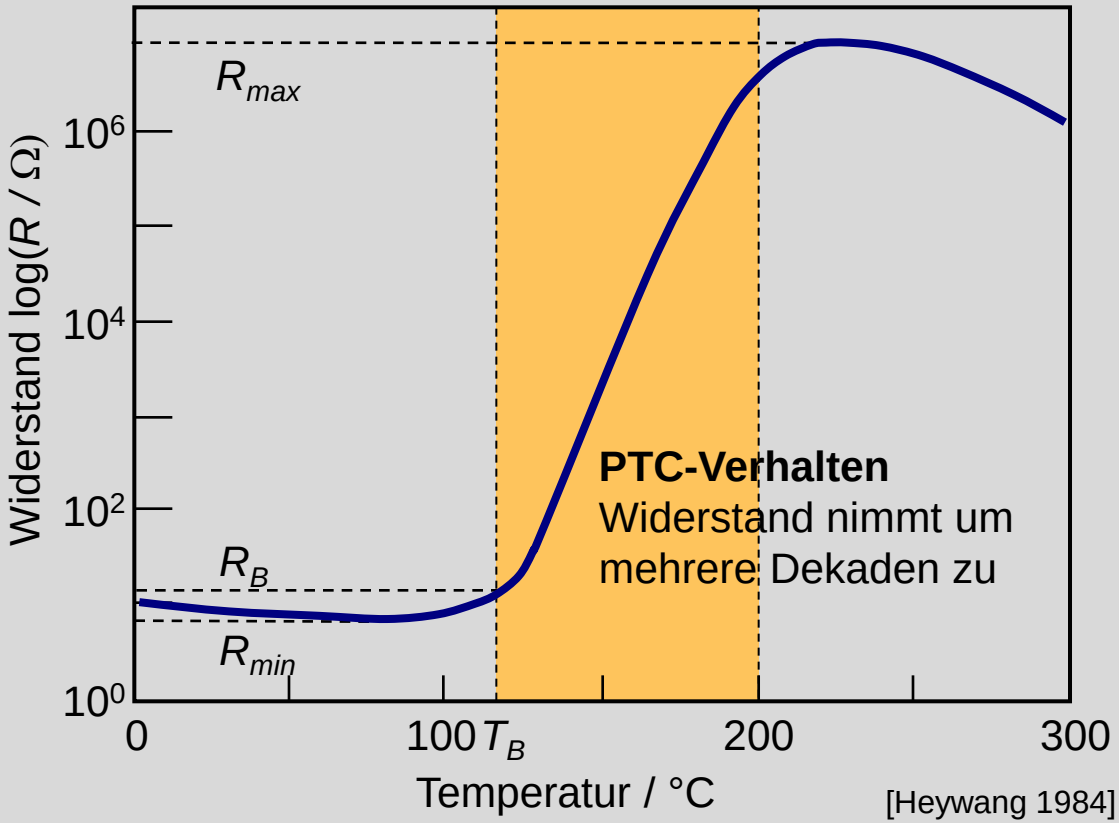
Vorlesung 8

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

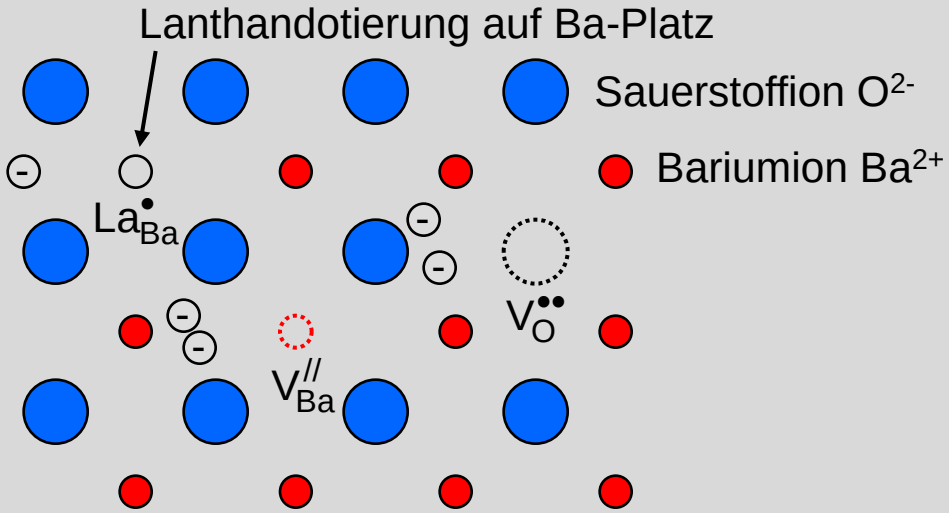
T_B
Bezugs- oder Nenntemperatur des Bauelements bei der
$R_B = 2\ R_{min}$
T_B-Werte von -30...+250 °C

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

2.3 Halbleitende Metalloxide
Defektchemische Grundlagen von n-dotiertem Bariumtitanat ($BaTiO_3$)

Karlsruher Institut für Technologie

System $BaTiO_3$



Entstehung der Bariumleerstellen:

$$Ba_{Ba}^{x} + O_O^{x} \rightleftharpoons V_{Ba}^{//} + V_O^{\bullet\bullet} + BaO\uparrow$$

Entstehung der Sauerstoffleerstellen:

$$O_O^{x} \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g)\uparrow$$

n-Dotierung am Beispiel Lanthan:

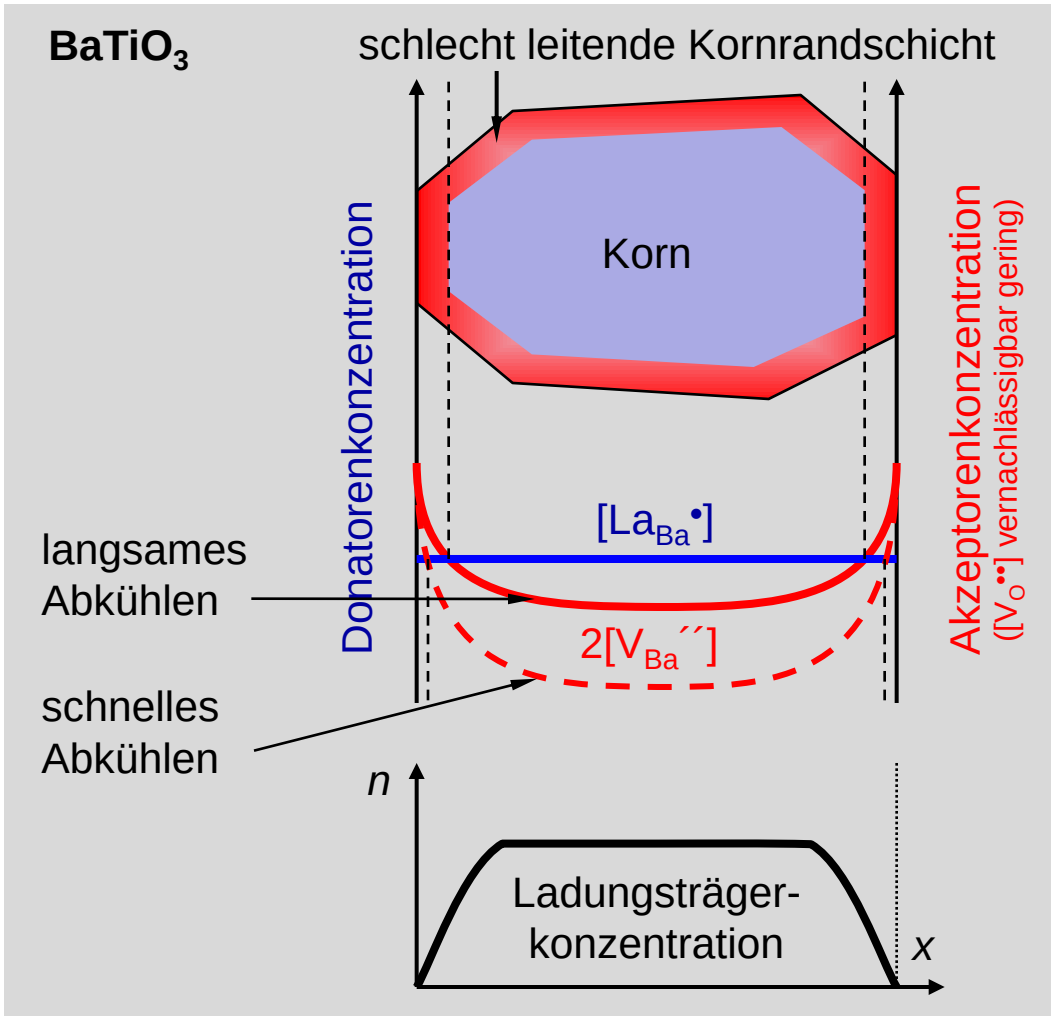
$$La_{La}^{x} \rightleftharpoons La_{Ba}^{\bullet} + e'$$

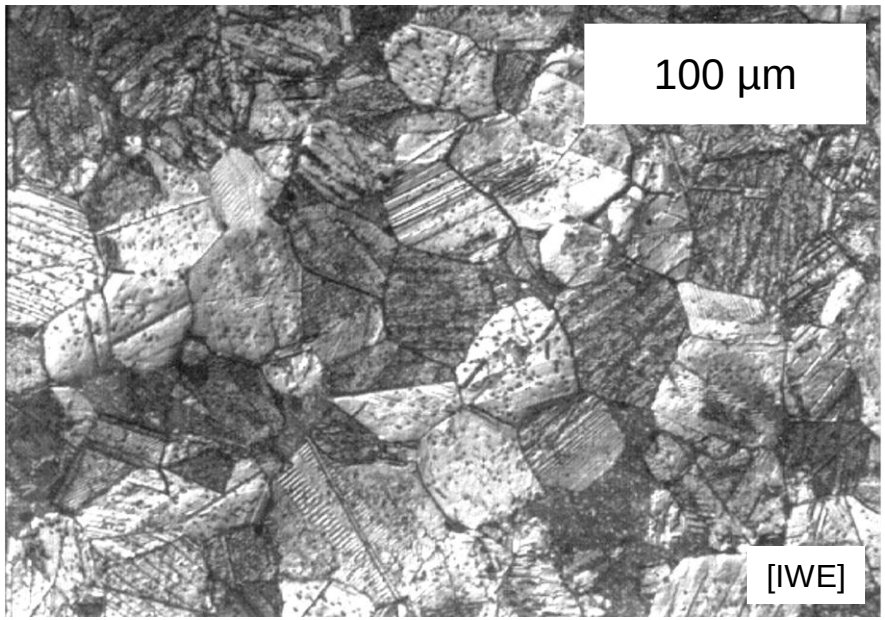
Elektroneutralität:

$$[e'] + 2\left[V_{Ba}^{//}\right] \approx 2\left[V_O^{\bullet\bullet}\right] + \left[La_{Ba}^{\bullet}\right]$$

(intrinsische) Akzeptoren — (intrinsische) Donatoren — (extrinsische) Donatoren

2.3 Halbleitende Metalloxide
Elektrische Eigenschaften der Korngrenzen in Bariumtitanat

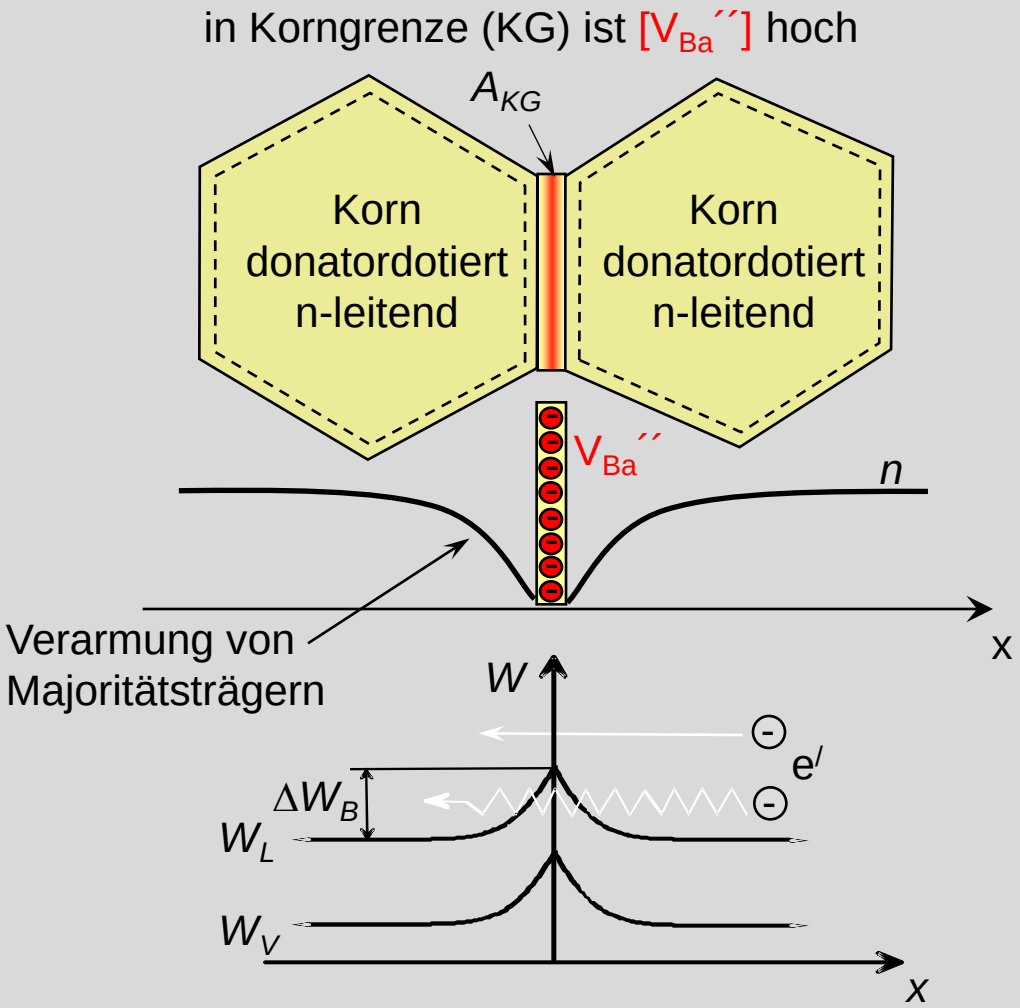




Bariumleerstellenkonzentration und Profil werden von der Abkühlrate bestimmt.

