondensator



Vielschichtkondensator



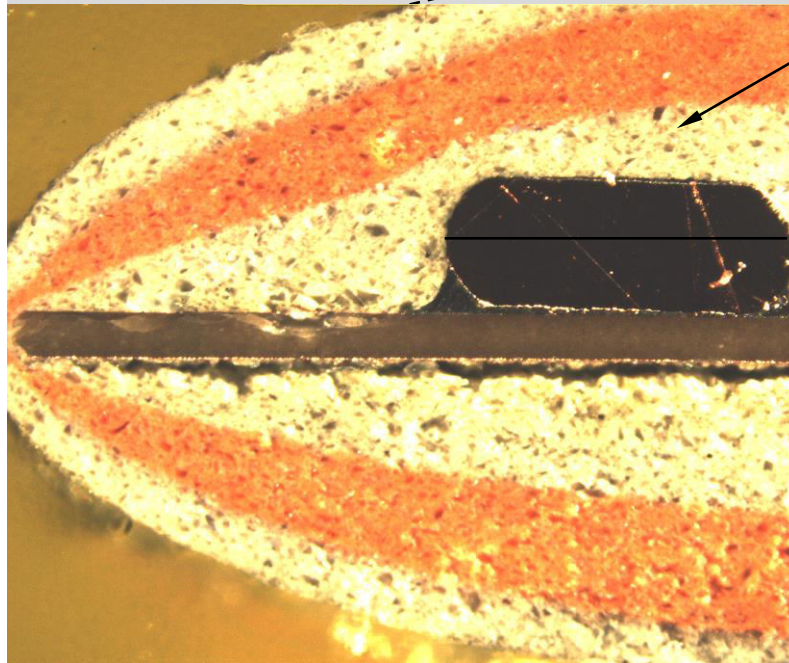
[Hering 1994]

3.7 Kondensatoren

Realer keramischer Einschichtkondensator (Typ 1 und 2)

Lichtmikroskop
50-fache Vergrößerung

1 mm



Einbettmasse

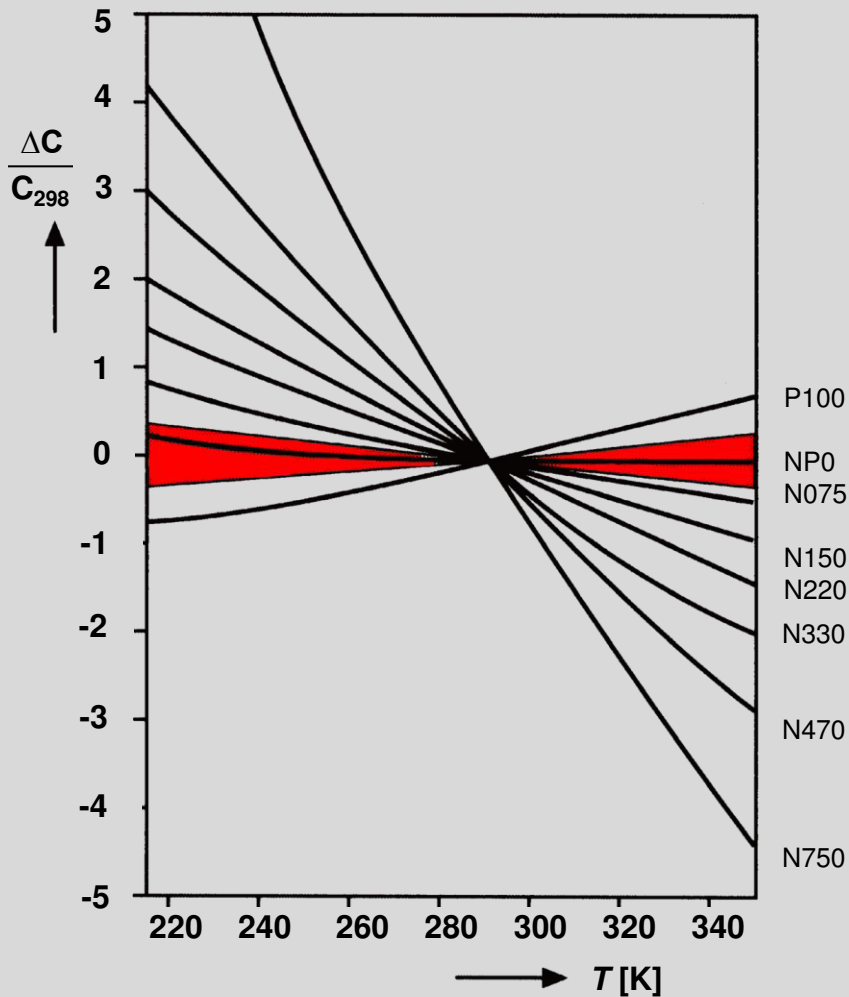
keramisches
Dielektrikum

metallisierte
Oberfläche

Kontaktierung

3.7 Kondensatoren

Temperaturabhängigkeit von Keramikkondensatoren Typ 1



Werkstoffe mit einem definierten,
linearen Temperaturkoeffizienten
(positiv, negativ oder null)

TK_{ϵ} von $\text{TiO}_2 \approx -1000 \text{ ppm/K} = \text{N1000}$

TK_{ϵ} von $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20} \approx 0 \text{ ppm/K} = \text{NP0 (COG)}^*$

TK_{ϵ} von $\text{MgTiO}_3 \approx +100 \text{ ppm/K} = \text{P100}$

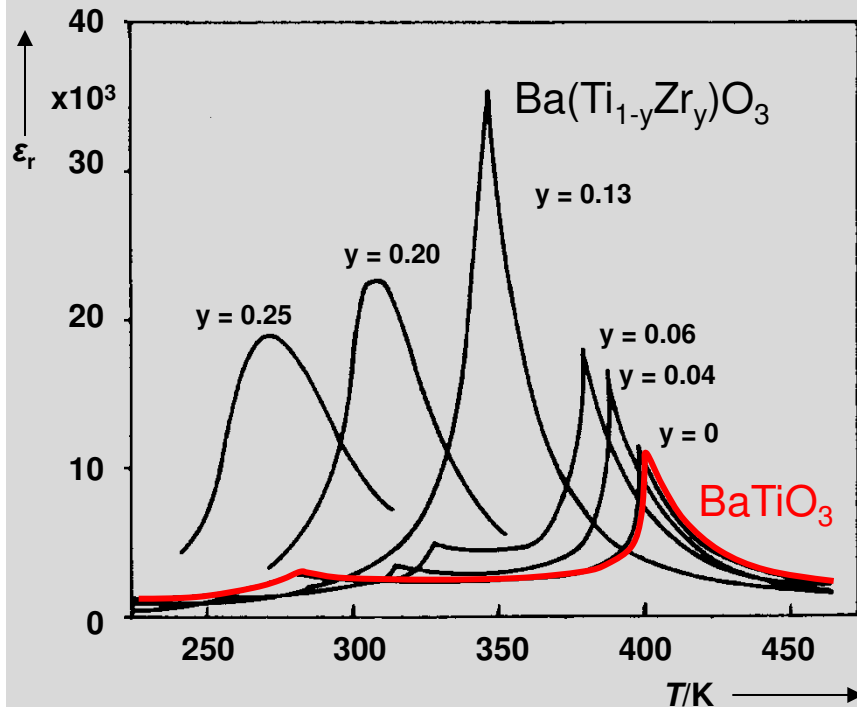
* EIA-Standard

[Schaumburg 1994]

3.7 Kondensatoren

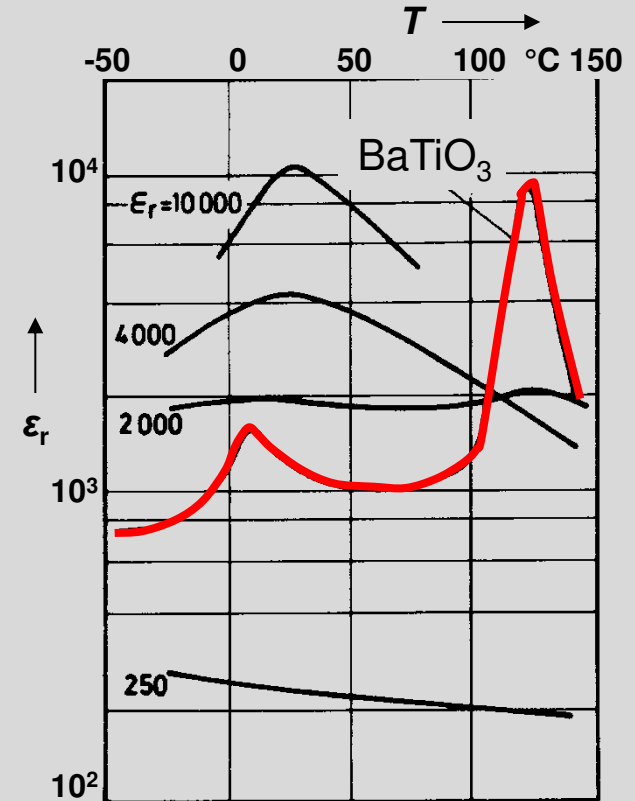
Temperaturabhängigkeit von Keramikkondensatoren Typ 2

[Schaumburg 1994, Münch 1993]



ϵ_r in Mischkristallen

Verschiebung von $\epsilon_{\max}$ durch Bildung von Mischkristallen z.B. $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$



ϵ_r in Mischungen

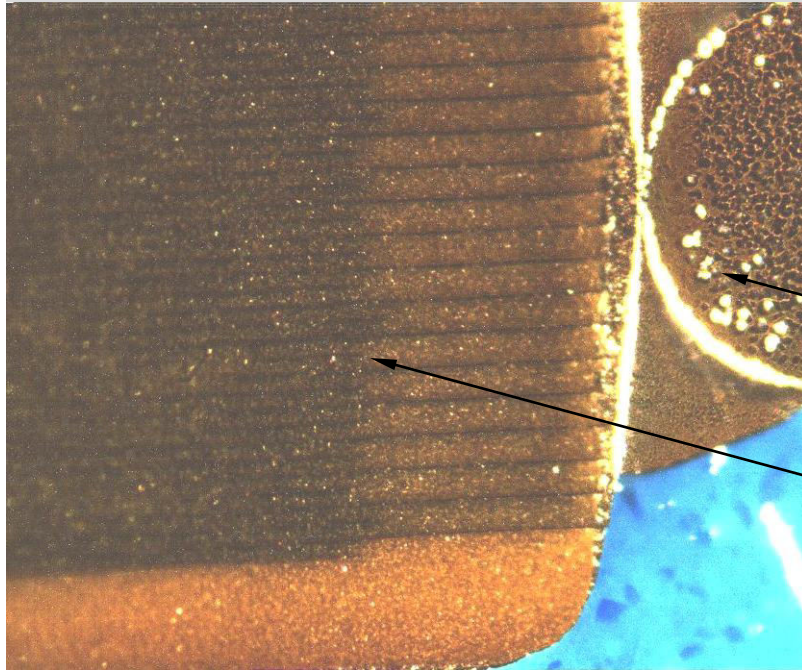
Geringere Temperaturabhängigkeit von ϵ_r durch Mischungen verschiedener Werkstoffe

3.7 Kondensatoren

Realer keramischer Vielschichtkondensator

Lichtmikroskop
100-fache Vergrößerung

0,5 mm

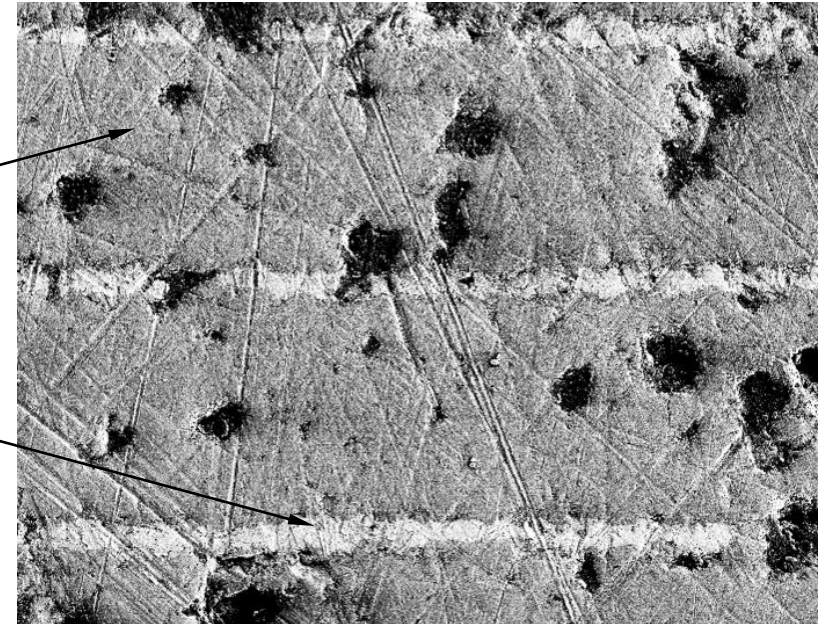


keramisches
Dielektrikum

Metallschicht

Kontaktierung

Multilayer

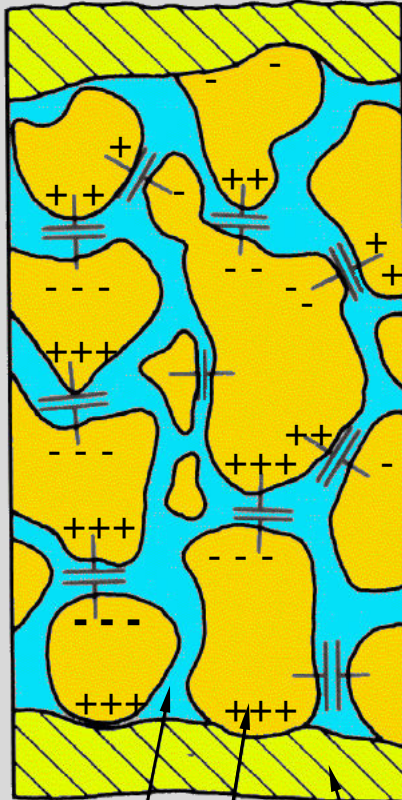


25 μ m

Elektronenmikroskop
4000-fache Vergrößerung

3.7 Kondensatoren

Aufbau keramischer Sperrschichtkondensatoren



Sperrschicht Kontaktierung
leitende Zone

Werkstoff: dotiertes BaTiO_3

Ausbildung von Miniatur-Kondensatoren

durch leitfähige Körner

(n-leitend, z.B. mit Sb^{3+} -Dotierung)

und isolierende Sperrschichten (Korngrenzen)

(p-leitend, z.B. mit Cu^{2+} oder Fe^{3+} -Dotierung)

Dicke des Dielektrikums entspricht der Dicke der isolierenden Korngrenzen.



Raumladungs-Polarisation

ϵ_{eff} bis zu 10^5

höchste Kapazitätswerte pro Volumen

[Hering 1994]

3.7 Kondensatoren

Motivation von Niob als neues Basismaterial für Elektrolytkondensatoren

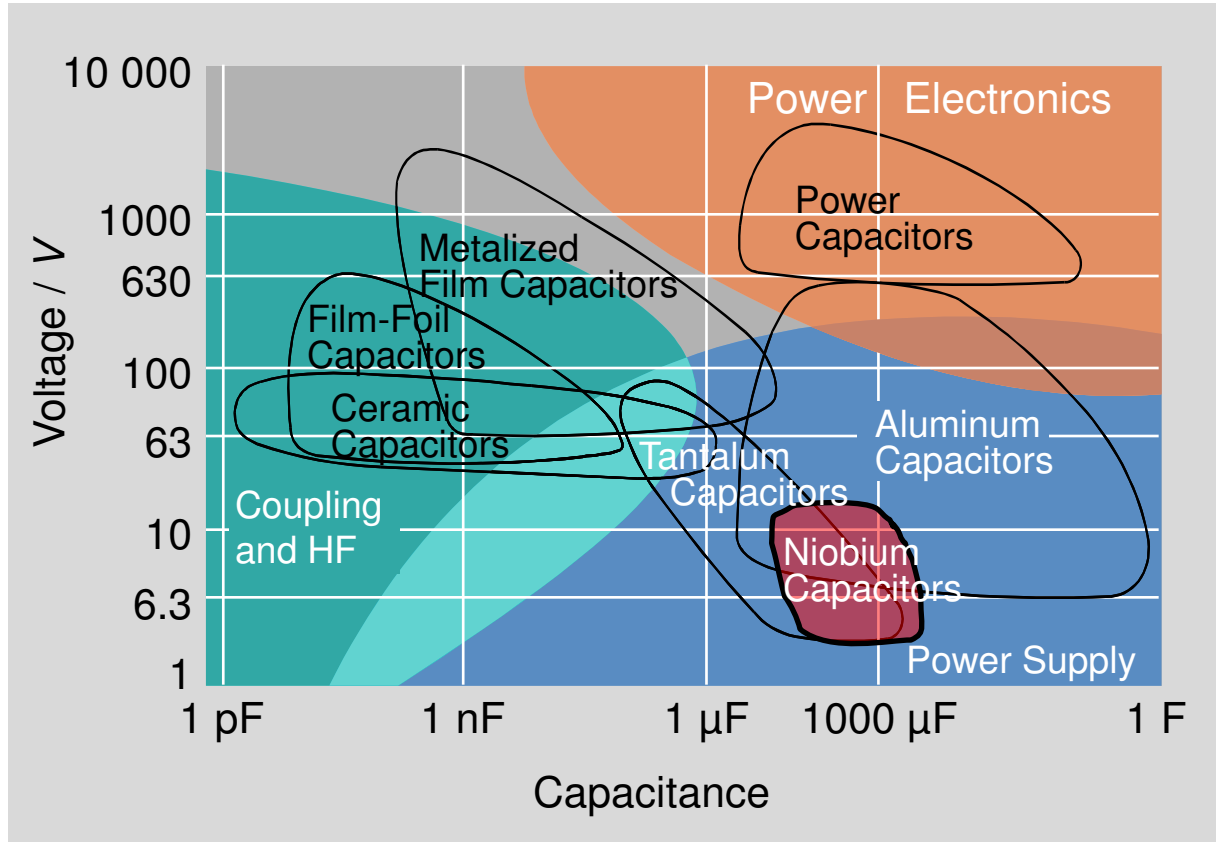


- Höhere Dielektrizitätszahl

	Nb_2O_5	Ta_2O_5
ϵ_r	28	22

- Ähnliche chem. Eigenschaften
- Größere Verfügbarkeit von Niob
 - ⇒ niedrigere Rohmaterialpreise

[V. Fischer, IWE, EPCOS]

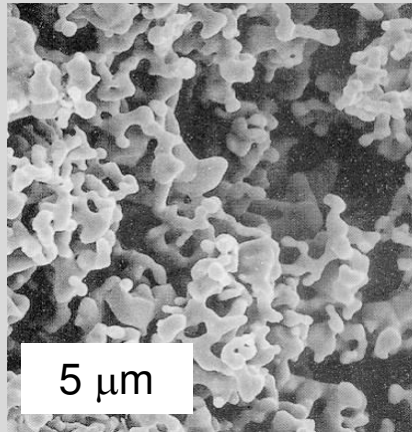


⇒ Niob-Elkos als neue hochkapazitive SMD-Bauelemente

3.7 Kondensatoren

Herstellung von Niob-Elektrolytkondensatoren (1)

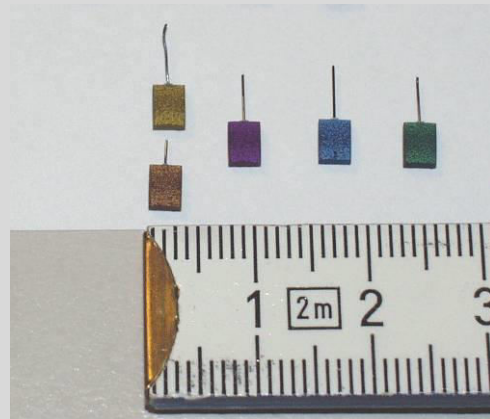
Niob-Metallpulver
(fein, nanoskalig)



Pressen und Sintern



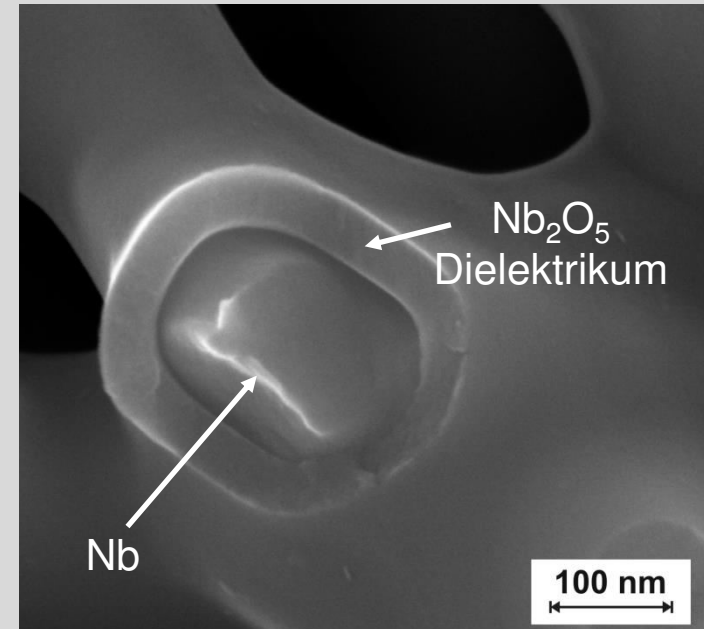
Poröse Niob-
Sinteranoden



Formierung 1
(Oxidation von Niob zu Niobpentoxid)

Tempern (Temperaturbehandlung)

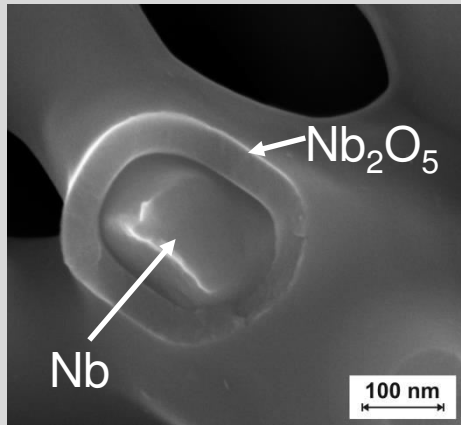
Formierung 2



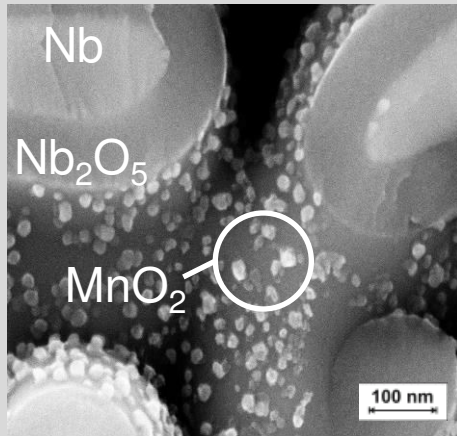
[V. Fischer, IWE, EPCOS]

3.7 Kondensatoren

Herstellung von Niob-Elektrolytkondensatoren (2)



