



Ankündigung

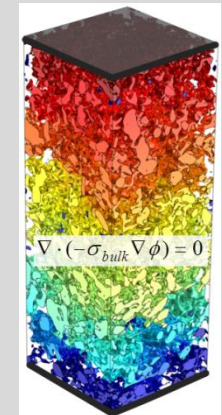


**Donnerstag 06.06.2013,
08:00 Uhr – 09:30 Uhr**

Institutsführung IWE



- ➡ Labor Li-Ionen Batterien groß (Automobilbereich)
- ➡ Labor Li-Ionen Batterien klein (Experimentalzellen)
- ➡ Labor Brennstoffzellen
- ➡ Rasterelektronenmikroskop
- ➡ Präparation von Brennstoffzellen



Treffpunkt: 08:00 Uhr, Gebäude 50.40, 3. Stock

Übung 4

A1: Defektchemie I

a) In der folgenden Abbildung sind links drei Gitterplätze von Idealgittern gegeben. Rechts befindet sich jeweils ein angenommener Defekt, der nun statt dem Idealelement auf dem entsprechenden Gitterplatz sitzt.

Ideal	Defekt
	
	
	

Beschreiben Sie die drei Defekte mittels Kröger-Vink-Notation. Entnehmen Sie die dazu benötigten Wertigkeiten der Elemente dem passenden Schaubild aus den Vorlesungsunterlagen.

Ladung des Ions eines Elements

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Perioden	1	Gruppen																	2 4,003 He	
	2	Rote Zahl: Typische Ladungszustände Schwarze Zahlen: Mögliche Ladungszustände } PB!																	10 20,18 Ne	
	3																		18 39,95 Ar	
	4																		36 83,80 Kr	
	5																		54 131,3 Xe	
	6																		86 (222) Rn	
	7																		(2)	
		1 1,008 H 1 (-1)			4 9,012 Be 2													10 20,18 Ne		
		3 6,941 Li 1			12 24,31 Mg 2													18 39,95 Ar		
		11 22,99 Na 1			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 (-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)
		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)	
		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)	
		87 (223) Fr 1	88 (226) Ra 2	89 - 103 Ac-Lr																
Lanthanoide					57 138,9 La 3	58 140,1 Ce 3 (4)	59 140,9 Pr 3 (4)	60 (145) Nd 3	61 (145) Pm 3	62 150,4 Sm 3 (2)	63 152,0 Eu 3 (2)	64 157,3 Gd 3	65 158,9 Tb 3 (4)	66 162,5 Dy 3	67 164,9 Ho 3	68 167,3 Er 3	69 168,9 Tm 3 (2)	70 173,0 Yb 3 (2)	71 175,0 Lu 3	
Actinoide					89 (227) Ac 3	90 232,0 Th 4	91 231,0 Pa 5 (4)	92 238,0 U 6 (3,4,5)	93 (237) Np 5 (3,4,6)	94 (244) Pu 4 (3,5,6)	95 (243) Am 3 (4,5,6)	96 (247) Cm 3 (4)	97 (247) Bk 3 (4)	98 (251) Cf 3 (4)	99 (252) Es 3	100 (257) Fm 3	101 (258) Md 3	102 (259) No 2 (3)	103 (262) Lr 3	

Rote Zahl:
Typische Ladungszustände

Schwarze Zahlen:
Mögliche Ladungszustände

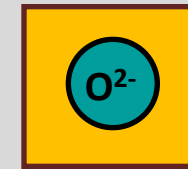
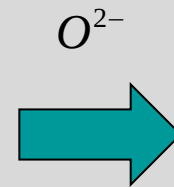
PB!

Ideal	Defekt
	
	
	

Ladung des Ions eines Elements

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Perioden	1	Gruppen																	2 4,003 He
	2	3 6,941 Li 1	4 9,012 Be 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	11 22,99 Na 1	12 24,31 Mg 2											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 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 3	58 140,1 Ce 3 (4)	59 140,9 Pr 3 (4)	60 (145) Nd 3	61 (145) Pm 3	62 150,4 Sm 3 (2)	63 152,0 Eu 3 (2)	64 157,3 Gd 3	65 158,9 Tb 3 (4)	66 162,5 Dy 3	67 164,9 Ho 3	68 167,3 Er 3	69 168,9 Tm 3 (2)	70 173,0 Yb 3 (2)	71 175,0 Lu 3	
Actinoide				89 (227) Ac 3	90 232,0 Th 4	91 231,0 Pa 5 (4)	92 238,0 U 6 (3,4,5)	93 (237) Np 5 (3,4,6)	94 (244) Pu 4 (3,5,6)	95 (243) Am 3 (4,5,6)	96 (247) Cm 3 (4)	97 (247) Bk 3 (4)	98 (251) Cf 3 (4)	99 (252) Es 3	100 (257) Fm 3	101 (258) Md 3	102 (259) No 2 (3)	103 (262) Lr 3	

Ideal	Defekt
	
	
	



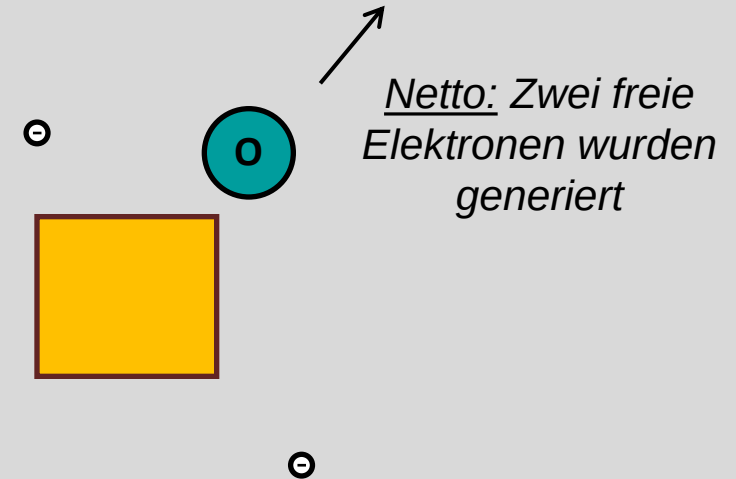
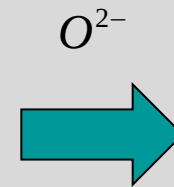
Schreibweise:

→ Spezies: O_O^x

→ Konzentration der Spezies: $[O_O^x]$

*Sauerstoff auf
Sauerstoffplatz,
ungeladen gegenüber
Idealgitter*

Ideal	Defekt
	
	
	



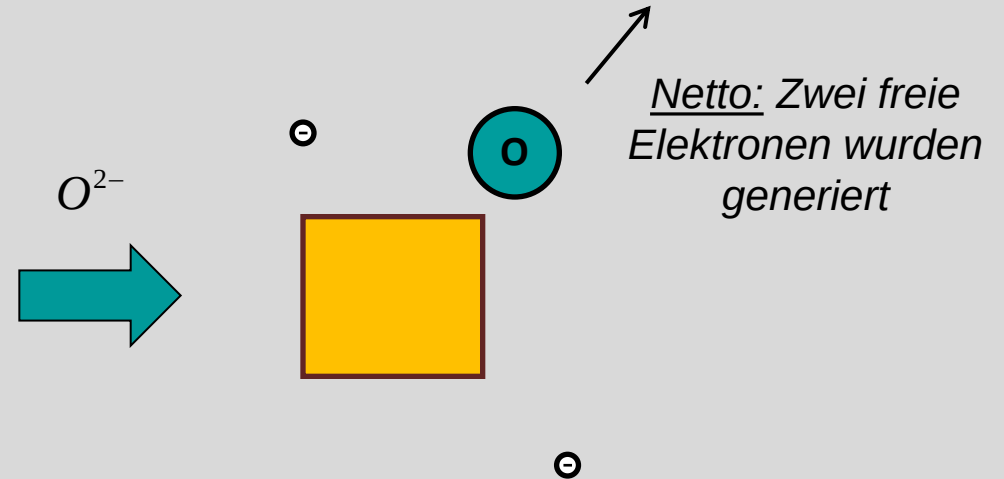
Schreibweise:

→ Spezies: $V_o^{\bullet\bullet}$

→ Konzentration der Spezies: $[V_o^{\bullet\bullet}]$

*Leerstelle auf
Sauerstoffplatz, 2fach
positiv geladen
gegenüber Idealgitter*

Ideal	Defekt
	
	
	



Schreibweise:

→ Spezies: $V_o^{\bullet\bullet}$

→ Konzentration der Spezies: $[V_o^{\bullet\bullet}]$

Oder:

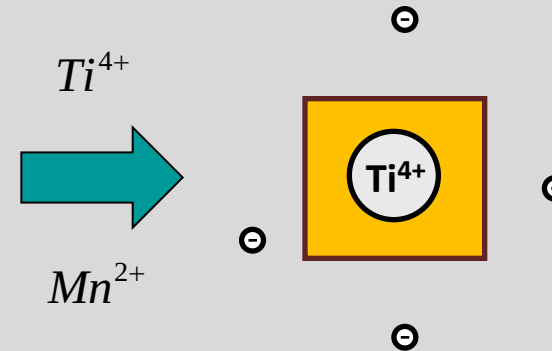
Defekt-Ideal=
 $0 - (-2) = +2$

Ideal	Defekt
	
	
	

Ladung des Ions eines Elements

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Perioden	1	Gruppen																2 4,003 He	
	2	3 6,941 Li 1	4 9,012 Be 2											5 10,81 B 3	6 12,01 C -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	11 22,99 Na 1	12 24,31 Mg 2											13 26,98 Al 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 -1	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 (-2,0,2,6,8)	45 102,9 Rh 1 (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 (-1,0,2,3,6)	78 195,1 Pt 2 (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 3	58 140,1 Ce 3 (4)	59 140,9 Pr 3 (4)	60 (145) Nd 3	61 (145) Pm 3	62 150,4 Sm 3 (2)	63 152,0 Eu 3 (2)	64 157,3 Gd 3	65 158,9 Tb 3 (4)	66 162,5 Dy 3	67 164,9 Ho 3	68 167,3 Er 3	69 168,9 Tm 3 (2)	70 173,0 Yb 3 (2)	71 175,0 Lu 3			
Actinoide		89 (227) Ac 3	90 232,0 Th 4	91 231,0 Pa 5 (4)	92 238,0 U 6 (3,4,5)	93 (237) Np 5 (3,4,6)	94 (244) Pu 4 (3,5,6)	95 (243) Am 3 (4,5,6)	96 (247) Cm 3 (4)	97 (247) Bk 3 (4)	98 (251) Cf 3 (4)	99 (252) Es 3	100 (257) Fm 3	101 (258) Md 3	102 (259) No 2 (3)	103 (262) Lr 3			

Ideal	Defekt
	
	
	



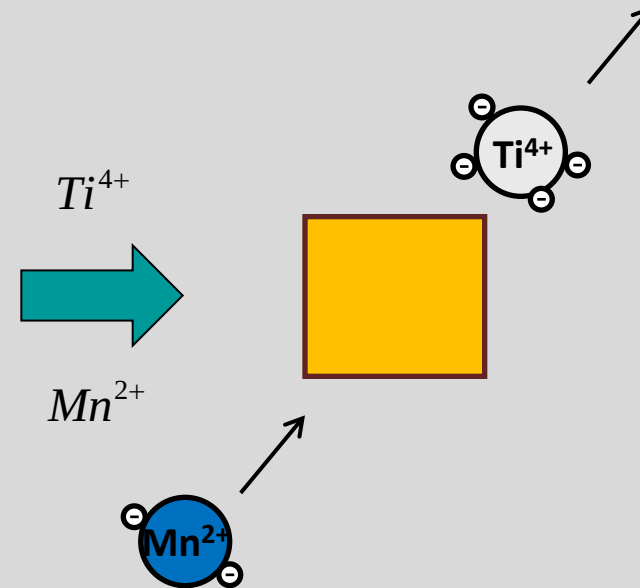
Schreibweise:

→ Spezies: Ti_{Ti}^X

→ Konzentration der Spezies: $[Ti_{Ti}^X]$

*Titan auf Titanplatz,
ungeladen gegenüber
Idealgitter*

Ideal	Defekt
	
	
	

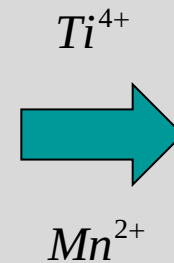
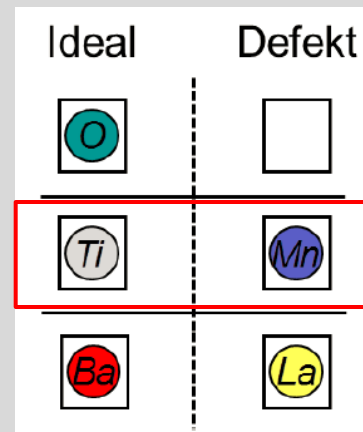