schnelles Abkühlen ⇨ dünnere isolierende Kornrandschicht

2.3 Halbleitende Metalloxide
Ladungstransport über Korngrenze



Höhe des Potentials der Schottky-Barriere ΔW_B an der Korngrenze

$$\Delta W_B = \frac{e_0 [A_{KG}]^2}{8 n \varepsilon_0 \varepsilon_r}$$

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

Leitfähigkeit (Tunnelstrom)

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

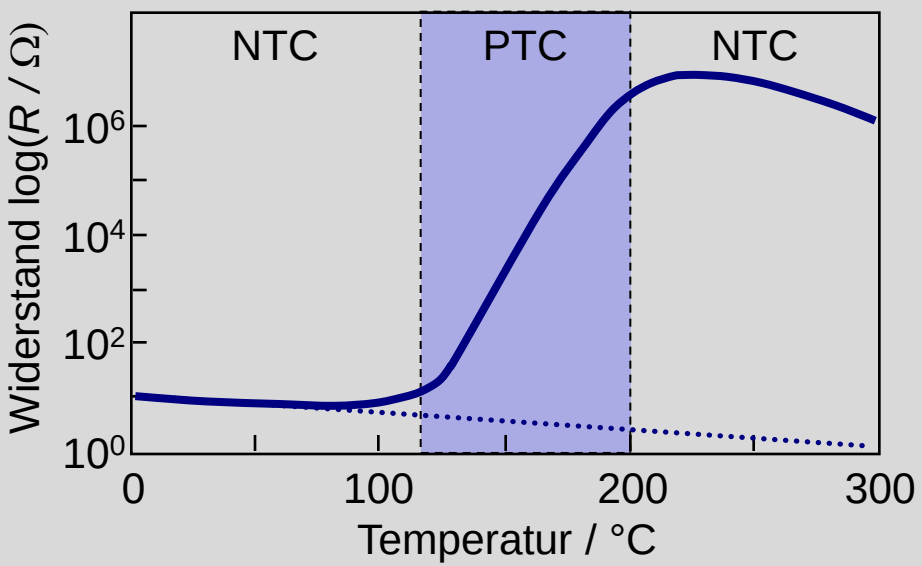
Widerstand der Korngrenzen

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

2.3 Halbleitende Metalloxide
Phasenwechsel im Temperaturbereich des PTC-Verhaltens

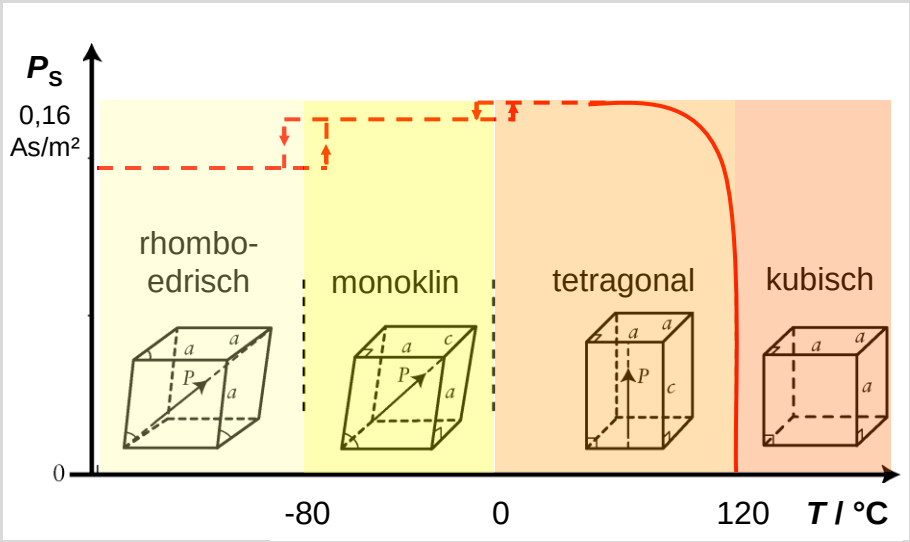
Temperaturfunktion des Korngrenzwiderstands kann die Widerstandszunahme nicht erklären.

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



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 $f(T)$



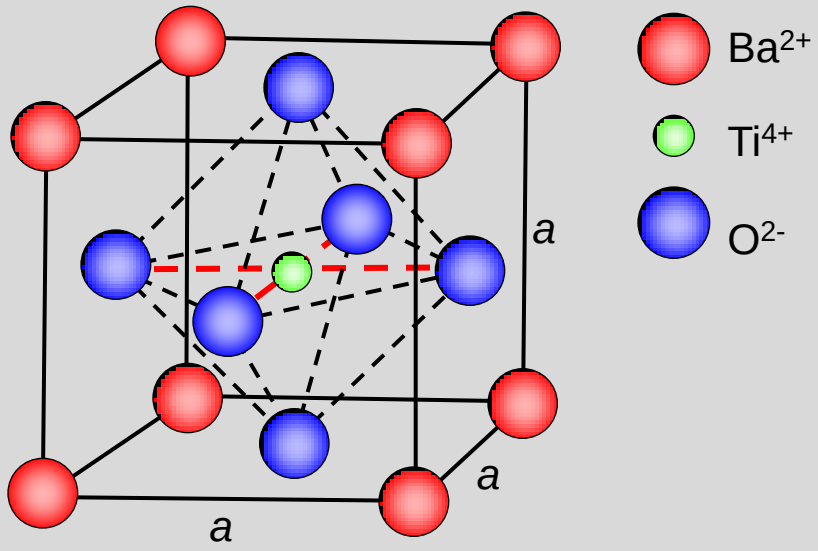
[Ivers-Tiffée 2007]

2.3 Halbleitende Metalloxide

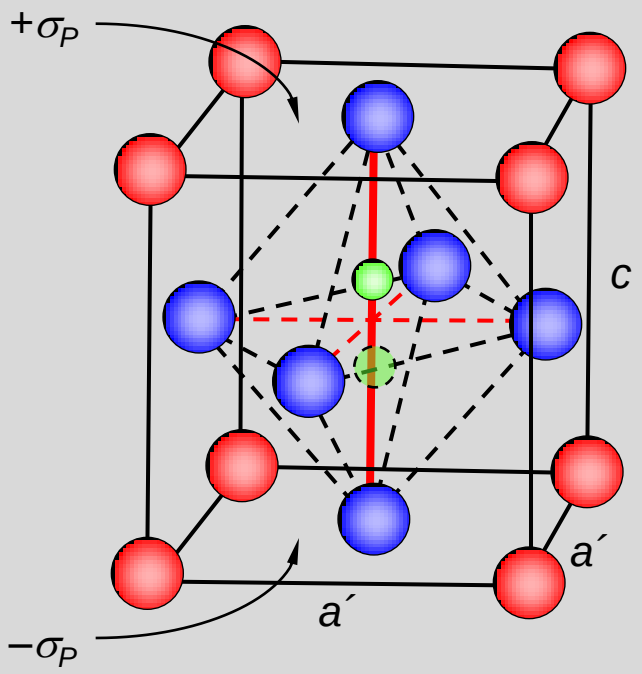
Vorgriff auf Ferroelektrika: Spontane Entstehung von Polarisationsladungen

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

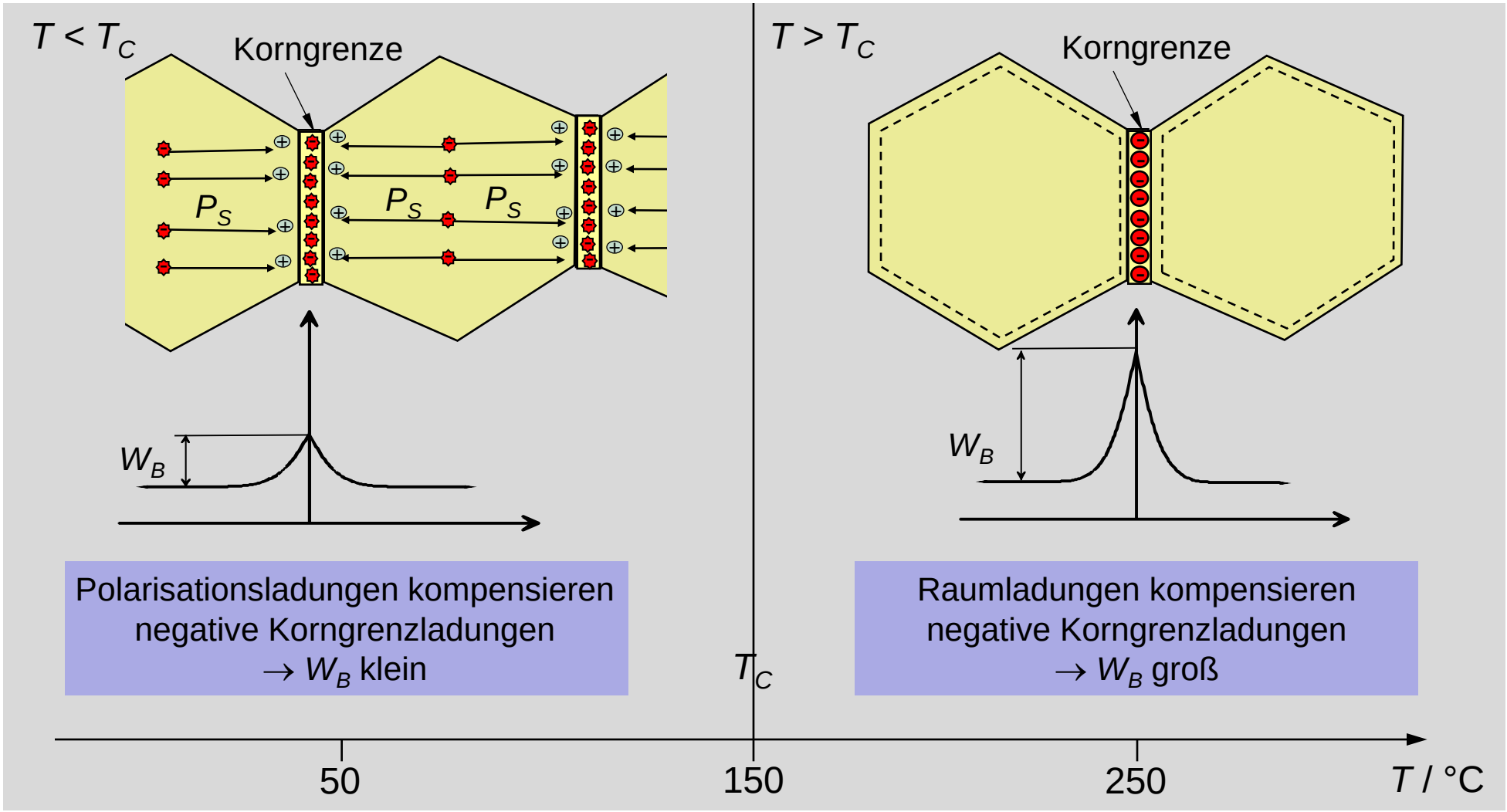
T_C : Phasenumwandlungstemperatur bzw. Curie-Punkt