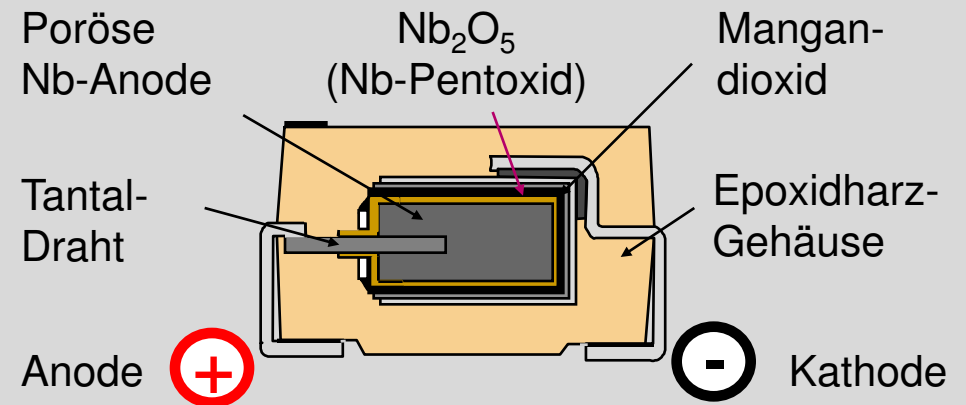
Beschichtung mit MnO₂



Montage in Epoxidharz-Gehäuse



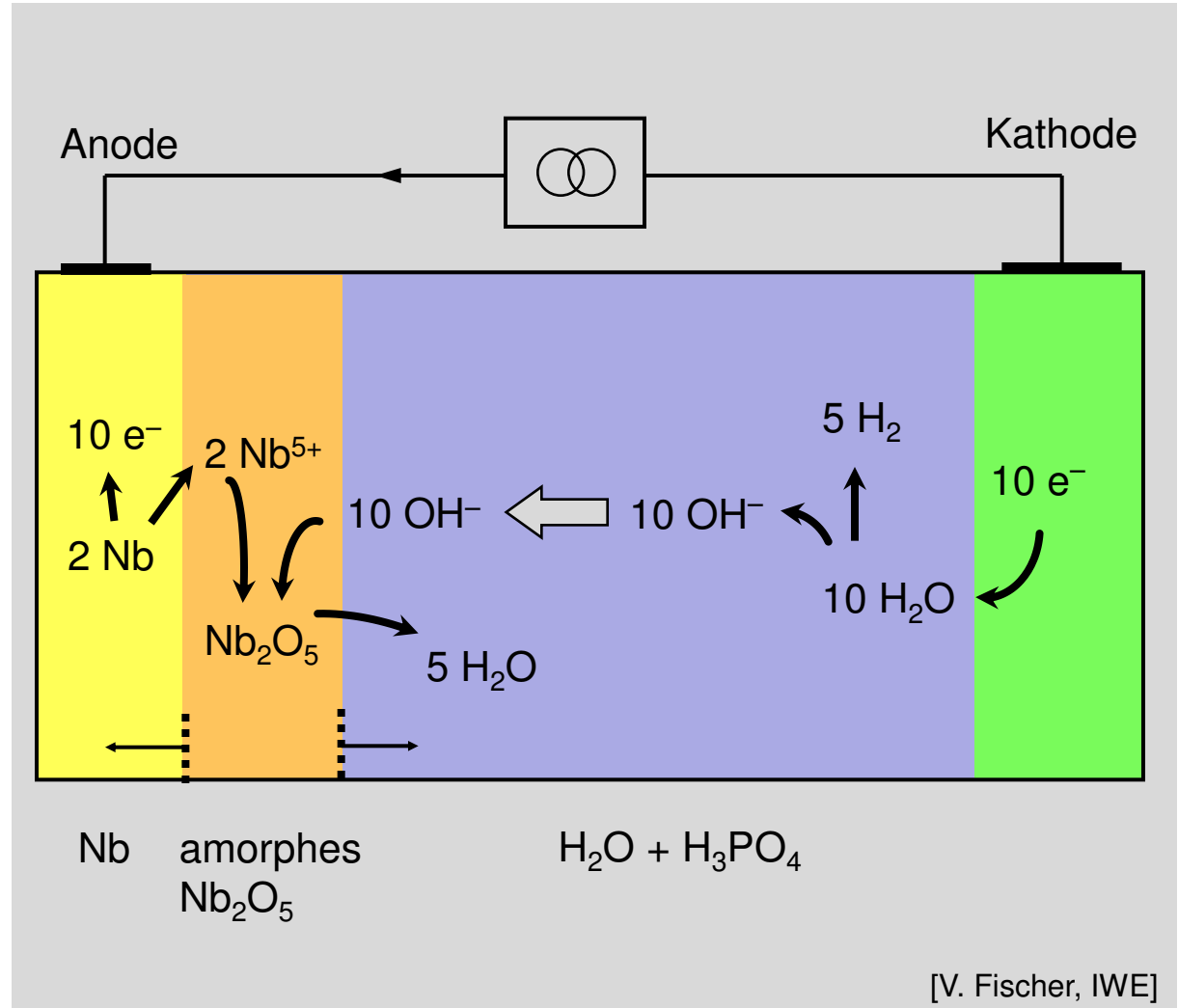
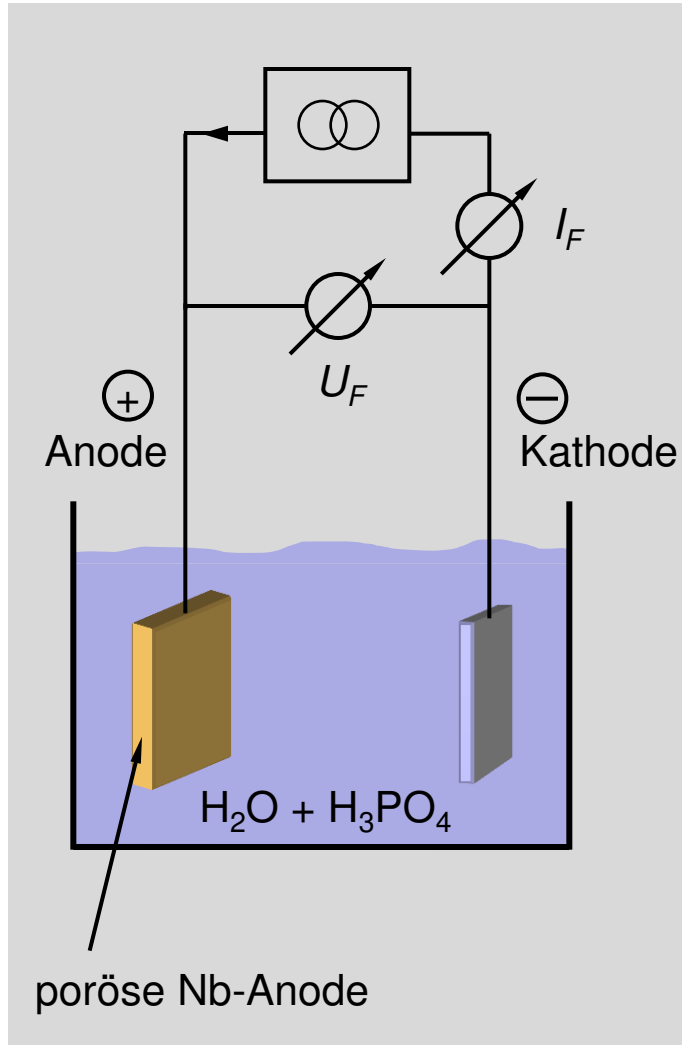
Surface Mounted Device (SMD)
Niob-Elko



[V. Fischer, IWE, EPCOS]

3.7 Kondensatoren

Elektrochemische Oxidation von Niob zu Niobpentoxid (1)



[V. Fischer, IWE]

Supraleiter

2.6 Supraleiter

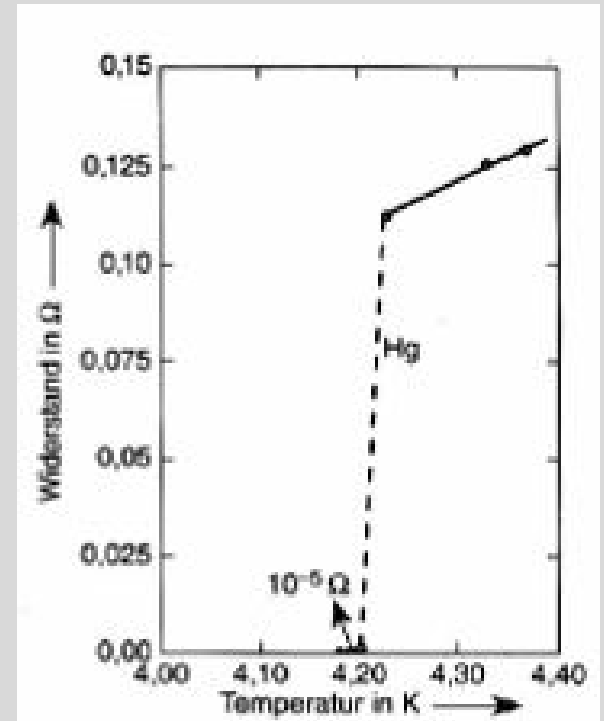
Heike Kammerlingh-Onnes



Heike Kammerlingh-Onnes
*1853 † 1926
Physiknobelpreis 1913

Heike Kammerlingh-Onnes gelang 1908 die Verflüssigung von Helium. Dabei entdeckte er, dass der elektrische Widerstand von Quecksilber bei 4,2 K nicht mehr messbar war.

Diese **Supraleitung** wurde seitdem bei vielen Metallen, Legierungen und Halbleitern festgestellt.



[H. Kamerlingh-Onnes, Proceedings of the Section of Sciences, volume XII (1911), pp. 1107-1113]

KIT
Karlsruher Institut für Technologie

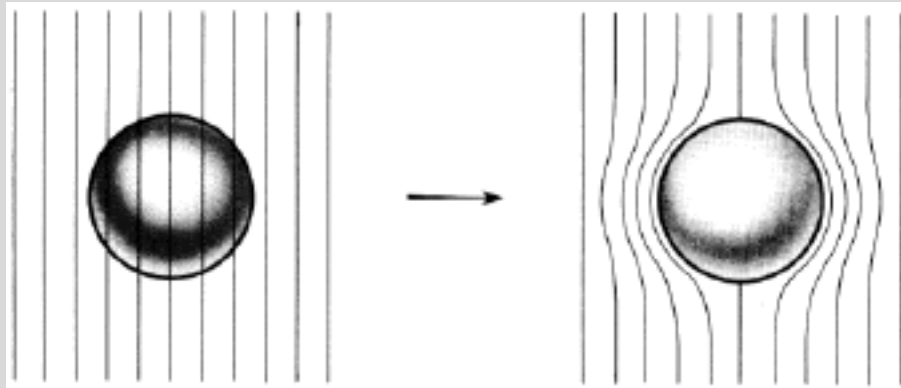
Be 0,03											B	C
Mg											Al 1,2	Si
Ca	Sc	Ti 0,39	V 5,3	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0,88	Ga 1,1	Ge
Sr	Y	Zr 0,55	Nb 9,2	Mo 0,92	Tc 7,8	Ru 0,5	Rh	Pd	Ag	Cd 0,55	In 3,4	Sn 3,7
Ba	La 4,8	Hf 0,13	Ta 4,5	W 0,01	Re 1,7	Os 0,65	Ir 0,14	Pt	Au	Hg 4,1	Tl 2,4	Pb 7,2
		Th 1,4	Pa 1,3	U 0,2								

Kapitel 3, Folie: 26, 28.06.2013

2.6 Supraleiter

Meißner-Ochsenfeld-Effekt

Meißner-Ochsenfeld-Effekt (1933)



$$T > T_c$$

$$T < T_c$$

Befindet sich ein Material im supraleitenden Zustand, fließen in der dünnen Oberflächenschicht des Supraleiters sehr große Oberflächenströme, sog. Supraströme, die ein äußeres Magnetfeld abschirmen.

Deshalb ist das Innere des Supraleiters stets feldfrei.

$$B_i = 0$$

$$\chi_m = -1$$

⇒ Ein Supraleiter ist ein idealer Diamagnet.

Der supraleitende Zustand wird oberhalb einer kritischen magnetischen Flussdichte B_c zerstört.

2.6 Supraleiter

Kritische Flussdichte

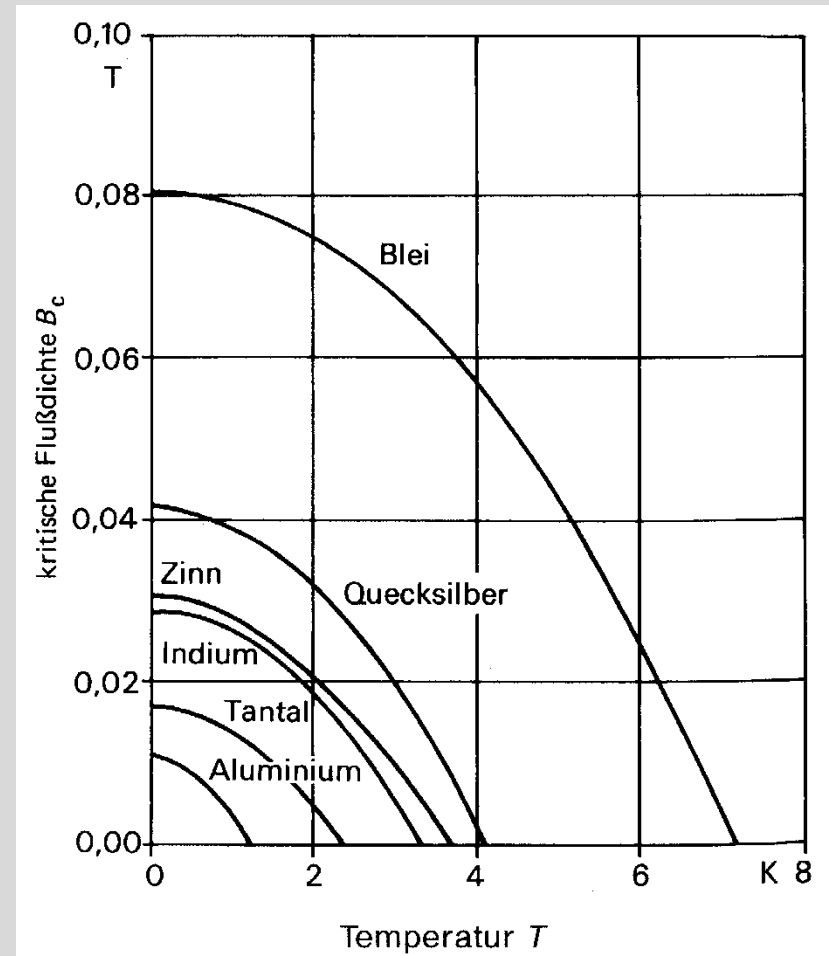
Die Supraleitung hängt in guter Näherung von der Temperatur und dem magnetischen Fluss ab:

$$B_C = B_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right)$$

B_0 : kritische Flussdichte für $T = 0$ K.

Für $B < B_C$ und $T < T_C$ befindet sich das Material im supraleitenden Zustand.

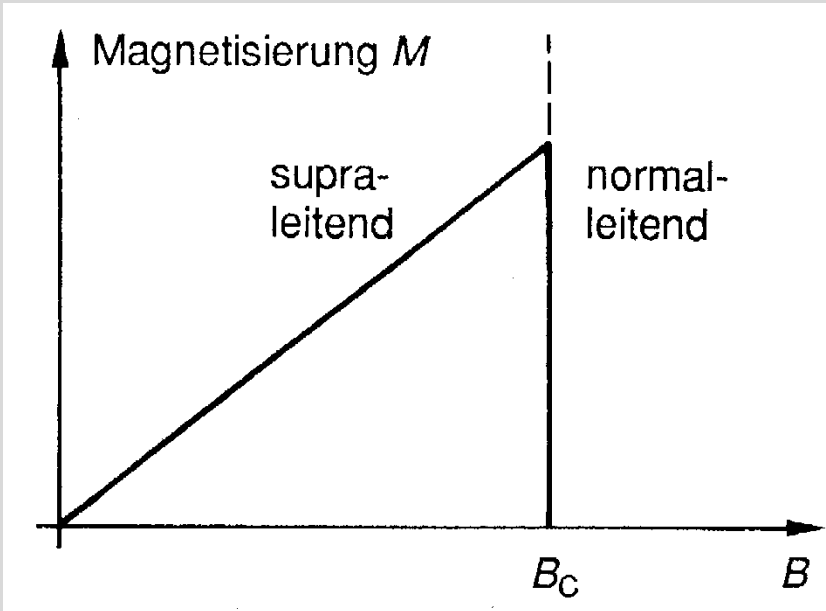
[Schaumburg 1993, Münch 1993]



2.6 Supraleiter

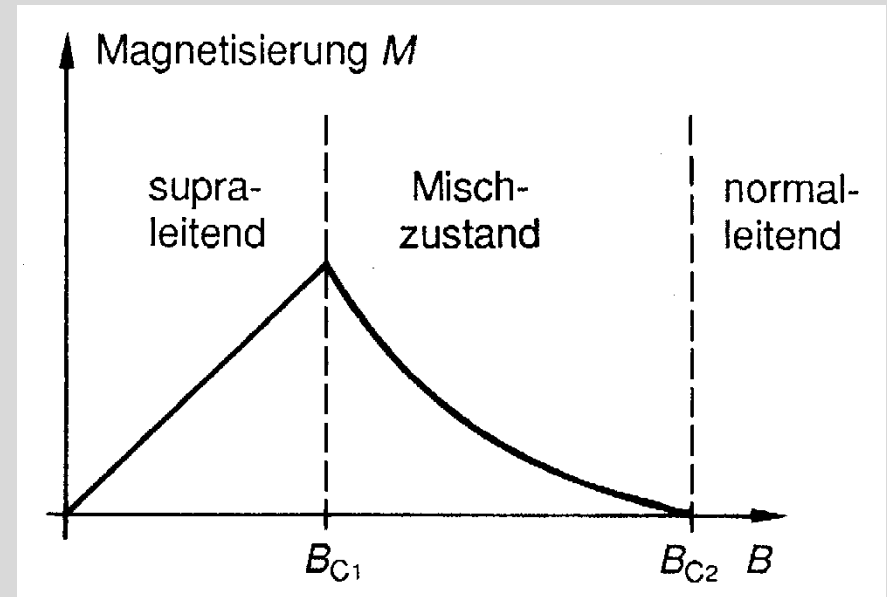
Supraleitung erster und zweiter Art

Supraleiter erster Art



Für $B < B_C$ wird der äußere Magnetfluss komplett verdrängt.

Supraleiter zweiter Art



Für $B_{C1} < B < B_{C2}$ bilden sich normalleitende, magnetische Flussschläuche. Die Supraleitung bleibt bis B_{C2} erhalten.

2.6 Supraleiter

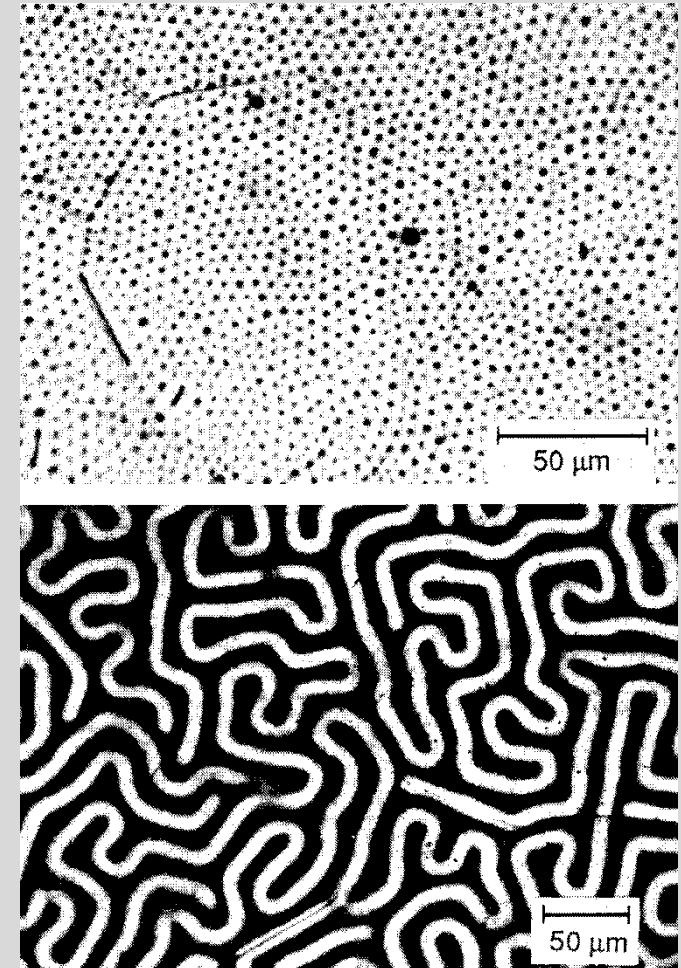
Flussschläuche bei Supraleitern zweiter Art

Beim Supraleiter 2. Art dringt der magnetische Fluss in Form von Flussschläuchen in das Material ein. Diese Flussschläuche sind quantisiert. Der Wert eines elementaren Flussquants beträgt:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ Vs}$$

Für die theoretische Erklärung der Flussschläuche erhielt Abrikosov 2003 den Nobelpreis für Physik.

Das Material befindet sich im supraleitenden Zustand (oben). Es sind zylinderförmige magnetische Bereiche sichtbar, die etwa 50 Flussquanten umfassen. Wird der magnetische Fluss erhöht, bilden sich mäandrierende magnetische Bereiche.



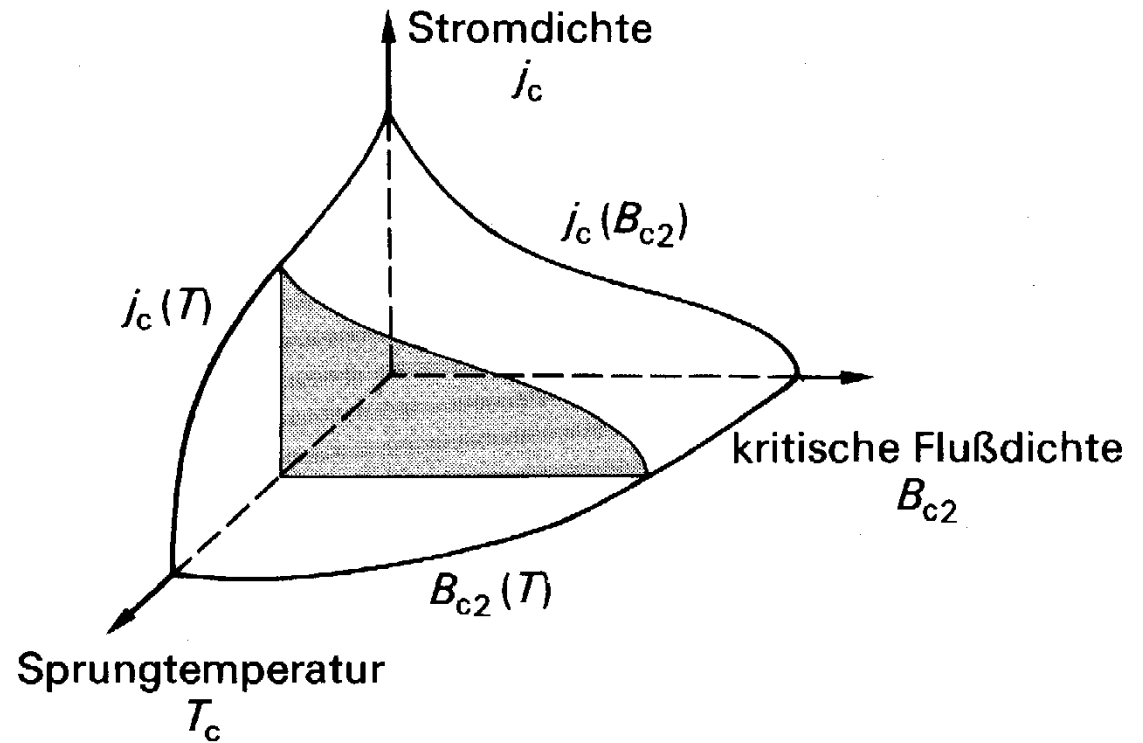
2.6 Supraleiter

Stromdurchflossener Supraleiter

Fließt durch den Supraleiter ein elektrischer Strom, so wird ein magnetisches Feld erzeugt.

$$I = \oint \vec{H} \cdot d\vec{s}$$

Erreicht dieses Magnetfeld die kritische Flussdichte, bricht die Supraleitung zusammen. $\Rightarrow$ Nur innerhalb der kritischen Größen T_c , B_{c2} und j_c ist Supraleitung möglich. Diese Größen sind voneinander abhängig.



2.6 Supraleiter

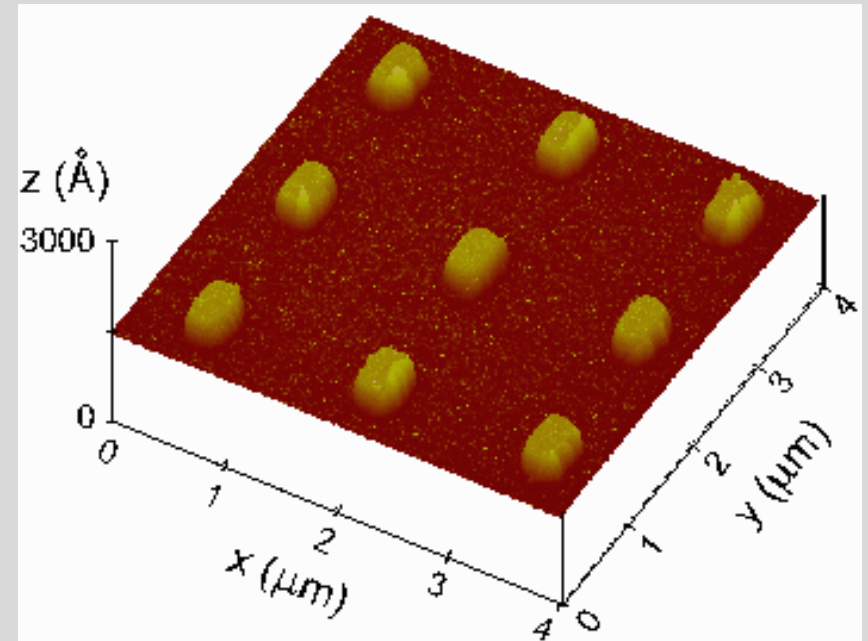
Pinning von Flussschläuchen

Wird ein Material der 2. Art als Stromleiter eingesetzt, verursacht der Strom ein Magnetfeld. Durch die Lorentzkraft kommen die Flussschläuche in Bewegung. Es entsteht Reibung und dadurch Wärme. Die Temperatur steigt über die Sprungtemperatur, so dass das Material seine Supraleitfähigkeit verliert.

$$\vec{F} \sim \vec{j} \times \vec{B}$$

Um die Bewegung der Flussschläuche zu verhindern, werden sie fixiert (pinning). Diese Materialien sind die Supraleiter dritter Art. Als Pinning-Zentren wirken Versetzungen, Ausscheidungen und Korngrenzen.