Schreibweise:

→ Spezies: $V_{Ti}^{///}$

→ Konzentration der Spezies: $[V_{Ti}^{///}]$

*Leerstelle auf
Titanplatz, 4fach
negativ geladen
gegenüber Idealgitter*



Netto: Zwei freie
Elektronen wurden
vernichtet

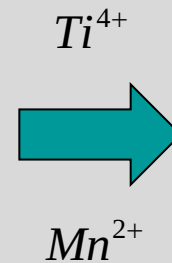
Schreibweise:

→ Spezies: $Mn_{Ti}^{//}$

→ Konzentration der Spezies: $[Mn_{Ti}^{//}]$

Mangan auf Titanplatz,
2fach negativ geladen
gegenüber Idealgitter

Ideal	Defekt
	
	
	



Netto: Zwei freie
Elektronen wurden
vernichtet

Schreibweise:

→ Spezies: $Mn_{Ti}^{//}$

→ Konzentration der Spezies: $[Mn_{Ti}^{//}]$

Oder:

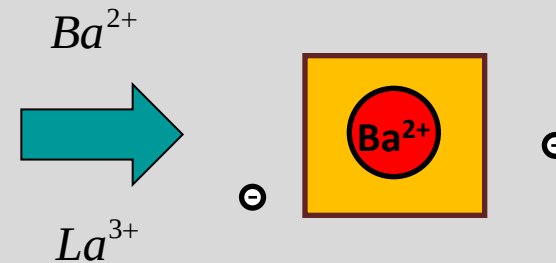
Defekt-Ideal=
 $+2-(+4)=-2$

Ideal	Defekt
	
	
	

Ladung des Ions eines Elements

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Perioden	1	Gruppen																	2 4,003 He
	2													5 10,81 B 3 (2)	6 12,01 C 4 (2)	7 14,01 N 5 (2,3,4,5)	8 16,00 O 6 (-1)	9 19,00 F 7 (-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 7 (1,3,5,7)	18 39,95 Ar
	4	19 39,10 K 1 1	20 40,08 Ca 2 2	21 44,96 Sc 3 3	22 47,87 Ti 4 3	23 50,94 V 5 (0,2,3,4)	24 52,00 Cr 6 (0,2,6)	25 54,94 Mn 7 (-1,0,3,4,6,7)	26 55,85 Fe 8 3	27 58,93 Co 9 (-1,0,3)	28 58,69 Ni 10 (0,3)	29 63,55 Cu 11 (1)	30 65,41 Zn 12 2	31 69,72 Ga 13 3	32 72,64 Ge 14 4	33 74,92 As 15 (-3,5)	34 78,96 Se 16 (-2,6)	35 79,90 Br 17 1	36 83,80 Kr (2)
	5	37 85,47 Rb 1 1	38 87,62 Sr 2 2	39 88,91 Y 3 3	40 91,22 Zr 4 4	41 92,91 Nb 5 (3)	42 95,94 Mo 6 (0,2,3,4,5)	43 (98) Tc 7 7	44 101,1 Ru 8 3,4	45 102,9 Rh 9 1,3	46 106,4 Pd 10 (0,4)	47 107,9 Ag 11 1	48 112,4 Cd 12 2	49 114,8 In 13 3	50 118,7 Sn 14 2,4	51 121,8 Sb 15 3	52 127,6 Te 16 4	53 126,9 I 17 1	54 131,3 Xe (2,4,6)
	6	55 132,9 Cs 1 1	56 137,3 Ba 2 2	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf 4 4	73 180,9 Ta 5 5	74 183,8 W 6 (0,2,3,4,5)	75 186,2 Re 7 7	76 190,2 Os 8 4	77 192,2 Ir 9 1,4	78 195,1 Pt 10 2,4	79 197,0 Au 11 3	80 200,6 Hg 12 2	81 204,4 Tl 13 1	82 207,2 Pb 14 2	83 209,0 Bi 15 3	84 (209) Po 16 4	85 (210) At 17 1	86 (222) Rn (2)
	7	87 (223) Fr 1 1	88 (226) Ra 2 2	89 - 103 Ac-Lr															
Lanthanoide				57 138,9 La 3 3	58 140,1 Ce 3 (4)	59 140,9 Pr 3 (4)	60 (145) Nd 3 3	61 (145) Pm 3 3	62 150,4 Sm 3 (2)	63 152,0 Eu 3 (2)	64 157,3 Gd 3 3	65 158,9 Tb 3 (4)	66 162,5 Dy 3 3	67 164,9 Ho 3 3	68 167,3 Er 3 3	69 168,9 Tm 3 (2)	70 173,0 Yb 3 (2)	71 175,0 Lu 3 3	
Actinoide				89 (227) Ac 3 3	90 232,0 Th 4 4	91 231,0 Pa 5 (4)	92 238,0 U 6 (3,4,5)	93 (237) Np 5 (3,4,6)	94 (244) Pu 4 (3,5,6)	95 (243) Am 3 (4,5,6)	96 (247) Cm 3 (4)	97 (247) Bk 3 (4)	98 (251) Cf 3 (4)	99 (252) Es 3 3	100 (257) Fm 3 3	101 (258) Md 3 3	102 (259) No 2 (3)	103 (262) Lr 3 3	

Ideal	Defekt
	
	
	



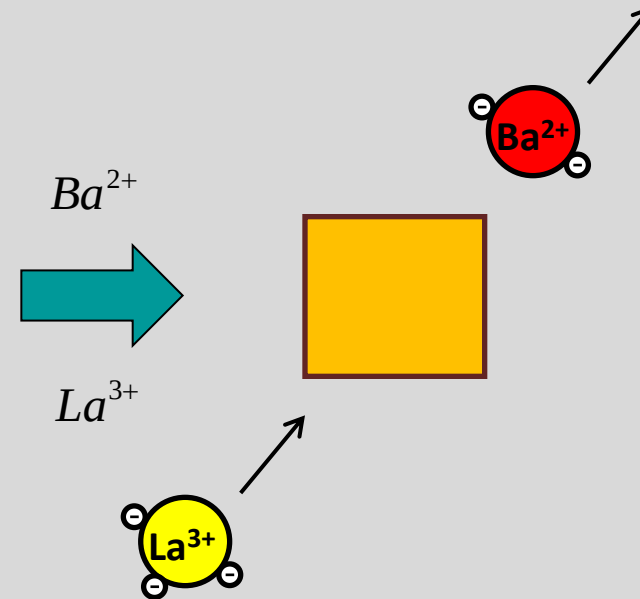
Schreibweise:

→ Spezies: Ba_{Ba}^X

→ Konzentration der Spezies: $\left[Ba_{Ba}^X \right]$

*Barium auf Bariumplatz,
ungeladen gegenüber
Idealgitter*

Ideal	Defekt
	
	
	



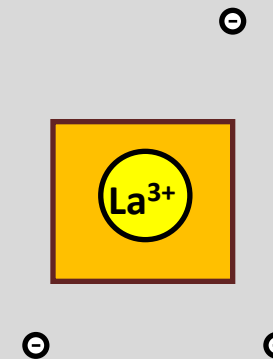
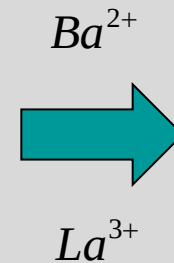
Schreibweise:

→ Spezies: $V_{Ba}^{//}$

→ Konzentration der Spezies: $[V_{Ba}^{//}]$

*Leerstelle auf
Bariumplatz, 2fach
negativ geladen
gegenüber Idealgitter*

Ideal	Defekt
	
	
	



Netto: Ein freies
Elektron wurde
erzeugt

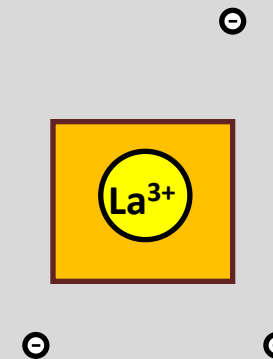
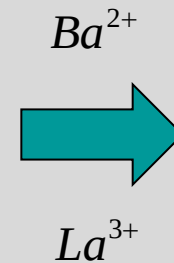
Schreibweise:

→ Spezies: $La_{Ba}^{\bullet}$

→ Konzentration der Spezies: $[La_{Ba}^{\bullet}]$

Lanthan auf
Bariumplatzplatz, 1fach
positiv geladen
gegenüber Idealgitter

Ideal	Defekt
	
	
	



Netto: Ein freies
Elektron wurde
erzeugt

Schreibweise:

→ Spezies: $La_{Ba}^{\bullet}$

→ Konzentration der Spezies: $[La_{Ba}^{\bullet}]$

Oder:

Defekt-Ideal=
 $+3-(+2)=+1$

Zusammenfassung:

Kröger-Vink Notation



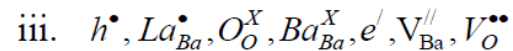
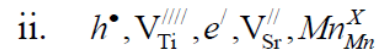
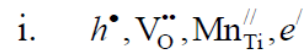
Ausbau von Sauerstoff erzeugt freie Elektronen
(analog: Einbau vernichtet sie bzw. erzeugt Löcher)



Dotierung mit Fremdstoffen kann je nach Wertigkeit des
Fremdstoffs freie Elektronen erzeugen oder vernichten
(bzw. Löcher erzeugen).



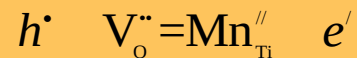
b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



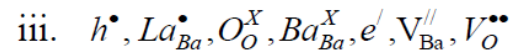
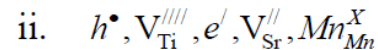
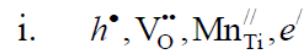
Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

i.



b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

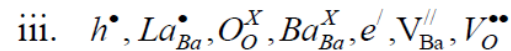
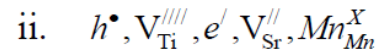
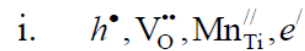
Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

i.

$$[h^{\bullet}] \quad [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Mn}_{\text{Ti}}^{\prime\prime}] \quad [e^{\prime}]$$

Es werden Anzahlen betrachtet. Daher müssen eckige Klammern gesetzt werden um dies klar zu machen.

b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

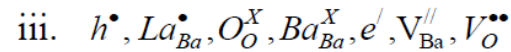
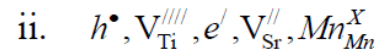
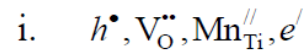
Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

i.

$$p \quad [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Mn}_{\text{Ti}}^{\prime\prime}] \quad n$$

Die Konzentration an Elektronen und Löchern kann alternativ mit n bzw. p bezeichnet werden.

b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

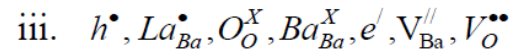
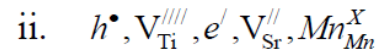
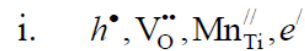
Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

i.

$$p \quad [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Mn}_{\text{Ti}}^{\prime\prime}] \quad n$$

Die Gesamtladung von allen n-fach geladenen Fehlstellen einer Spezies entspricht n-mal der Anzahl der Fehlstellen der Spezies

b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

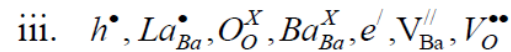
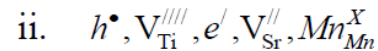
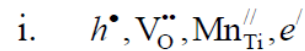
Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

i.

$$p \quad [V_O^{\bullet\bullet}] = [Mn_{Ti}^{//}] \quad n$$

Beispiel: Wie viele positive Ladungen werden von $[V_O^{\bullet\bullet}]$ Sauerstoffleerstellen getragen? 1 Leerstelle trägt 2 Ladungen, also tragen $[V_O^{\bullet\bullet}]$ Leerstellen $2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]$ Ladungen.

b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

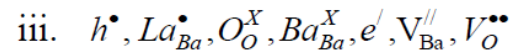
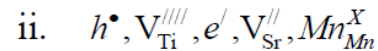
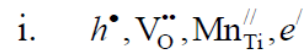
Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

i.

$$p + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = 2 \cdot [Mn_{Ti}^{//}] + n$$

Beispiel: Wie viele positive Ladungen werden von $[V_O^{\bullet\bullet}]$ Sauerstoffleerstellen getragen? 1 Leerstelle trägt 2 Ladungen, also tragen $[V_O^{\bullet\bullet}]$ Leerstellen $2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]$ Ladungen.

b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

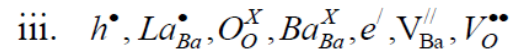
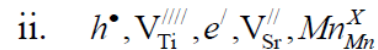
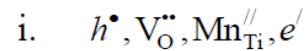
Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

ii.

$$4 \cdot [V_{Ti}^{////}] + n + 2 \cdot [V_{Sr}^{//}] = [Mn_{Mn}^X] + p$$

Die Gesamtladung von n-fach geladenen Fehlstellen entspricht n-mal der Anzahl der Fehlstellen

b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

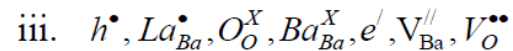
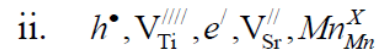
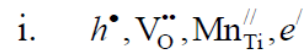
ii.

$$4 \cdot [V_{Ti}^{////}] + 1 + 2 \cdot [V_{Sr}^{//}] = [Mn_{Mn}^X] + p$$

FALSCH!!!