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

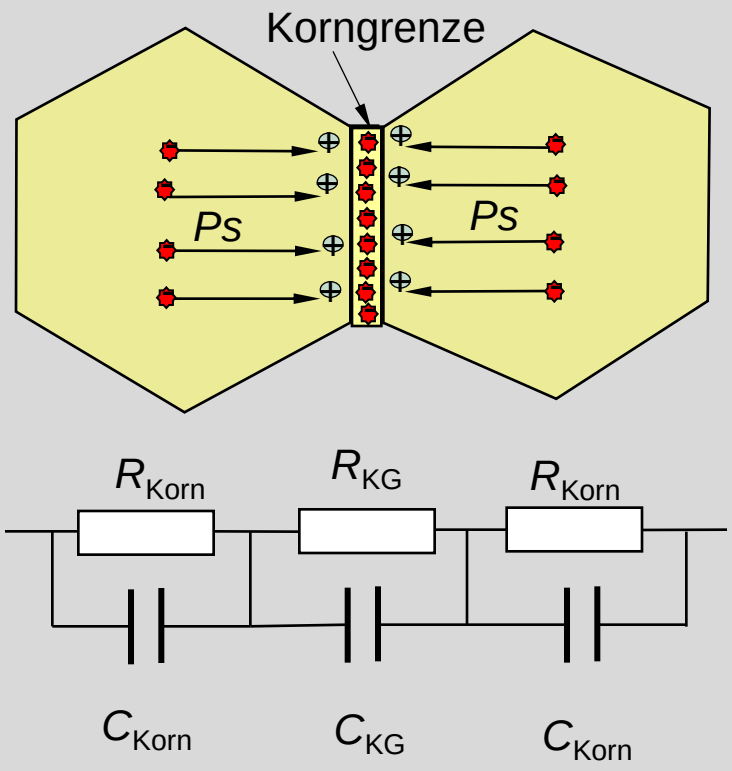


2.3 Halbleitende Metalloxide
Kompensation der Potentialbarriere durch spontane Polarisation



2.3 Halbleitende Metalloxide
Elektrisches Ersatzschaltbild und Zusammenfassung

Ersatzschaltbild

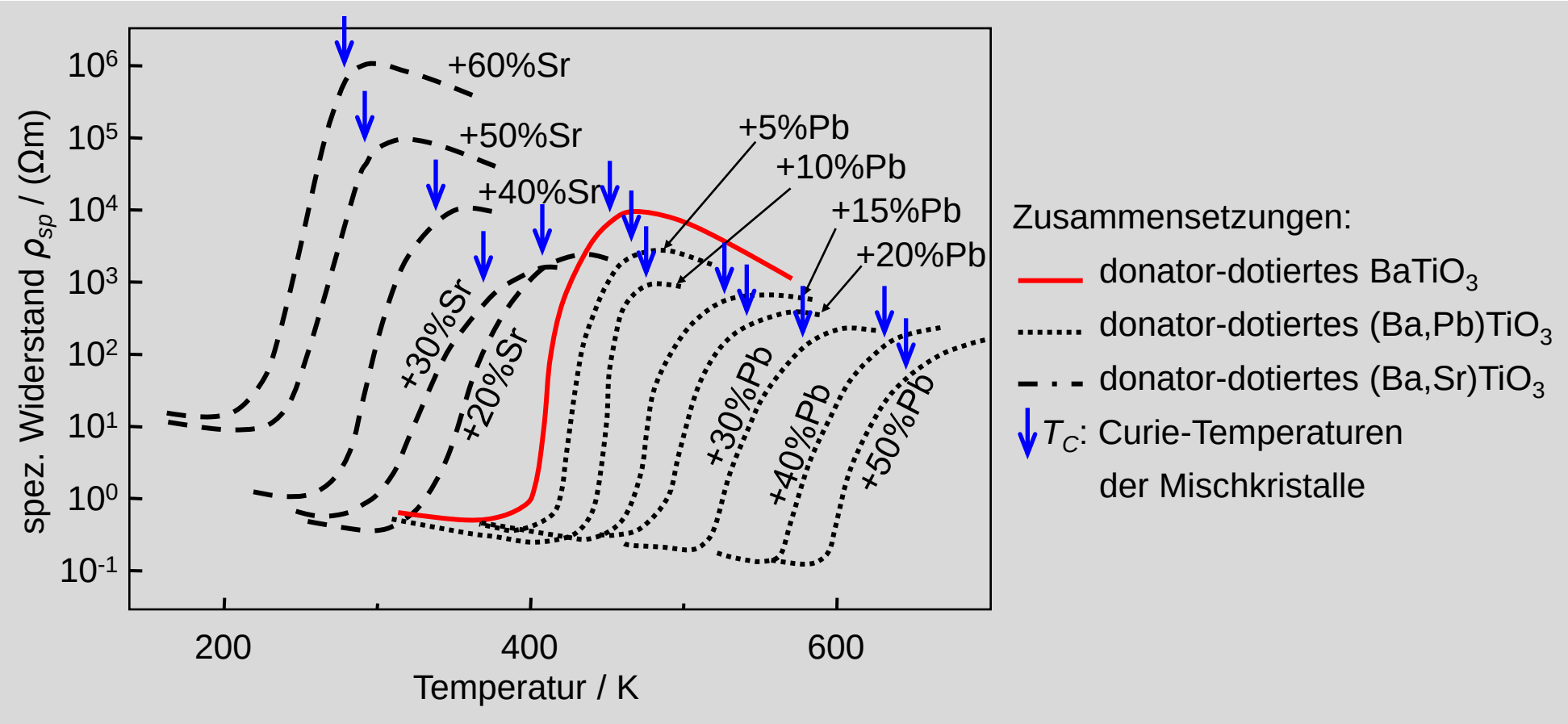


Zusammenfassung

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

Der PTC-Effekt beruht auf dem Zusammenspiel der Korngrenz-sperrschicht (doppelte Schottky-Barriere, $V_{Ba}^{\prime\prime}$) und dem Phasen-übergang ferroelektrisch/para-elektrisch des Kristalls bei $T = T_C$.

2.3 Halbleitende Metalloxide
Verschiebung der Phasenumwandlungstemperatur durch Dotierung



2.3 Halbleitende Metalloxide
Übung

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.

2.3 Halbleitende Metalloxide
Übung

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.

2.3 Halbleitende Metalloxide
Übung

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.

2.3 Halbleitende Metalloxide
Übung

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.

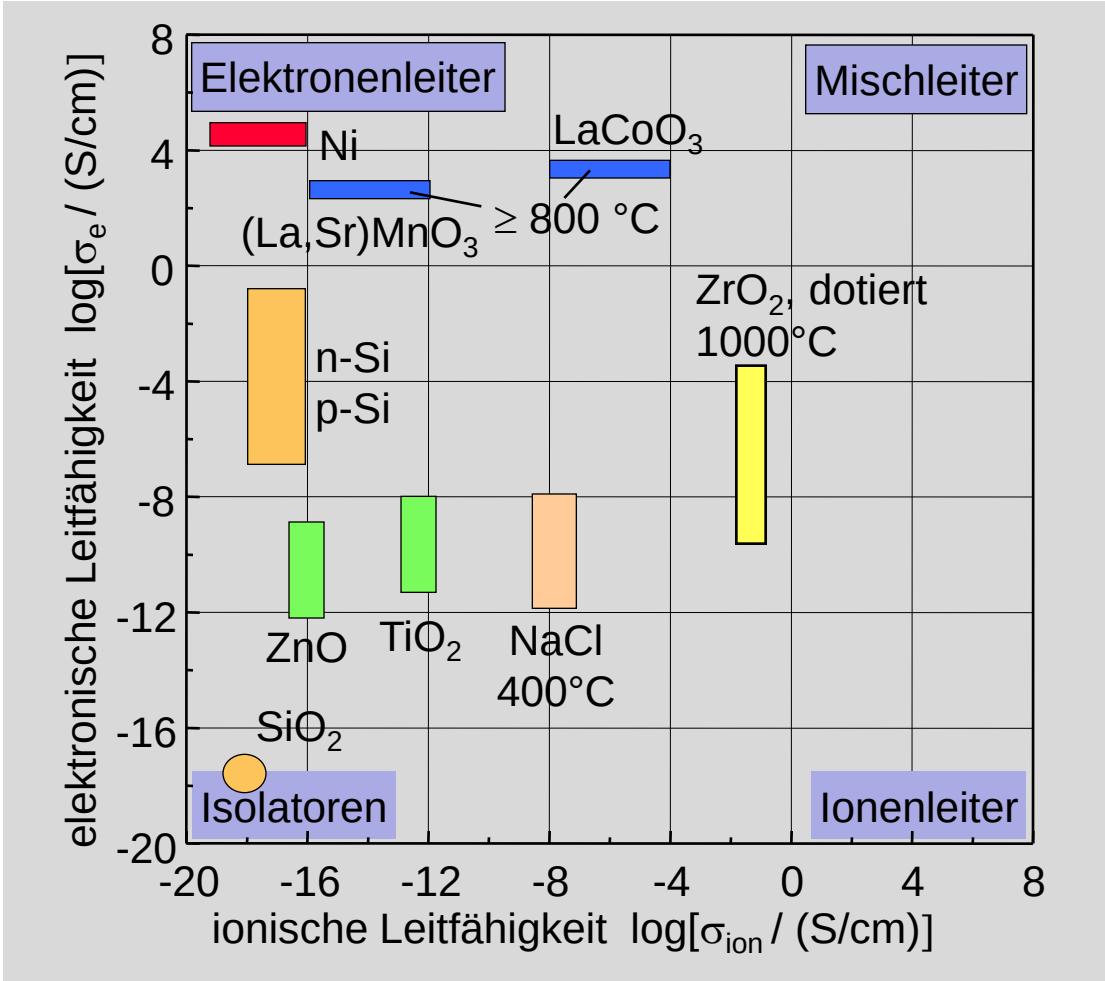
$$\sigma_{total} = \sum_{k} |z_k| \cdot e_0 \cdot [A_k] \cdot \mu_k = \underbrace{e_0 \cdot n \cdot \mu_n}_{\text{Elektronen}} + \underbrace{e_0 \cdot p \cdot \mu_p}_{\text{Löcher}} + \underbrace{\sum_{ion} |z_{ion}| \cdot e_0 \cdot [V_{ion}] \cdot \mu_{ion}}_{\sigma_{ion}}$$

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

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

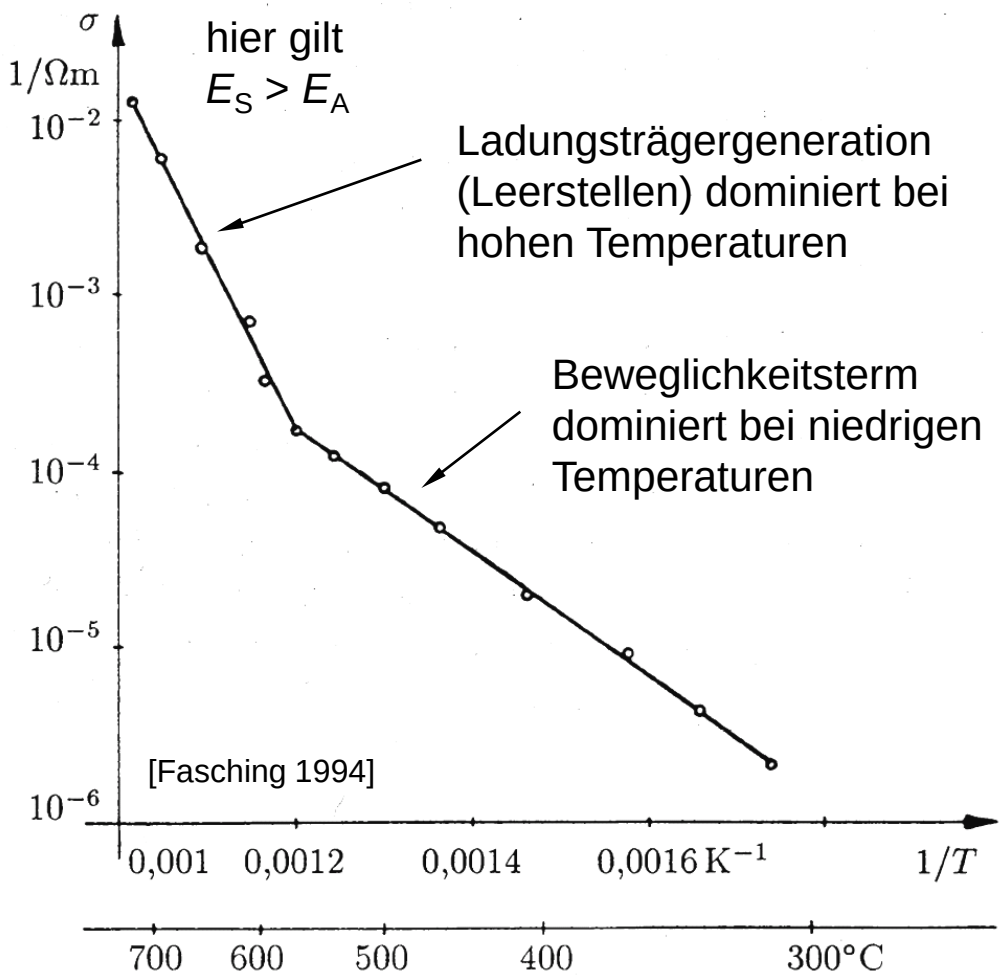
Ladungsträgerkonzentration

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

Leitfähigkeit

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

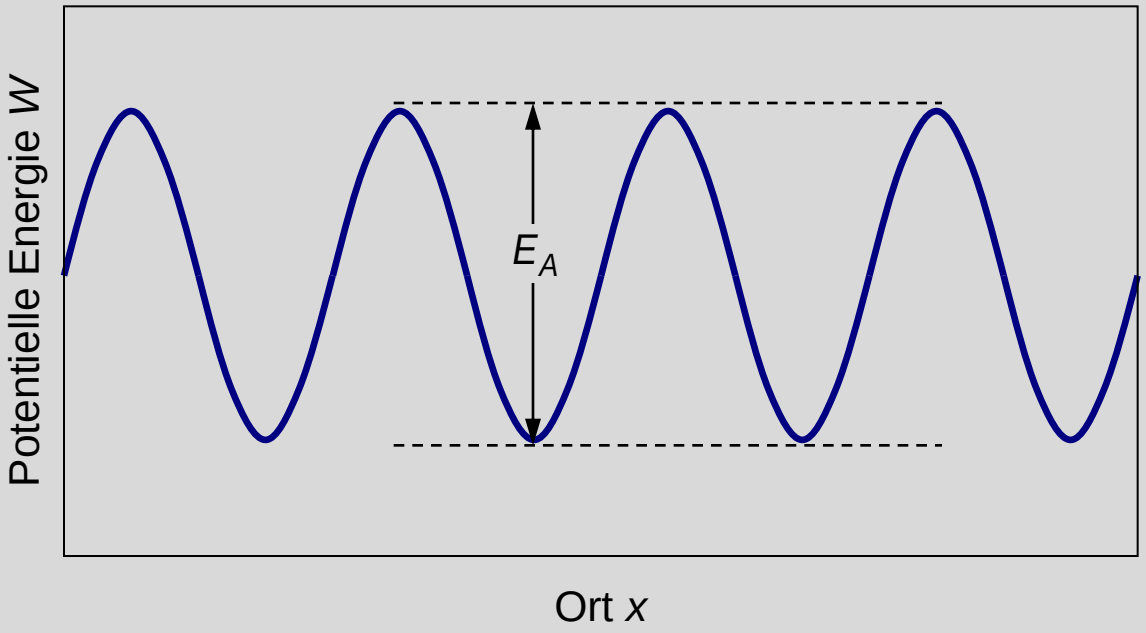
E_A: Aktivierungsenergie
E_S: Schottky-Fehlordnungsenergie