Inseln bestehend aus
75 Å Au / 200 Å Co / 75 Å Au
(AFM-Aufnahme)



[Van Bael, *et. al.*, Phys. Rev. B 1 (1999), 59, 22]

2.6 Supraleiter BCS-Theorie (1)

Physikalische Deutung der Supraleitung

- BCS-Theorie (1957): J. Bardeen, L. Cooper, B. Schrieffer, Nobelpreis 1972

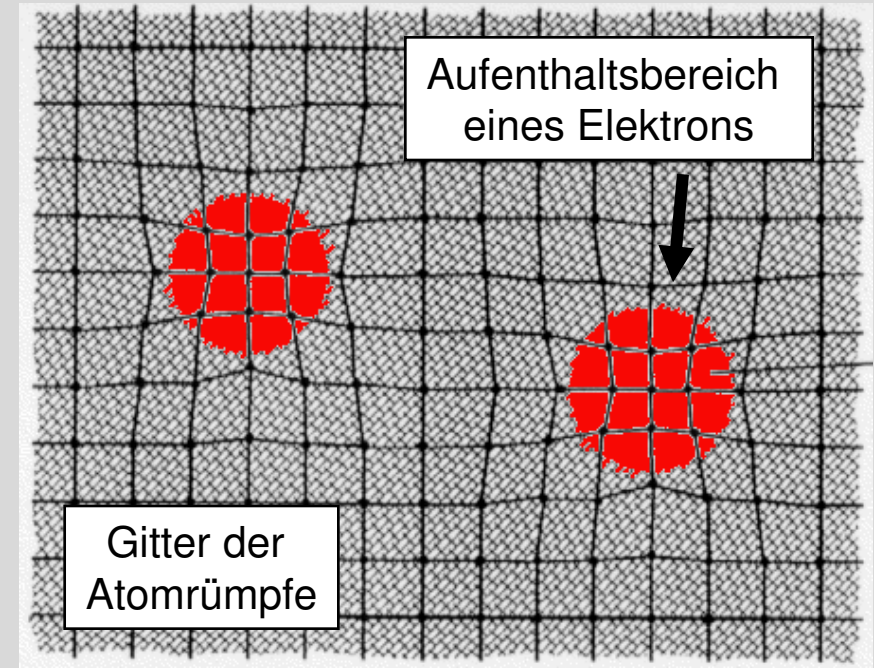


2.6 Supraleiter BCS-Theorie (2)

BCS-Theorie: Entstehung von Cooper-Paaren

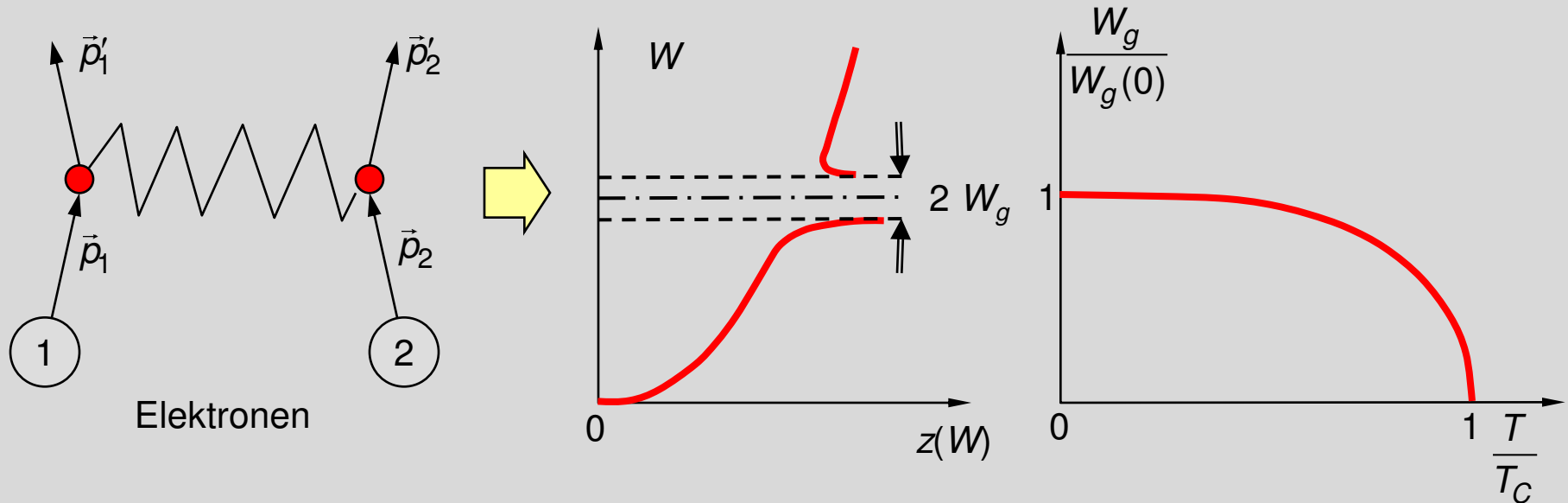
Ein Elektron verzerrt durch elektrische Wechselwirkungen das Ionengitter leicht (siehe Bild). Die etwas größere Konzentration positiver Ionen an dieser Stelle zieht ein weiteres Elektron an, das einen zum ersten exakt entgegengesetzten Impuls und Drehimpuls (Spin) besitzt. Die beiden Elektronen nehmen einen gemeinsamen Energiezustand ein und bilden ein sog. Cooper-Paar.

Für jedes Cooper-Paar gilt: Gesamtimpuls gleich Null.



[Fasching 1994]

2.6 Supraleiter Cooper-Paare



Ein Cooper-Paar kann nur dann mit dem Gitter in Wechselwirkung treten, wenn es aufgebrochen wird. Dazu ist die Bindungsenergie der Paarkorrelation notwendig. Cooper-Paare bewegen sich also verlustfrei durch das Gitter.

$$W_{\text{ges}} = W_1 + W_2 - 2 W_g$$

W_1, W_2 : Energien der ungebundenen Elektronen
 W_g : Bindungsenergie pro Elektron

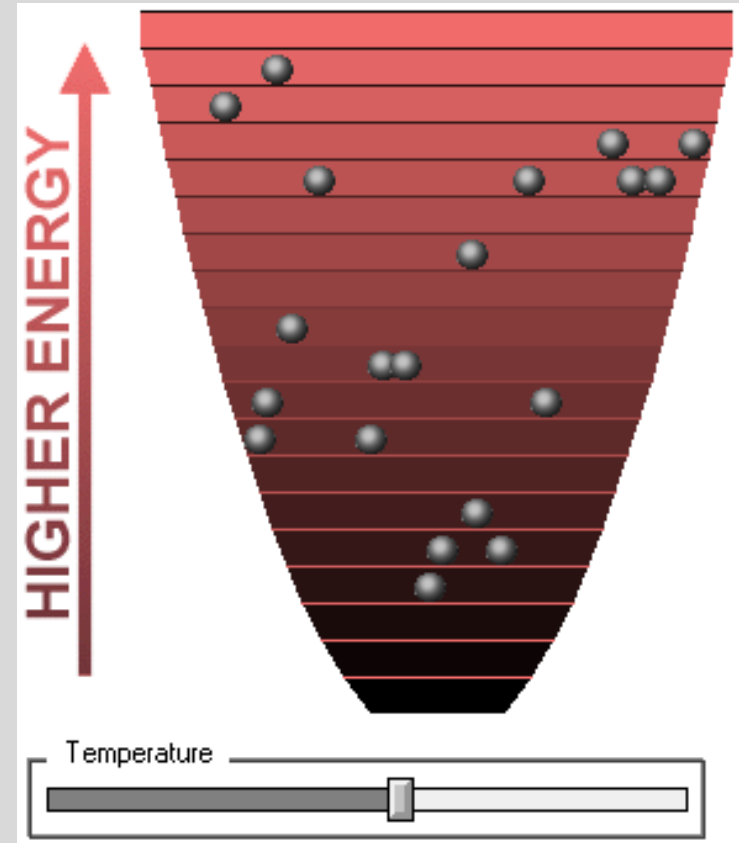
$$\text{BCS-Theorie: } 2 W_g(0) = 3,5 k T_C$$

2.6 Supraleiter

Bose-Einstein-Statistik

Temperatureinfluss

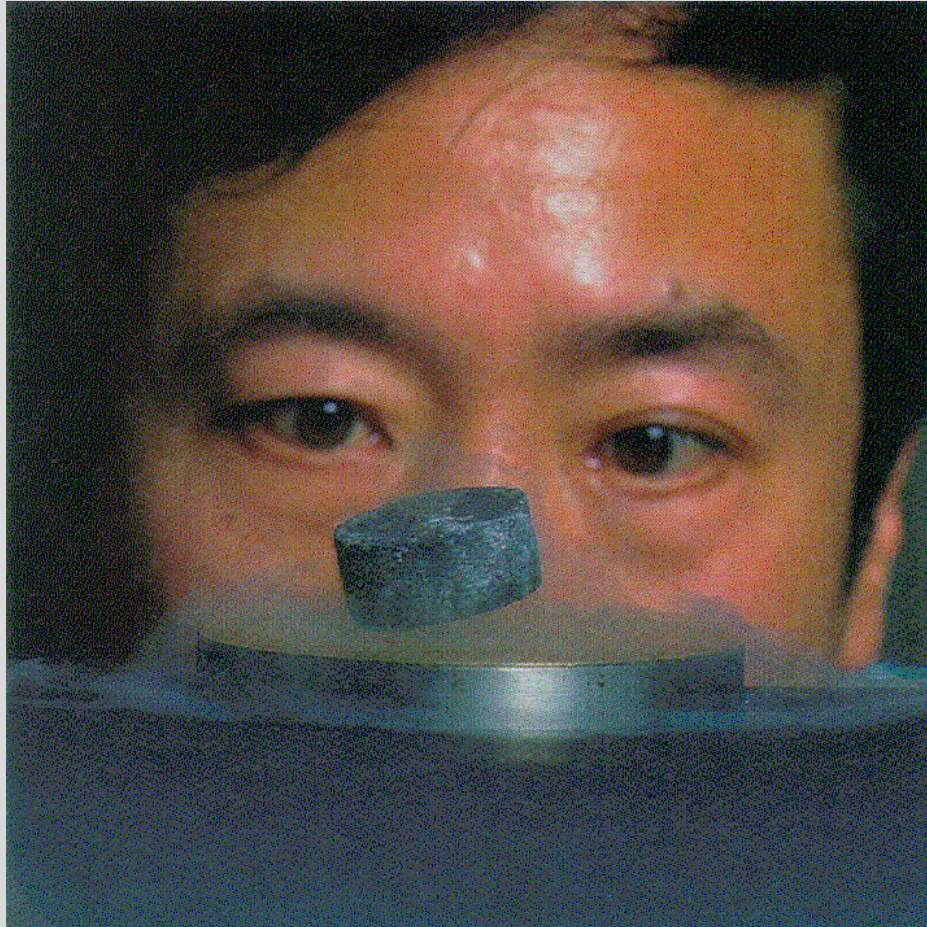
- Bei höheren T wird die schwache WW des Cooper-Paares durch die thermische Bewegung des Gitters gestört.
- Bei Cooper-Paaren ist der Gesamtspin bzw. -impuls Null. Deshalb sind sie nicht dem Pauli-Prinzip unterworfen, so dass alle Cooper-Paare den tiefstmöglichen quantenmechanischen Energiezustand einnehmen können.
- Die Cooper-Paare unterliegen nicht der Fermi-Dirac Statistik, sondern der Bose-Einstein-Statistik wechselwirkungsfreier Teilchen und nehmen bei Null Kelvin alle den gleichen Energiezustand ein (Grafik).



[http://www.colorado.edu/physics/2000/bec/what_is_it.html]

2.6 Supraleiter

Hochtemperatursupraleiter (HTSC)



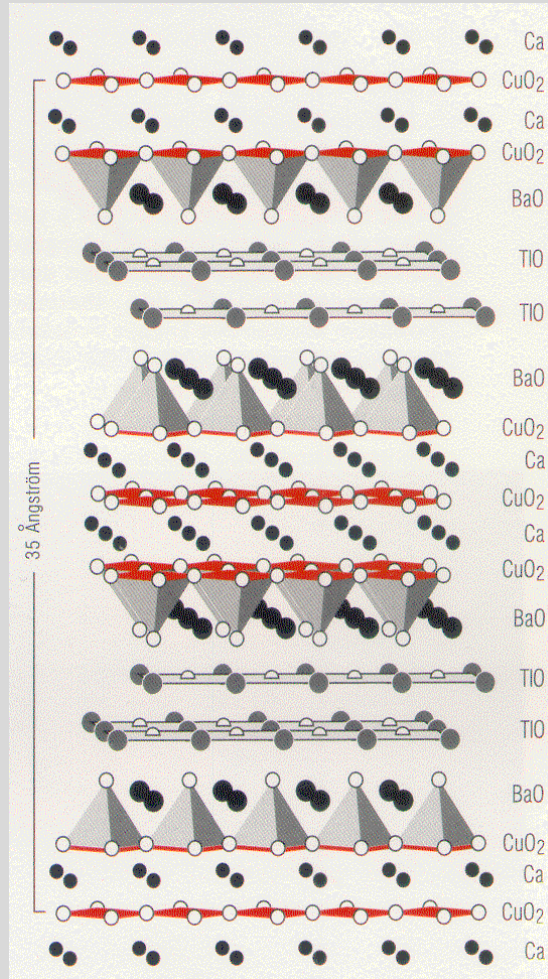
$$T_c > 50 \text{ K}$$

Das Schweben des HTSC über dem Permanentmagneten ergibt sich aus der Abstoßung zwischen dem äußeren Magnetfeld des Permanentmagneten und dem Magnetfeld, das durch die induzierten Ströme innerhalb des Supraleiter hervorgerufen wird.

[DPG 2000, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart]

2.6 Supraleiter Yttrium-Barium-Kupferoxid (YBCO)

Struktur
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



Entdeckung 1986 durch
Bednarz und Müller (IBM)

Die supraleitenden
Eigenschaften
gehen auf die
Kupferoxidschichten
(CuO_2) zurück.

[DPG 2000, K.F. Renk, Universität Regensburg]

2.6 Supraleiter

Video: Supraleitende Magnetschwebbahn



2.6 Supraleiter

Übersicht der supraleitenden Werkstoffe

Supraleitende Werkstoffe

- Metalle
weisen eine niedrige Sprungtemperatur auf und sind schon bei geringen magnetischen Flüssen normalleitend (Supraleiter 1. Art).
- Keramiken
Wesentlich günstigere Eigenschaften haben keramische Werkstoffe, die erstmals 1986 von Bednorz und Müller beschrieben wurden (Nobelpreis 1987). Die Sprungtemperatur dieser Hochtemperatur-Supraleiter (HTSC) ist so hoch, dass sie mit flüssigem Stickstoff ($T=77\text{K}$) gekühlt werden können. Flüssiger Stickstoff ist günstig und ungiftig.

Supraleiter	T_c / K	B_{c2} / T	Supraleiter
Hg	4,2	$B_0 = 0,0412$	1. Art
NbTi	10,6	11,8	2. Art
Nb ₃ Sn	18	20	2. Art
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	93	30 – 60	HTSC
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	85	30 – 60	HTSC
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110	100 – 200	HTSC
Te ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _x	135	100 – 200	HTSC

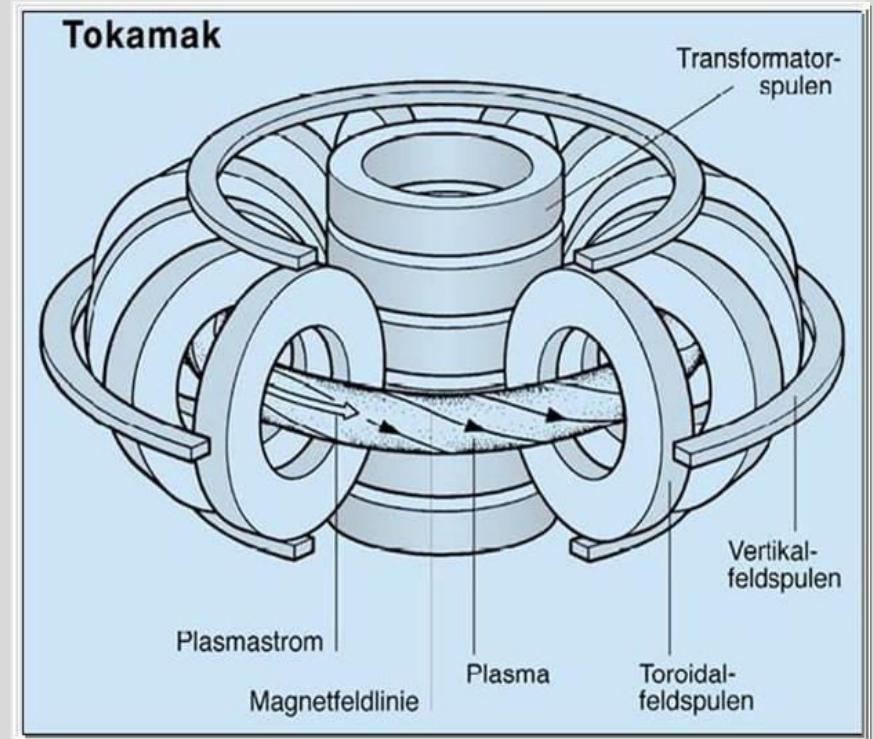
[Schaumburg 1993, Internet]

2.6 Supraleiter

Erzeugung starker Magnetfelder (Teilchenbeschleuniger, Kernfusion)



Plasmagefäß ASDEX Upgrade



[IPP – Kernfusion, 44, 15]

2.6 Supraleiter

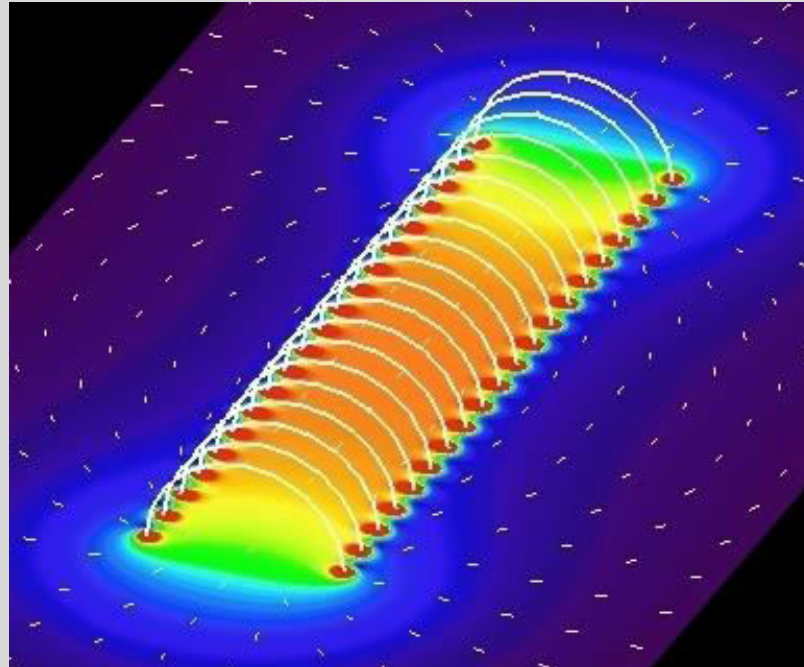
The ITER TF Model Coil Conductor



40 mm $\varnothing$ in 1.5 mm steel conduit rated
current: 70 kA/11.8 T/4,6 K, ~ 1028 strands,
 $\text{Nb}_3\text{Sn} + 1/3 \text{ Cu}$

Kapitel 4

Magnetische Werkstoffe und ihre Bauelemente



Kapitel 4

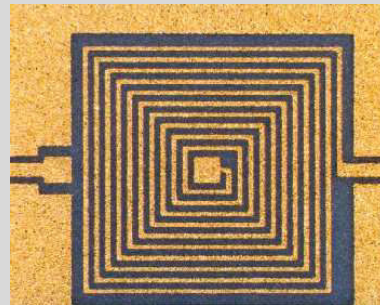
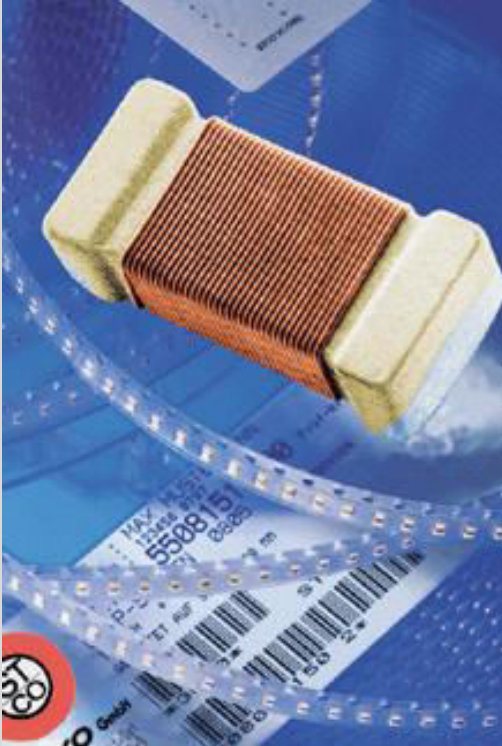
Magnetische Werkstoffe und ihre Bauelemente

- 4.1 Einführung
- 4.2 Grundlagen
- 4.3 Polarisationsmechanismen
- 4.4 Magnetische Hysterese
- 4.5 Verhalten von Magnetika im Wechselfeld
- 4.6 Bauelemente und Anwendungen

4.1 Einführung

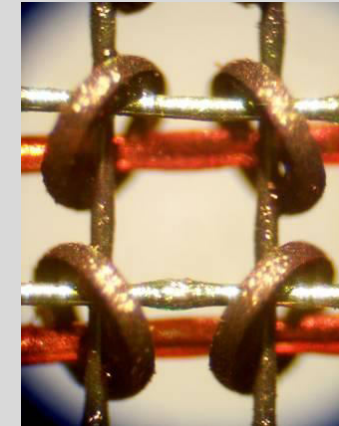
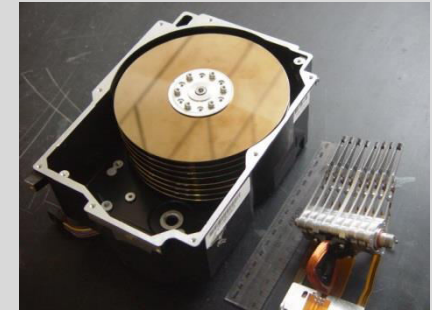
Anwendung von magnetischen Werkstoffen in Bauelementen (1)

Spulen



[www.fzk.de/anka]

Speicher



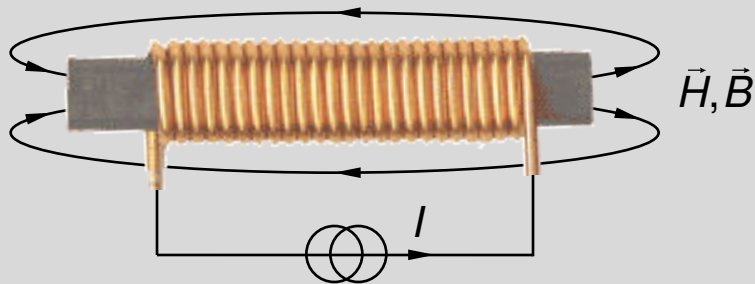
[www.walenz.org]

4.2 Grundlagen

Magnetisches Verhalten von Werkstoffen

Feldstärke H und Flussdichte B

Die magnetische Feldstärke H wird durch einen elektrischen Strom I erzeugt. Die magnetische Flussdichte B ist über die Kraftwirkung auf eine bewegte Ladung definiert (nach Lorentz).



Definition: relative Permeabilitätszahl

In linearer, isotroper Materie ist die angelegte magnetische Feldstärke H proportional zur magnetischen Flussdichte B .

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H}$$

μ_r : relative Permeabilitätszahl (des Werkstoffs)

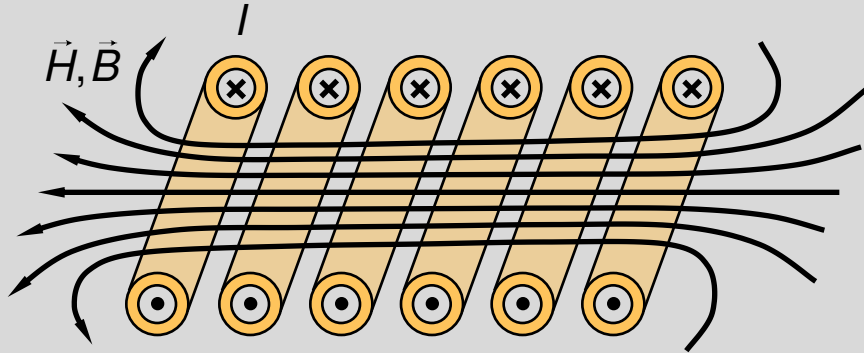
μ_0 : magnetische Feldkonstante (des Vakuums)

Die physikalische Deutung dieser Beziehung, die Behandlung nichtlinearer Materie sowie die Querempfindlichkeit der Permeabilitätszahl zu anderen physikalischen Größen (z.B. Temperatur) und die Anwendung in Bauelementen ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

4.2 Grundlagen

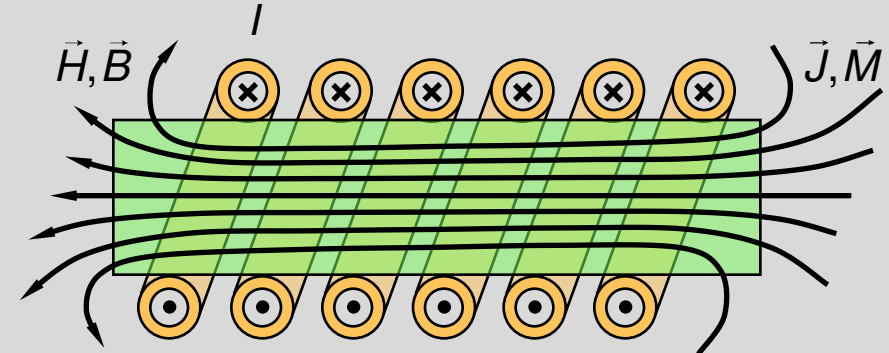
Magnetisierung von Materie

Flussdichte im Vakuum



B_0 : magnetische Vakuumflussdichte

Flussdichte in Materie



J : magnetische Polarisation

M : Magnetisierung

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \cdot \vec{H}$$

magnetische Feldkonstante
 $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} + \vec{J}$$

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M})$$

$$\vec{J} = \mu_0 \cdot \vec{M}$$

$$J, M = \text{fkt} (H, T, \dots)$$

4.2 Grundlagen

Permeabilitätszahl und Suszeptibilität in linearer Materie

Flussdichte in Materie (allg.)

$$B = \mu_0 \cdot H + J = \mu_0 \cdot (H + M)$$

In linearer Materie sind Feldstärke und Polarisation (Magnetisierung) proportional:

$$J = \mu_0 \cdot \chi_m \cdot H \quad (M = \chi_m \cdot H)$$

χ_m : magnetische Suszeptibilität

Daher gilt $B = \mu_0 \cdot (1 + \chi_m) \cdot H$

Definition: relative Permeabilitätszahl

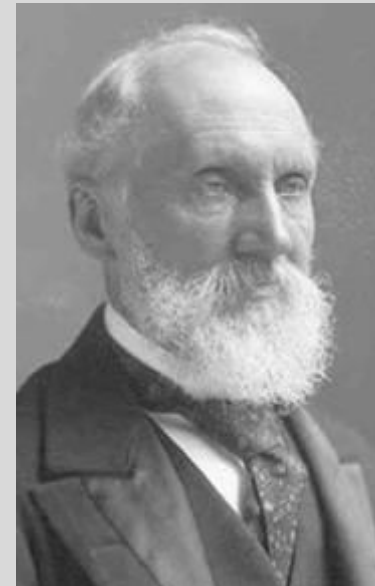
$$\mu_r = 1 + \chi_m$$



$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H}$$

in linearer Materie

William Thomson, Lord Kelvin
* 1824 † 1907



William Thomson führt 1850 die magnetische Permeabilität und Suszeptibilität ein.