Die Gesamtladung von allen n -fach geladenen Fehlstellen entspricht n -mal der Anzahl der Fehlstellen

b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

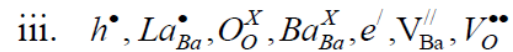
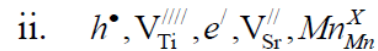
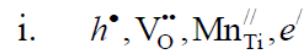
Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

ii.

$$4 \cdot [V_{Ti}^{////}] + n + 2 \cdot [V_{Sr}^{//}] = p$$

*Ungeladene Spezies sind
nicht Teil der ENB!!!*

b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



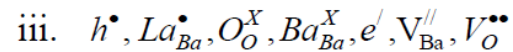
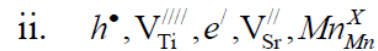
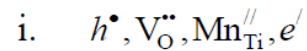
Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

iii.



b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



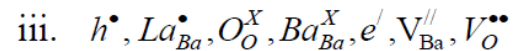
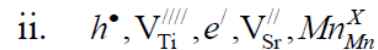
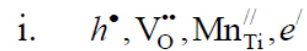
Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

iii.



b) Gegeben seien drei fiktive Materialproben, deren jeweilige Bestandteile unter i. bis iii. aufgeschlüsselt sind. Formulieren Sie für jede der Materialproben die Elektroneutralitätsbedingung.



Elektroneutralitätsbedingung (ENB):

Anzahl positiver Ladungsträger = Anzahl negativer Ladungsträger

iii.

$$p + [La_{Ba}^{\bullet}] + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [V_{Ba}^{//}]$$

Zusammenfassung:

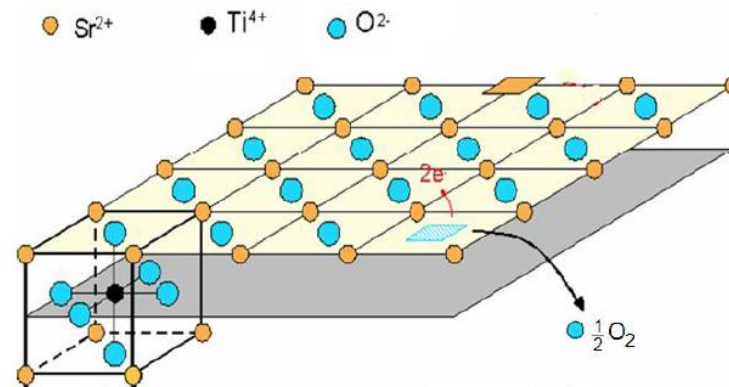
Elektroneutralitätsbedingung als reine
Bilanzierung von Ladungsmengen



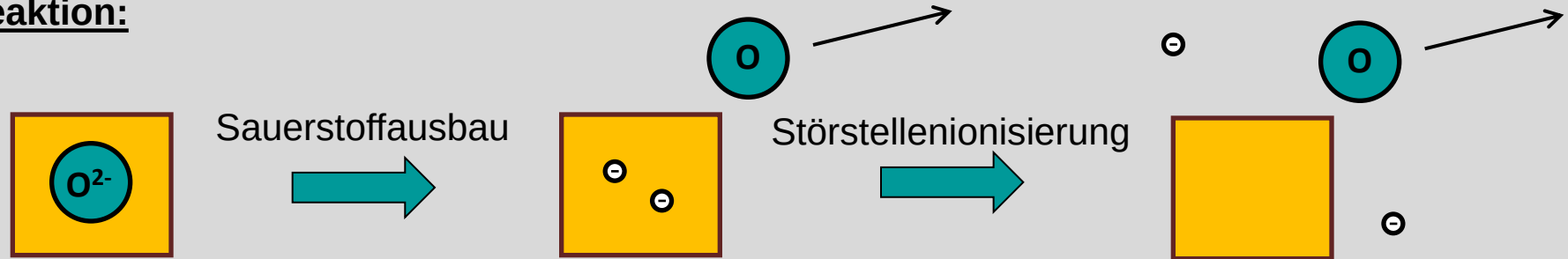
Ungeladene Spezies sind nicht Teil der ENB



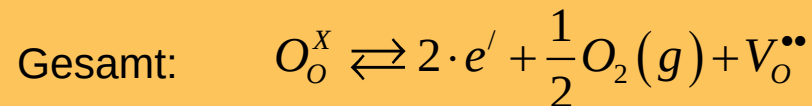
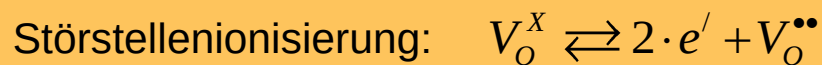
c) Stellen Sie für den dargestellten Vorgang die entsprechende defektchemische Reaktionsgleichung in Kröger-Vink-Notation auf. Formulieren Sie anschließend das zugehörige Massenwirkungsgesetz (MWG). Lläuft diese Reaktion bei höheren Temperaturen besser oder schlechter ab? Wählen Sie das Vorzeichen im Exponenten des MWG entsprechend.



Reaktion:



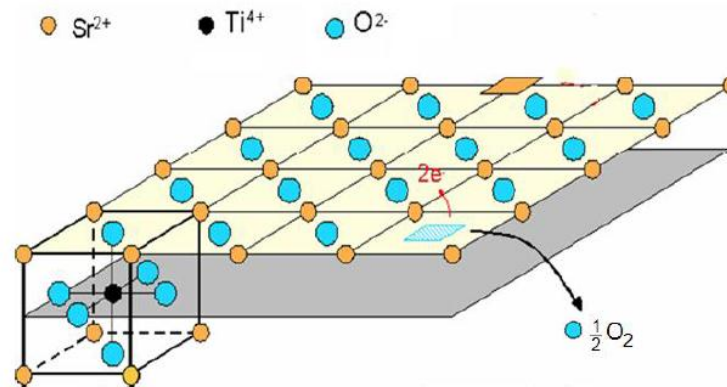
Reaktionsgleichung:



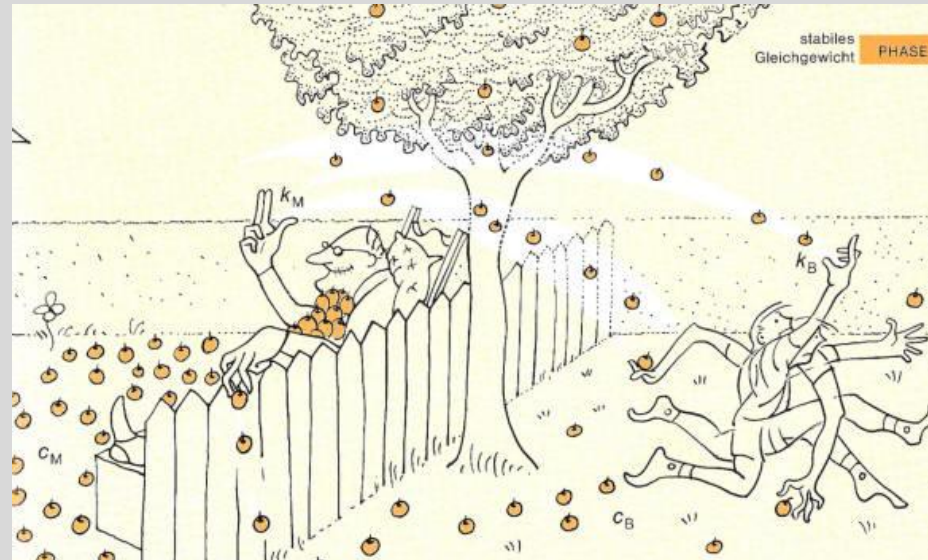
Häufiger Klausurhinweis:

„Störstellen seien vollständig ionisiert“
→ Alle beim Ausbau produzierten
Elektronen sind frei und tragen zur
Leitfähigkeit bei.

c) Stellen Sie für den dargestellten Vorgang die entsprechende defektchemische Reaktionsgleichung in Kröger-Vink-Notation auf. Formulieren Sie anschließend das zugehörige Massenwirkungsgesetz (MWG). Läuft diese Reaktion bei höheren Temperaturen besser oder schlechter ab? Wählen Sie das Vorzeichen im Exponenten des MWG entsprechend.



Massenwirkungsgesetz:



[Dickerson/Geis, Chemie - eine lebendige und anschauliche Einführung, Verlag Chemie, Basel 1983]

Apfelwurf → Reaktion

Anzahl Äpfel rechts → Konzentration Edukte

Anzahl Äpfel links → Konzentration Produkte

Schnelligkeit des Jungen → Temperatur

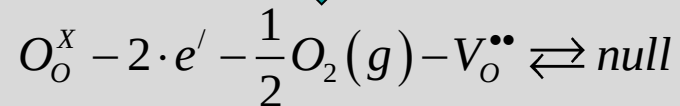
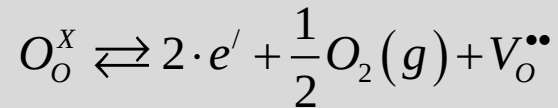
Höhe des Zauns → Reaktionsenthalpie

GGW: Konzentrationen von
Produkten und Edukten konstant



Quantifizierung durch MWG

Massenwirkungsgesetz (MWG):

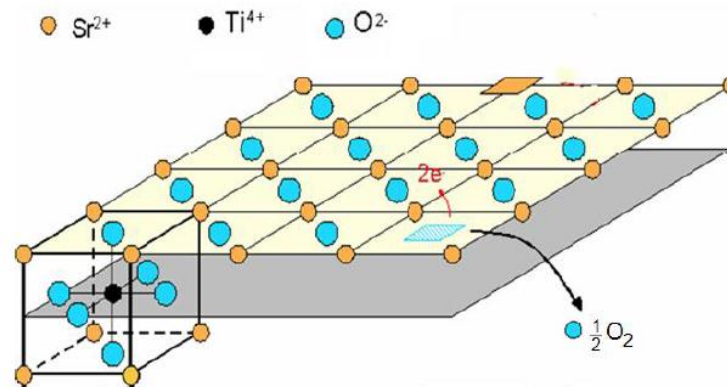


Faktor $\rightarrow$ Exponent
Addition $\rightarrow$ Multiplikation
Subtraktion $\rightarrow$ Division

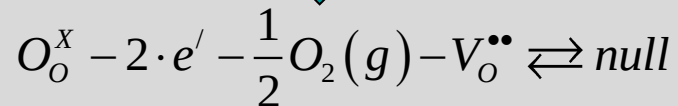
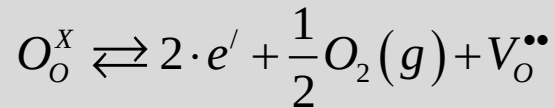


$$\frac{[O_O^x]}{n^2 \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]} = Ke^{\pm \frac{\Delta G}{k_B T}}$$

c) Stellen Sie für den dargestellten Vorgang die entsprechende defektchemische Reaktionsgleichung in Kröger-Vink-Notation auf. Formulieren Sie anschließend das zugehörige Massenwirkungsgesetz (MWG). Läuft diese Reaktion bei höheren Temperaturen besser oder schlechter ab? Wählen Sie das Vorzeichen im Exponenten des MWG entsprechend.



Massenwirkungsgesetz (MWG):



Faktor → Exponent
Addition → Multiplikation
Subtraktion → Division



$$\frac{[O_o^x]}{n^2 \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]} = Ke^{\pm \frac{\Delta G}{k_B T}}$$

Höhere Temperatur → Verstärkter Ausbau



$$[O_o^x] \downarrow \quad [V_o^{\bullet\bullet}] \uparrow \Rightarrow \frac{[O_o^x]}{n^2 \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]} \downarrow$$





$$\frac{[O_o^x]}{n^2 \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]} = Ke^{+\frac{\Delta G}{k_B T}}$$

Zusammenfassung:

Elektroneutralitätsbedingung als reine Bilanzierung von Ladungsmengen



MWG beschreibt das Konzentrationsverhältnis von Produkten und Edukten im chemischen Gleichgewicht.



Vorzeichen des Exponenten des MWG anhand Temperaturabhängigkeit der Reaktion.