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

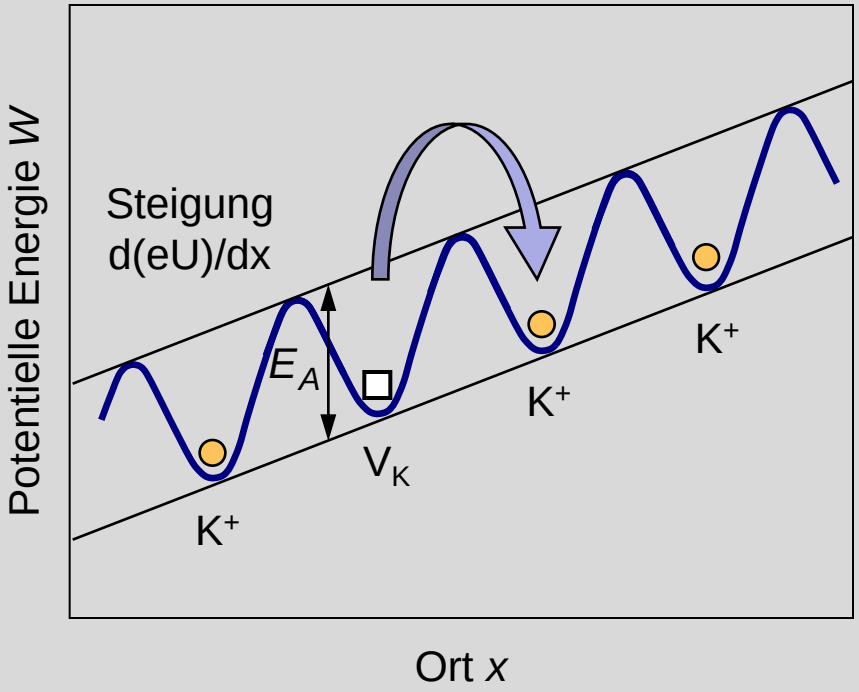
$$\mu = \frac{e \cdot D}{k \cdot T}$$

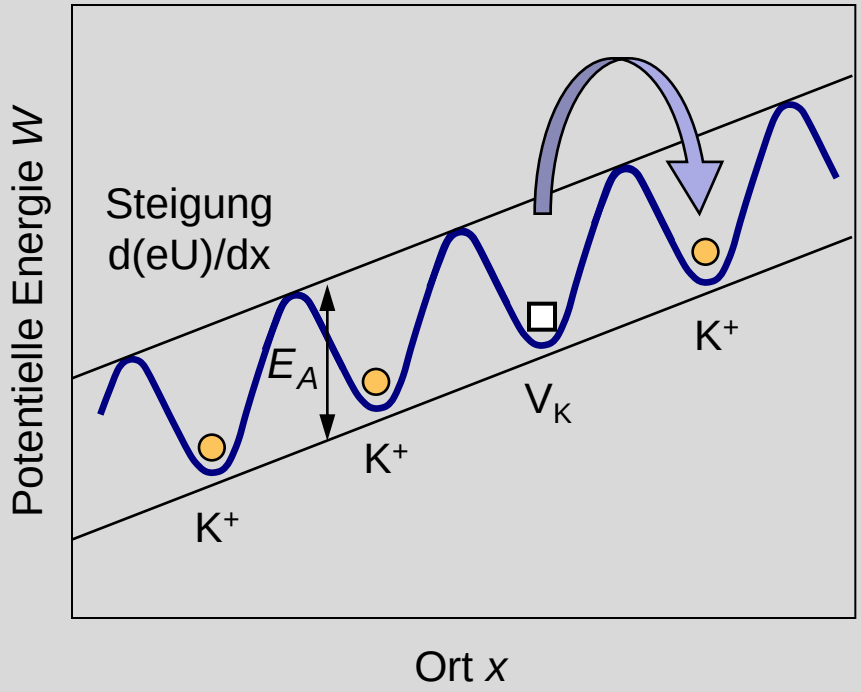
Beweglichkeit

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

2.5 Ionenleiter
Transport von Ionen/Leerstellen bei angelegter Spannung

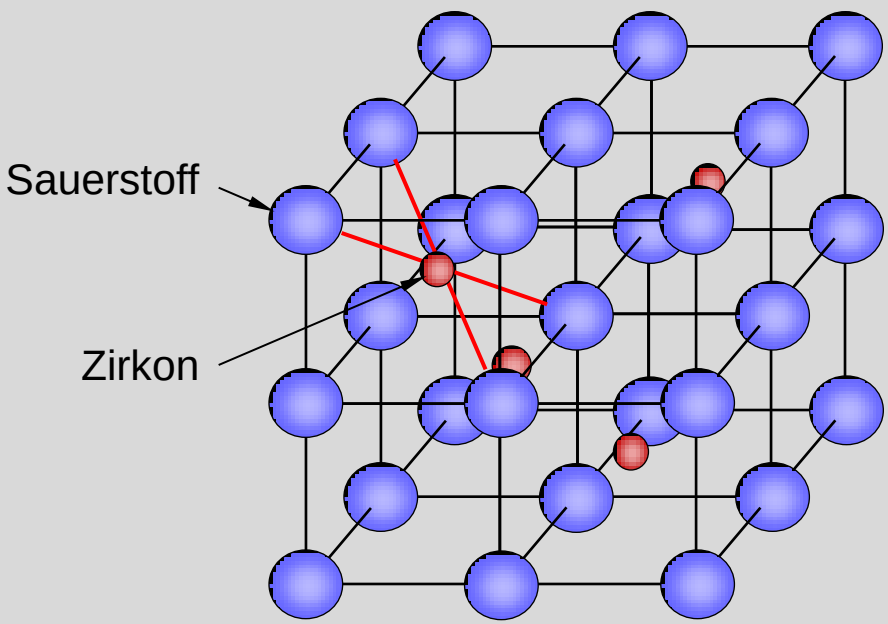
Transport von Kationenleerstellen V_K bei angelegter Spannung *U*

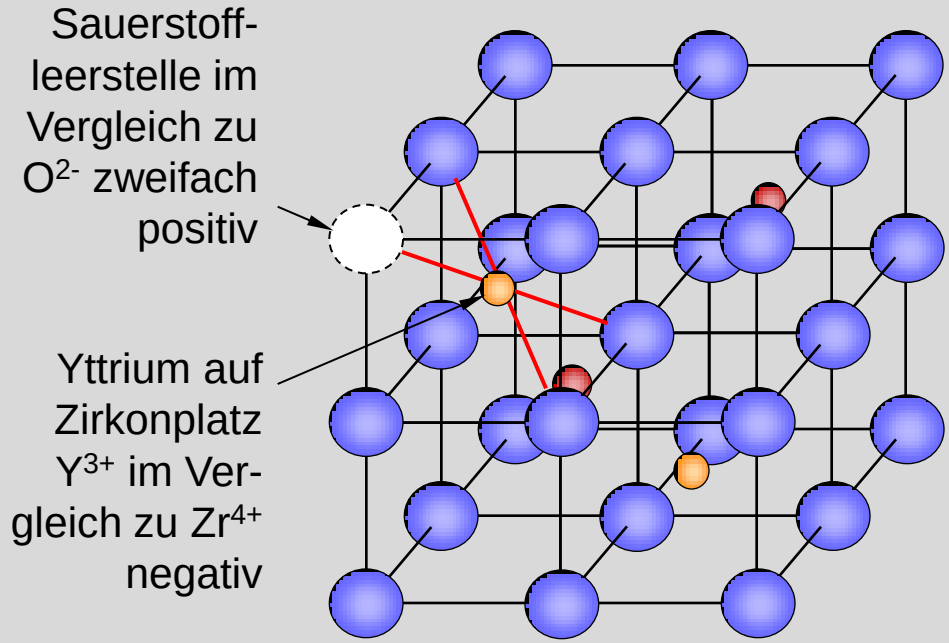




2.5 Ionenleiter
Beispiel: Yttrium-dotiertes Zirkonoxid (YSZ)

Einbaugleichung für Yttriumoxid (Y_2O_3) in das Zirkonoxidgitter (ZrO_2): $Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + 3O^x_O + V^{\bullet\bullet}_O$

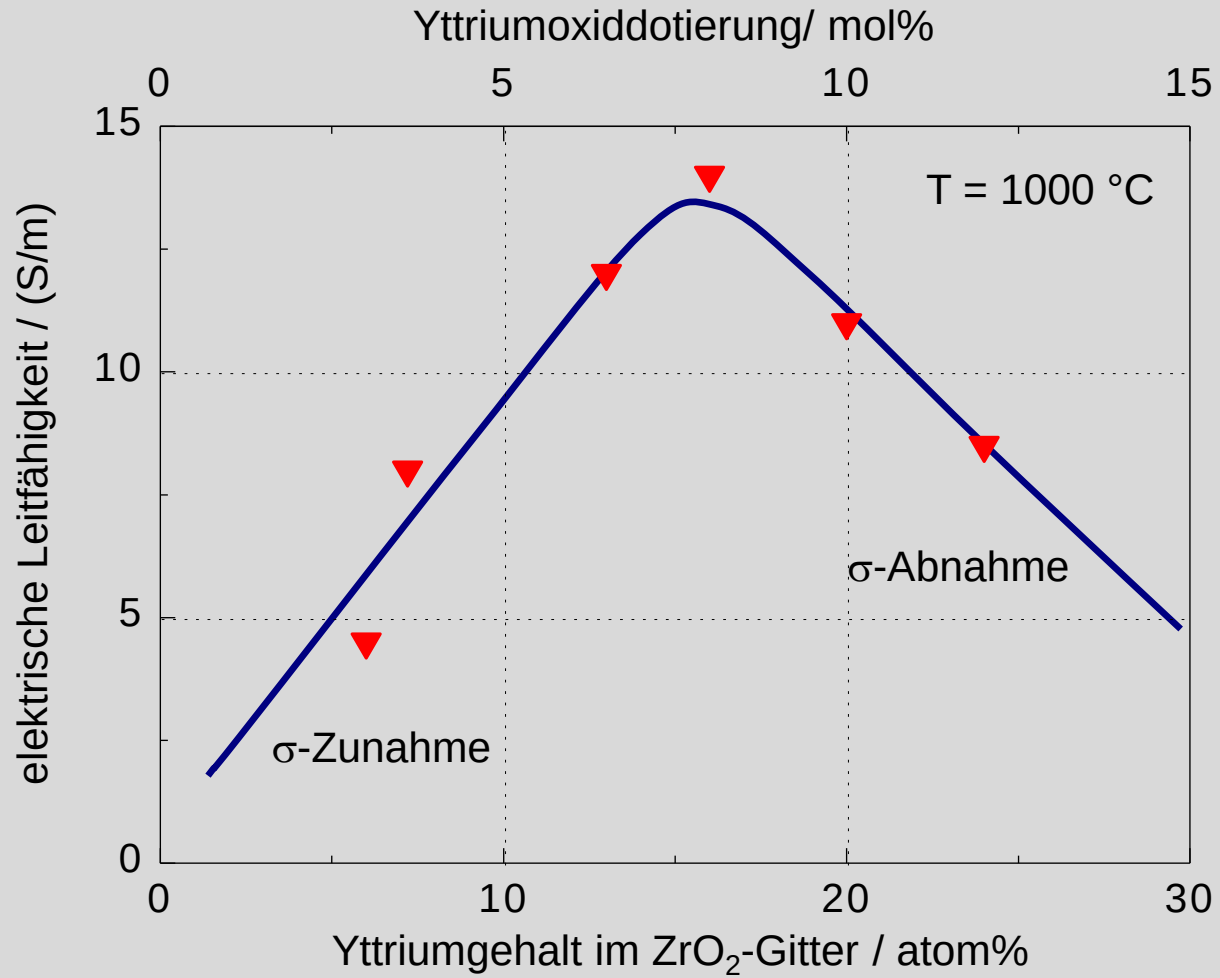




[IWE 2005]