4.2 Grundlagen

Analogien zwischen Magnetika und Dielektrika (1)

Magnetika

Magnetische Feldstärke H [A/m]

Magnetische Flussdichte/Induktion B [Vs/m²]

Magnetische Polarisation J [Vs/m²]

Magnetisierung M [A/m]

$$B = \mu_0 \cdot H + J = \mu_0 \cdot (H + M)$$

In linearer Materie

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H$$

$$J = \mu_0 \cdot \chi_m \cdot H$$

$$M = \chi_m \cdot H$$

$$\mu_r = 1 + \chi_m$$

Dielektrika

Elektrische Feldstärke E [V/m]

Dielektrische Verschiebungsdichte D [As/m²]

Dielektrische Polarisation P [As/m²]

(-)

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P$$

In linearer Materie

$$D = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot E$$

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi_e \cdot E$$

(-)

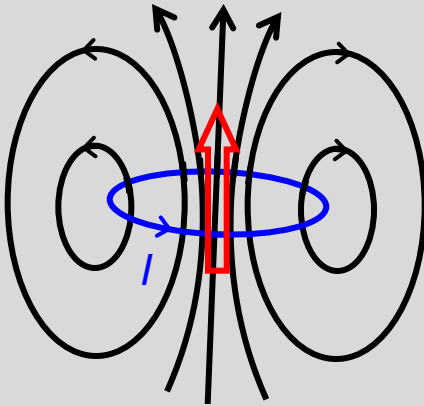
$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e$$

4.2 Grundlagen

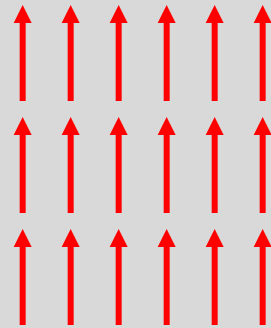
Analogien zwischen Magnetika und Dielektrika (2)

Magnetika

mikroskopisch



makroskopisch



z.B. Ampèresche
Kreisströme

magnetisches
Moment

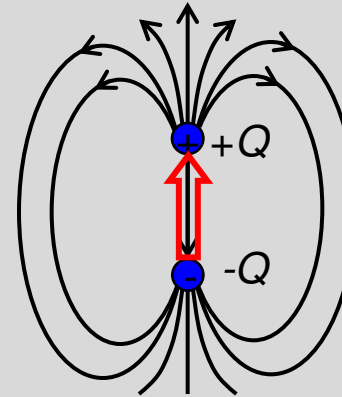
$$\mu_M = i \cdot A$$

magnetische
Polarisation

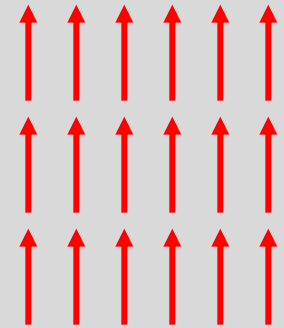
$$J = n \cdot \mu_M$$

Dielektrika

mikroskopisch



makroskopisch



z.B. induzierte
elektrische Dipole

elektrisches
Dipolmoment

$$\mu_P = Q \cdot d$$

dielektrische
Polarisation

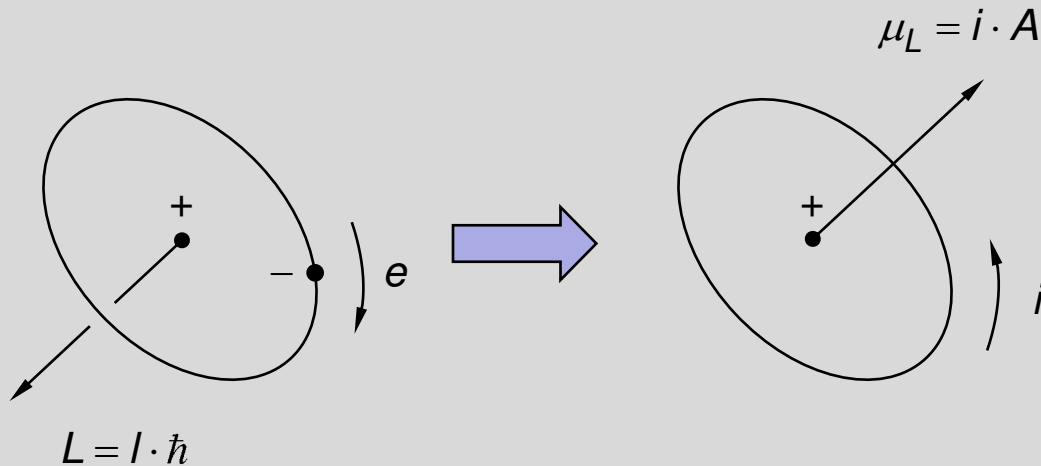
$$P = n \cdot \mu_P$$

[Arlt 1989]

4.3 Polarisationsmechanismen

Magnetische Momente der Atome (1)

Bahndrehimpuls der Elektronen



- L : Bahndrehimpuls der Elektronen
 l : Drehimpulsquantenzahl (ganze Zahl, vgl. Kap. 1.1)
 μ_L : magnetisches Moment der Bahndrehung
 i : atomarer Kreisstrom
 A : Fläche der Kreisbahn
 $\hbar$: Plancksches Wirkungsquantum

Quantisierter Bahndrehimpuls

$$L = l \cdot \hbar = m_e \cdot \omega \cdot r^2$$

$$\rightarrow \omega = l \cdot \frac{\hbar}{m_e \cdot r^2}$$

Atomarer Kreisstrom

$$i = \frac{q}{t} = \frac{e_0 \cdot v}{2\pi \cdot r} = \frac{e_0 \cdot \omega}{2\pi}$$

Magnetisches Bahnmoment

$$\mu_L = \frac{e_0 \omega}{2\pi} \cdot \pi r^2 = l \cdot \frac{e_0 \hbar}{2m_e} \equiv l \cdot \mu_B$$

μ_B : Bohrsches Magneton

4.3 Polarisationsmechanismen

Magnetische Momente der Atome (2)

Bohrsches Magneton

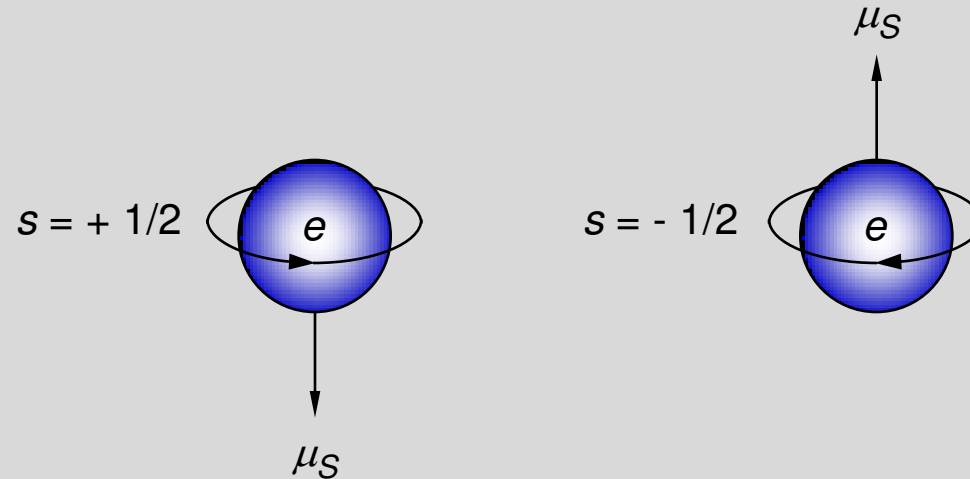
Elementarquantum magnetischer Momente, d.h. das Bahnmoment tritt in Vielfachen des Bohrschen Magnetons μ_B auf.

$$\mu_B = \frac{e_0 \cdot h}{4\pi \cdot m_e}$$

Zahlenwert:

$$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$$

Eigendrehimpuls der Elektronen (Spin)



s : Eigendrehimpulsquantenzahl (vgl. Kap. 1.1)

μ_S : magnetisches Moment der Eigendrehung

Für das magnetische Moment ergibt sich:

$$\mu_S = 2\mu_B \cdot s = \pm \mu_B$$

4.3 Polarisationsmechanismen

Überblick

Schwache Formen

Diamagnetismus

Induzierung atomarer magnetischer Momente entgegen der Richtung des äußeren Magnetfelds

Paramagnetismus

Ausrichtung permanent vorhandener atomarer magnetischer Momente in Richtung des äußeren Magnetfelds

Starke Formen

Ferromagnetismus

Spontane Parallelstellung aller magnetischen Momente in einer Domäne des Kristallgitters (nur bei metallischen Leitern)

Antiferromagnetismus

Vollständige Kompensation aller magnetischen Momente durch Antiparallelstellung

Ferrimagnetismus

Spontane Orientierung der magnetischen Momente in einer Domäne durch Parallelstellung überwiegend in einer Richtung

4.3 Polarisationsmechanismen

Einteilung der magnetischen Stoffklassen (1)

$$\mu_r < 1, \chi_m < 0$$

Diamagnetismus

linear (d.h. unabhängig von H)
praktisch temperaturunabhängig

Wirkung: sehr schwach*

$$\mu_r = 1, \chi_m = 0$$

magnetisch neutrale Stoffe

idealisierter Grenzfall

$$\mu_r > 1, \chi_m > 0$$

Para- und Antiferromagnetismus

praktisch linear (beachte Sättigung)
temperaturabhängig

Wirkung: schwach/mäßig

$$\mu_r \gg 1, \chi_m > 0$$

Ferro- und Ferrimagnetismus

nichtlinear und Hysterese
temperaturabhängig

Wirkung: stark

* Ausnahme Supraleiter, die mit $\chi_m = -1$ ideale Diamagnete sind

4.2 Grundlagen

Einteilung der magnetischen Stoffklassen (2)

Magnetische Suszeptibilität χ_m der Elemente

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H (-2,5)	alle Angaben gelten für 300 K, bei Ferromagnetika ist die Sättigungspolarisation (in T) angegeben																He (-1,1)
Li 24	Be -23											B -19	C -22	N (-6,3)	O 7,9	F	Ne (-4,0)
Na 8,1	Mg 5,7											Al 21	Si -3,4	P -23	S -12	Cl (-22)	Ar (-11)
K 5,7	Ca 21	Sc 264	Ti 181	V 383	Cr 267	Mn 828	Fe 2,16	Co 1,76	Ni 0,61	Cu -9,7	Zn -12	Ga -23	Ge -7,3	As -5,4	Se -18	Br -16	Kr (-16)
Rb 4,4	Sr 36	Y 122	Zr 109	Nb 236	Mo 119	Tc 373	Ru 66	Rh 170	Pd 783	Ag -25	Cd -19	In -8,2	Sn 2,4	Sb -67	Te -24	I -22	Xe (-24)
Cs 5,3	Ba 6,7	La 63	Hf 71	Ta 175	W 78	Re 96	Os 15	Ir 37	Pt 264	Au -34	Hg -28	Tl -36	Pb -16	Bi -153	Po	At	Rn

diamagnetisch

paramagnetisch

ferromagnetisch

Zahlen ohne (): $\cdot 10^{-6}$
Zahlen in (): $\cdot 10^{-9}$

[Münch 1987]

4.3 Polarisationsmechanismen

Diamagnetismus (1)

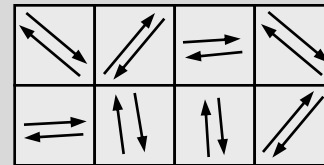
Voraussetzungen:

Atome mit abgeschlossenen Orbitalen

Magnetisches Moment:

Ohne äußeres Feld kein magnetisches Moment
Kompensation der Spinnmomente

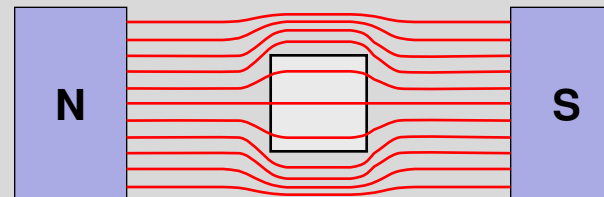
Richtung der Momente ($H = 0$):



Permeabilität/Suszeptibilität:

$\mu_r < 1$, $\chi_m < 0$ (sehr schwach ausgeprägt)

Wirkung auf den Feldlinienverlauf
in einem homogenen Feld:
(schematisch)



Werkstoffe:

Edelgase, Ionenkristalle, Halbleiter, Cu, Au, Ag

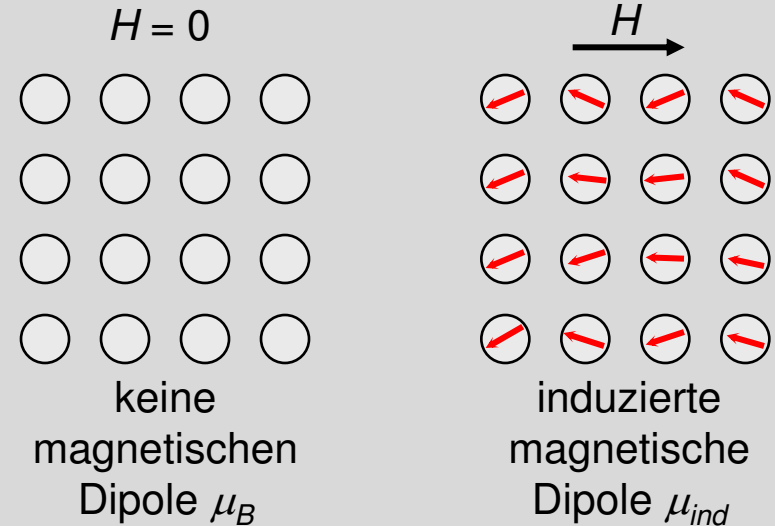
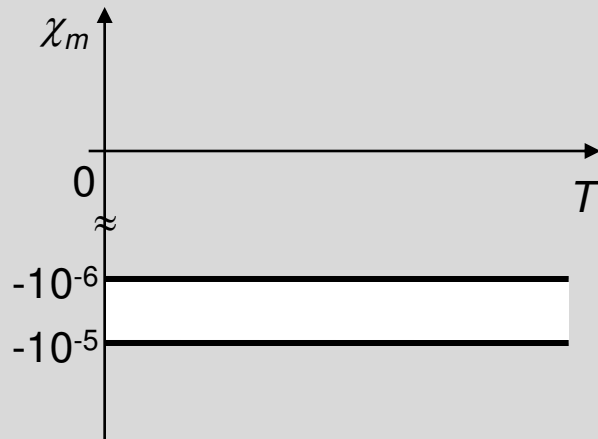
[Hahn 1983]

4.3 Polarisationsmechanismen

Diamagnetismus (2)

Beispiele

Ge: $\chi_m \cong -7 \cdot 10^{-6}$ H_2O : $\chi_m \cong -9 \cdot 10^{-6}$



[Callister 1994]

$$\bar{\mu}_{ind} = -\frac{e_0^2 \cdot r^2}{6m_e} B$$

$$\chi_m = -\mu_0 \cdot N \cdot \frac{e_0^2 \cdot r^2}{6m_e}$$

- $|\chi_m| \cong 10^{-5} \dots 10^{-6} \rightarrow \mu_r \approx 1$
- χ_m praktisch temperaturunabhängig

4.3 Polarisationsmechanismen

Paramagnetismus (1)

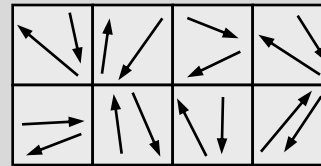
Voraussetzungen:

Atome mit unabgeschlossenen Orbitalen

Magnetisches Moment:

Moment klein, auch ohne äußeres Feld vorhanden
Regellose Verteilung der Momentrichtungen

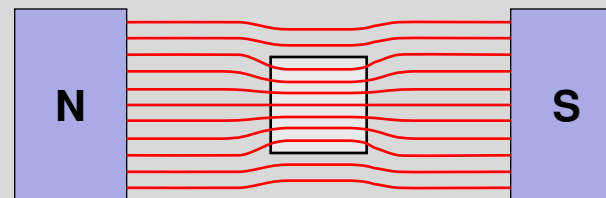
Richtung der Momente ($H = 0$):



Permeabilität/Suszeptibilität:

$\mu_r > 1$, $\chi_m > 0$ (schwach ausgeprägt)

Wirkung auf den Feldlinienverlauf
in einem homogenen Feld:
(schematisch)



Werkstoffe:

Alkali- und Übergangsmetalle, Seltene Erden
 O_2 , Al, Sn, Pt

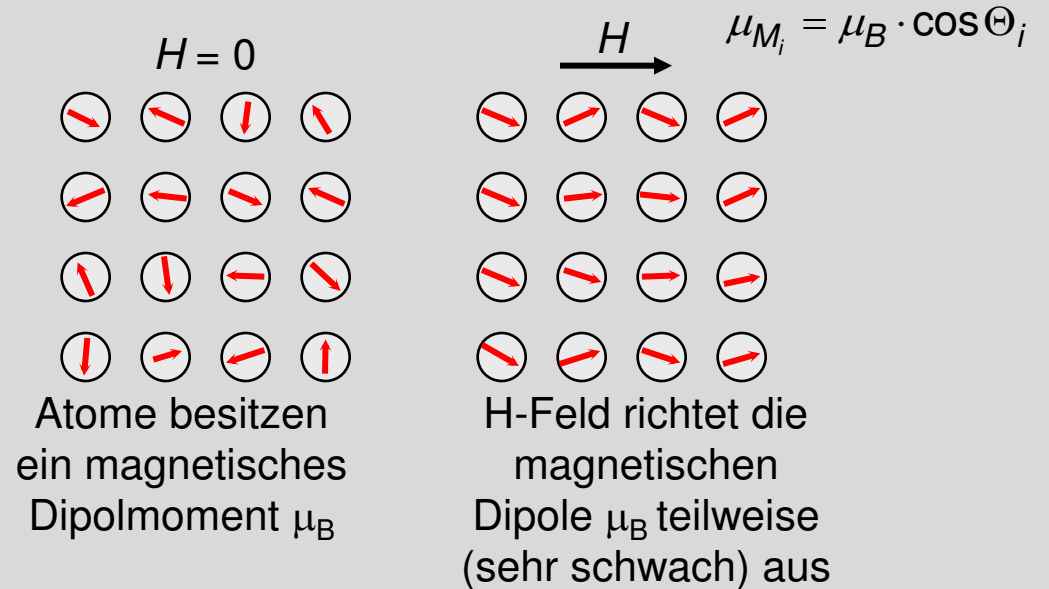
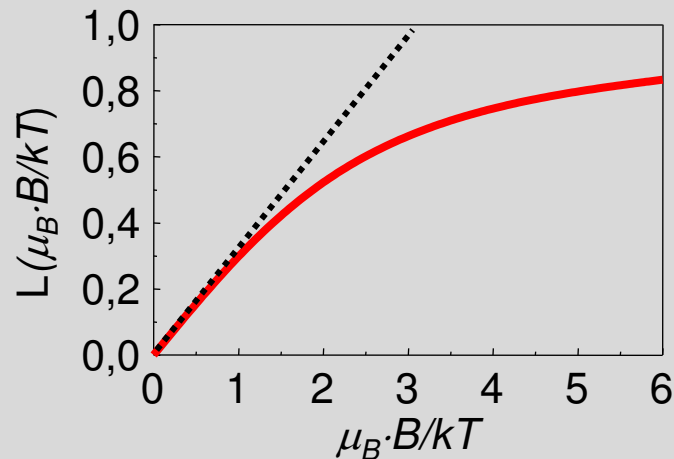
[Hahn 1983]

4.3 Polarisationsmechanismen

Paramagnetismus (2)

Beispiele

Pt: $\chi_m \cong 270 \cdot 10^{-6}$ Al: $\chi_m \cong 22 \cdot 10^{-6}$



[Münch 1993]

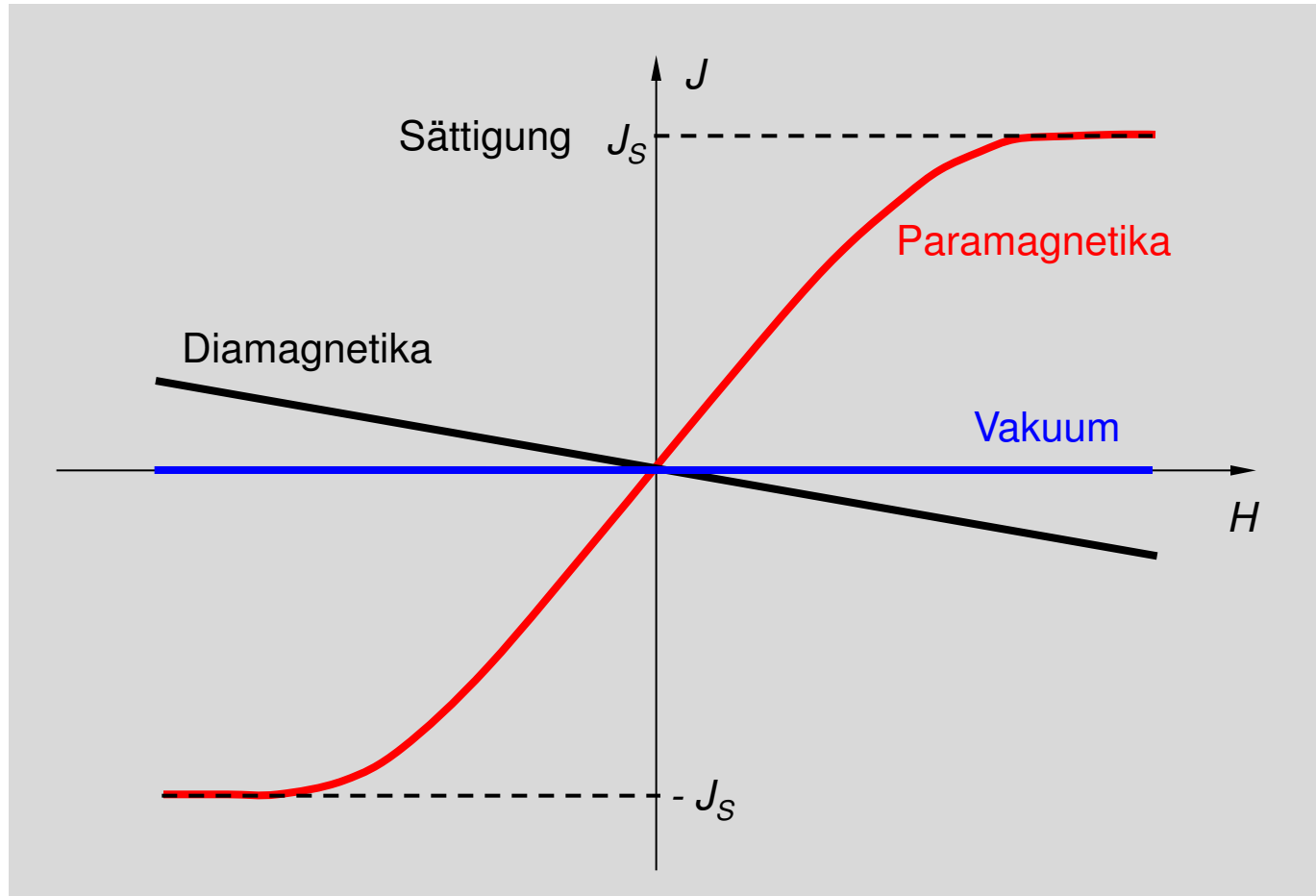
Ansatz wie in Kap. 3.2

$$M = \frac{1}{V} \sum_i \mu_{M_i} = N \mu_B \cdot L\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right) \rightarrow \chi_m = \frac{\mu_0 N \mu_B^2}{3kT}$$

- $|\chi_m| \cong 10^{-3} \dots 10^{-6} \rightarrow \mu_r \approx 1$
- Temperaturabhängigkeit: $\chi_m = C / T$ (Curie-Gesetz)
- k: Boltzmann-Konstante

4.3 Polarisationsmechanismen

Magnetisierungskurven in Dia- und Paramagnetika



[Hahn 1983]

4.3 Polarisationsmechanismen

Magnetische Ordnungszustände (1)

Ausrichtung der magnetischen Elektronenspins in den 3d-Zuständen nach der Hundschen Regel.

Sc 21 ↑	Ti 22 ↑↑	V 23 ↑↑↑	Cr 24 ↑↑↑↑
Mn, Mn ²⁺ 25 ↑↑↑↑↑	Fe, Fe ²⁺ 26 ↑↑↑↑↑ ↓	Co, Co ²⁺ 27 ↑↑↑↑↑ ↓↓	Ni, Ni ²⁺ 28 ↑↑↑↑↑ ↓↓↓
Cr ³⁺ 24 ↑↑↑	Mn ⁴⁺ 25 ↑↑↑	Fe ³⁺ 26 ↑↑↑↑↑	

atomares magnetisches Moment:
↑ = μ_B
Bohrsches Magneton

Bei den Atomen bzw. Ionen der 3d-Schale treten resultierende magnetische Momente bis zu einem Wert von $5\mu_B$ auf.

Unter „geeigneten“ Bedingungen (siehe Bethe-Slater-Diagramm) führt die Wechselwirkung der Nettomomente benachbarter Atome bzw. Ionen zu einem räumlich ausgedehnten Ordnungszustand (Parallel- oder Antiparallelstellung der resultierenden Momente). Bei paralleler Ausrichtung der Momente ist die Wirkung des Magnetismus sehr stark ausgeprägt.

Räumliche Bereiche gleichartiger Ordnungszustände nennt man **Domänen** oder **Weißsche Bezirke**.