Vorbemerkung zu Klausuraufgaben Defektchemie

Wir haben kennengelernt:

Kröger-Vink Notation



Beschreibt Arten von Defekten
sowie deren Konzentration

Defektchemische Reaktionsgleichung



Beschreibt defektchemischen
Reaktionsmechanismus

Massenwirkungsgesetz



Beschreibt Konzentrationsverhältnis
Produkt/Edukt im GGW

Elektroneutralitätsbedingung



Forderung der Erhaltung der Elektroneutralität
bei defektchemischen Vorgängen

Kochrezept Defektchemie

Man nehme Reaktionsgleichungen



forme diese um zu Massenwirkungsgesetzen



und stelle die Elektroneutralitätsbedingung auf



N Gleichungen und N Spezies
→ Konzentration jeder Spezies
eindeutig bestimmt



$M < N$ Gleichungen und N Spezies
→ N Spezies durch Näherungen auf M
relevante Spezies reduzieren



Kochrezept Defektchemie

Man nehme Reaktionsgleichungen



forme diese um zu Massenwirkungsgesetzen

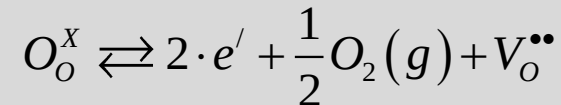


und stelle die Elektroneutralitätsbedingung auf



M < N Gleichungen und N Spezies
 → N Spezies durch Näherungen auf M
 relevante Spezies reduzieren

Beispiel: Sauerstoffausbau



$$\frac{[O_O^x]}{n^2 \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]} = Ke^{+\frac{\Delta G}{k_B T}}$$

2 Gleichungen
 3 Spezies



$$n = 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]$$



Näherung: $[O_O^x] = \text{const.}$



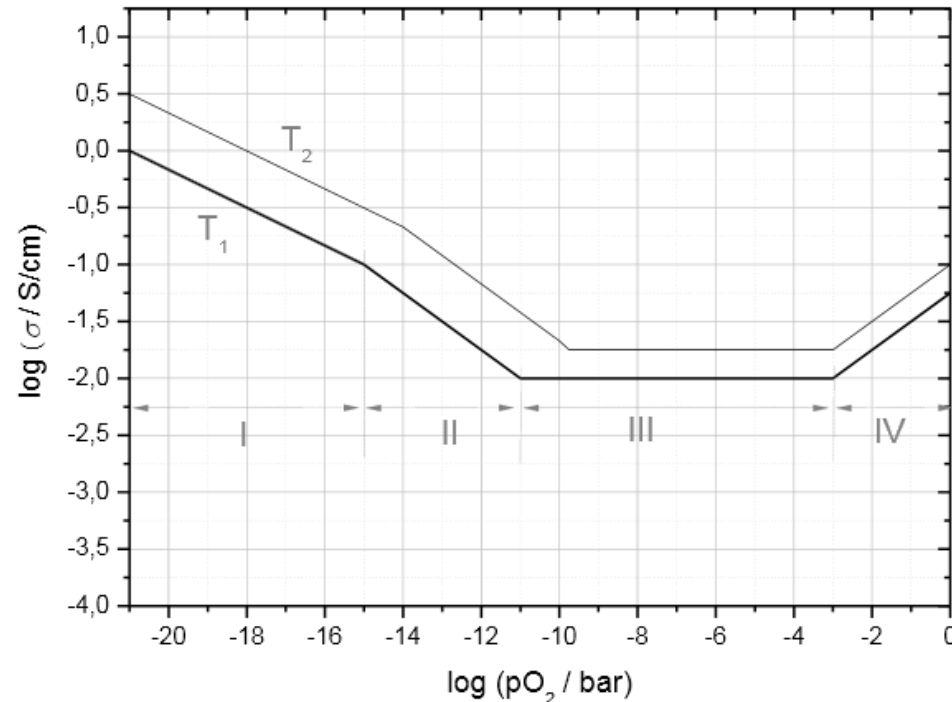
2 Gleichungen
 2 Spezies

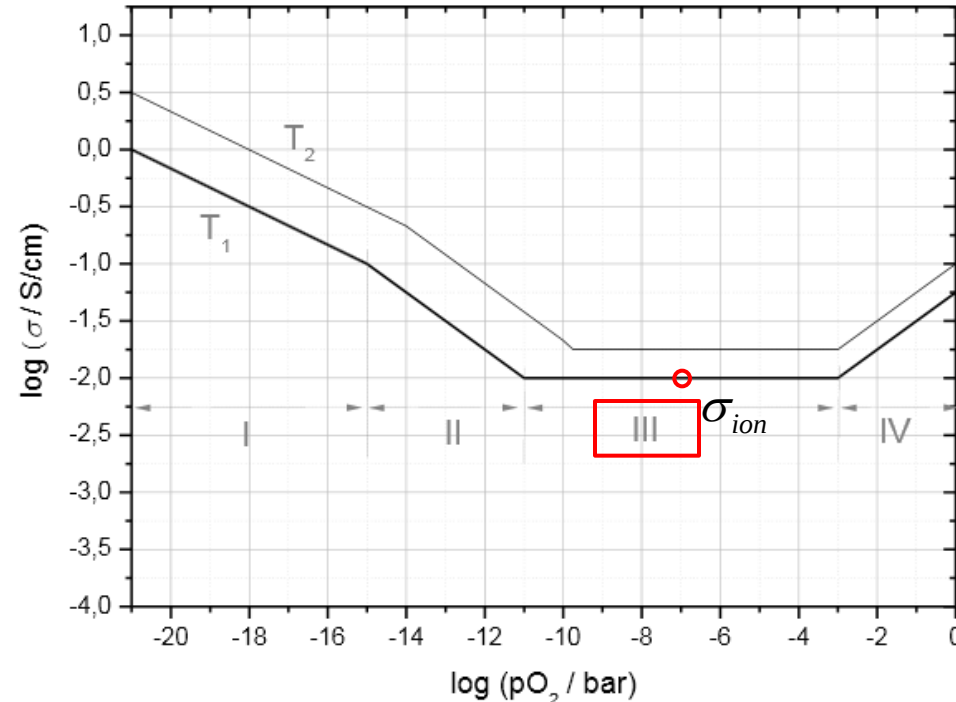
$$\Rightarrow n = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot [O_O^x]}{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}} \cdot Ke^{-\frac{\Delta G}{3 \cdot k_B T}}$$

A2: Defektchemie II

Gegeben sei die elektrische Gesamtleitfähigkeit $\sigma = \sigma_p + \sigma_n + \sigma_{ion}$ von akzeptordotiertem Bariumtitanat (BTO) als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks pO_2 der umgebenden Gasatmosphäre für zwei Temperaturen $T_1=1000$ K und $T_2=1200$ K.

Hinweis: Die Beweglichkeit der elektronischen Ladungsträger darf als konstant bzgl. pO_2 und T angenommen werden: $\mu_p = \mu_n = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$





I und II) $\rightarrow$ Sauerstoffausbau

$$\sigma \approx \sigma_n(pO_2, T)$$

III) $\rightarrow$ Keine pO_2 Abhängigkeit

$$\sigma \approx \sigma_{ion}(T)$$

IV) $\rightarrow$ Sauerstoffeinfbau

$$\sigma \approx \sigma_p(pO_2, T)$$

a) Ermitteln Sie aus der gegebenen Kennlinie bei $T_1=1000 \text{ K}$ die elektronische Leitfähigkeit σ_n und die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} für den Sauerstoffpartialdruck $pO_2 = 10^{-7} \text{ bar}$. (2 Punkte)

Hinweis: Die ionische Leitfähigkeit ist keine Funktion von pO_2 .

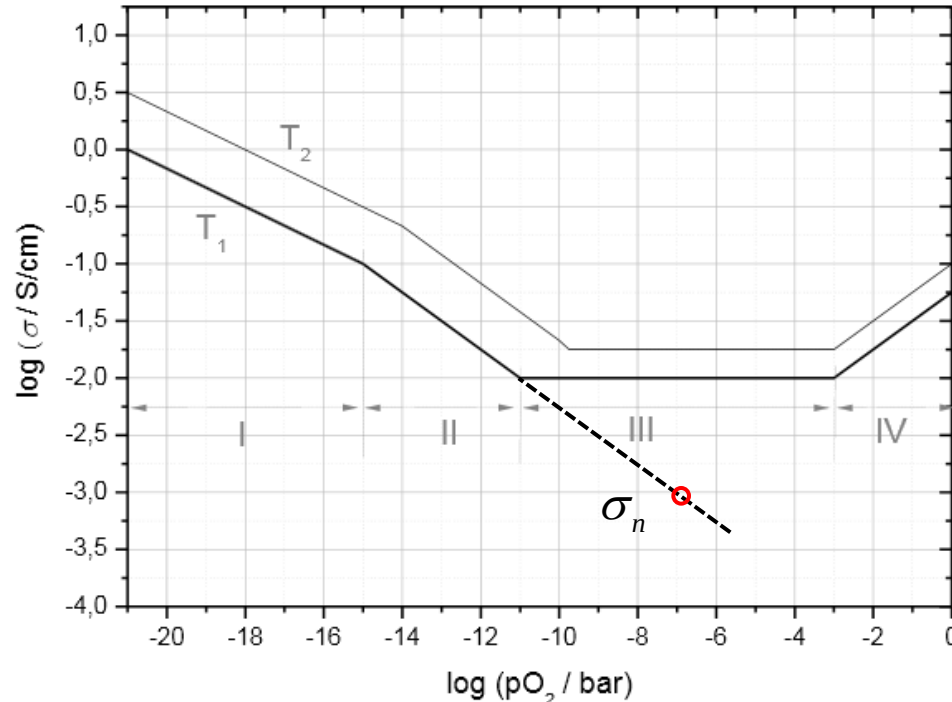
$$\sigma_{ion}(pO_2 = 10^{-7} \text{ bar}, T = 1000 \text{ K}) = ?$$

In Bereich III gilt:

$$\sigma \approx \sigma_{ion}(T)$$

Ablesen:

$$\log\left(\sigma / \left[\frac{S}{cm}\right]\right) = -2 \Rightarrow \sigma = 10^{-2} \frac{S}{cm} = \sigma_{ion}$$



a) Ermitteln Sie aus der gegebenen Kennlinie bei $T_1=1000 \text{ K}$ die elektronische Leitfähigkeit σ_n und die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} für den Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2 = 10^{-7} \text{ bar}$. (2 Punkte)
Hinweis: Die ionische Leitfähigkeit ist keine Funktion von $p\text{O}_2$.

I und II) $\rightarrow$ Sauerstoffausbau

$$\sigma \approx \sigma_n(p\text{O}_2, T) + \underbrace{\sigma_{ion}(T)}_{\text{sehr klein!}}$$

III) $\rightarrow$ Keine $p\text{O}_2$ Abhängigkeit

$$\sigma \approx \underbrace{\sigma_{ion}(T)}_{\text{sehr klein!}} + \sigma_n(p\text{O}_2, T)$$

*Sauerstoffausbau-
mechanismus wirkt in
Bereich III jedoch fort*



Extrapolation von σ_n

$$\sigma_n(pO_2 = 10^{-7} \text{ bar}, T = 1000 \text{ K}) = ?$$

Aus Extrapolation abgelesen

$$\log\left(\sigma_n / \left[\frac{S}{cm}\right]\right) = -3 \Rightarrow \sigma_n = 10^{-3} \frac{S}{cm}$$

b) Die elektrische Leitfähigkeit σ von BTO lässt sich als Funktion der Temperatur T und des Sauerstoffpartialdrucks der umgebenden Atmosphäre pO_2 mittels $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^m$ beschreiben.