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

2.5 Ionenleiter
Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Yttrium Dotierung



σ-Zunahme

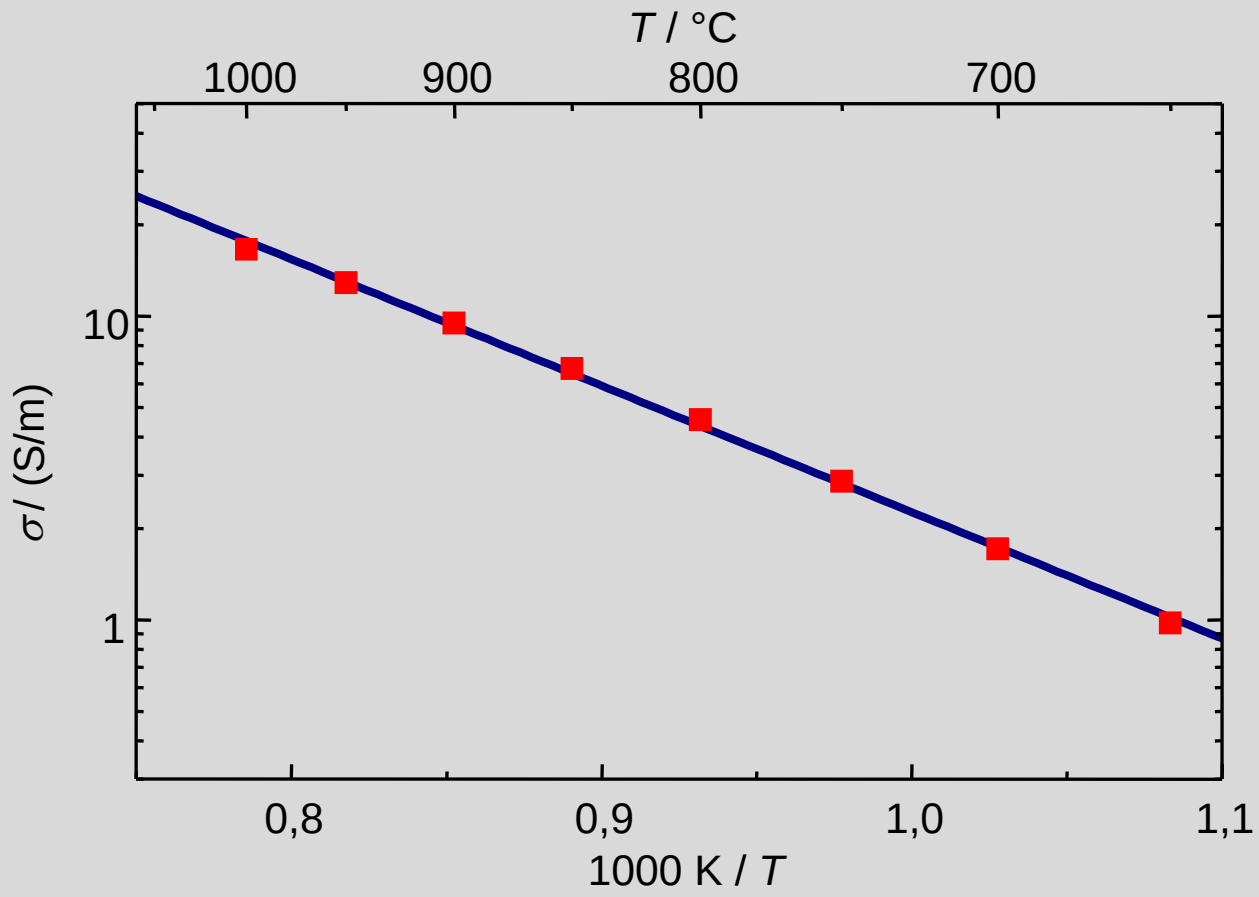
Ansteigende Konzentration beweglicher Ladungsträger (Bildung von Sauerstoffleerstellen).

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

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

[IWE 2005]

2.5 Ionenleiter
Elektrolyte

Definition: Werkstoffe mit dominierendem ionischen Leitfähigkeitsanteil heißen Elektrolyte.

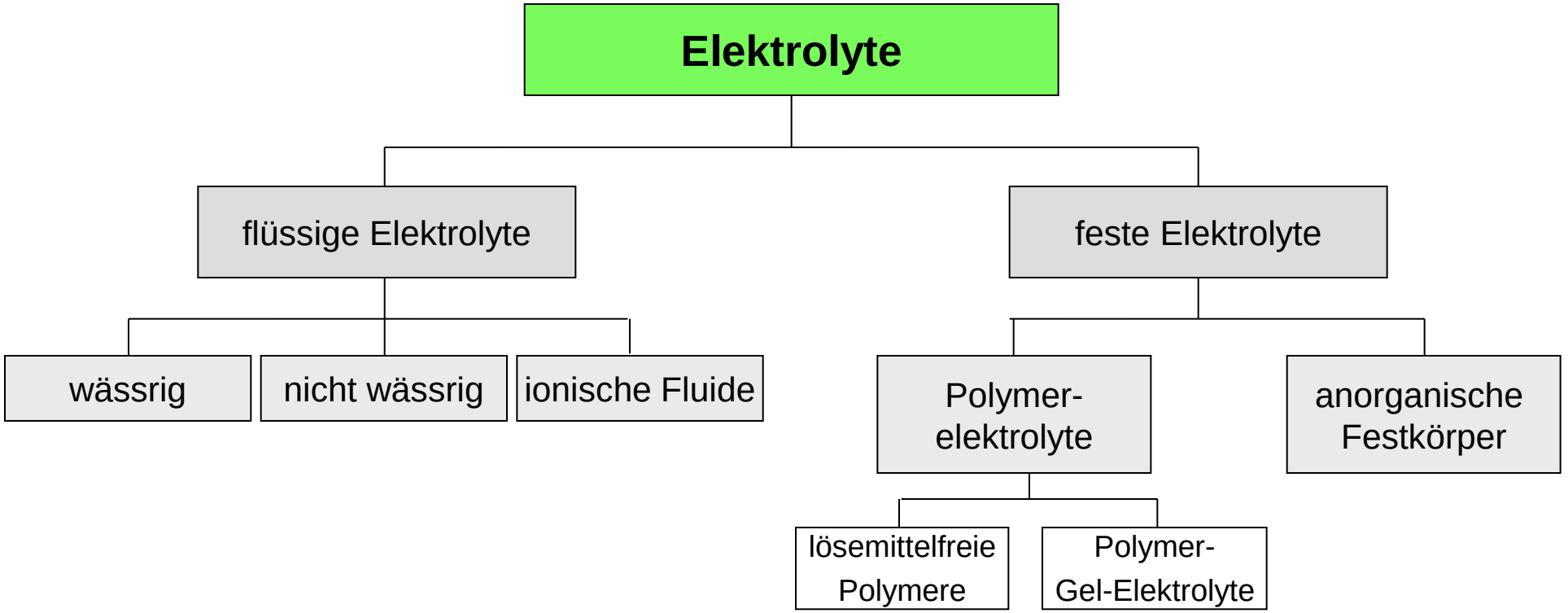
Überführungszahl: $t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{total}}$

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

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

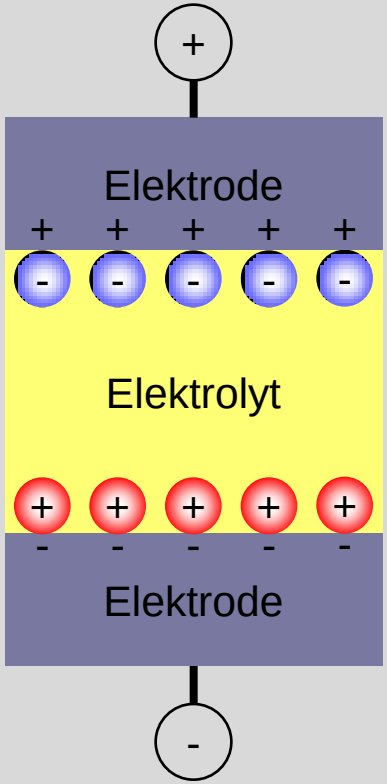
Elektrolyt	Werkstoffbeispiel	Ion	σ_{ion} / S/m	T / °C	Anwendung
Li-Polymerelektrolyte	$Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$	Li^+	0.01	25	Li-Polymer-Batterien
Polymerelektrolyte	Nafion^{tm}	H^+	8.3	25	Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
β′-Aluminiumoxid	β′- Al_2O_3	Na^+	38	300	Na/S-, NaNiCl-Batterien
Karbonatschmelze	$(Li/Na/K)_2CO_3$	CO_3^{2-}	35	650	Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen
dot. Zirkondioxid	$Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.93}$	O^{2-}	10	900	λ-Sonde, Festoxid-Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter
Elektrolyte



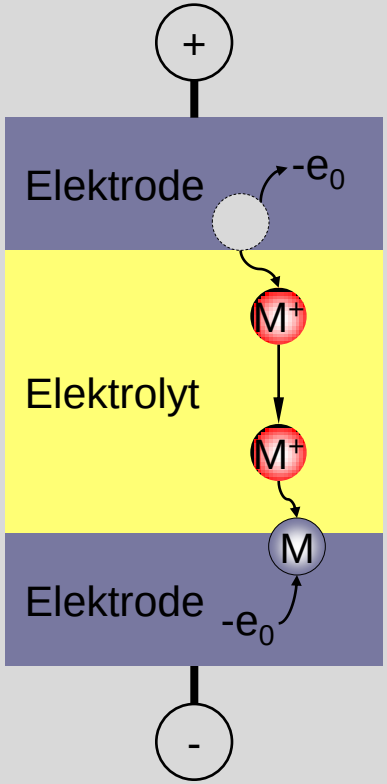
[Siemens AG, CT PS 4, Wa, 01/2004]

2.5 Ionenleiter
Elektrodentypen



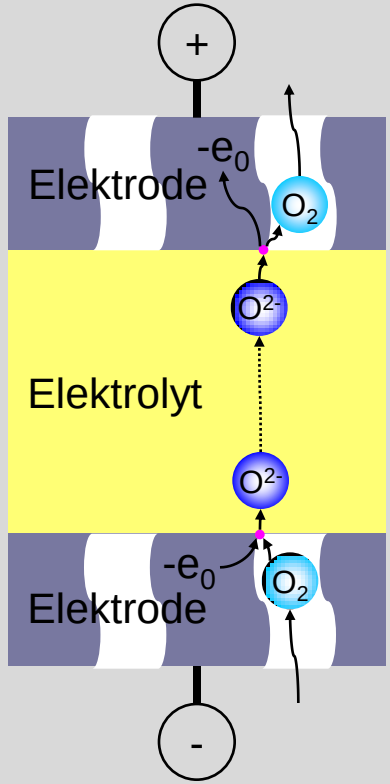
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

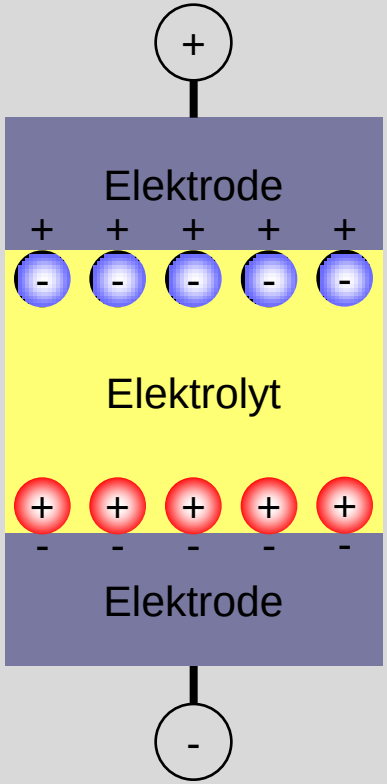
Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren



Gasdiffusionselektroden

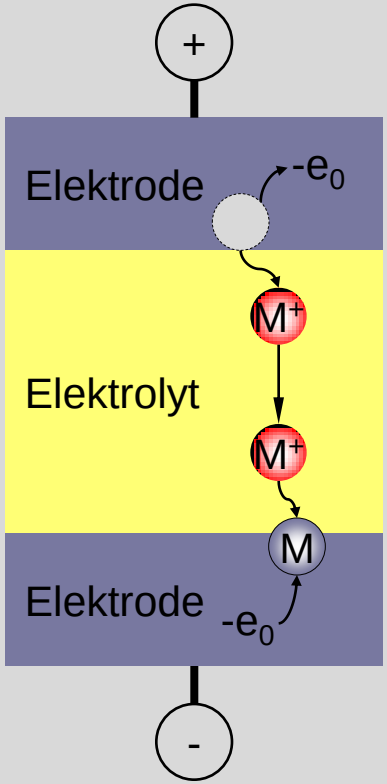
Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter
Elektrodentypen



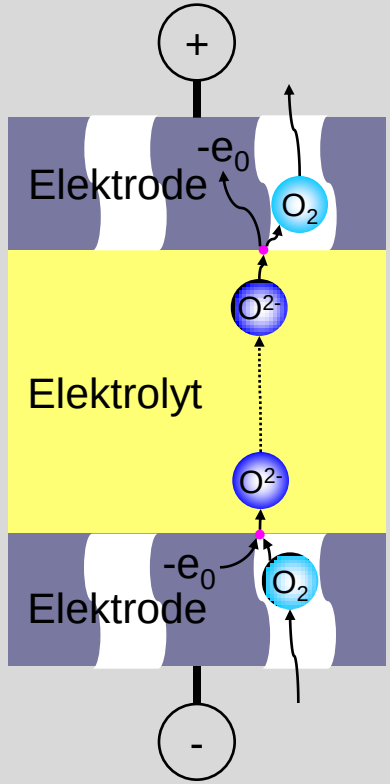
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

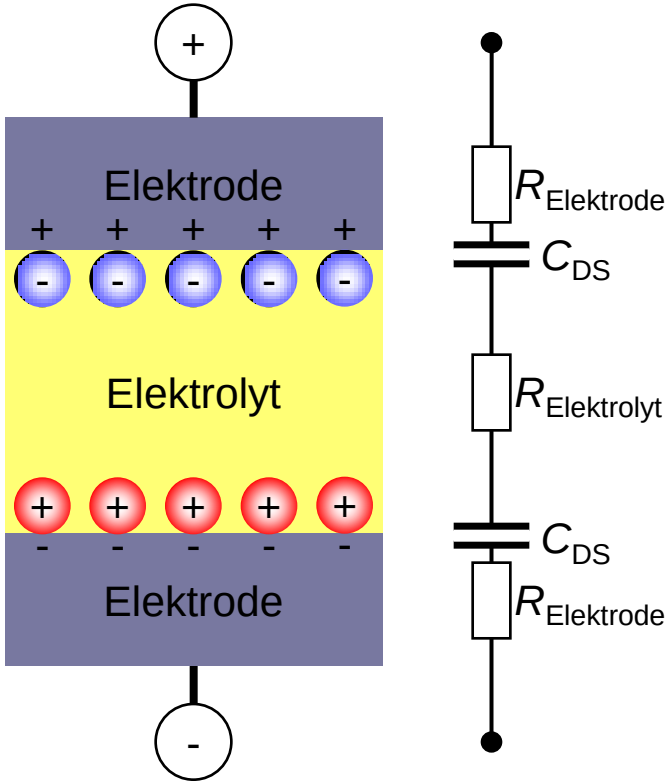
Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren



Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

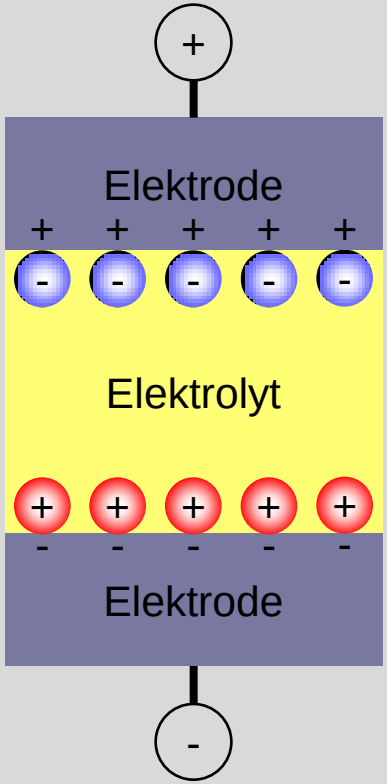
2.5 Ionenleiter
Elektrodentypen: Blockierende Elektroden



- 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**

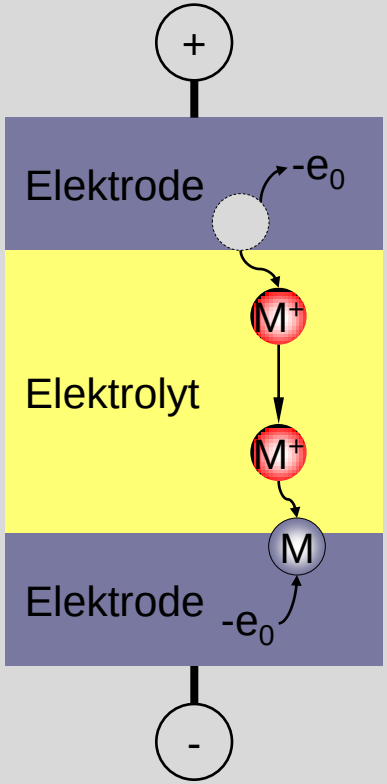
Blockierende Elektroden verhindern den Ladungstransport über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Innerhalb eines zulässigen Betriebsbereichs läuft keine Ladungstransferreaktion ab. Eine angelegte Spannung fällt vollständig über den Raumladungszonen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ab.

2.5 Ionenleiter
Elektrodentypen



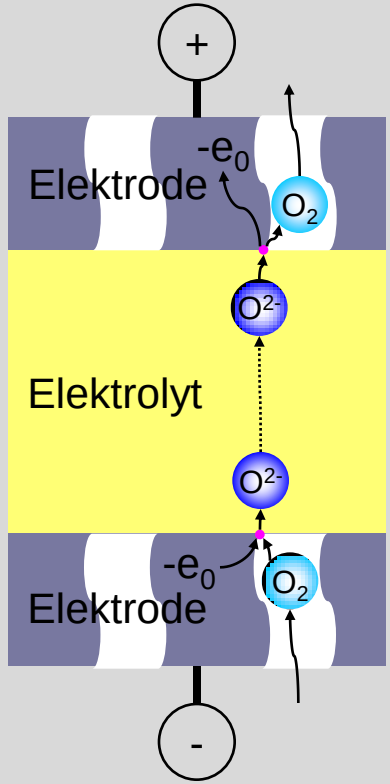
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

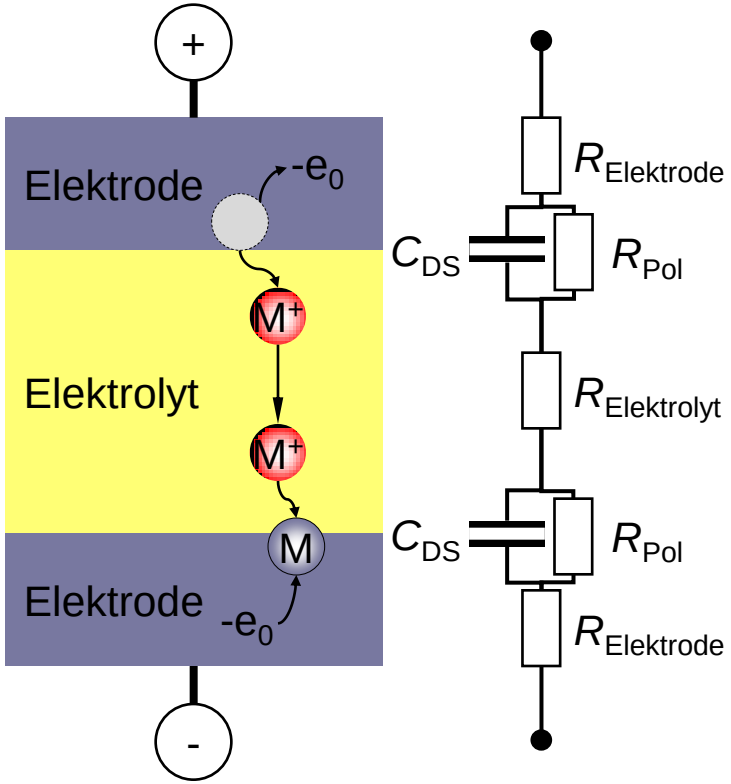
Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren



Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter
Elektrodentypen: Metallionenelektroden

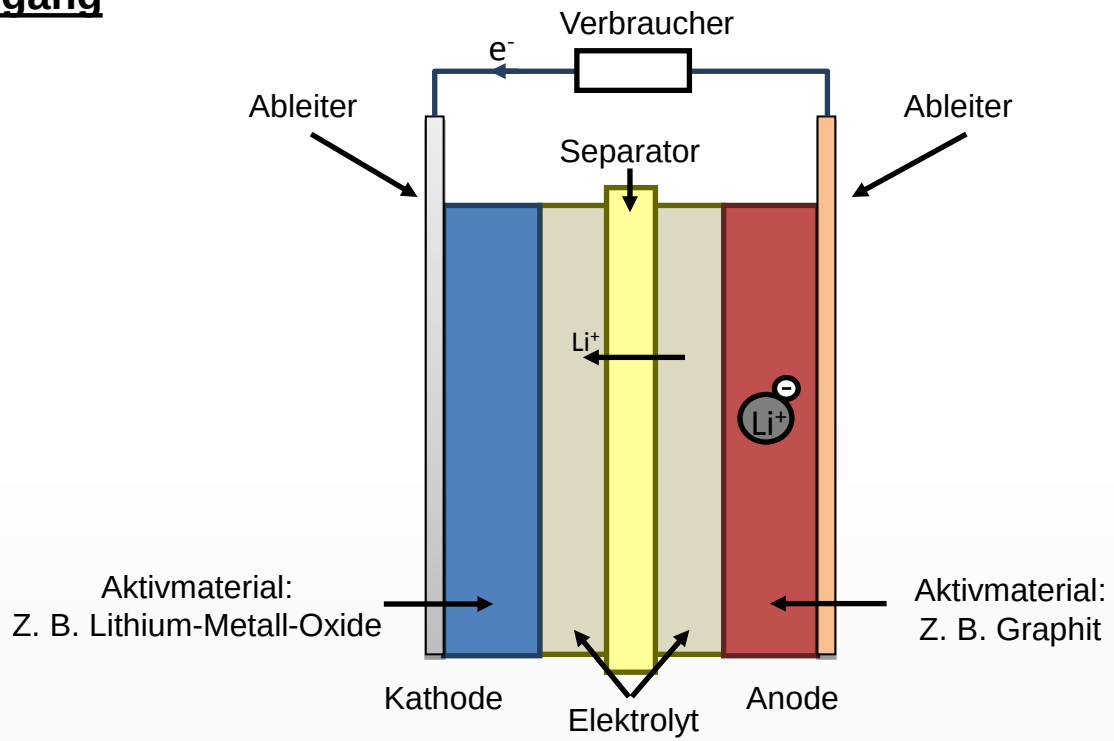


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt
  - ⇨ Polarisationswiderstand R_{Pol}
  - ⇨ Stromfluss (dc) möglich
  - ⇨ (reversible) elektrochemische Umsetzung von Elektrode (und Elektrolyt)
- Einsatz in **Batterien**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

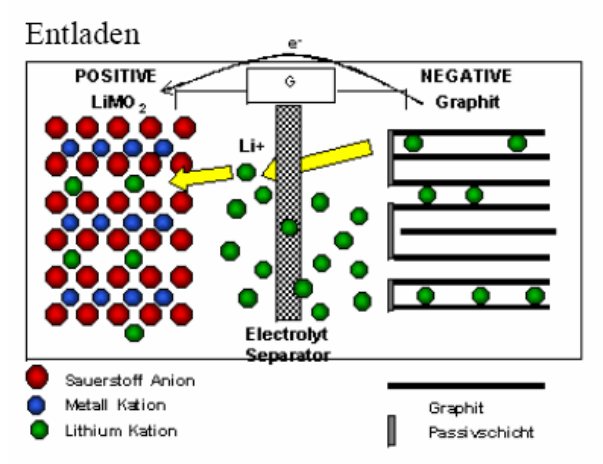
Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen Batterie

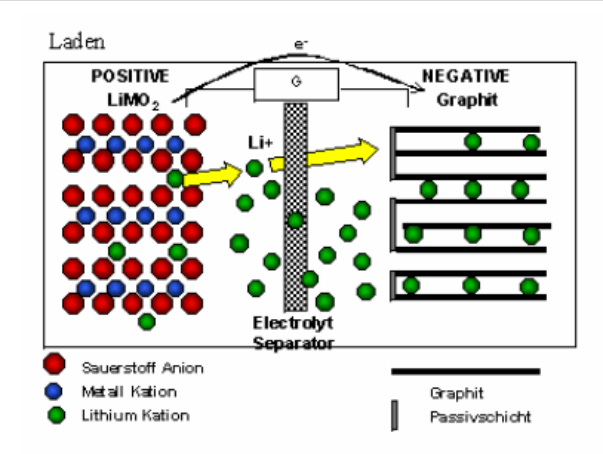
Entladevorgang



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

2.5 Ionenleiter
Das Lithium-Ionen-System





Zellreaktion

Positive:

$$LiCoO_2 \rightleftharpoons Li_{1-x}CoO_2 + x\ Li^+ + x\ e^-$$

$$(0 \le x \le 0{,}6)$$

Negative:

$$x\ Li^+ + C_6(\text{Graphit}) + x\ e^- \rightleftharpoons Li_xC_6$$

$$(0 \le x \le 1)$$

Gesamtreaktion:

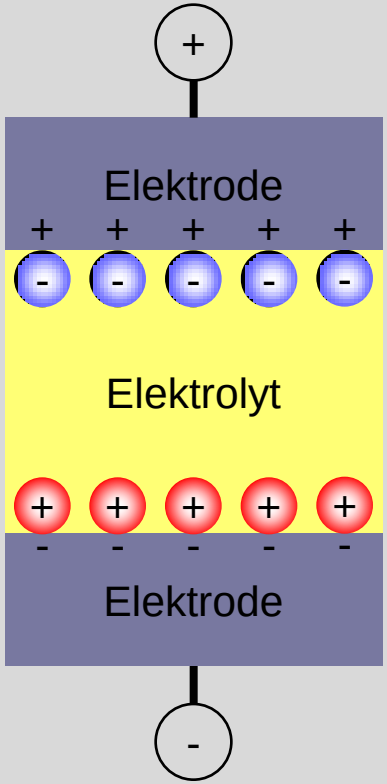
$$LiCoO_2 + 0{,}6\ C_6 \rightleftharpoons Li_{0,4}CoO_2 + 0{,}6\ LiC_6$$

Kein metallisches Lithium in der Zelle.