4.3 Polarisationsmechanismen

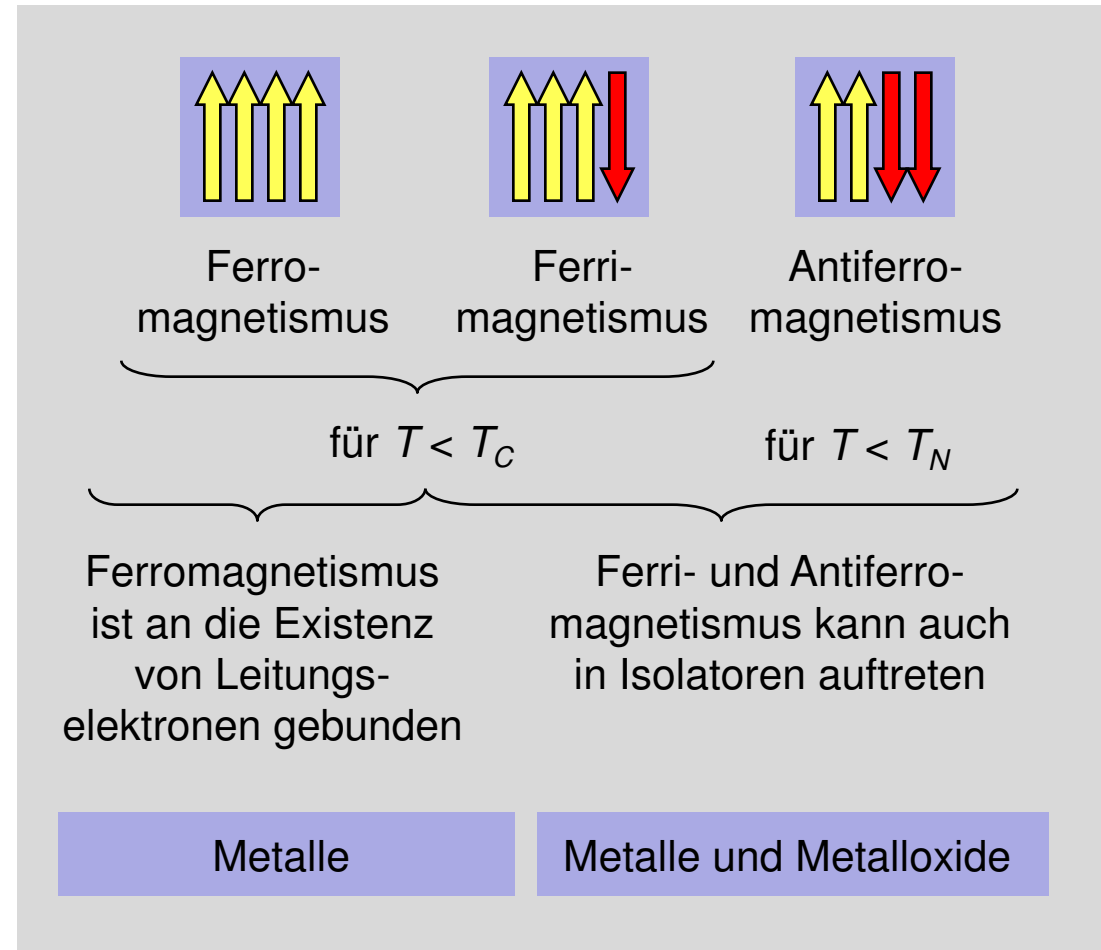
Magnetische Ordnungszustände (2)

Die magnetischen Ordnungszustände innerhalb einer Domäne werden in drei Klassen unterteilt (Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus).

Beim Überschreiten einer bestimmten Temperatur werden die magnetischen Ordnungszustände und damit die Magnetisierung zerstört. Jenseits davon verhalten sich die Substanzen paramagnetisch.

T_C : Curie-Temperatur

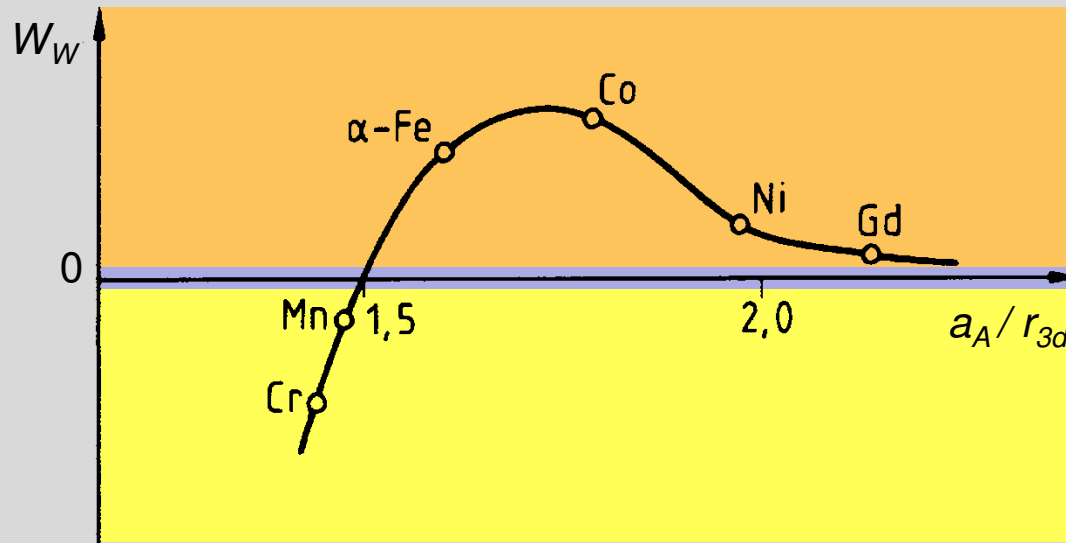
T_N : Néel-Temperatur



[Münch 1987]

4.3 Polarisationsmechanismen

Bethe-Slater-Diagramm



$W_W > 0$: Ferromagnetismus
(parallele Momente)

W_W klein: Paramagnetismus

$W_W < 0$: Antiferromagnetismus
(antiparallele Momente)

W_W : Austauschwechselwirkungsenergie

$\frac{a_A}{r_{3d}}$: $\frac{\text{Atomabstand im Metall}}{\text{Radius der 3d-Schale}}$

$W_W > 0$: Parallelstellung der magnetischen Momente

$W_W < 0$: Antiparallelstellung der magnetischen Momente

[Münch 1987]

4.3 Polarisationsmechanismen

Ferromagnetismus (1)

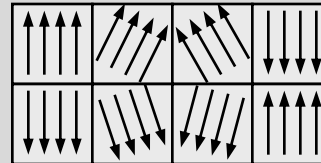
Voraussetzungen:

Atome mit unabgeschlossenen Orbitalen

Magnetisches Moment:

Moment groß, spontane Magnetisierung
Weißsche Bezirke, Elementarmagnete

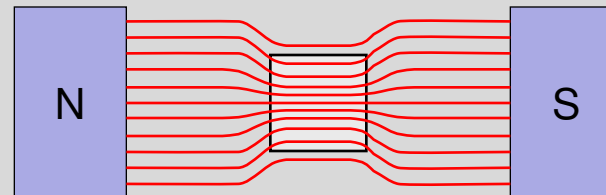
Richtung der Momente:



Permeabilität:

$\mu_r \gg 1$, $\chi_m > 0$ (stärkste Form des Magnetismus)

Wirkung auf den Feldlinienverlauf
in einem homogenen Feld:
(schematisch)



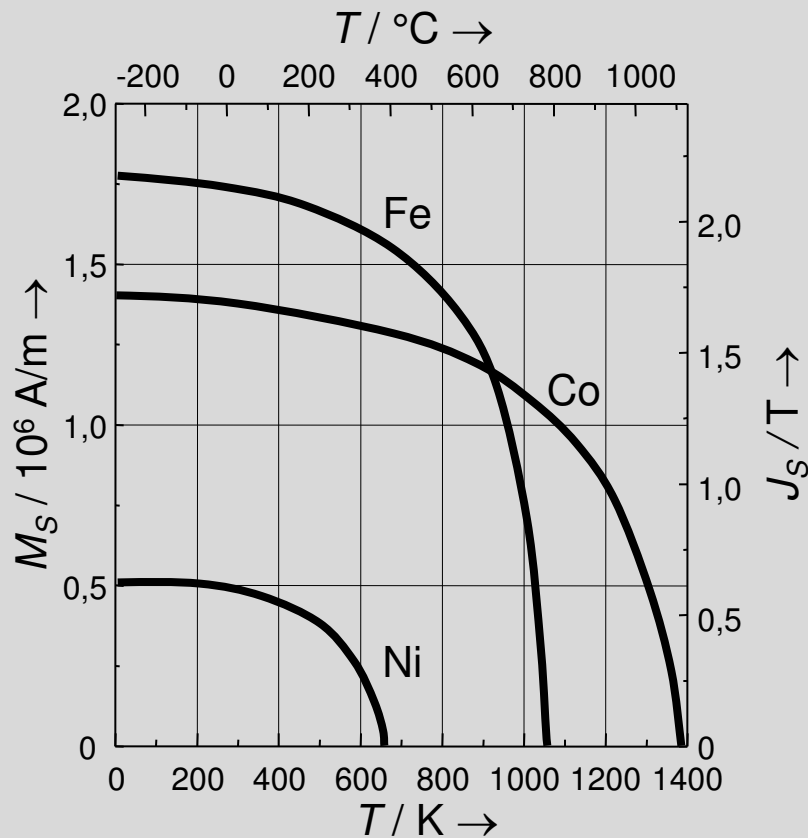
Werkstoffe:

Fe, Co, Ni, Legierungen

[Hahn 1983]

4.3 Polarisationsmechanismen

Ferromagnetismus (2)



Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung M_s bzw. der Sättigungspolarisation J_s

Eigenschaften der Elemente Fe, Co, Ni

	Eisen	Kobalt	Nickel
Ordnungszahl	26	27	28
Atomgewicht	55,8	58,9	58,7
Gitterstruktur	krz	hdp	kfz
Gitterkonstante a	2,86	2,50	3,52
Gitterkonstante c	-	4,06	-
spez. Gewicht / (g/cm^3)	7,9	8,8	8,9
Schmelzpunkt / $^{\circ}\text{C}$	1536	1495	1453
Curie-Temperatur	770	1130	358
Sättigungsmagnetisierung / (10^5 A/m)	17,3	14,4	5,1
spontane Magnetisierung (300 K) / (10^5 A/m)	17,1	14,2	4,9
Sättigungspolarisation / T	2,18	1,81	0,64
spontane Polarisation (300 K) / T	2,16	1,78	0,61

Sättigungswerte der Magnetisierung M_{S0}

$$M_{S0, \text{Fe}}: N_{\text{Fe}} \cdot 4\mu_B \quad (2,2)$$

$$M_{S0, \text{Co}}: N_{\text{Co}} \cdot 3\mu_B \quad (1,7)$$

$$M_{S0, \text{Ni}}: N_{\text{Ni}} \cdot 2\mu_B \quad (0,6)$$

experimentelle Daten
magnetische Momente
Atomkonzentration

[Münch 1987]

4.3 Polarisationsmechanismen

Antiferromagnetismus (1)

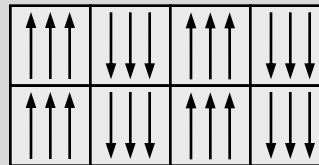
Voraussetzungen:

unabgeschlossene Orbitale, sehr geringer Atomabstand

Magnetisches Moment:

in jedem Atom wird die Magnetisierung vollständig kompensiert

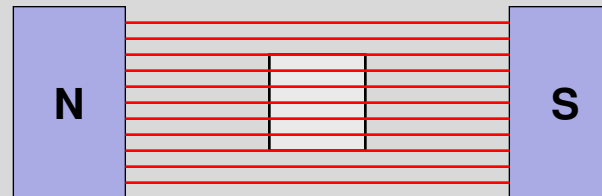
Richtung der Momente:



Permeabilität:

$\mu_r \approx 1$, $\chi_m \approx 0$ (schwache Ausprägung)

Wirkung auf den Feldlinienverlauf
in einem homogenen Feld:
(schematisch)



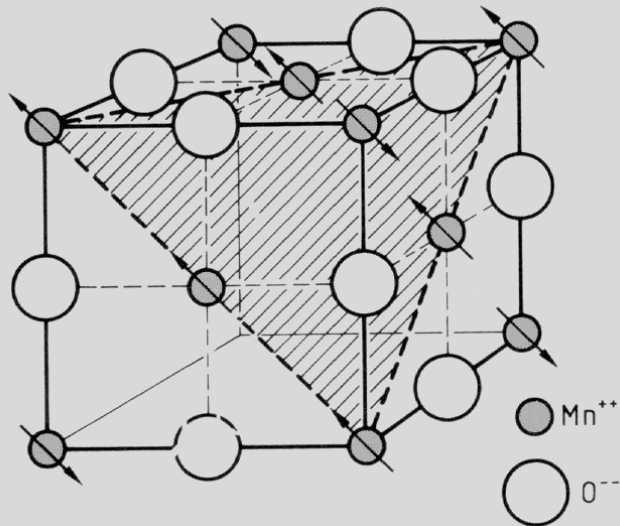
Werkstoffe:

MnO, FeO, CoO, NiO und andere Oxidverbindungen

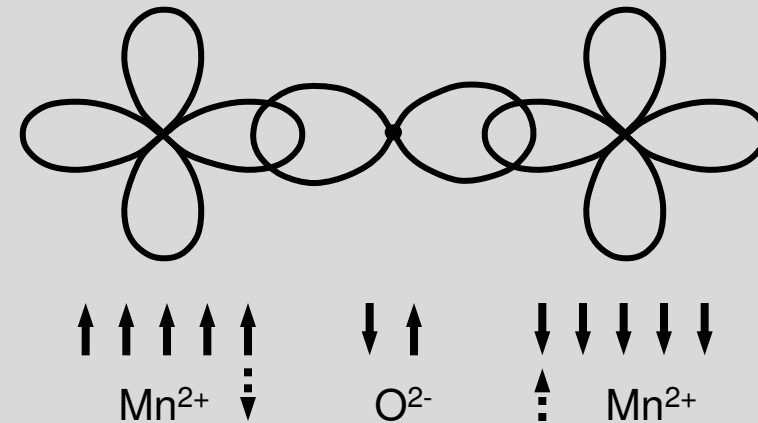
[Hahn 1983]

4.3 Polarisationsmechanismen

Antiferromagnetismus (2)



- Gitteraufbau und Spinorientierung bei Manganoxid (MnO)
- antiparallele Ausrichtung der Momente in Mn^{2+} durch nichtmagnetische O^{2-} -Ionen

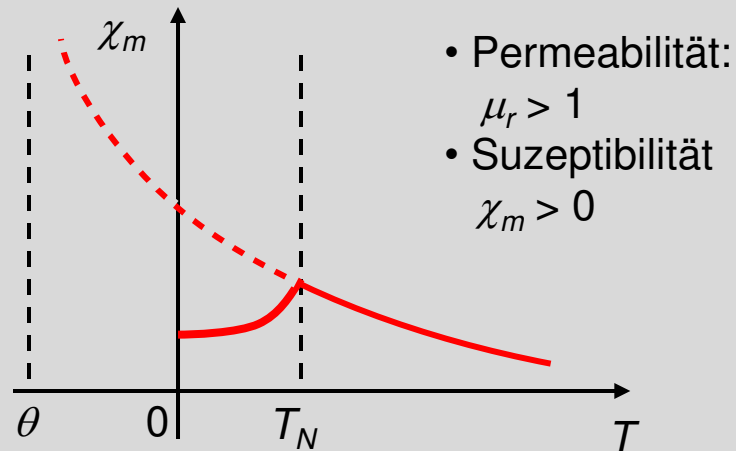


- Verteilung und Spinorientierung 3d-Elektronen von Mn^{2+} und 2p-Elektronen des O^{2-}
- teilweise Überlappung von 3d- und 2p-Orbitalen bewirkt (Hundsche Regel) eine antiparallele Orientierung der magnetischen Momente

[Münch 1987]

4.3 Polarisationsmechanismen

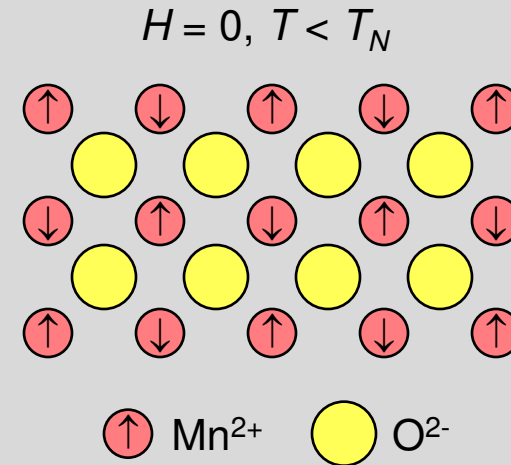
Antiferromagnetismus (3)



- Temperaturabhängigkeit $T > T_N$

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta}$$

(Curie-Weiß-Gesetz mit negativer Curietemperatur)



- Bei $T < T_N$ erfolgt Antiparallelstellung der magnetischen Dipole
- Bei $T > T_N$ wird diese durch thermische Einflüsse zerstört

[Callister 1994]

4.3 Polarisationsmechanismen

Ferrimagnetismus (1)

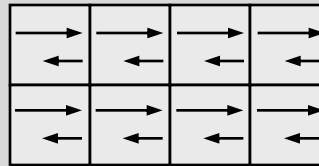
Voraussetzungen:

Atome mit unabgeschlossenen Orbitalen
Gitterstruktur

Magnetisches Moment:

Moment durch nicht vollständige
Kompensation vorhanden

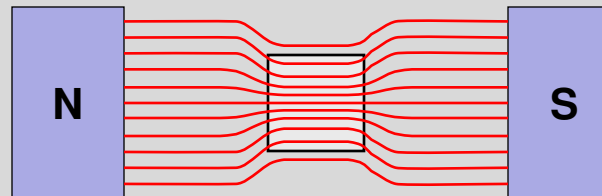
Richtung der Momente:



Permeabilität:

$\mu_r \gg 1$, $\chi_m > 0$ (stark ausgeprägt, kleiner als Ferrom.)

Wirkung auf den Feldlinienverlauf
in einem homogenen Feld:
(schematisch)



Werkstoffe:

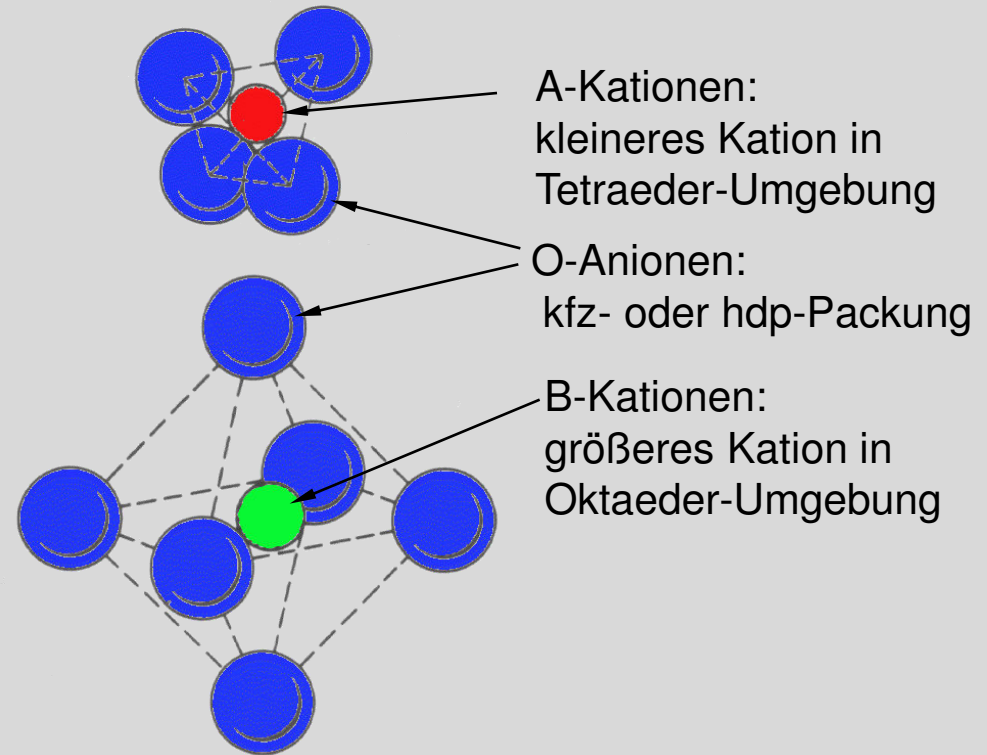
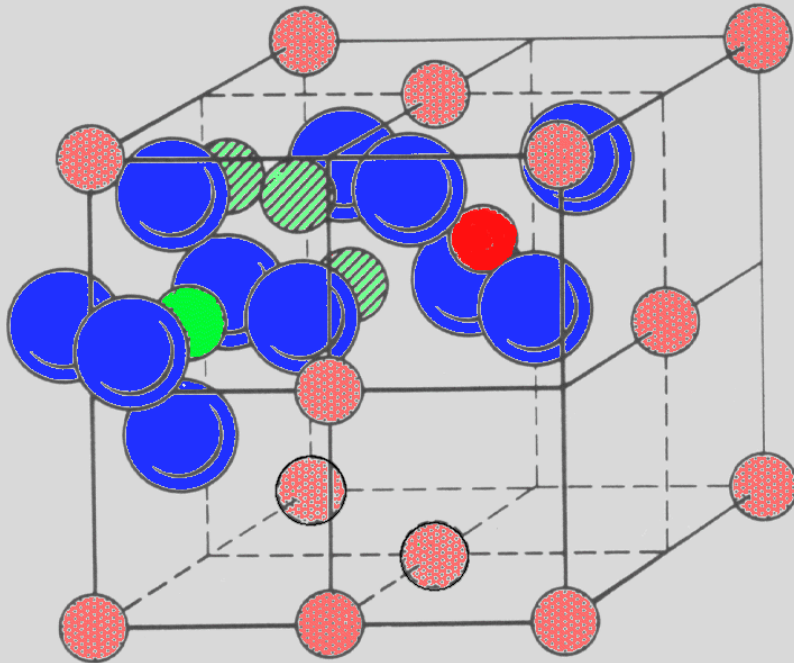
sog. Ferrite: Spinelle (AB_2O_4)

[Hahn 1983]

4.3 Polarisationsmechanismen

Ferrimagnetismus (2)

Struktur der Spinelle $AB_2O_4 = AO \cdot B_2O_3$



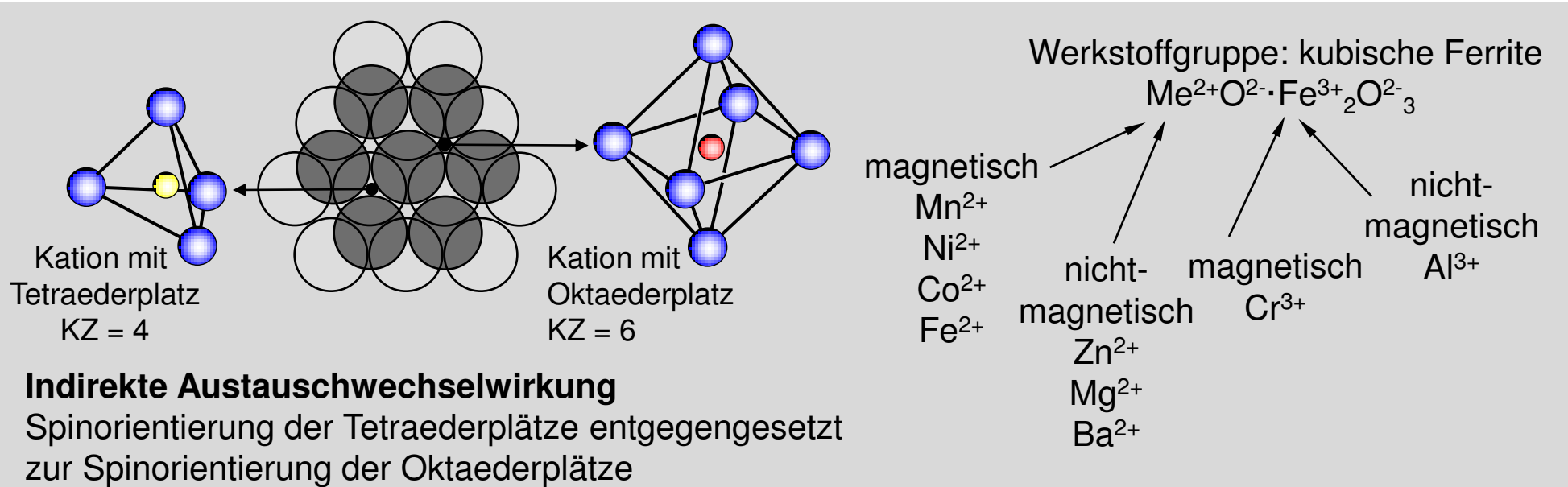
Beispiele:

A = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Fe

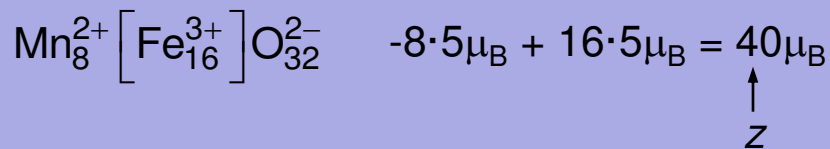
B = Al, Cr, Fe, Mn, Co, $MgAl_2O_4$ (Spinell), Fe_3O_4 ($Fe^{3+}Fe^{3+}Fe^{2+}O_4^{2-}$) (inverser Spinell)

4.3 Polarisationsmechanismen

Ferrimagnetismus (3)



Beispiel: Manganferrit $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$



$$J_S = \mu_0 \cdot \frac{Z \cdot \mu_B}{a^3}$$

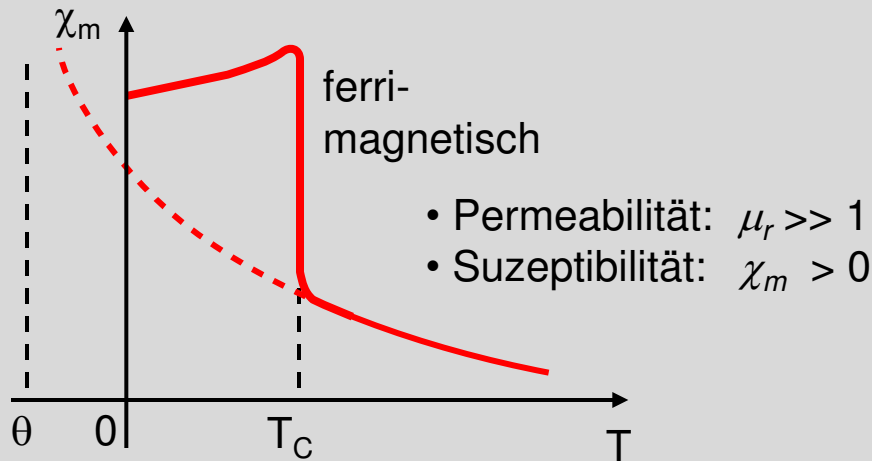
a: Gitterkonstante

resultierendes magnetisches Moment entspricht theoretischer Sättigungspolarisation J_S