Leiten Sie mit Hilfe des Reaktionsgleichgewichts $O_O^x \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ unter Verwendung von $[O_{2(g)}] = pO_2$ und $\sigma = en\mu$ die obige Funktion her. Bitte verwenden Sie für diese allgemeine Herleitung keine Elektroneutralitätsbedingung. Geben Sie in der Lösung die Materialkonstanten σ_0 , W und m durch die entsprechenden Defektkonzentrationen bzw. Freie Enthalpie ΔG_0 an. **(3 Punkte)**

$$\text{O}_\text{o}^\times \rightleftharpoons \text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot} + 2\text{e}' + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} \quad [\text{O}_{2(\text{g})}] = p\text{O}_2 \quad \sigma = en\mu \quad \Rightarrow \quad \sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{p\text{O}_2}{\text{bar}} \right)^m$$

Kochrezept Defektchemie

Man nehme Reaktionsgleichungen ✓



forme diese um zu Massenwirkungsgesetzen



und stelle die Elektroneutralitätsbedingung auf



N Gleichungen und N Spezies
→ Konzentration jeder Spezies
eindeutig bestimmt

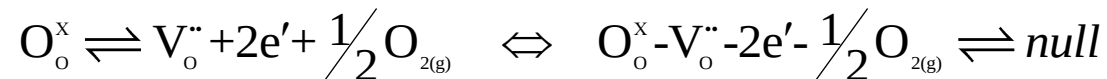


$M < N$ Gleichungen und N Spezies
→ N Spezies durch Näherungen auf M
relevante Spezies reduzieren



$$O_o^x \rightleftharpoons V_o^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad [O_{2(g)}] = pO_2 \quad \sigma = en\mu \quad \Rightarrow \quad \sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^m$$

Reaktionsgleichung



Umgeformt in MWG und Sauerstoffpartialdruck eingesetzt

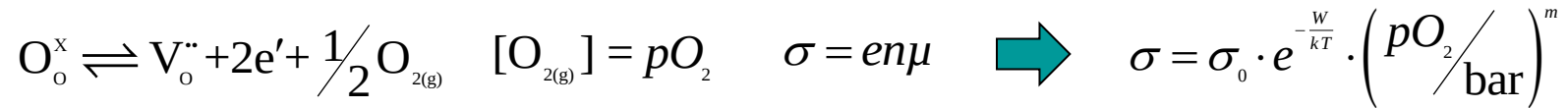
$$\frac{[O_o^x]}{[V_o^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \cdot pO_2^{\frac{1}{2}}} = Ke^{\pm \frac{\Delta G_0}{k_B T}}$$

Faktor $\rightarrow$ Exponent
 Addition $\rightarrow$ Multiplikation
 Subtraktion $\rightarrow$ Division

Vorzeichen im Exponenten wählen

$$\frac{[O_o^x]}{[V_o^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \cdot pO_2^{\frac{1}{2}}} = Ke^{+\frac{\Delta G_0}{k_B T}}$$

Höhere Temp. $\rightarrow$ mehr Leerstellen $\rightarrow$ positiv



$$\frac{[\text{O}_\text{o}^\text{x}]}{[\text{V}_\text{o}^\bullet] \cdot n^2 \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}}} = K e^{\frac{\Delta G_0}{k_B T}}$$

Auflösen nach n

$$n^2 = \frac{[\text{O}_\text{o}^\text{x}]}{[\text{V}_\text{o}^\bullet] \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}}} \cdot K e^{-\frac{\Delta G_0}{k_B T}} \Rightarrow n = \sqrt{\frac{[\text{O}_\text{o}^\text{x}]}{[\text{V}_\text{o}^\bullet] \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}}} \cdot K \cdot e^{-\frac{\Delta G_0}{k_B T}}}$$

In Leitfähigkeitsformel einsetzen

$$\sigma = \mu_n \cdot e \cdot \sqrt{\frac{[\text{O}_\text{o}^\text{x}]}{[\text{V}_\text{o}^\bullet] \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}}} \cdot K \cdot e^{-\frac{\Delta G_0}{k_B T}}} = \mu_n \cdot e \cdot \sqrt{\frac{[\text{O}_\text{o}^\text{x}]}{[\text{V}_\text{o}^\bullet]}} \cdot K \cdot e^{-\frac{\Delta G_0}{2k_B T}} \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{4}} \quad \checkmark$$

b) Die elektrische Leitfähigkeit σ von BTO lässt sich als Funktion der Temperatur T und des Sauerstoffpartialdrucks der umgebenden Atmosphäre pO_2 mittels $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^m$ beschreiben.

Leiten Sie mit Hilfe des Reaktionsgleichgewichts $O_O^x \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ unter Verwendung von $[O_{2(g)}] = pO_2$ und $\sigma = en\mu$ die obige Funktion her. Bitte verwenden Sie für diese allgemeine Herleitung keine Elektroneutralitätsbedingung. Geben Sie in der Lösung die Materialkonstanten σ_0 , W und m durch die entsprechenden Defektkonzentrationen bzw. Freie Enthalpie ΔG_0 an. (3 Punkte)

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^m \quad \rightarrow \quad W, \sigma_0, m?$$

$$\sigma = \mu_n \cdot e \cdot \sqrt{\frac{[O_o^x]}{[V_o^{..}]} \cdot K} \cdot e^{-\frac{\frac{\Delta G_0}{2}}{k_B T}} \cdot pO_2^{-\frac{1}{4}}$$

Koeffizientenvergleich liefert

$$\rightarrow W = \frac{\Delta G_0}{2}$$

$$\rightarrow \sigma_0 = \mu_n \cdot e \cdot \sqrt{\frac{[O_o^x]}{[V_o^{..}]} \cdot K}$$

$$\rightarrow m = -\frac{1}{4}$$

Vorsicht: $[V_o^{..}]$ ist vom Sauerstoffpartialdruck abhängig! Kennliniensteigung deshalb nicht $-1/4$!

Zusammenfassung:

Aufgabe war eine Formel der Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit aus der Reaktionsgleichung herzuleiten



Dazu wurde MWG gebildet



Nach den freien Elektronen aufgelöst



Schließlich aus den freien Elektronen die Leitfähigkeit berechnet.

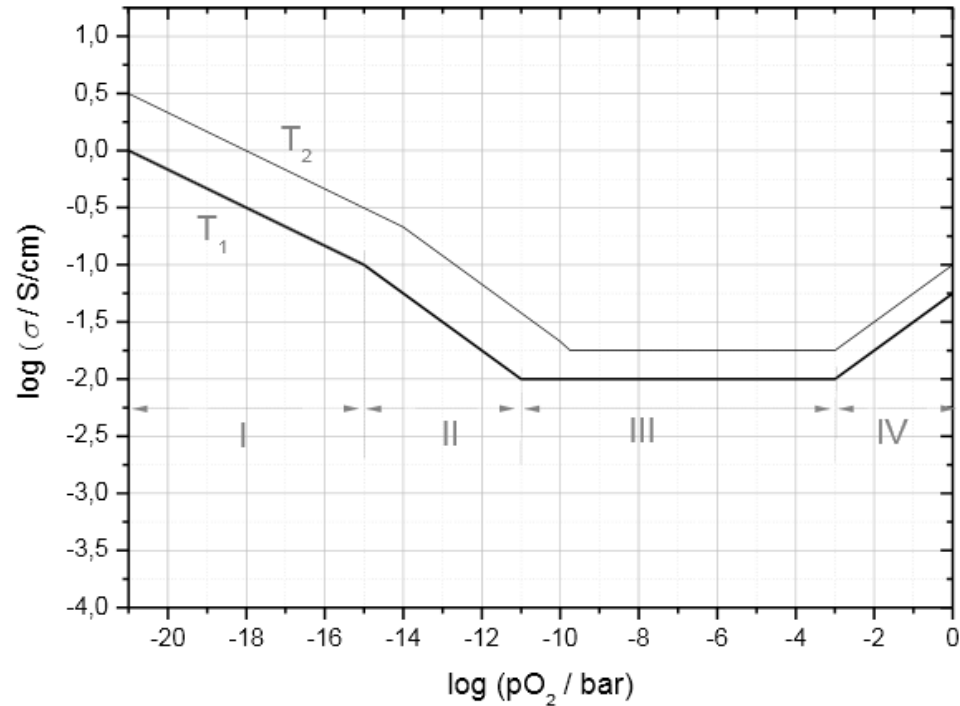


Charakteristische Konstanten einer allgemeinen Leitfähigkeitsformel durch Koeffizientenvergleich bestimmt.

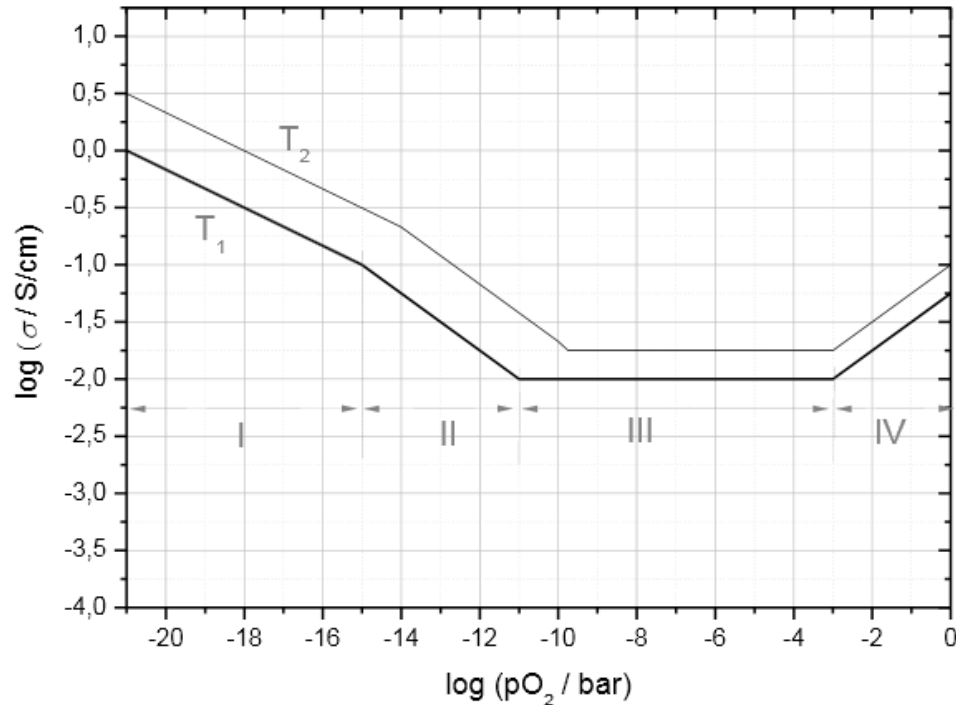


c) Die Elektroneutralitätsbedingung (ENB) für die geladenen Defektkonzentrationen $p, n, [V_O^{\bullet\bullet}], [Mn_{Ti}^{//}]$ in BTO kann innerhalb jedes Partialdruckbereiches (I, II, III, IV) entsprechend vereinfacht werden. Ordnen Sie den in der Tabelle gegebenen vereinfachten Elektroneutralitätsbedingungen den jeweils passenden Partialdruckbereich (Kurve T_I) zu. (2 Punkte)

Vereinfachte ENB:	$p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx 2[Mn_{Ti}^{//}]$	$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx 2[Mn_{Ti}^{//}]$	$n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$	$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx n + 2[Mn_{Ti}^{//}]$
pO ₂ - Bereich:				



Vollständige ENB: $p + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [Mn_{Ti}^{//}]$



Vollständige ENB: $p + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [Mn_{Ti}^{//}]$

ENB

Bereich

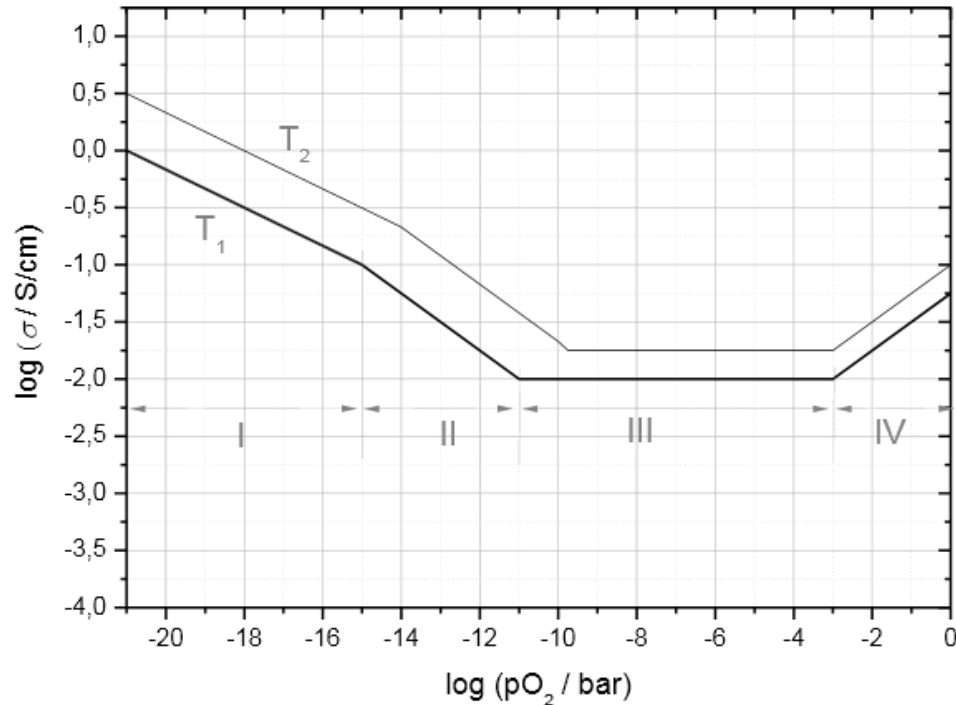
$$n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