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

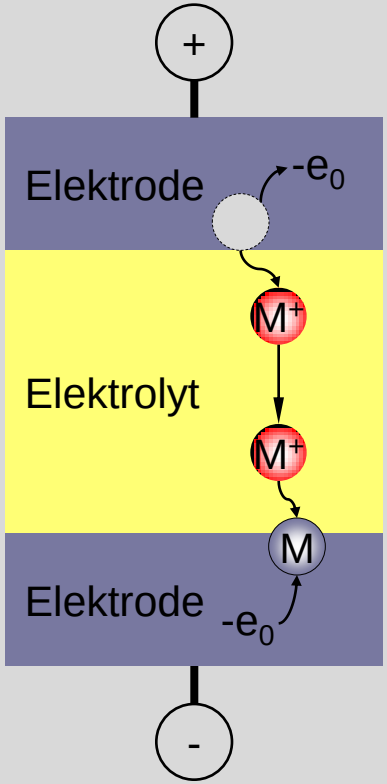
$\Rightarrow$ weniger Elektrolyt erforderlich

2.5 Ionenleiter
Elektrodentypen



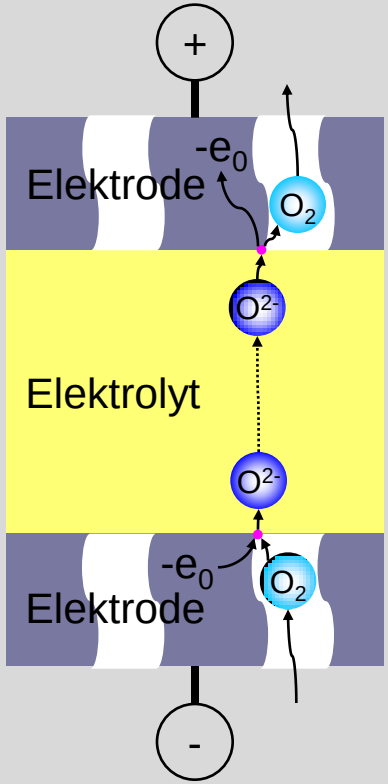
Blockierende Elektroden

Anwendung:
Doppelschichtkondensatoren



Metallionenelektroden

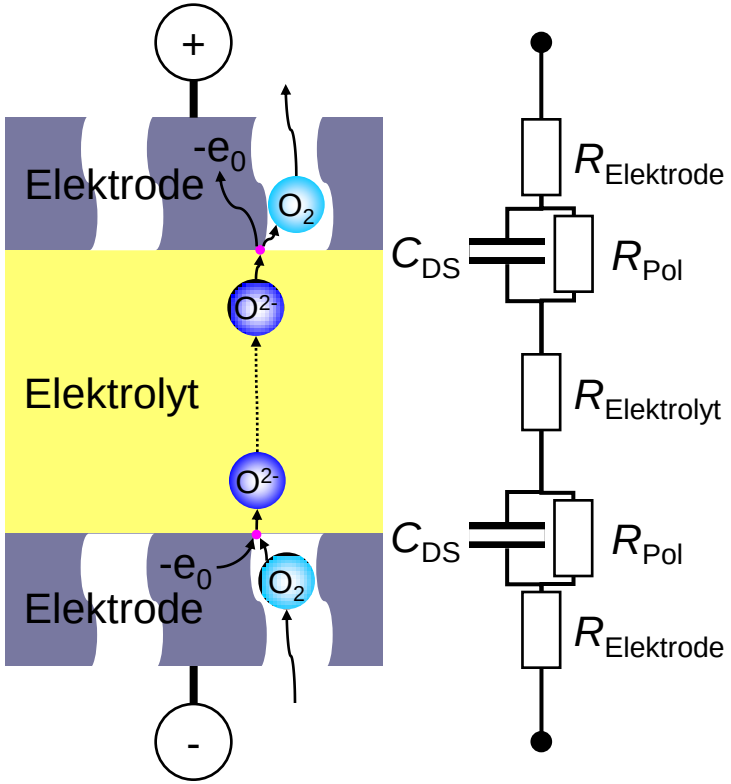
Anwendung:
Batterien und Akkumulatoren



Gasdiffusionselektroden

Anwendung:
Sensoren & Brennstoffzellen

2.5 Ionenleiter
Elektrodentypen: Gasdiffusionselektroden

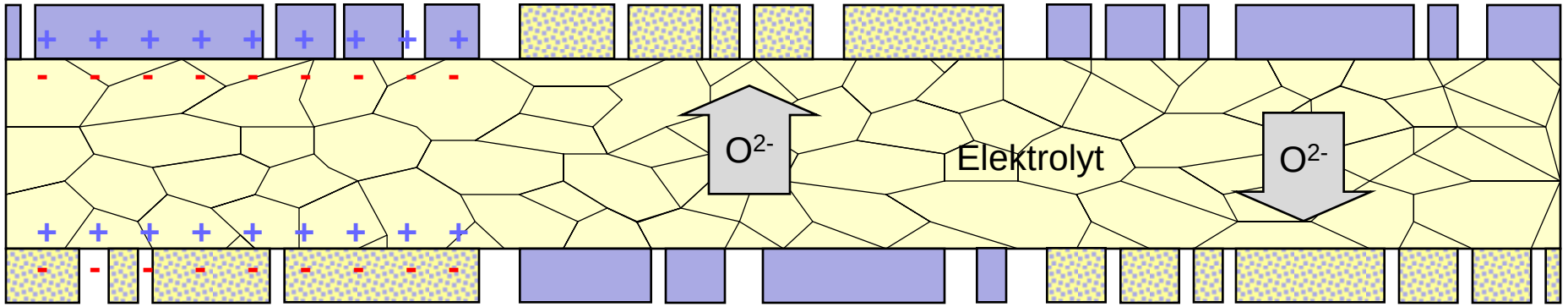


- Ladungsträgertransport in Elektrolyt und Elektroden
- (verlustbehaftete) Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze Gasraum/Elektrode/Elektrolyt
  - ⇨ Polarisationswiderstand R_{Pol}
  - ⇨ Stromfluss (dc) möglich
  - ⇨ poröse, katalytisch aktive Elektrode
- Einsatz in **Sensoren** und **Brennstoffzellen**

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

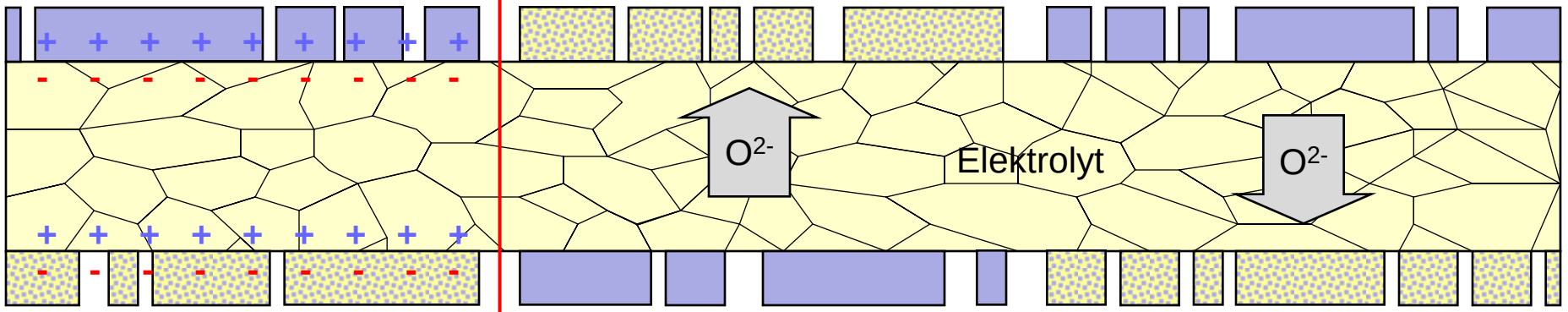
$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \Leftrightarrow O^{2-}$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$
	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$	$O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2 e^-$ $O^{2-} + CO \rightarrow CO_2 + 2 e^-$
Referenzelektrode (Luft)	Anode	Kathode



Abgas-Elektrode	Kathode (Abgas)	Anode
$U_{Nernst} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^{Luft}}{p_{O_2}^{Abgas}}\right)$	$I_{Pump} = \frac{4F}{RT} \cdot D_{O_2} \cdot A \cdot p_{O_2}^{Abgas}$	$P_{el} = \left(U_{Nernst} - R_i \cdot I_{Last}\right) \cdot I_{Last}$
potentiometrischer **Sensor**	amperometrischer **Sensor**	**Brennstoffzelle**

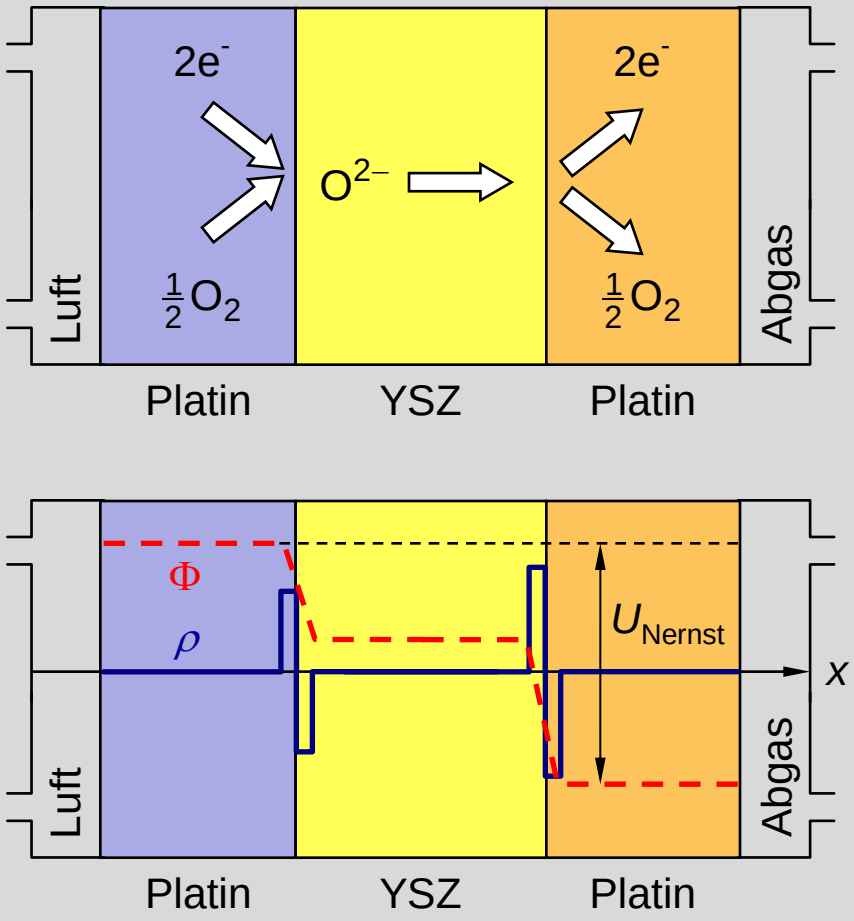
2.5 Ionenleiter
Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle

$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \Leftrightarrow O^{2-}$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$
	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$	$O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2 e^-$ $O^{2-} + CO \rightarrow CO_2 + 2 e^-$
Referenzelektrode (Luft)	Anode	Kathode



Abgas-Elektrode	Kathode (Abgas)	Anode
$U_{Nernst} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^{Luft}}{p_{O_2}^{Abgas}}\right)$	$I_{Pump} = \frac{4F}{RT} \cdot D_{O_2} \cdot A \cdot p_{O_2}^{Abgas}$	$P_{el} = \left(U_{Nernst} - R_i \cdot I_{Last}\right) \cdot I_{Last}$
potentiometrischer **Sensor**	amperometrischer **Sensor**	**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: $\tilde{\mu} = \mu + nF\Phi$

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

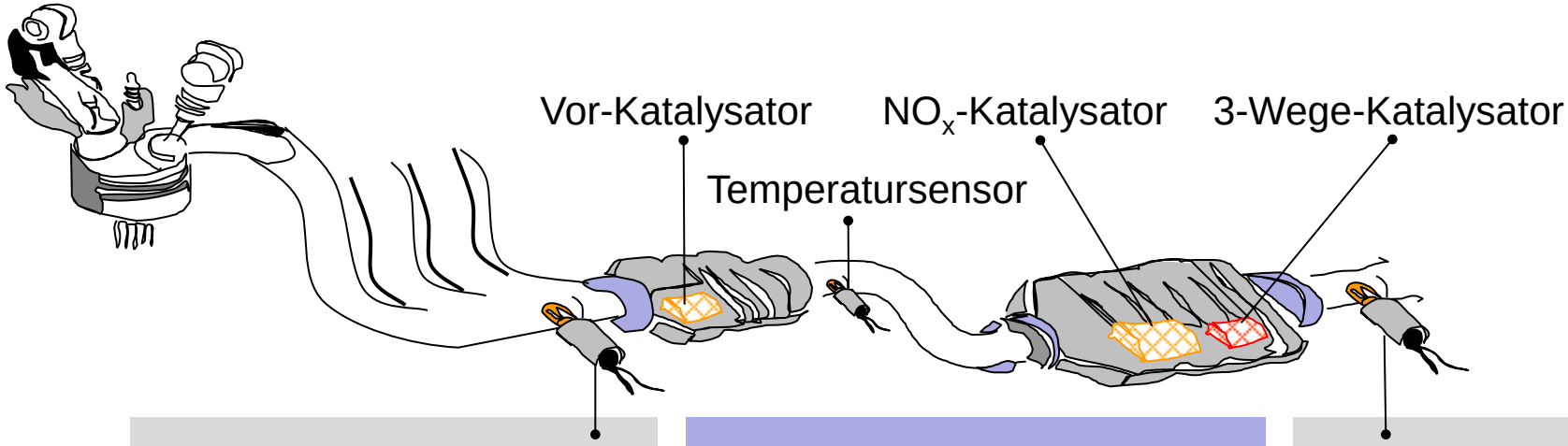
$$\tilde{\mu}_{O_2}^{\text{Abgas}} = \mu_o^p + RT \cdot \ln\left(p_{O_2}^{\text{Abgas}}\right) + nF\Phi_2$$

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

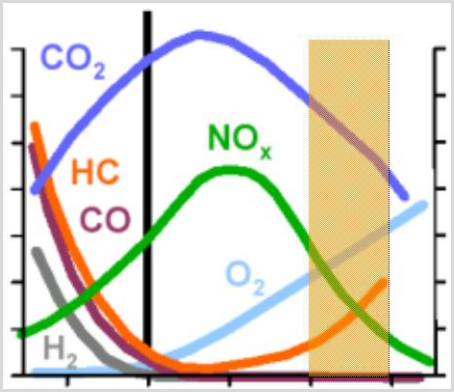
Für jedes Sauerstoffmolekül O_2 werden vier Elektronen verschoben, d.h. $n = 4$.