[Münch 1987]

4.3 Polarisationsmechanismen

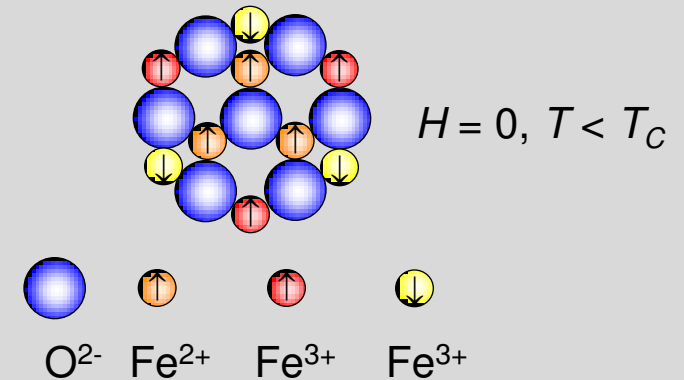
Ferrimagnetismus (4)



- Temperaturabhängigkeit

$$T > T_C: \chi_m = \frac{C}{T - \Theta}$$

$T < T_C: \chi_m$ wird sehr groß



- Antiparallelstellung der magnetischen Dipole, die aber von unterschiedlicher Größe sind
- Bei $T < T_C$ resultieren spontane Dipole auch bei $H = 0$, geringe Feldstärken genügen zur Ausrichtung in Feldrichtung

Werkstoffe: Fe_3O_4
 T_C / K: 858

$CoFe_2O_4$
793

$NiFe_2O_4$
858

$CuFe_2O_4$
728

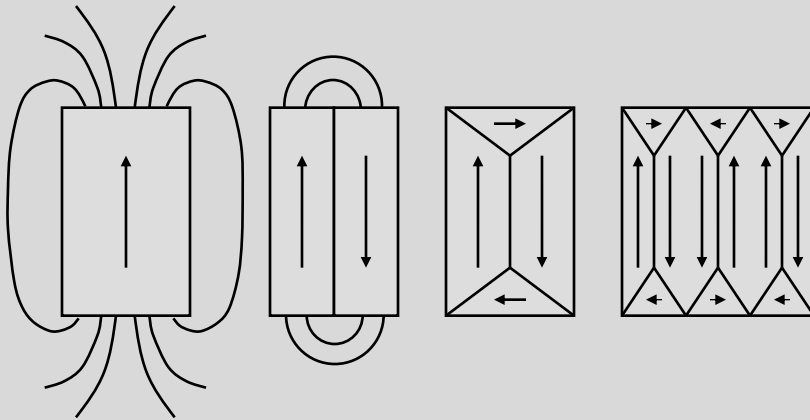
Mn-Zn-Ferrit
363-560

[Callister 1994 / Arlt 1989]

4.4 Magnetische Hysterese

Ausbildung von Domänen bei Ferro- und Ferrimagnetika

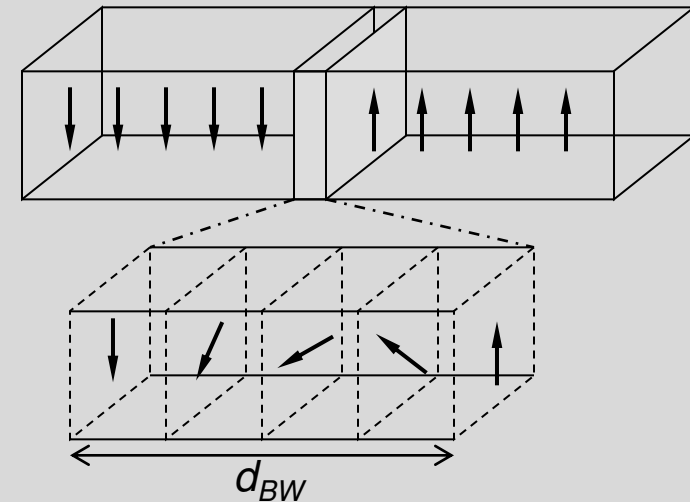
Domänenbildung (Weißsche Bezirke)



räumliche Ausbildung der Domänen
minimiert Gesamtenergie des Systems.

Bloch-Wand: Grenzflächen der
Weißschen Bezirke

Domänen mit 180° Bloch-Wand



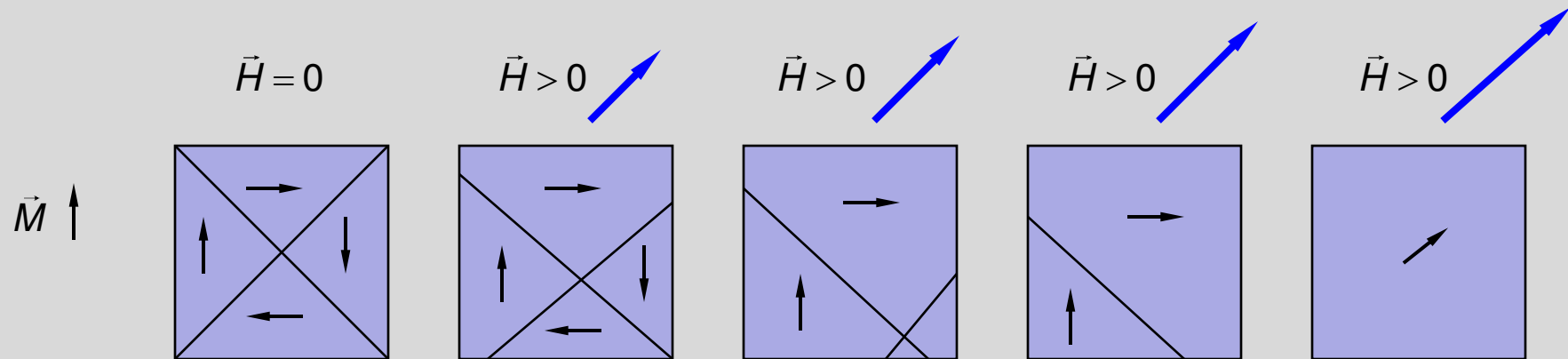
Umkehrung der Magnetisierungsrichtung
in der Bloch-Wand ist über eine Reihe von
Dipolen verteilt.

$d_{BW}(\text{Co}) \approx 60 \text{ nm}$ (ca. 250 Atomlagen)

[Münch 1987]

4.4 Magnetische Hysterese

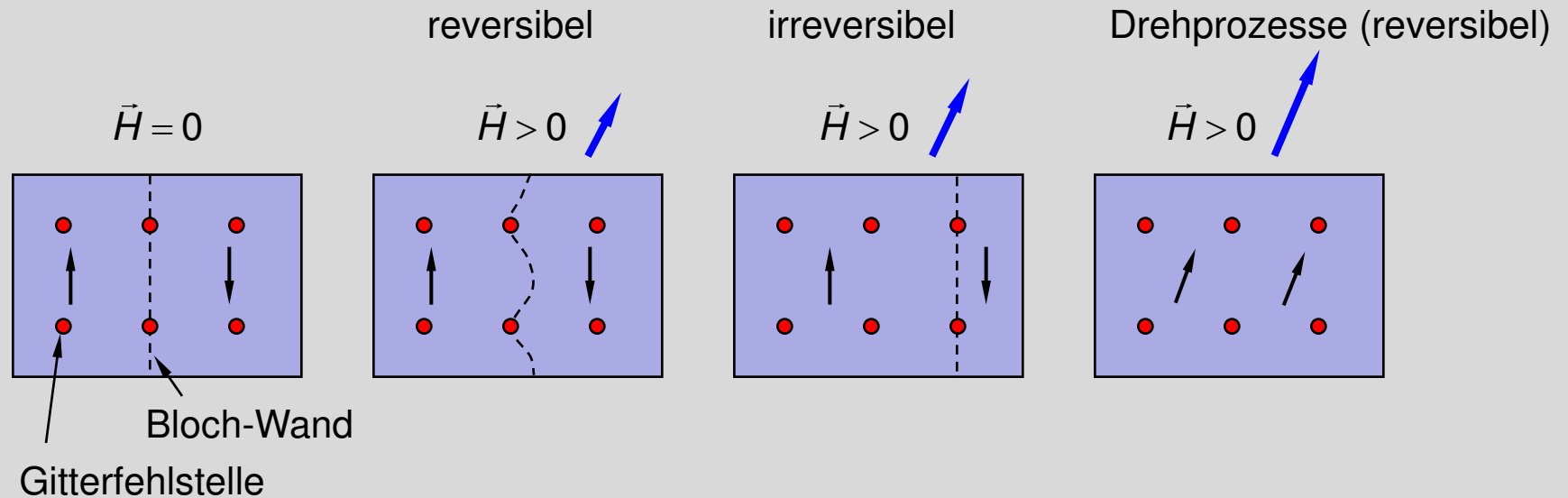
Domänenwachstum bei ansteigender magnetischer Feldstärke (1)



4.4 Magnetische Hysterese

Domänenwachstum bei ansteigender magnetischer Feldstärke (2)

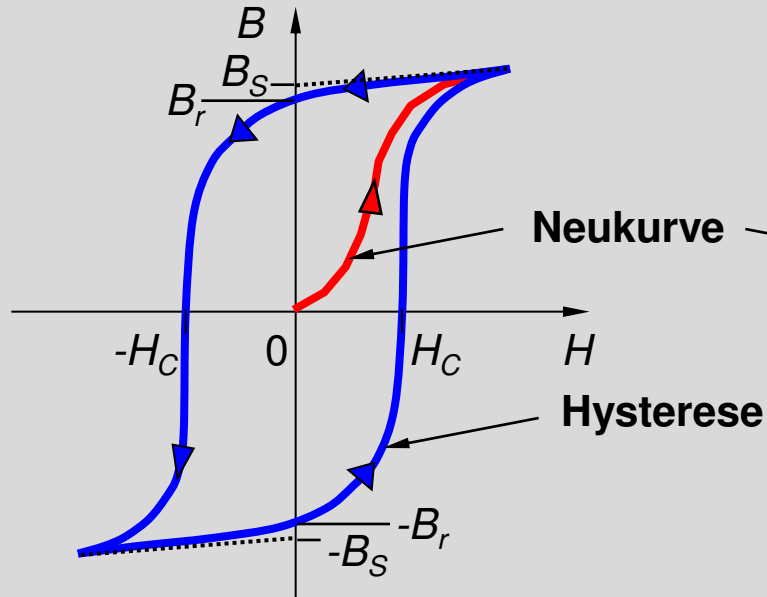
Reversible und irreversible Verschiebungen einer Bloch-Wand



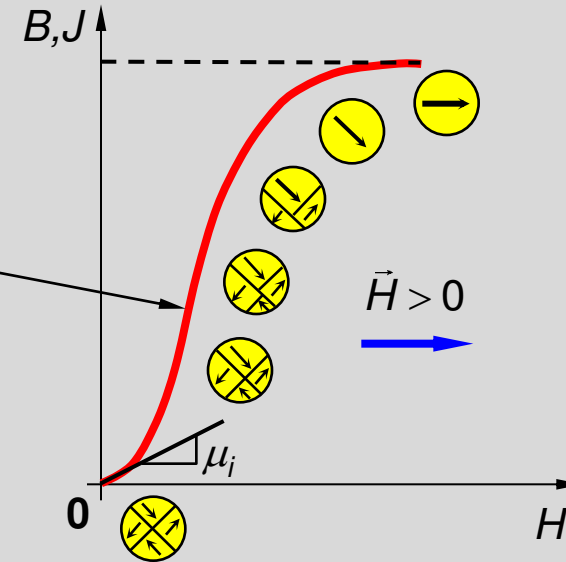
Fehlstellen (Verunreinigungen, Leerstellen, Korngrenzen, Versetzungen, etc.) beeinflussen die magnetischen Eigenschaften eines Werkstoffs maßgeblich.

4.4 Magnetische Hysterese

Magnetisierungskurven bei Ferro- und Ferrimagnetika (1)



- H_C : Koerzitivfeldstärke
 B_r : Remanenzinduktion
 B_S : Sättigungsinduktion (volle Aussteuerung)



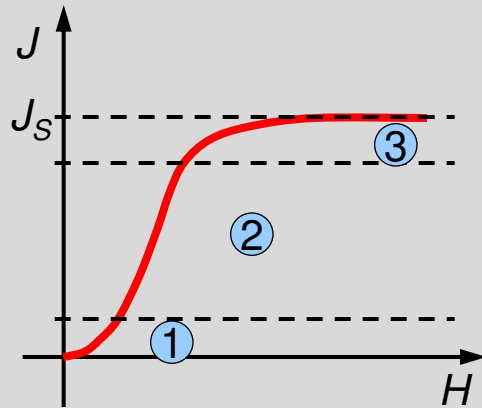
- Verhalten vom unmagnetisierten Zustand bis zur Sättigung
- Veränderung der Weißschen Bezirke unter Einfluss eines Magnetfeldes

[Münch 1993 / Callister 1994]

4.4 Magnetische Hysterese

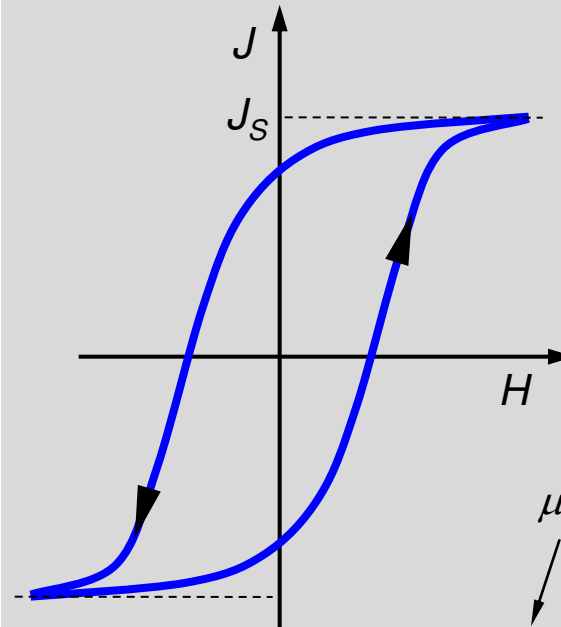
Magnetisierungskurven bei Ferro- und Ferrimagnetika (2)

Neukurve

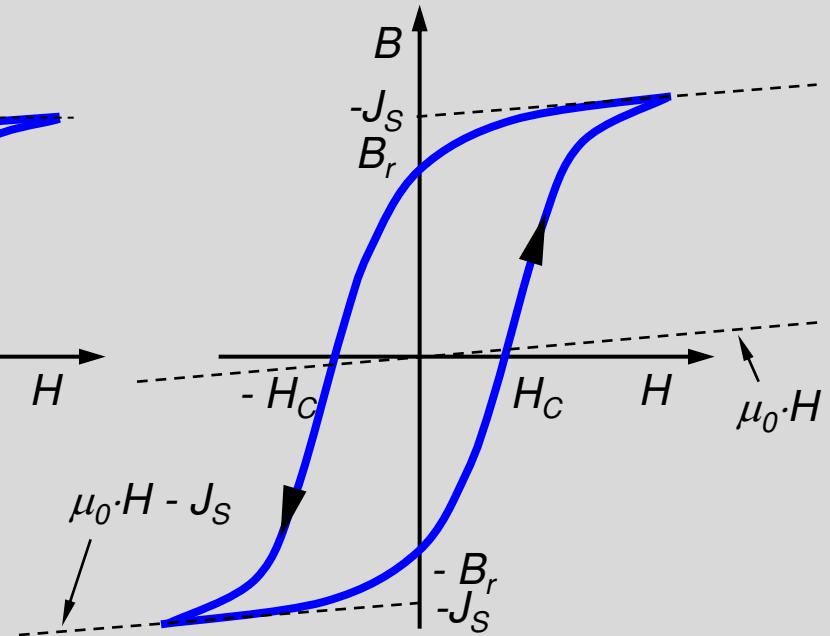


- ① reversible
Blochwandverschiebung
- ② irreversible
Blochwandverschiebung
- ③ reversible
Drehprozesse

J(H)-Diagramm

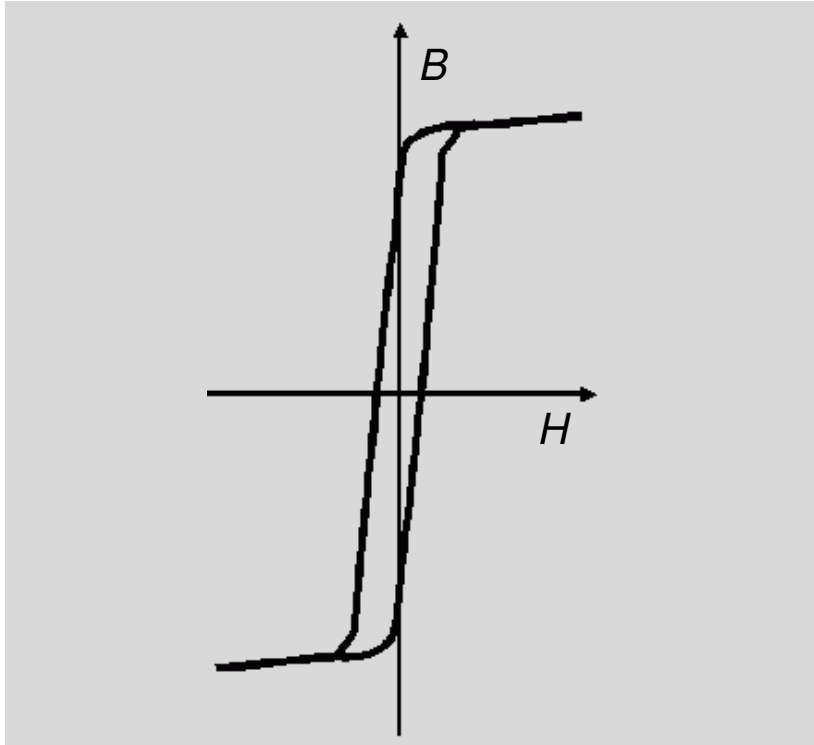


B(H)-Diagramm

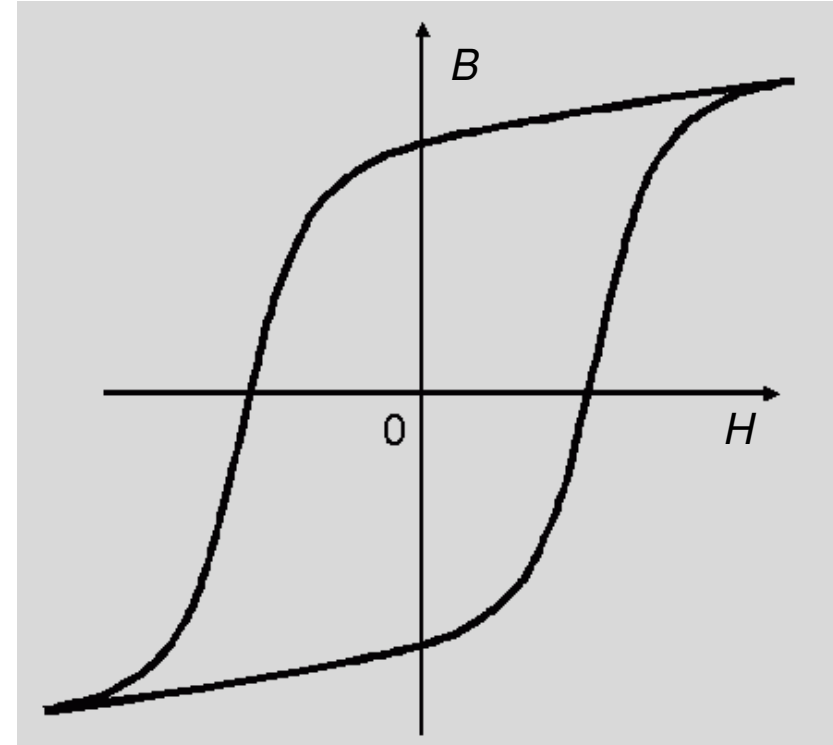


4.4 Magnetische Hysterese

Weich- und hartmagnetische Werkstoffe (1)



weichmagnetischer Werkstoff mit
kleiner Koerzitivfeldstärke $H_C < 10 \text{ A/cm}$

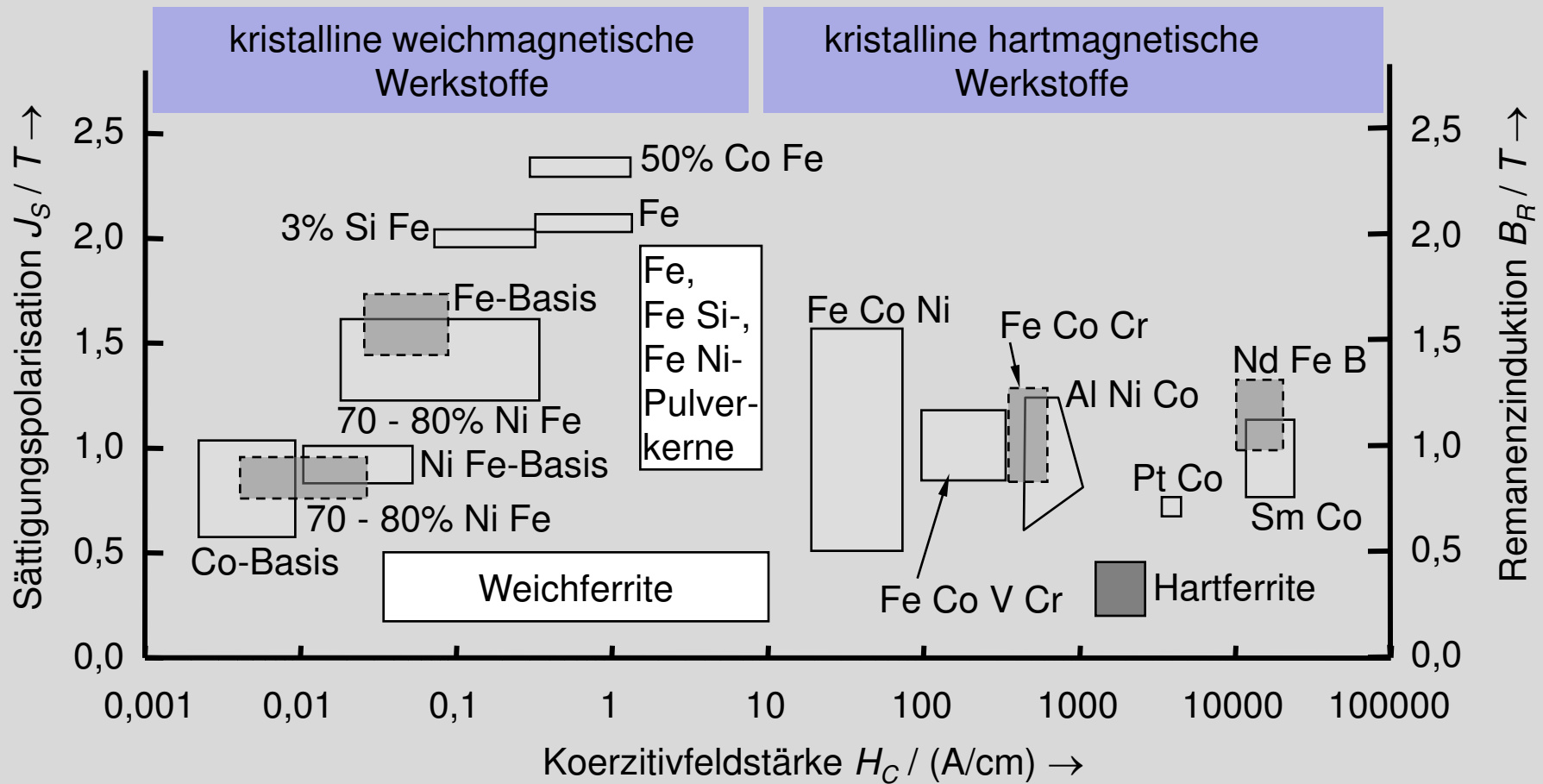


hartmagnetischer Werkstoff mit großer
Koerzitivfeldstärke $H_C > 100 \text{ A/cm}$

[Münch 1987]

4.4 Magnetische Hysterese

Weich- und hartmagnetische Werkstoffe (2)

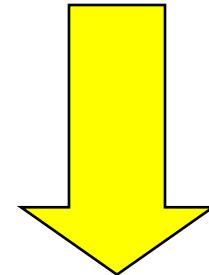
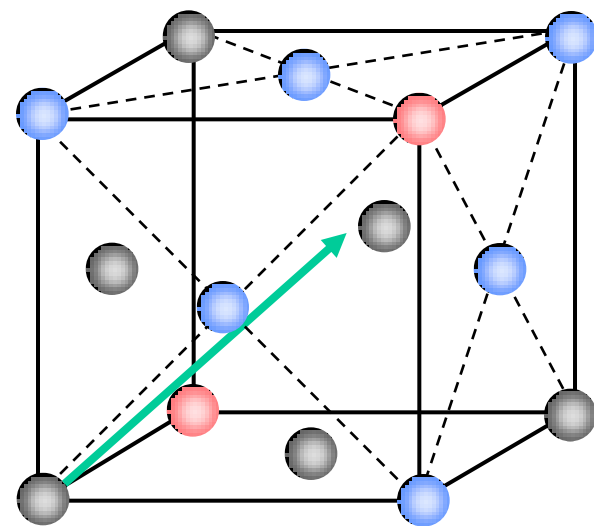
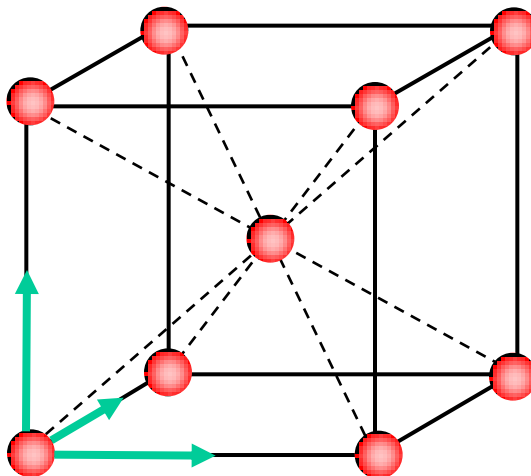