I

*Elektronen aus
Sauerstoffabbau sind
zahlenmäßig dominant*

Passive Bauelemente Sommersemester 2013

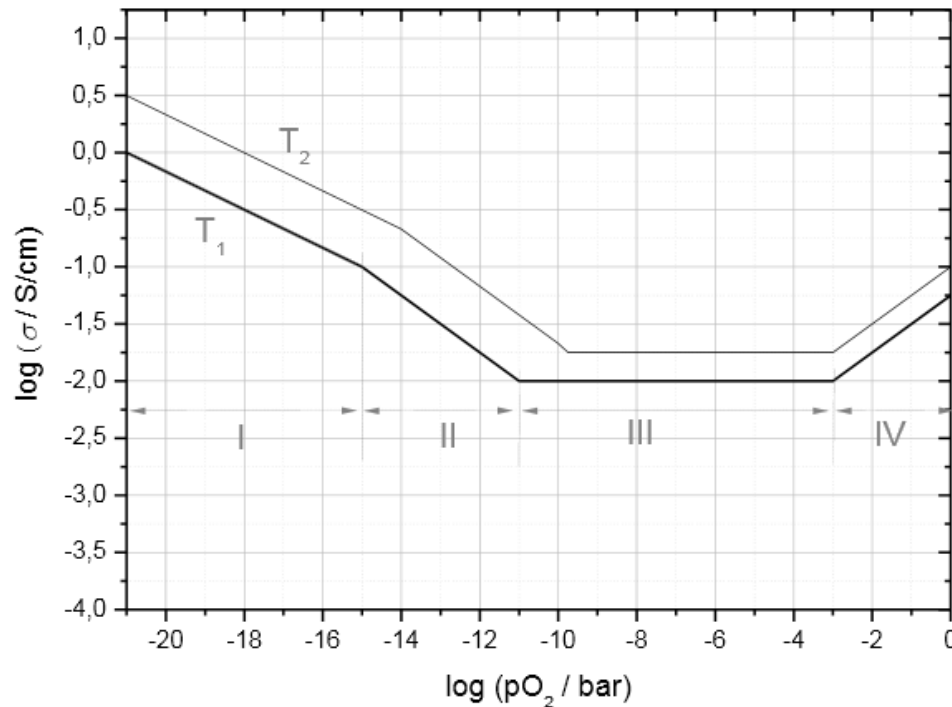
Übung 4



Vollständige ENB: $p + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [Mn_{Ti}^{//}]$

ENB	Bereich
$n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$	I
$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx n + 2[Mn_{Ti}^{//}]$	II

*Elektronenanzahl nimmt ab.
Andere Spezies werden
zahlenmäßig relevant.*



Vollständige ENB: $p + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [Mn_{Ti}^{//}]$

ENB

Bereich

$$n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

I

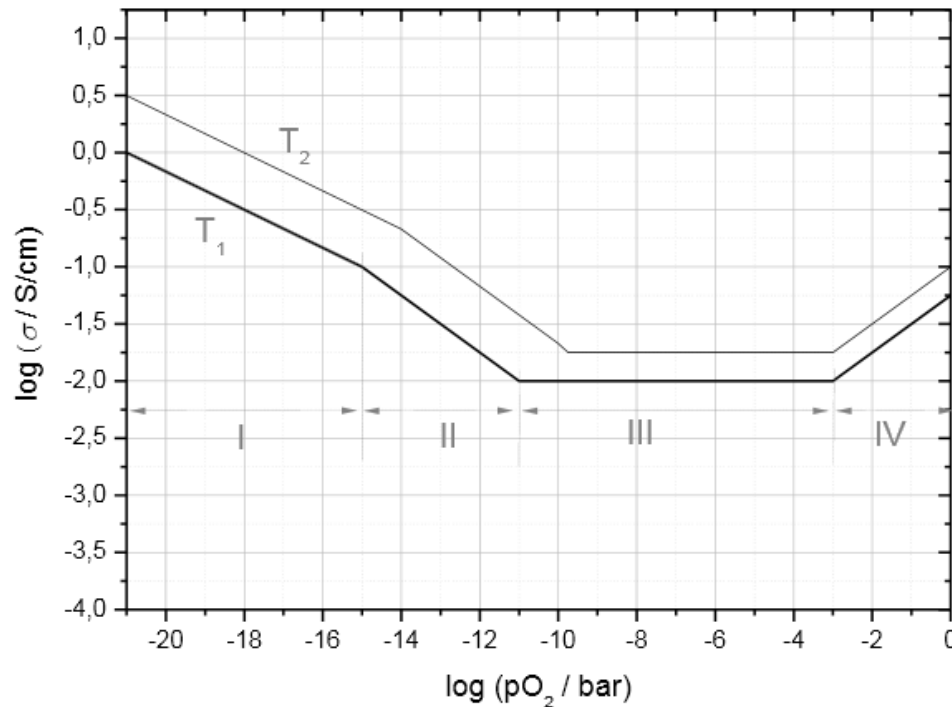
$$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx n + 2[Mn_{Ti}^{//}]$$

II

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx 2[Mn_{Ti}^{//}]$$

III

*Weder Elektronen noch
Löcher zahlenmäßig
dominant vorhanden*



Vollständige ENB: $p + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [Mn_{Ti}^{//}]$

ENB	Bereich
$n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$	I
$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx n + 2[Mn_{Ti}^{//}]$	II
$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx 2[Mn_{Ti}^{//}]$	III
$p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx 2[Mn_{Ti}^{//}]$	IV

Löcher durch Sauerstoffeinbau werden relevant.

Zusammenfassung:

Zuordnung der ENB durch Überlegung, in welchem Bereich welche Spezies zahlenmäßig dominieren.



d) Bestimmen Sie die Materialkonstanten σ_0 , W , m der Funktion $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^m$ für eine angenommene Elektroneutralitätsbedingung $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ mit Hilfe der Leitfähigkeitswerte für $pO_2 < 10^{-15}$ bar aus der gegebenen Grafik. **(3 Punkte)**

Erinnerung

$$\sigma = \mu_n \cdot e \cdot \sqrt{\frac{[O_o^x]}{[V_o^{..}]} \cdot K} \cdot e^{\frac{\frac{\Delta G_0}{2}}{k_B T}} \cdot pO_2^{-\frac{1}{4}}$$

$$\Rightarrow W = \frac{\Delta G_0}{2}$$

$$\Rightarrow \sigma_0 = \mu_n \cdot e \cdot \sqrt{\frac{[O_o^x]}{[V_o^{..}]} \cdot K}$$

$$\Rightarrow m = -\frac{1}{4}$$

Vorsicht: $[V_o^{..}]$ ist vom Sauerstoffpartialdruck abhängig! Kennliniensteigung deshalb nicht $-1/4$!

→ Abhängigkeit wird nun durch ENB entfernt

d) Bestimmen Sie die Materialkonstanten σ_0 , W , m der Funktion $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^m$ für eine angenommene Elektroneutralitätsbedingung $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ mit Hilfe der Leitfähigkeitswerte für $pO_2 < 10^{-15}$ bar aus der gegebenen Grafik. **(3 Punkte)**

$$\text{ENB: } n = 2 \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^m$$

Es war aus Massenwirkungsgesetz

$$n^2 = \frac{[O_o^x]}{[V_o^{\bullet\bullet}] \cdot pO_2^{\frac{1}{2}}} \cdot Ke^{-\frac{\Delta G_0}{k_B T}}$$

Einsetzen der Elektroneutralitätsbedingung

$$n^2 = \frac{[O_o^x]}{\frac{n}{2} \cdot pO_2^{\frac{1}{2}}} \cdot Ke^{-\frac{\Delta G_0}{k_B T}}$$

Auflösen nach n

$$n^3 = \frac{2 \cdot [O_o^x]}{pO_2^{\frac{1}{2}}} \cdot Ke^{-\frac{\Delta G_0}{k_B T}} \Rightarrow n = \sqrt[3]{2 \cdot [O_o^x] \cdot Ke^{-\frac{\Delta G_0}{3k_B T}} \cdot pO_2^{\frac{1}{6}}}$$

$$\text{ENB: } n = 2 \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^m$$

$$n = \sqrt[3]{2 \cdot [O_o^x] \cdot K \cdot e^{\frac{\Delta G_0}{3k_B T}} \cdot pO_2^{-\frac{1}{6}}}$$

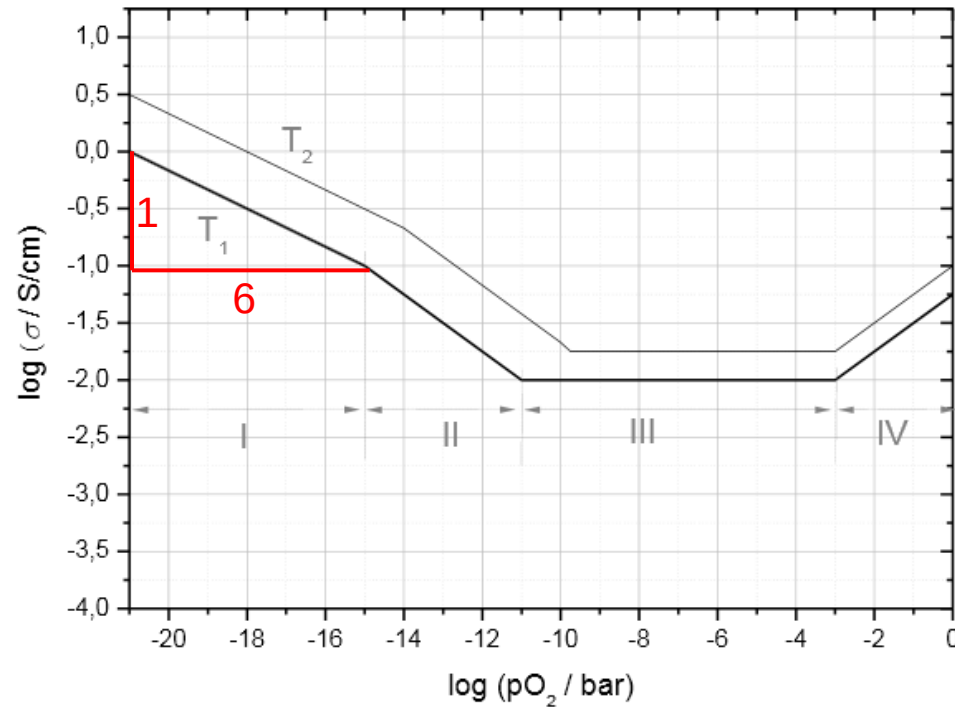
In Leitfähigkeitsformel einsetzen

$$\sigma = \underbrace{e \cdot \mu_n \cdot \sqrt[3]{2 \cdot [O_o^x] \cdot K \cdot e^{\frac{\Delta G_0}{3k_B T}} \cdot pO_2^{-\frac{1}{6}}}}_{\sigma_0}$$

Koeffizientenvergleich:

$$\Rightarrow m = -\frac{1}{6}$$

Alternativ: Steigung aus Schaubild ablesen

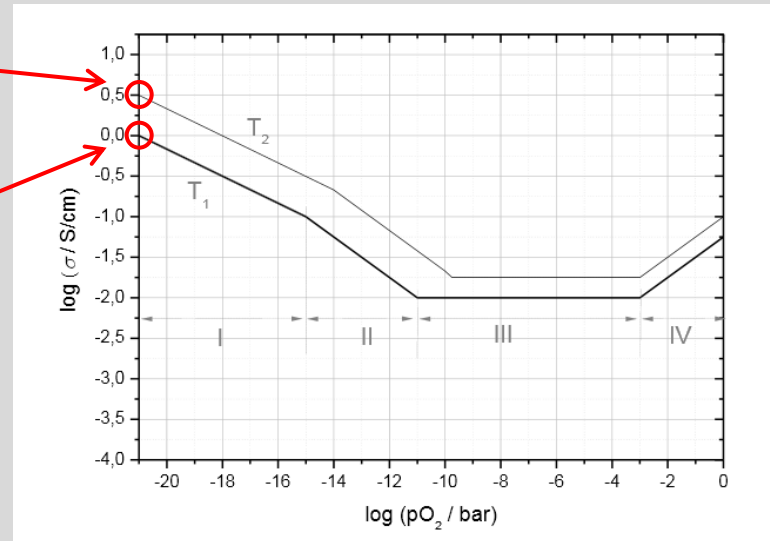


d) Bestimmen Sie die Materialkonstanten σ_0 , W , m der Funktion $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}}\right)^m$ für eine angenommene Elektroneutralitätsbedingung $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ mit Hilfe der Leitfähigkeitswerte für $pO_2 < 10^{-15}$ bar aus der gegebenen Grafik. (3 Punkte)

$$\sigma_2 = \sigma(T_2, pO_2 = 10^{-21}) = 10^{0.5} \frac{S}{cm}$$

$$\sigma_1 = \sigma(T_1, pO_2 = 10^{-21}) = 10^0 \frac{S}{cm}$$

Ausnutzen, dass Leitfähigkeit für versch. Temperaturen aber gleiche Sauerstoffpartialdrücke unterschiedlich ist



$$\sigma_1 = \sigma(T_1, pO_2 = 10^{-21}) = 10^0 \frac{S}{cm} \quad \sigma_2 = \sigma(T_2, pO_2 = 10^{-21}) = 10^{0.5} \frac{S}{cm} \quad \sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^{-\frac{1}{6}}$$