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

2.5 Ionenleiter
Abgasreinigungskonzept moderner Benzinmotoren

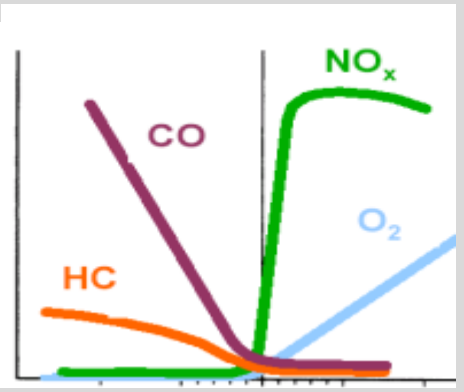


λ-Sonde (amp. Typ)



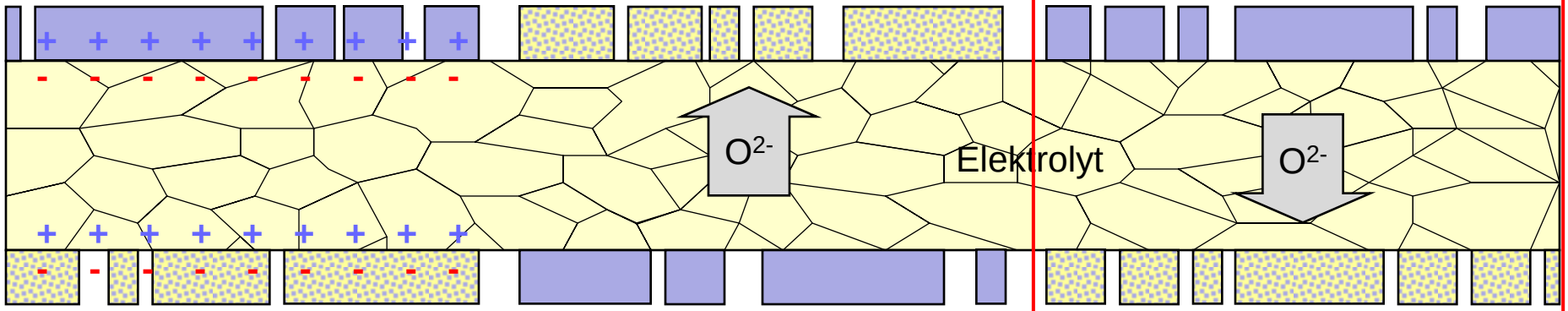
- Zusammenhang zwischen λ und Sauerstoffgehalt ist eindeutig.
- Mit Sauerstoffsensoren (sog. λ-Sonden) wird der Motorbetriebspunkt λ gemessen.
- Der Katalysator wird in den Punkt optimalen Umsatzes geregelt.

λ-Sonde (pot. Typ)



2.5 Ionenleiter
Von der potentiometrischen Lambda-Sonde zur Brennstoffzelle

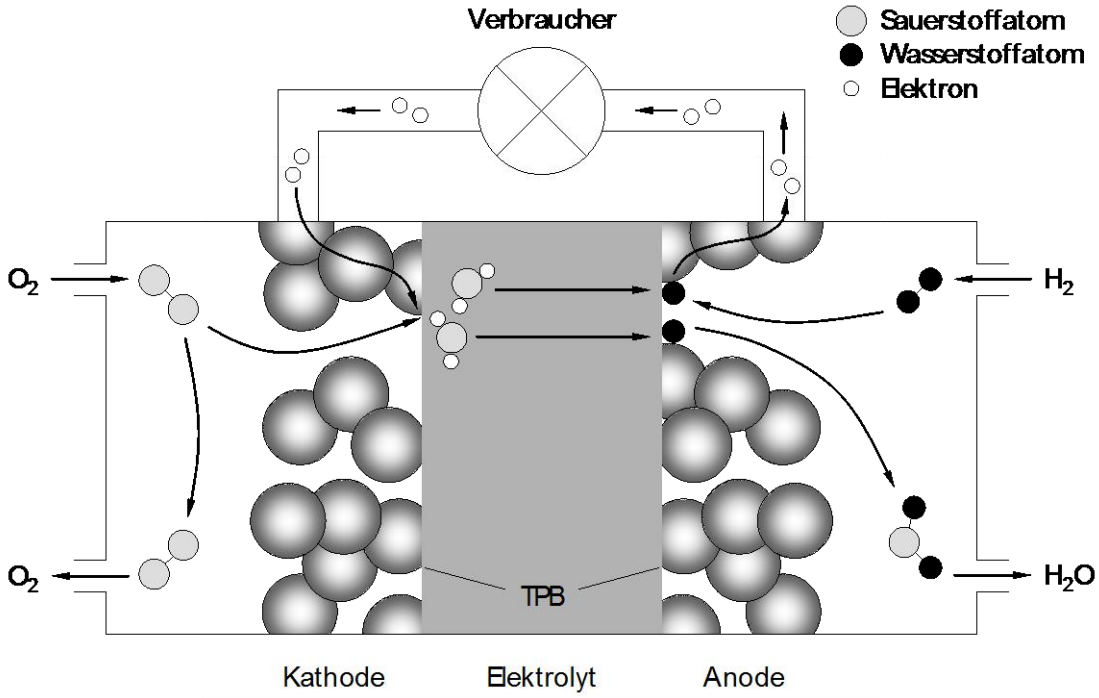
$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \Leftrightarrow O^{2-}$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$
	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$	$O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2 e^-$ $O^{2-} + CO \rightarrow CO_2 + 2 e^-$
Referenzelektrode (Luft)	Anode	Kathode



Abgas-Elektrode	Kathode (Abgas)	Anode
$U_{Nernst} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^{Luft}}{p_{O_2}^{Abgas}}\right)$	$I_{Pump} = \frac{4F}{RT} \cdot D_{O_2} \cdot A \cdot p_{O_2}^{Abgas}$	$P_{el} = \left(U_{Nernst} - R_i \cdot I_{Last}\right) \cdot I_{Last}$
potentiometrischer **Sensor**	amperometrischer **Sensor**	**Brennstoffzelle**

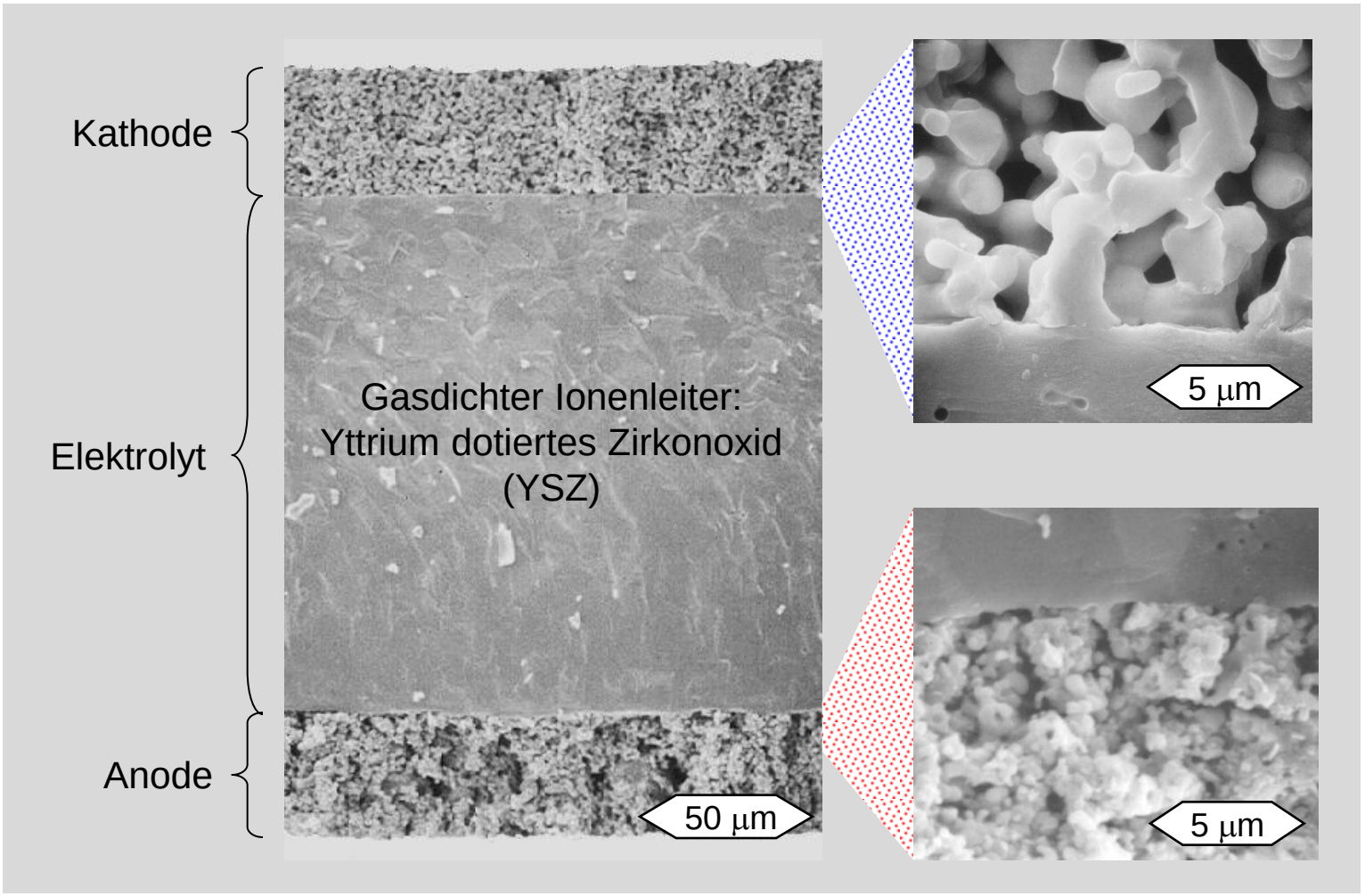
2.5 Ionenleiter
Ausblick: Erzeugung elektrischer Energie durch Brennstoffzellen

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

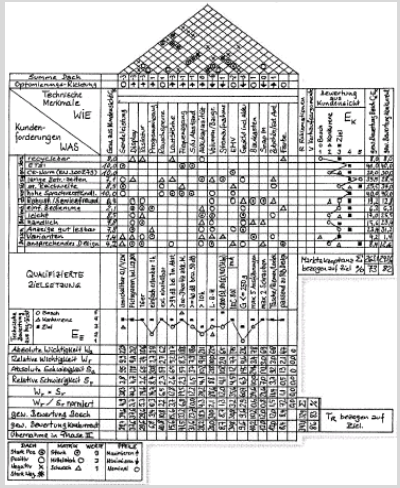
• Brennstoffzelle	SOFC
• Betriebstemperatur	900 °C
• Brenngas	Erdgas
• Elektrische Leistung	1 kW max.
• Thermische Leistung Brennstoffzelle	2,5 kW max.
• Thermische Leistung Zusatzbrenner	12, 16, 22 kW
• Elektrischer Wirkungsgrad	25 ... 30 % (Ziel > 30 %)
• Gesamtwirkungsgrad	etwa 85 %

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

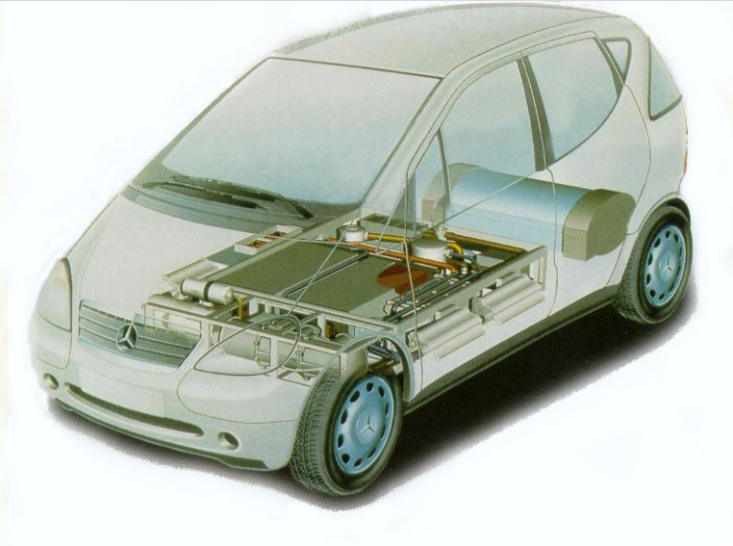
Inhalt
- Mech. Sensoren
- Temperatursensoren
- Chemische Sensoren
- Optische Sensoren
- Magnet. Sensoren
- Gassensoren

2.5 Ionenleiter
Weiterführende Veranstaltungen

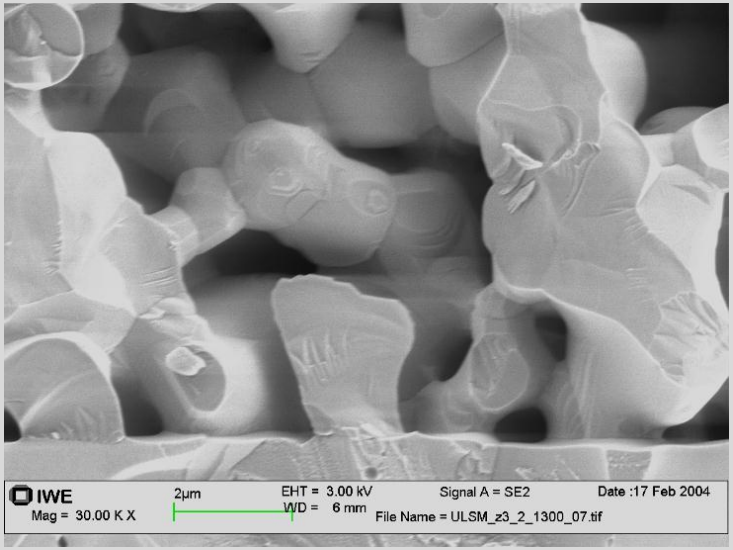
Batterien und Brennstoffzellen

Wintersemester 2 SWS

Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée



Batterie- und Brennstoffzellensysteme

Sommersemester 2 SWS

Dr.-Ing. A. Weber