[Boll 1990]

4.4 Magnetische Hysterese

Weich- und hartmagnetische Werkstoffe (3)

Eisen (Fe) + **Nickel (Ni)** → **Permalloy**
kubisch raumzentriertes Gitter + kubisch flächenzentriertes Gitter (80% Ni + 20% Fe)



Vorzugsmagnetisierungsrichtungen →

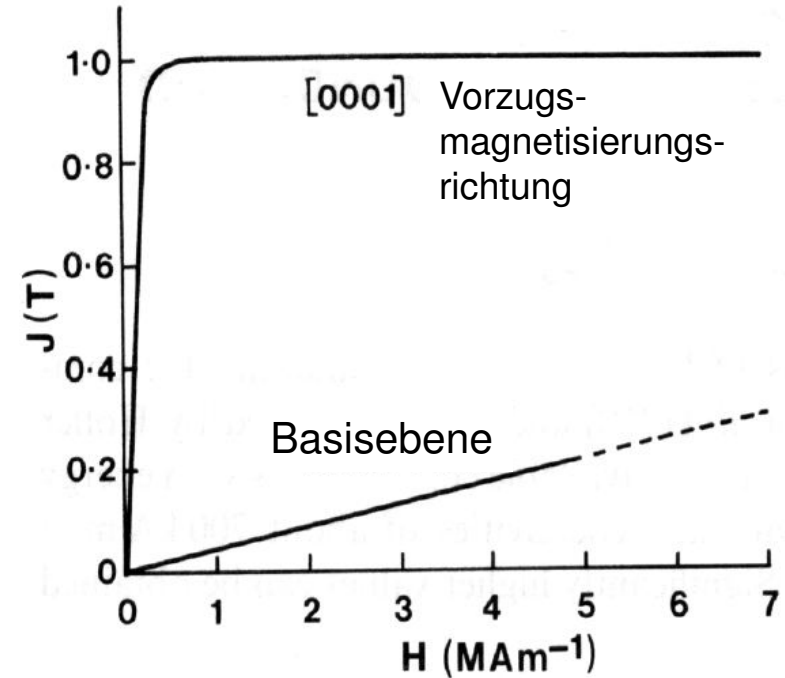
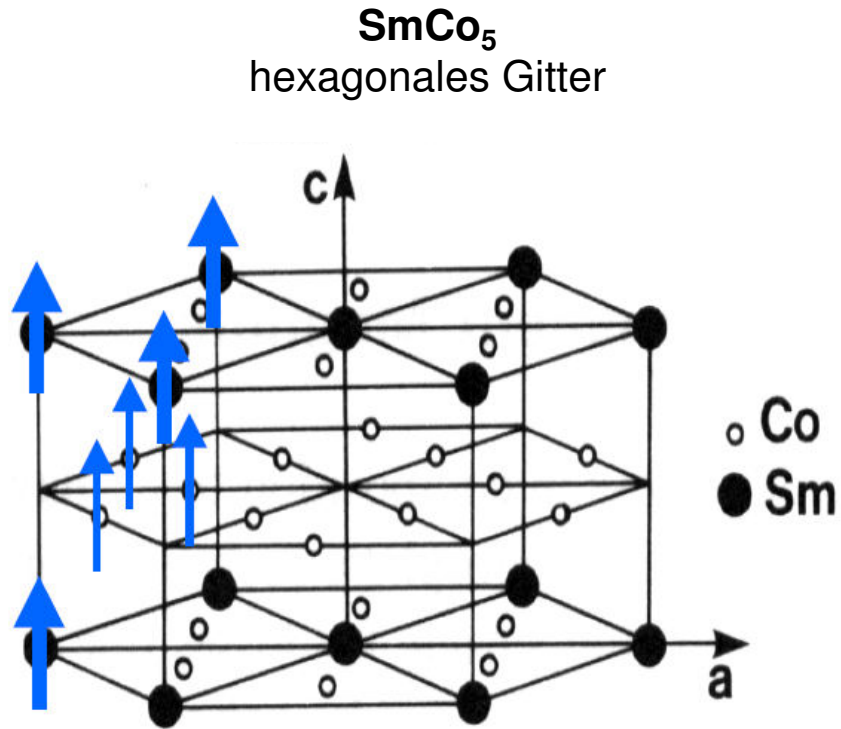
entlang der Würfelkante

entlang der Diagonalen

**keine Vorzugs-
magnetisierungsrichtung**

4.4 Magnetische Hysterese

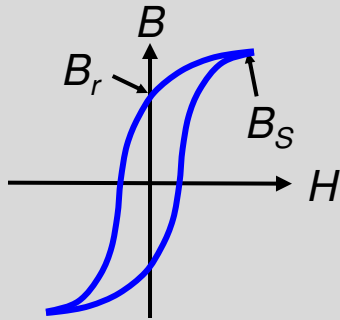
Weich- und hartmagnetische Werkstoffe (3)



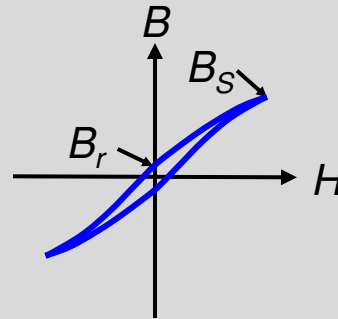
eine Vorzugsmagnetisierungsrichtung
in Richtung der c-Achse

4.4 Magnetische Hysterese

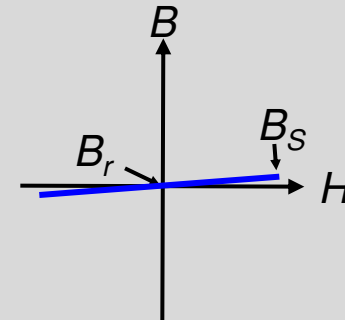
Typisierung technischer Hystereseschleifen



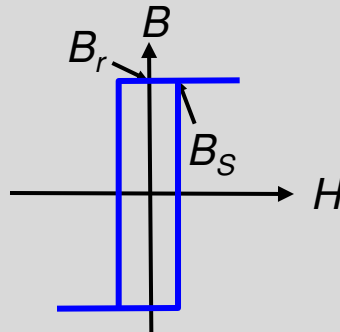
„normale“ Schleife
 $B_r \approx 1/2 B_s$



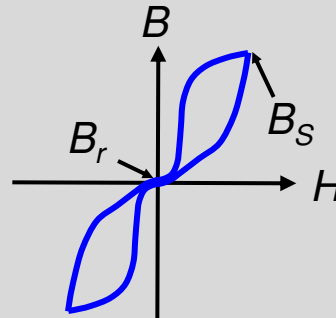
flache Schleife,
niedrige Remanenz
hoher Induktionshub



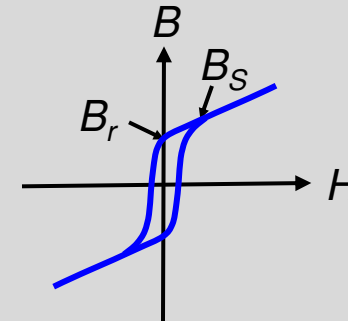
lineare, extrem flache
Schleife, typisch für
Pulververbundwerkstoffe



Rechteckschleife
 $B_r \approx B_s$ (Speicher)



Perminvar-Schleife,
in der Mitte eingeschnürt,
zweigeteilte Hysterese



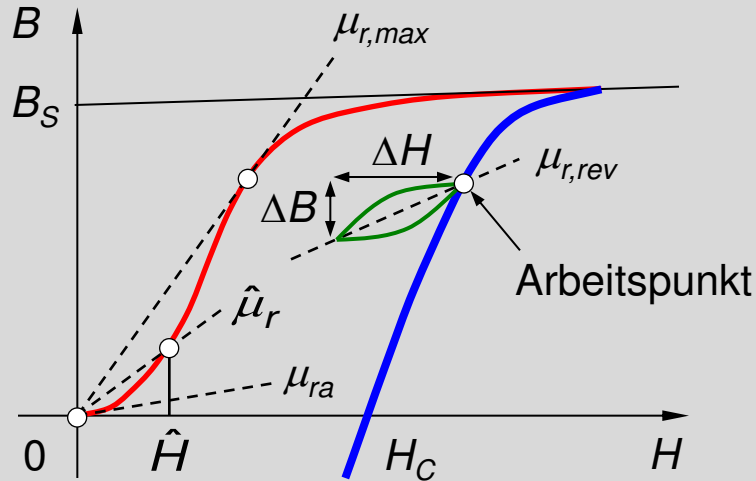
nichtlineare Schleife,
typisch für Kerne aus
zwei Werkstoffen

[Boll 1990]

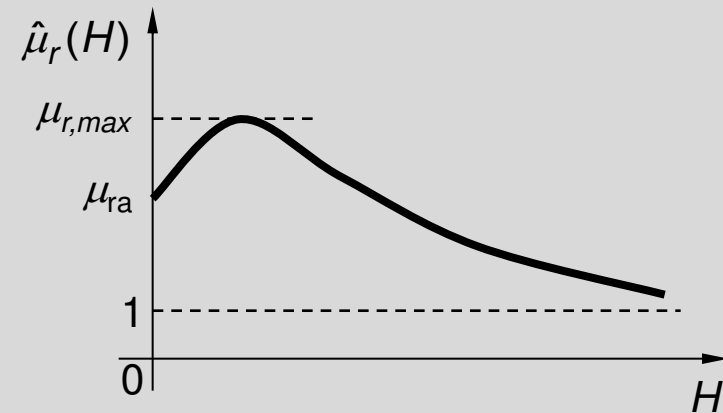
4.4 Magnetische Hysterese

Technische Permeabilitätszahlen (1)

Permeabilitätszahl aus der Neukurve



Feldstärkeabhängigkeit von $\hat{\mu}_r$



Reversible Permeabilitätszahl

$$\mu_{r,rev} = \frac{1}{\mu_0} \cdot \left(\frac{\Delta B}{\Delta H} \right)_{AP}$$

Anfangs-Permeabilität

$$\mu_{ra} = \frac{1}{\mu_0} \cdot \left(\frac{dB}{dH} \right)_{H=0}$$

relative Amplitudenpermeabilität

$$\hat{\mu}_r = \frac{1}{\mu_0} \cdot \left(\frac{B}{H} \right)_{H=\hat{H}}$$

[Münch 1987]

4.4 Magnetische Hysterese

Technische Permeabilitätszahlen (2)

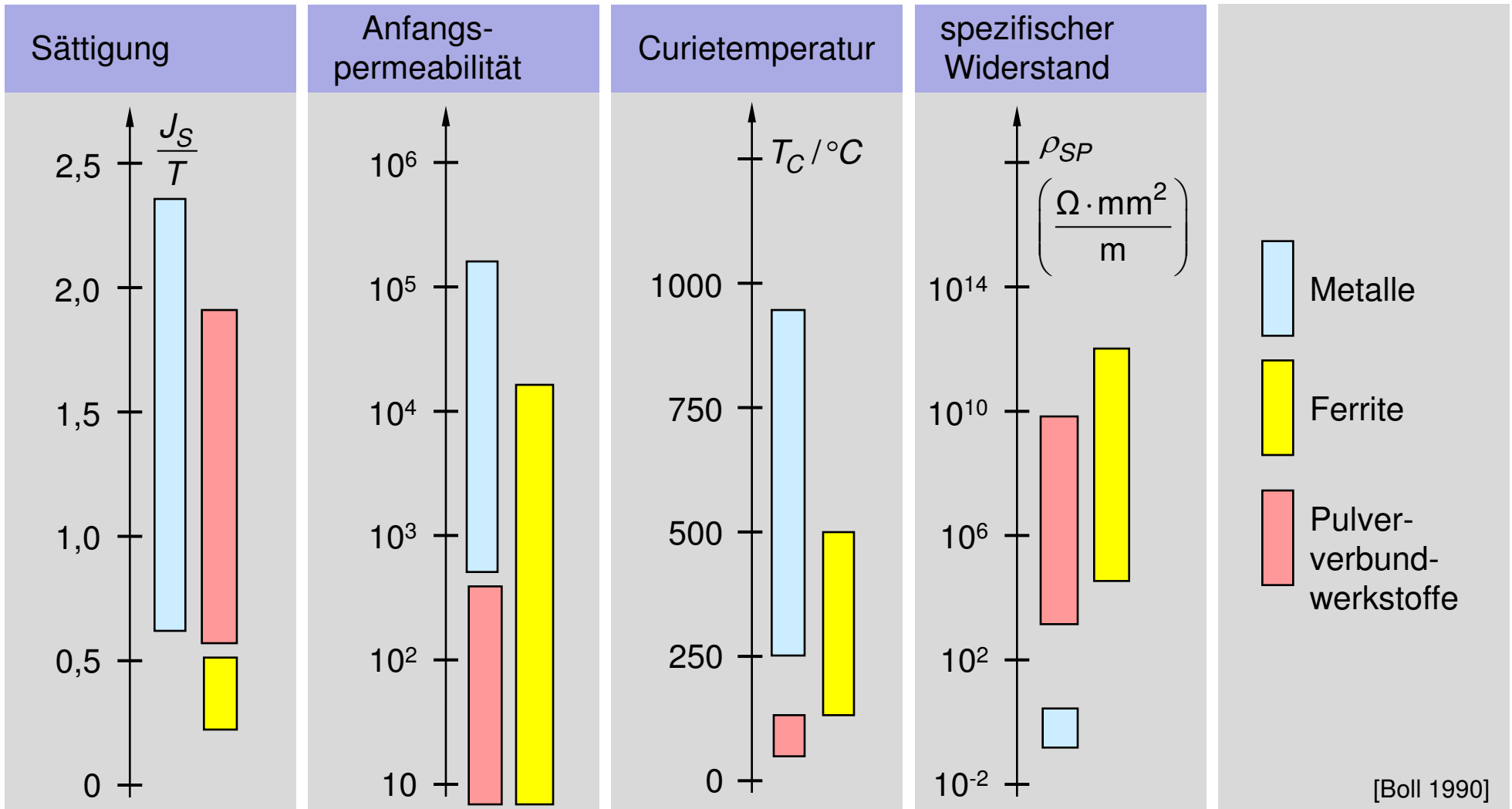
Typische ferro-/ferrimagnetische Werkstoffe

Werkstoff	Zusammensetzung in Gew.% (Rest Fe)	B_r [T]	H_C [A/m]	μ_{ra}	$\hat{\mu}_{r,max}$
Dynamoblech	2Si		60	500	6000
Trafolech	4Si		40	300	7000
Permalloy	78Ni, 3Mo	0,6	1	10^4	$8 \cdot 10^4$
Mumetall	76Ni, 5Cu, 2Cr	0,4	2	$3 \cdot 10^4$	10^5

[Münch 1987]

4.4 Magnetische Hysterese

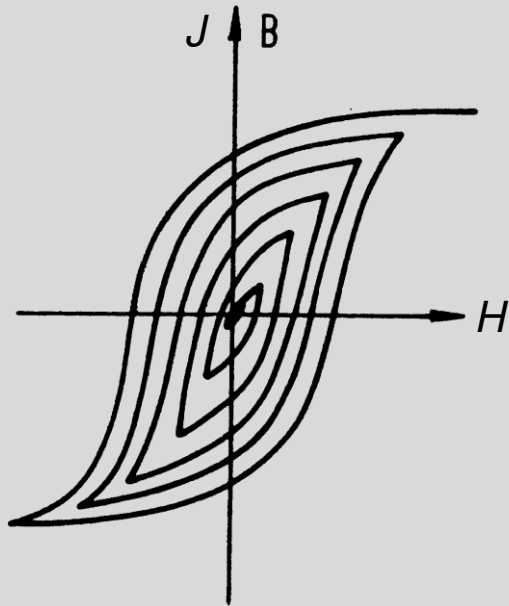
Übersicht ferro- und ferrimagnetischer Werkstoffklassen



4.4 Magnetische Hysterese

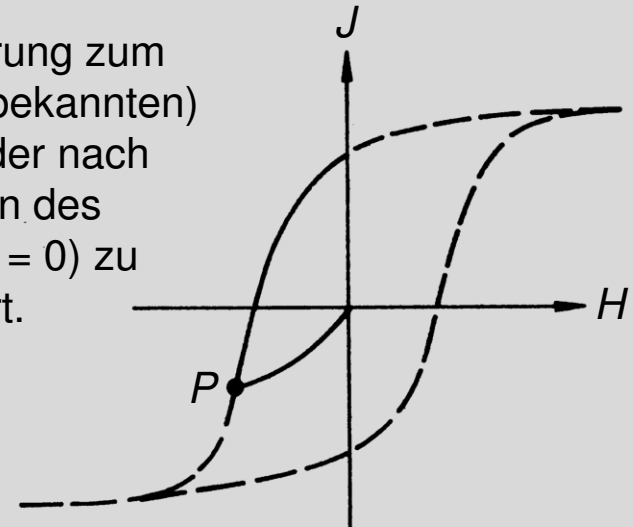
Abmagnetisierung der Werkstoffe

Wechselfeld-Abmagnetisierung



Scheinbare Abmagnetisierung

Aussteuerung zum (meist unbekannten) Punkt P , der nach Abschalten des Feldes ($H = 0$) zu $J = 0$ führt.



Temperaturbehandlung

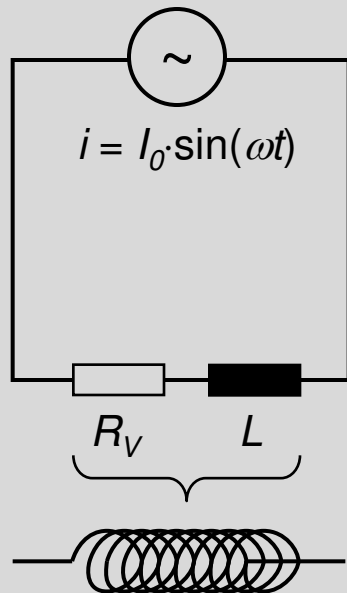
Wiederherstellung des unmagnetisierten Zustands durch Erwärmen des Werkstoffs über T_C

[Arlt 1989]

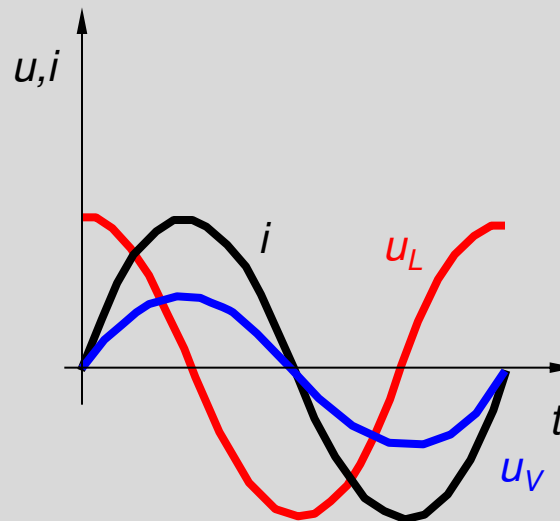
4.5 Verhalten von Magnetika im Wechselfeld

Verlustfaktor und komplexe Permeabilitätszahl

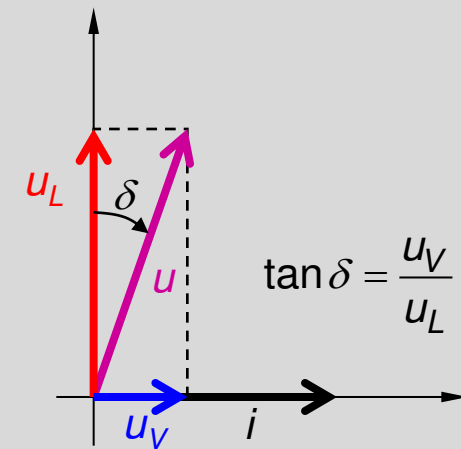
Spule mit eingprägtem Wechselstrom



Strom- und Spannungsverlauf



Zeigerdiagramm und Verlustfaktor



[Münch 1987]

Induktivität (lange Spule):

$$L \approx \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \frac{n^2 \cdot A}{l}$$

komplexe Permeabilitätszahl:

$$\mu_r^* = \mu_r' - j \cdot \mu_r''$$

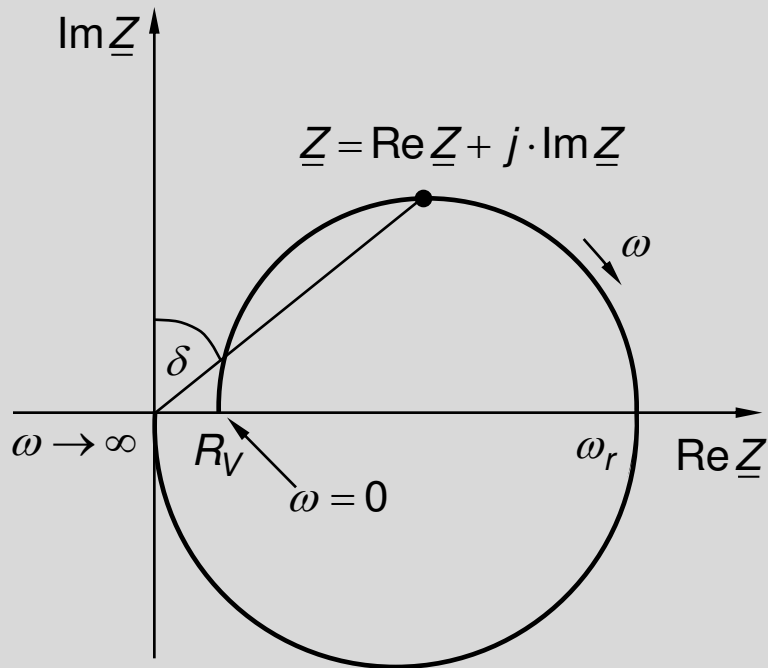
Verlustfaktor:

$$\tan \delta = \frac{\mu_r''}{\mu_r'}$$

4.5 Verhalten von Magnetika im Wechselfeld

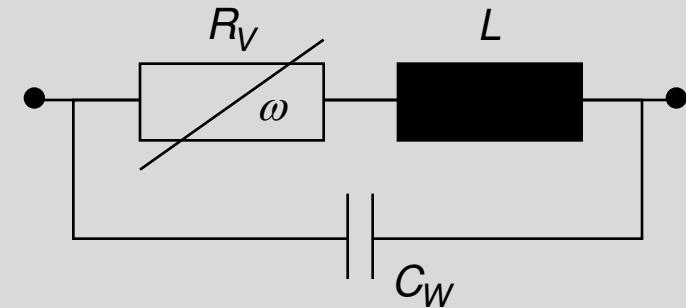
Ortskurve und Ersatzschaltbild einer realen Spule

Ortskurve einer realen Spule



R_V : Leitungs-, Hysterese-, Wirbelstromverluste
 C_W : Wicklungskapazität

Ersatzschaltbild einer realen Spule



kleine Kapazität C_W (technischer Fall)

Verlustfaktor

$$\tan \delta = \frac{\text{Re } \underline{Z}}{\text{Im } \underline{Z}} = \frac{R_V(\omega)}{\omega \cdot L}$$

Güte

$$Q = \frac{1}{\tan \delta}$$

Näherung für
kleine Verluste

$$\tan \delta \approx \delta = \frac{1}{Q} \quad (R_V \ll \omega L)$$

4.5 Verhalten von Magnetika im Wechselfeld

Verluste durch Hysterese (Ummagnetisierung)

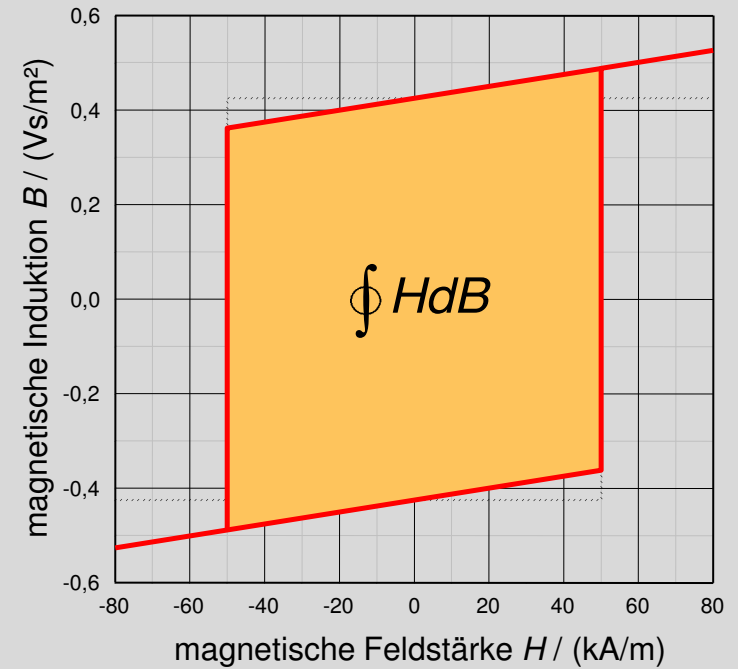
Bei der Ummagnetisierung ferro-/ferrimagnetischer Werkstoffe entstehen spezifische Wärmeverluste w_H [J/m³], welche dem Umlaufintegral auf der $B(H)$ -Kennlinie entsprechen (eingeschlossene Fläche).

Energiedichte des Verlusts: $w_H = \oint H dB$

Bei Wechselstromerregung führt dies zu einem Verlust, der sog. Hystereseverlustleistung P_H .

$$P_H = V \cdot f \cdot \oint H dB$$

Mit $\mu_0 \cdot H \ll J$ folgt: $P_H \approx V \cdot f \cdot \oint H dJ$



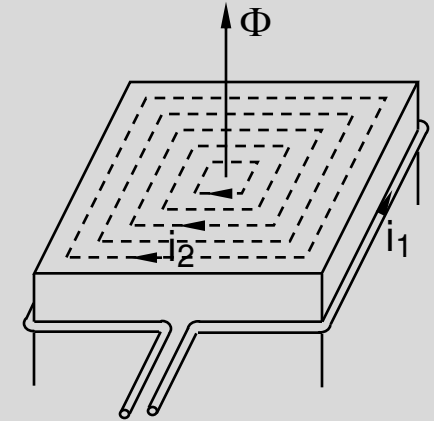
4.5 Verhalten von Magnetika im Wechselfeld

Verluste durch Wirbelströme

Eisenkern im Wechselfeld

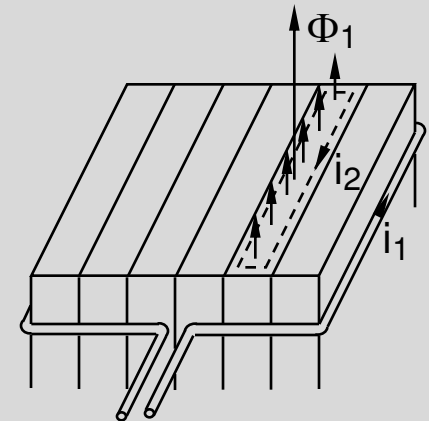
Befindet sich ein elektrischer Leiter in einem Wechselfeld, z.B. in einer Spule oder einem Transformator, so werden in ihm sog. Wirbelströme induziert (gemäß Lenzscher Regel). Diese führen zu Erwärmung und damit zu Verlusten.