Es gilt

$$\sigma_1 = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT_1}} \cdot (10^{-21})^{-\frac{1}{6}} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_2 = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT_2}} \cdot (10^{-21})^{-\frac{1}{6}}$$

Division beider Gleichungen

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT_1}} \cdot (10^{-21})^{-\frac{1}{6}}}{\sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT_2}} \cdot (10^{-21})^{-\frac{1}{6}}} = \frac{e^{-\frac{W}{kT_1}}}{e^{-\frac{W}{kT_2}}} = e^{-\frac{W}{kT_1} + \frac{W}{kT_2}} = e^{W \cdot \left(\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1} \right)}$$

Auflösen nach W

$$W = \frac{1}{\left(\frac{1}{kT_2} - \frac{1}{kT_1} \right)} \cdot \ln \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)$$

Zahlenwerte



$$W = 0.595 \text{ eV}$$

d) Bestimmen Sie die Materialkonstanten σ_0 , W , m der Funktion $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^m$ für eine angenommene Elektroneutralitätsbedingung $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ mit Hilfe der Leitfähigkeitswerte für $pO_2 < 10^{-15}$ bar aus der gegebenen Grafik. **(3 Punkte)**

$$\sigma_1 = \sigma(T_1, pO_2 = 10^{-21}) = 10^0 \frac{S}{cm} \quad \sigma_2 = \sigma(T_2, pO_2 = 10^{-21}) = 10^{0.5} \frac{S}{cm} \quad \sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \cdot \left(\frac{pO_2}{\text{bar}} \right)^{-\frac{1}{6}}$$

Es gilt

$$\sigma_1 = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W}{kT_1}} \cdot (10^{-21})^{-\frac{1}{6}}$$

Auflösen

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_1}{e^{-\frac{W}{kT_1}} \cdot (10^{-21})^{-\frac{1}{6}}}$$

Mit Zahlenwerten und $W=0.595\text{eV}$ (siehe vorher)



$$\sigma_0 = 0.316 \frac{S}{cm}$$

Zusammenfassung:

Durch Benutzung der ENB konnte nun eine Leitfähigkeitsformel hergeleitet werden, in der die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit direkt sichtbar ist.



Dazu wurde MWG gebildet



Nach den freien Elektronen aufgelöst



Schließlich aus den freien Elektronen die Leitfähigkeit berechnet.



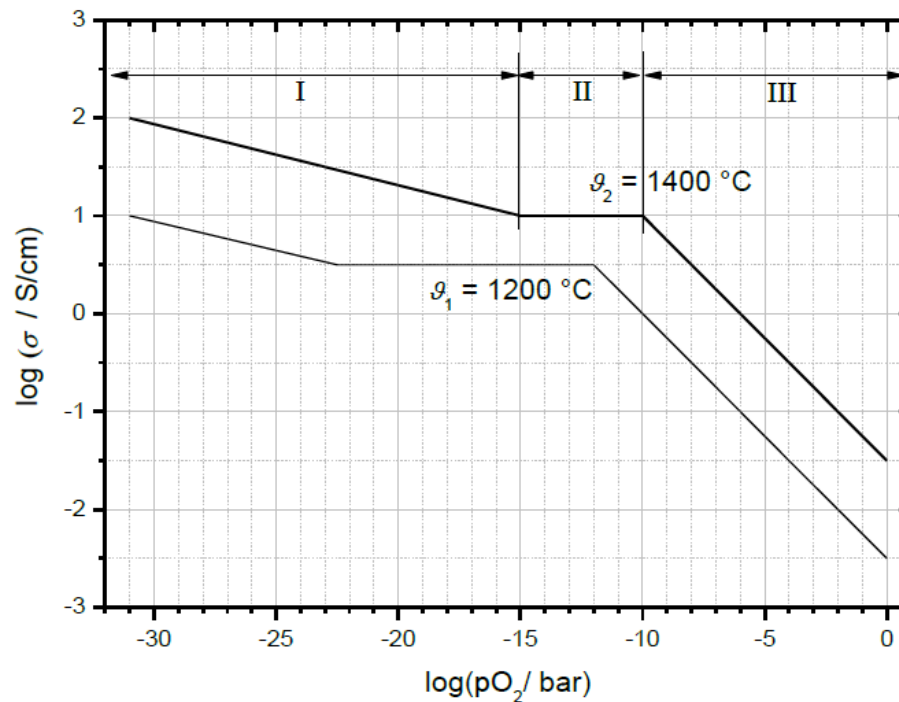
Charakteristische Konstanten einer allgemeinen Leitfähigkeitsformel durch Ablesen eines Messwertepaares bzw. Koeffizientenvergleich bestimmt.



A3: Defektchemie III

Gegeben ist die spezifische Leitfähigkeit σ von Lanthan (La) dotiertem Bariumtitanat (Ba,La)TiO₃ als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes pO_2 der umgebenden Gas-Atmosphäre für die zwei Temperaturen $\vartheta_1 = 1200\text{ °C}$ und $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$.

Hinweise: Die Beweglichkeiten $\mu_p = \mu_n = 1\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ werden als konstant angenommen.



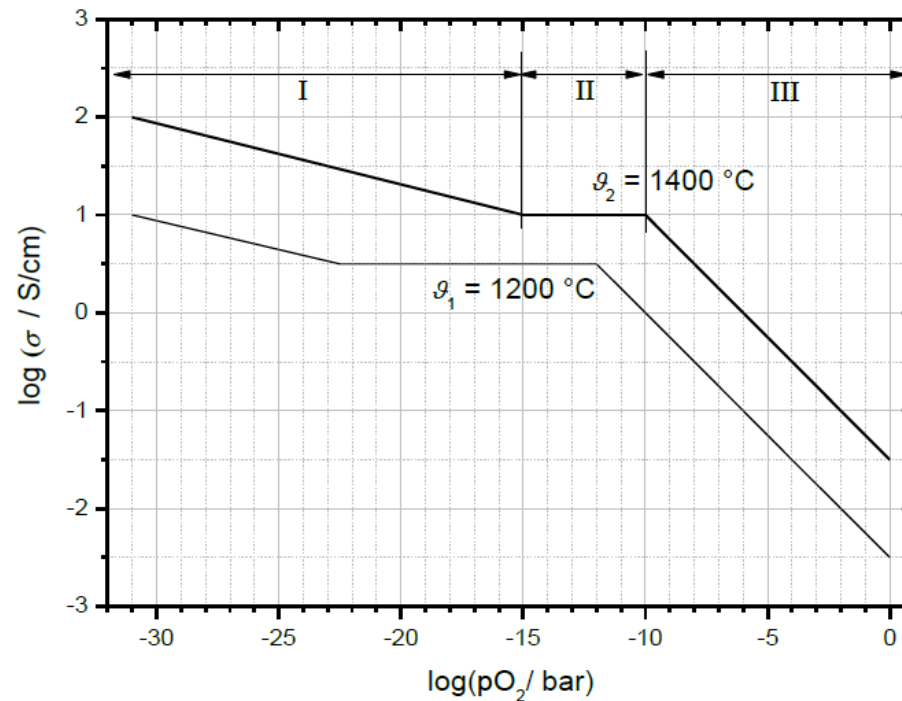
a) Geben Sie die vollständige Elektroneutralitätsbeziehung (ENB) an. Zu berücksichtigen sind die elektronischen Ladungsträger (Elektronen e , Defektelektronen h), die Dotierung ($La_{Ba}^\bullet$) und die intrinsischen Defekte (Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$, Bariumleerstellen $V_{Ba}^{''}$). Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. **(1 Punkt)**

a) Geben Sie die vollständige Elektroneutralitätsbeziehung (ENB) an. Zu berücksichtigen sind die elektronischen Ladungsträger (Elektronen e , Defektelektronen h), die Dotierung ($La_{Ba}^\bullet$) und die intrinsischen Defekte (Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$, Bariumleerstellen $V_{Ba}^{''}$). Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. **(1 Punkt)**

Wertigkeiten beachten!

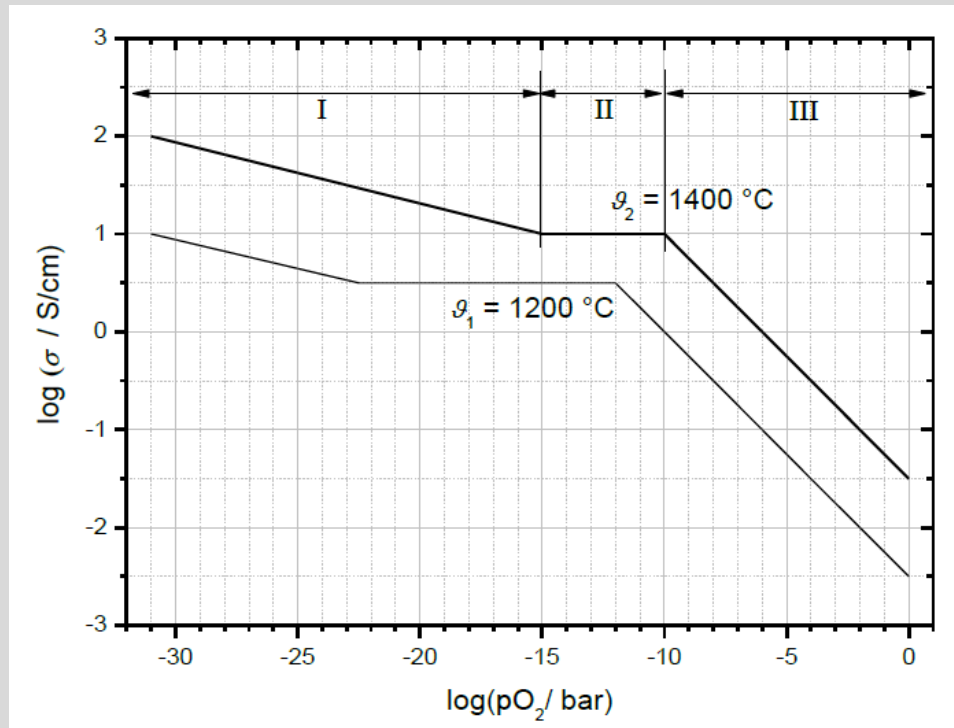

$$p + [La_{Ba}^\bullet] + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [V_{Ba}^{''}]$$

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).



$$\text{ENB: } p + [La_{Ba}^{\bullet}] + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [V_{Ba}^{//}]$$

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).

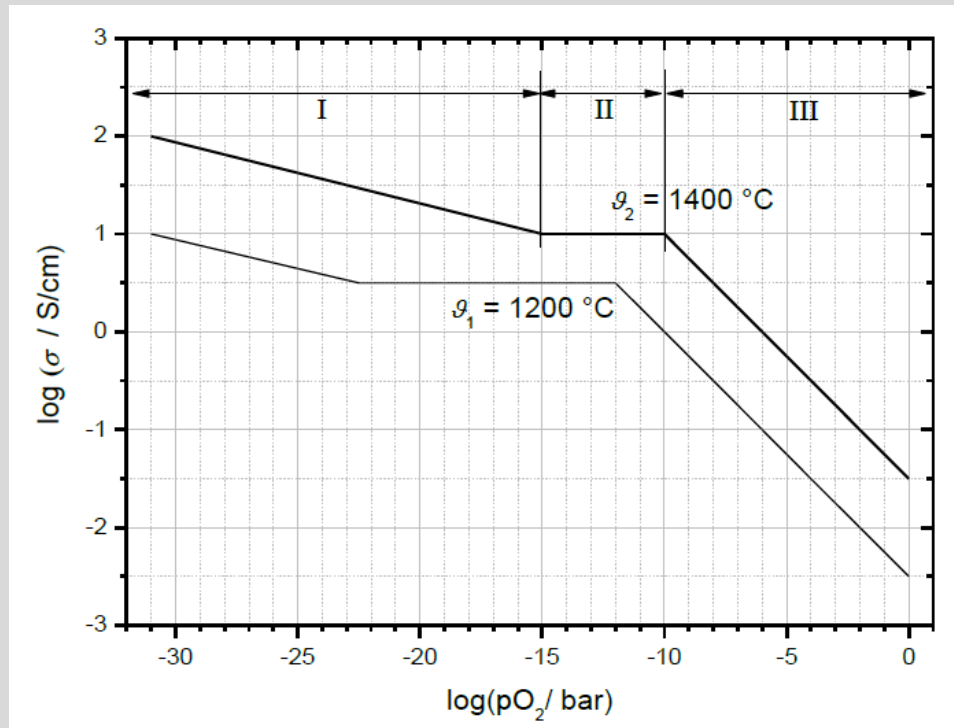


ENB: $\cancel{p} + [La_{Ba}^{\bullet}] + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [V_{Ba}^{\prime\prime}]$

Bereich I:

Begründung: Keine p-Leitung (da kein Anstieg Kennlinie mit $p\text{O}_2$)

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).