⇒ **Wirbelstromverluste**



Abhilfe in der Technik

Kern schichten aus dünnen, voneinander isolierten Eisenblechen. Zusätzlich Erhöhen des spezifischen Widerstands des Eisens durch Hinzulegieren von Silizium.



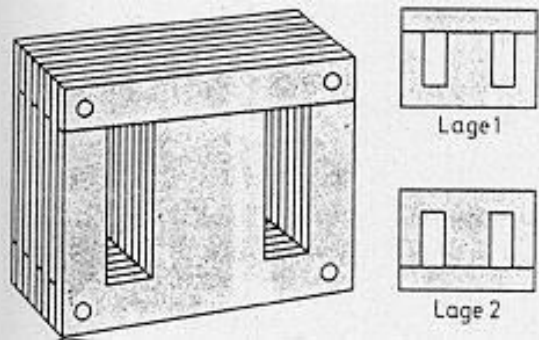
4.6 Bauelemente und Anwendungen

Einsatzgebiete magnetischer Werkstoffe

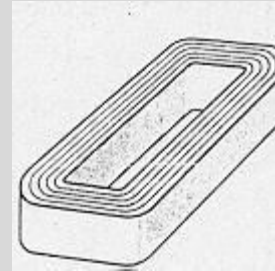
Anwendungen	Anforderungen	Werkstoffe
Transformatoren Motoren Generatoren	hohe Sättigungsmagnetisierung J_s geringe Koerzitivfeldstärke H_C geringe Leitfähigkeit	Fe + 0,7...4 Si Fe + 35...50 Co
NF-Übertrager	Linearität der $B(H)$ -Kennlinie geringe Leitfähigkeit	Fe + 36 Ni ca. 20 Fe + 40 Ni ca. 20 Fe + 40 Co
HF-Übertrager	Linearität der $B(H)$ -Kennlinie sehr geringe Leitfähigkeit	Ni-Zn-Ferrite
Abschirmungen	sehr hohe Anfangspermeabilität μ_{ra}	Fe + 76...79 Ni (+ Cu, Cr, Mo)
Digitale Informationsspeicher	rechteckige $B(H)$ -Kennlinie ($J_s \approx B_r$)	Fe + 50 Ni, Mg-Zn-Ferrite Granatschichten
Dauermagnete	Produkt $ B \cdot H $ möglichst groß	50Fe+24Co+14Ni+9Al+3Cu BaO·6Fe ₂ O ₃ , Sm ₂ Co ₁₇ , NdFeB

4.6 Bauelemente und Anwendungen Transformatoren, Übertrager

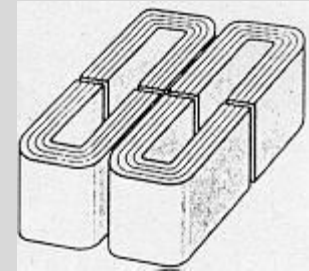
Geschichteter Eisenkern



Bandkern



Schnittbandkern

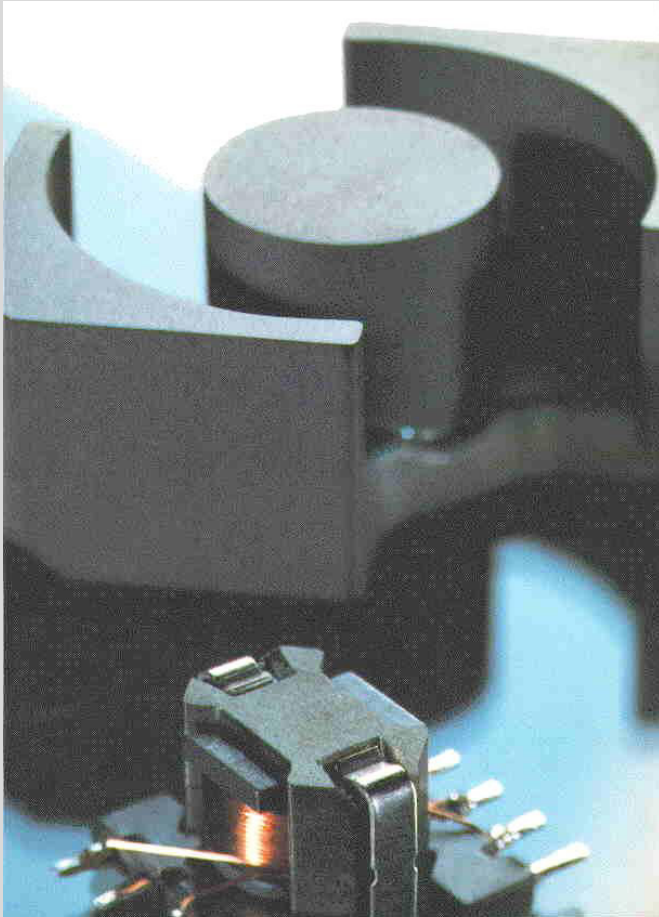


Ringkern

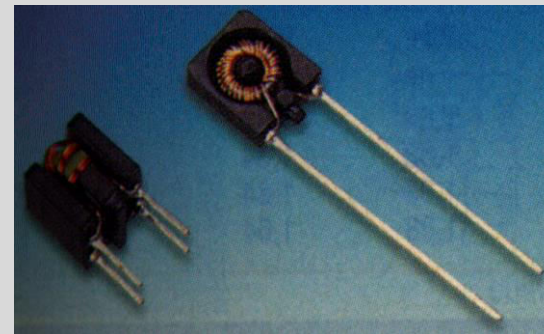
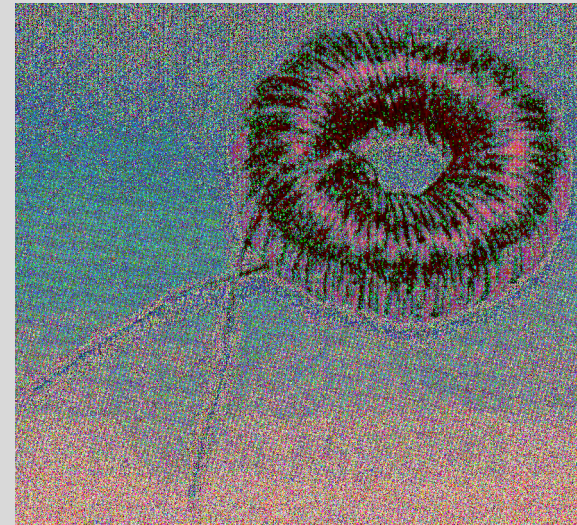


4.6 Bauelemente und Anwendungen Übertrager, Drosselspulen

Schalenkern für Übertrager

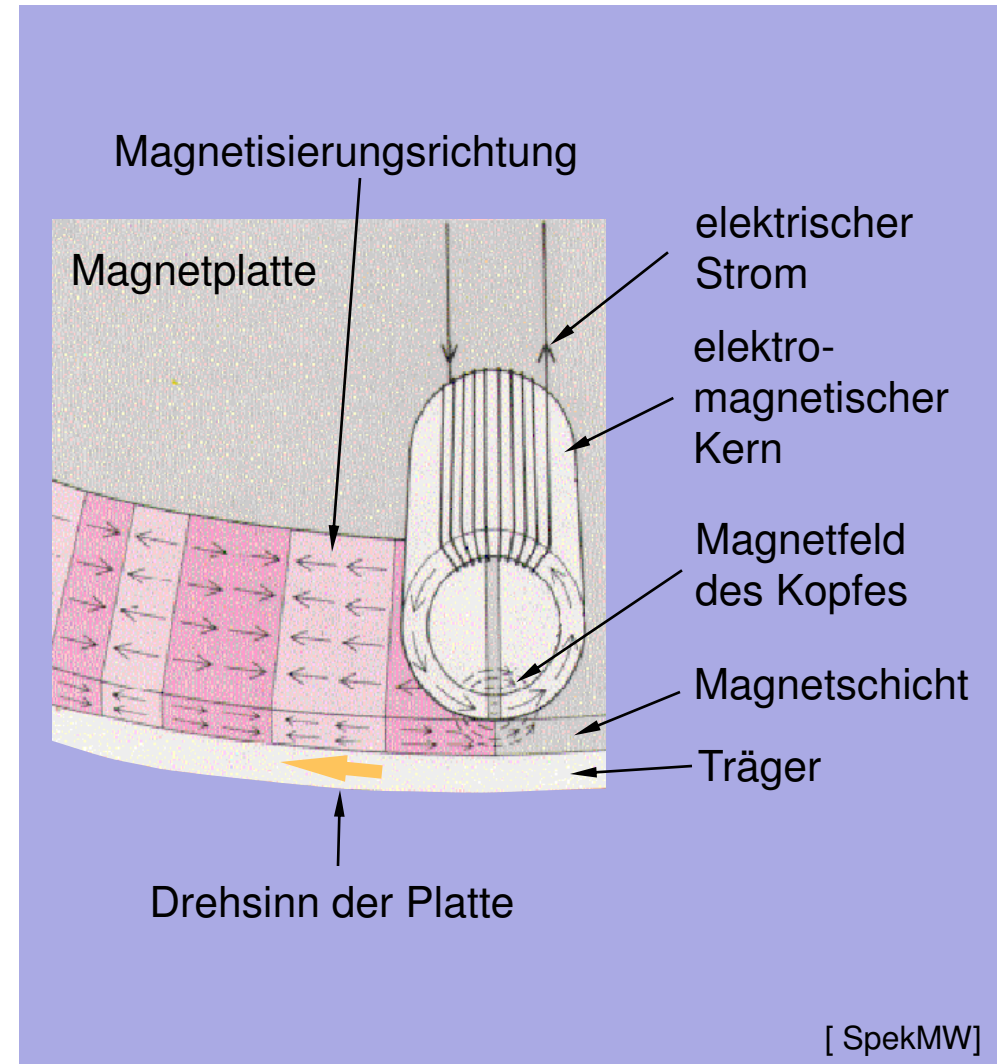
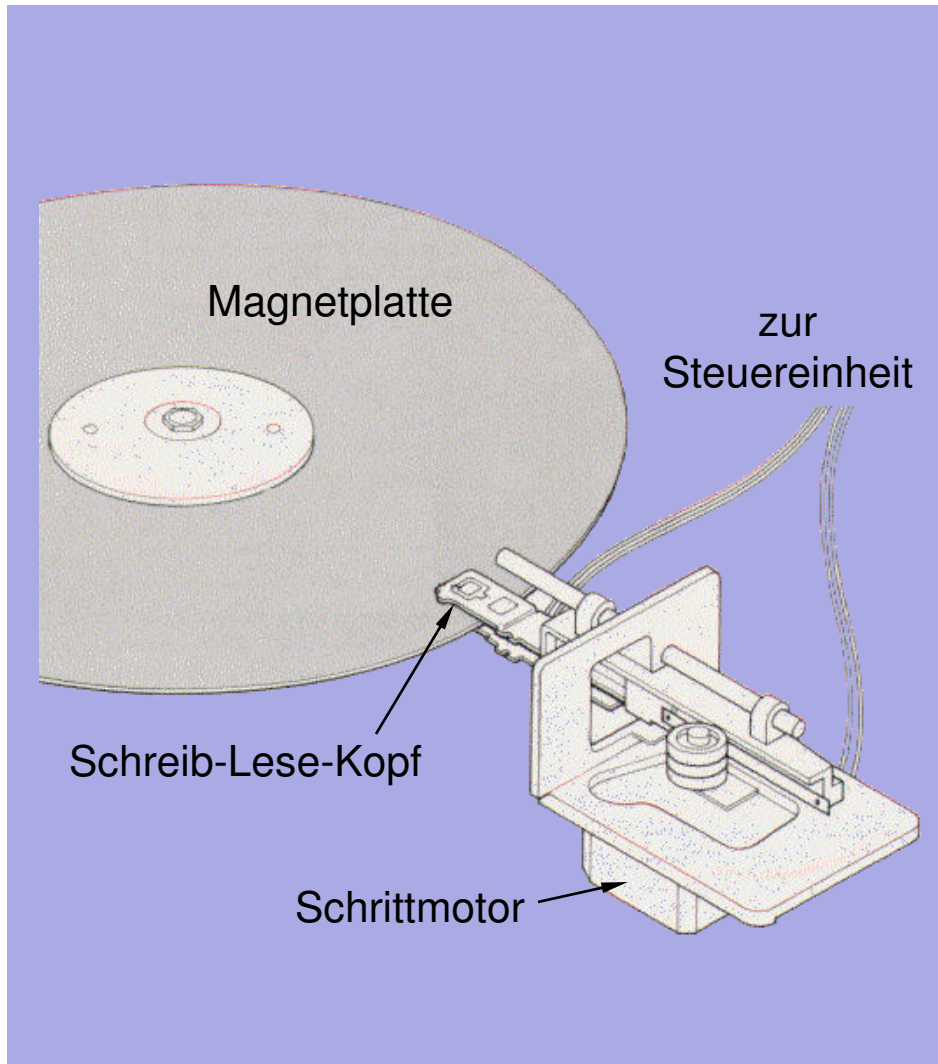


Drosseln mit Ferritkern



4.6 Bauelemente und Anwendungen

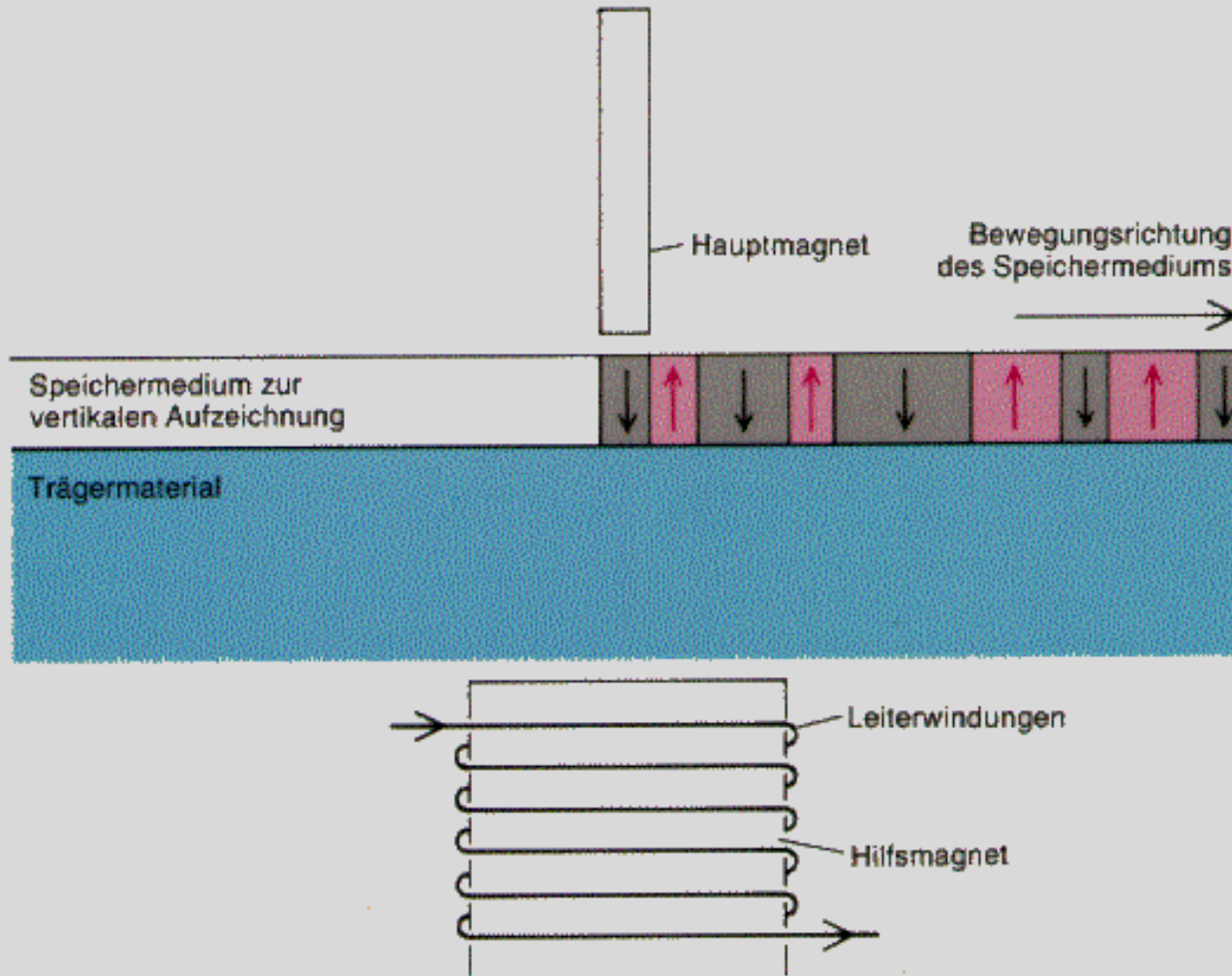
Magnetplatte als Speichermedium: horizontale Polarisation



[SpekMW]

4.6 Bauelemente und Anwendungen

Magnetplatte als Speichermedium: vertikale Polarisation

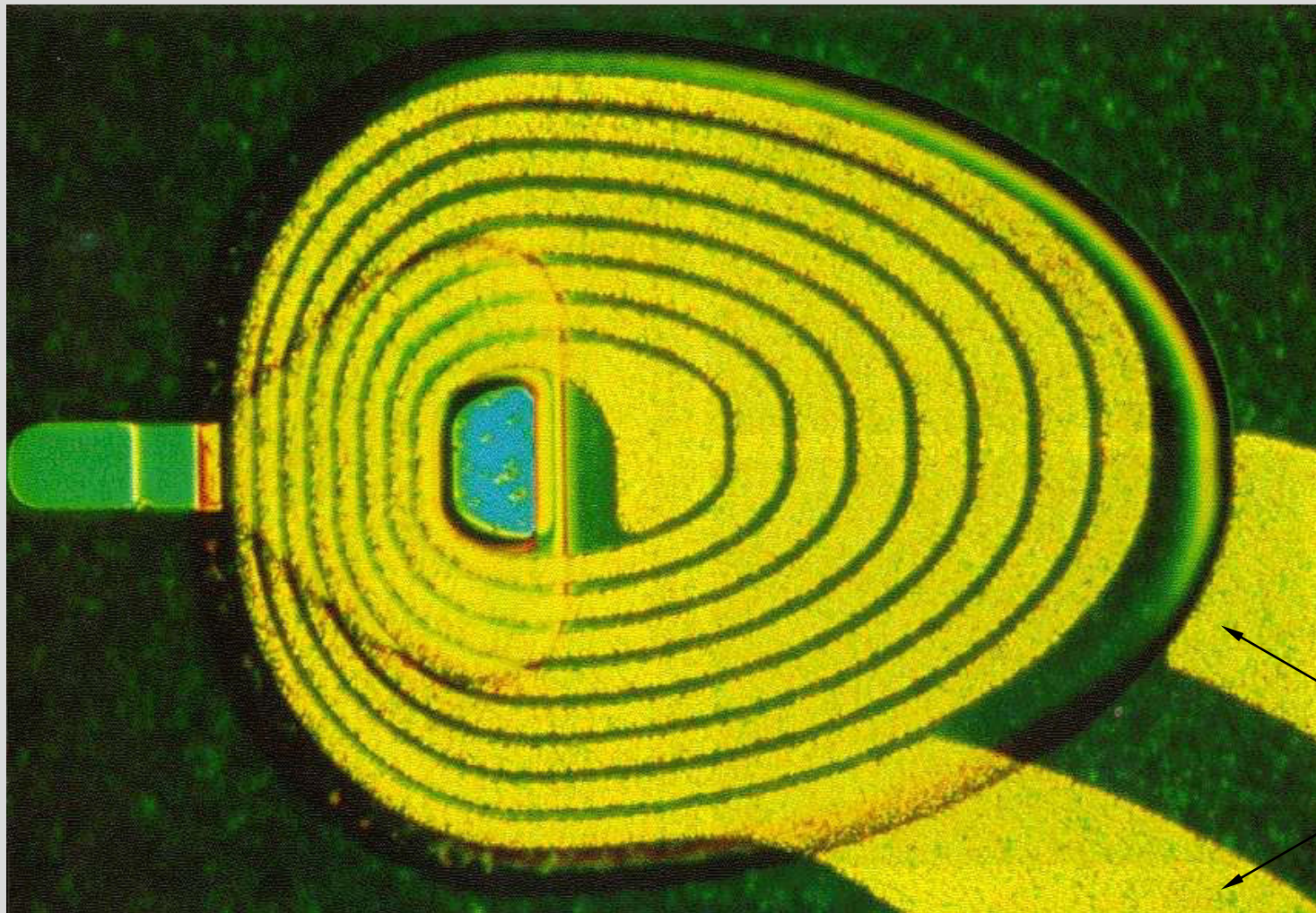


Maximale Speicherdichte wird erhöht durch vertikale Polarisation.

[Spektrum]

4.6 Bauelemente und Anwendungen

Schreib/Lese-Kopf für Magnetplatten in Dünnschichttechnik



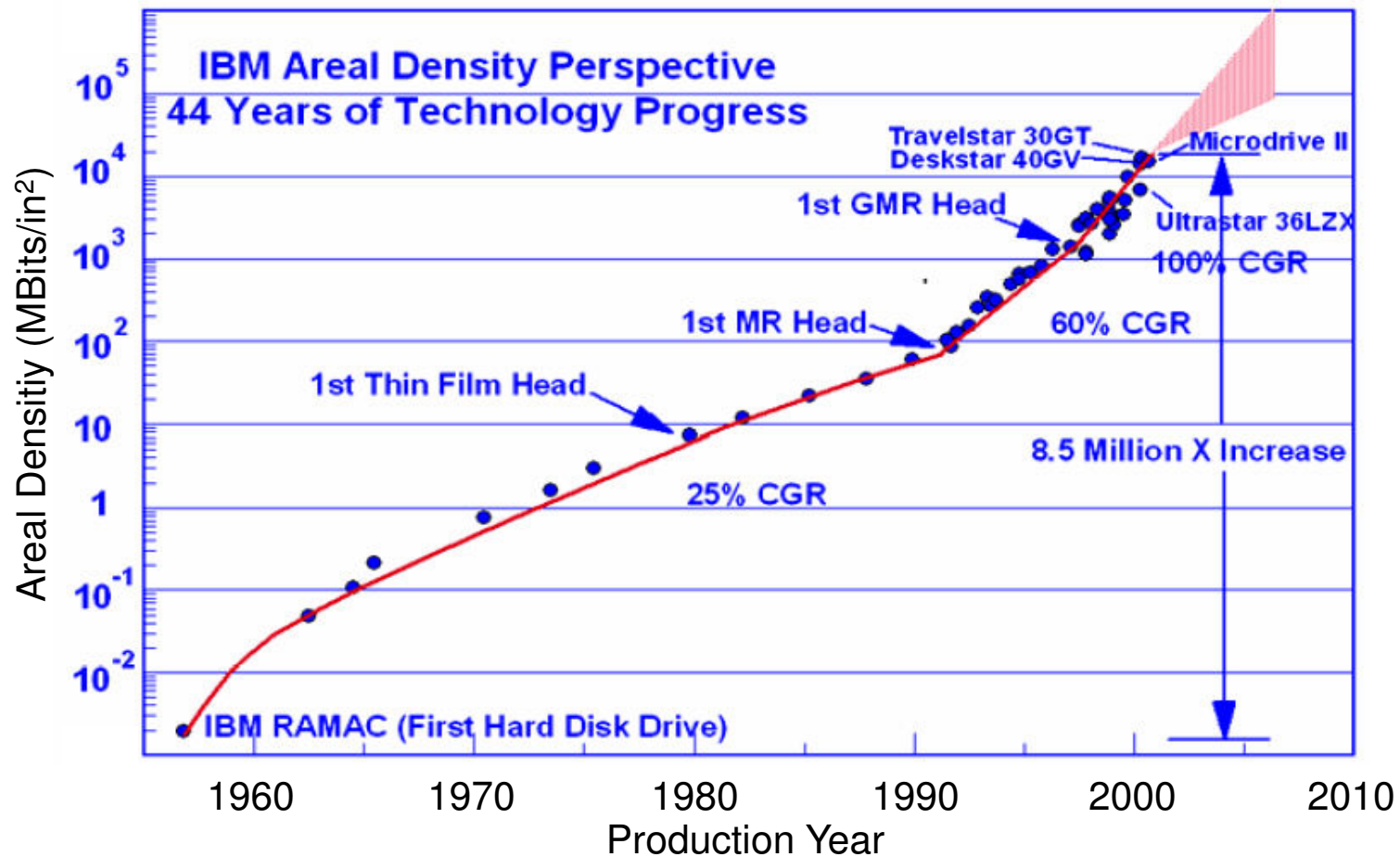
Keramik-
substrat

Strom-
zuführungen

[Spektrum]

4.6 Bauelemente und Anwendungen

Technologieentwicklung von Magnetspeicherplatten



[IBM]

4.6 Bauelemente und Anwendungen Permanentmagnete

Anforderungen an Dauermagneten

Remanenz B_r

- Koerzitivfeldstärke BH_C und JH_C
- Form der Entmagnetisierungskurve
- Güteprodukt bzw. Energiedichte $(BH)_{\max}$
- TK von B_r bzw. H_C

Entmagnetisierungskurven
von 2 Werkstoffen mit
Arbeitspunkten gleichen
maximalen Güteprodukts
(Energiedichte)