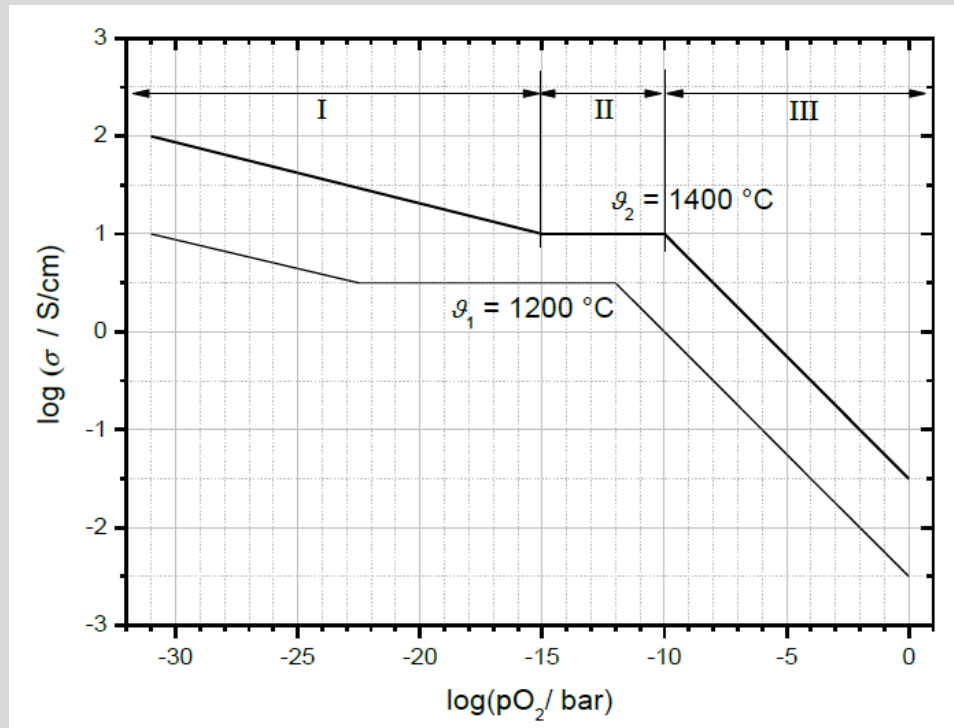


ENB: $\cancel{p} + [\cancel{L_{\text{Ba}}^{\bullet}}] + 2 \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet}] = n + 2 \cdot [V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}]$

Bereich I:

Begründung: Geringer $p\text{O}_2$ und Anstieg der Leitfähigkeit zu geringeren $p\text{O}_2$ → Sehr viele Sauerstoffleerstellen

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).

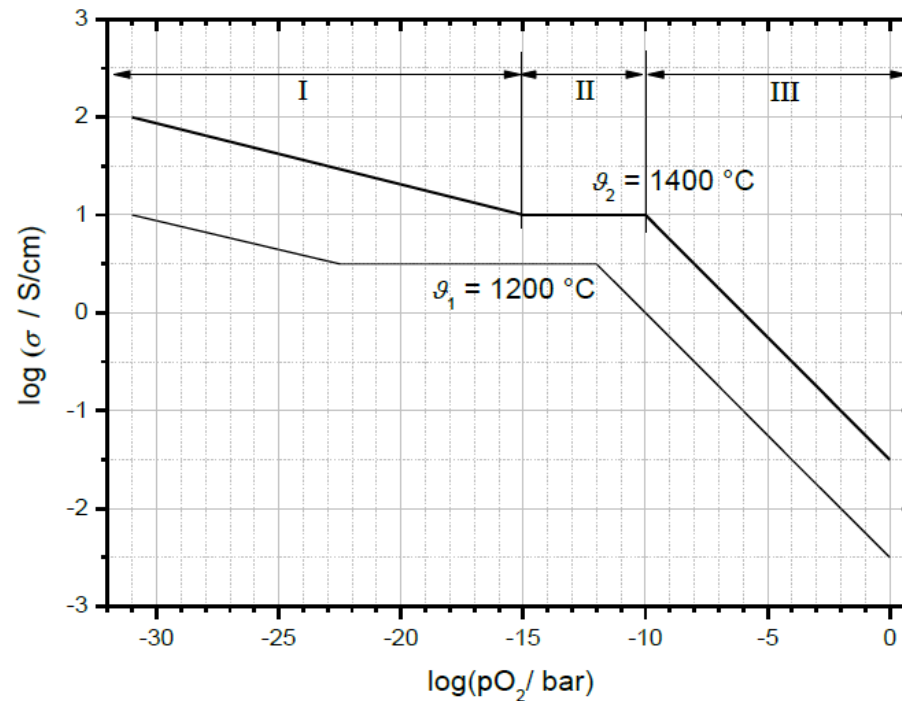


ENB: $\cancel{p} + [\cancel{L\text{a}}] + 2 \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [\cancel{V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet}}]$

Bereich I: $2 \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = n$

Begründung: Zahlenmäßig dominieren bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken aufgrund Sauerstoffausbau die Elektronen andere Defekte.

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).

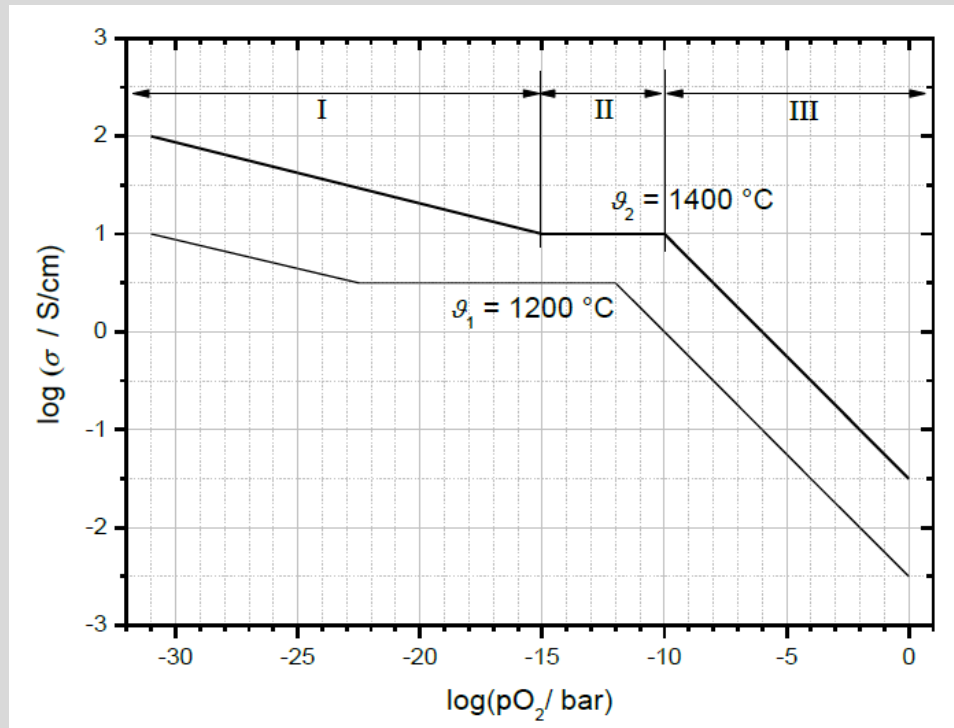


ENB: $\cancel{p} + [La_{Ba}^{\bullet}] + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [V_{Ba}^{//}]$

Bereich II:

Begründung: Keine p-Leitung (da kein Anstieg der Kennlinie mit $p\text{O}_2$)

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).

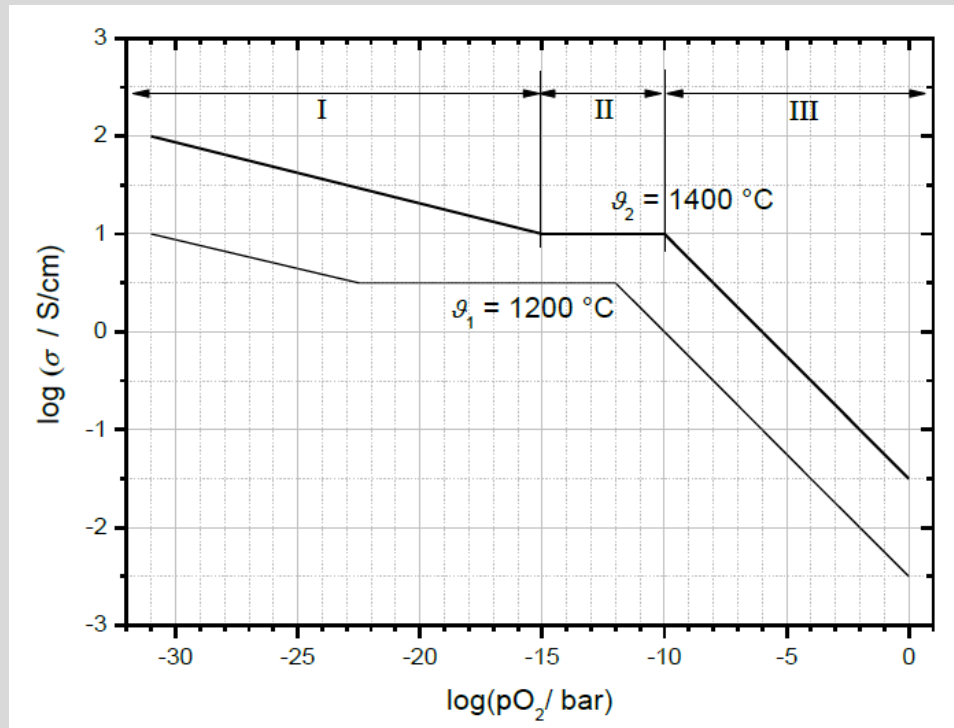


ENB: $\cancel{p} + [La_{Ba}^{\bullet}] + 2 \cdot [\cancel{V_O^{\bullet}}] = n + 2 \cdot [V_{Ba}^{//}]$

Bereich II:

Begründung: Keine Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit. Anzahl Donatoren dominiert Anzahl Sauerstoffleerstellen.

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).

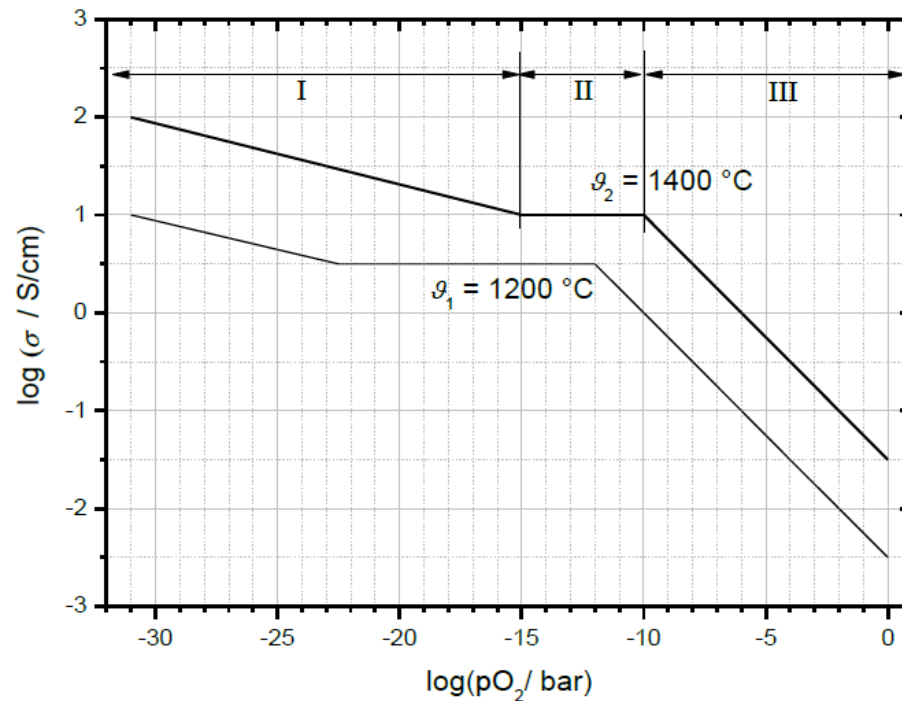


ENB: $\cancel{p} + [La_{Ba}^{\bullet}] + 2 \cdot [\cancel{V_O^{\bullet}}] = n + 2 \cdot [\cancel{V_{Ba}}]$

Bereich II: $[La_{Ba}^{\bullet}] = n$

Begründung: Anzahl der Elektronen durch Dotierung sehr groß.

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).



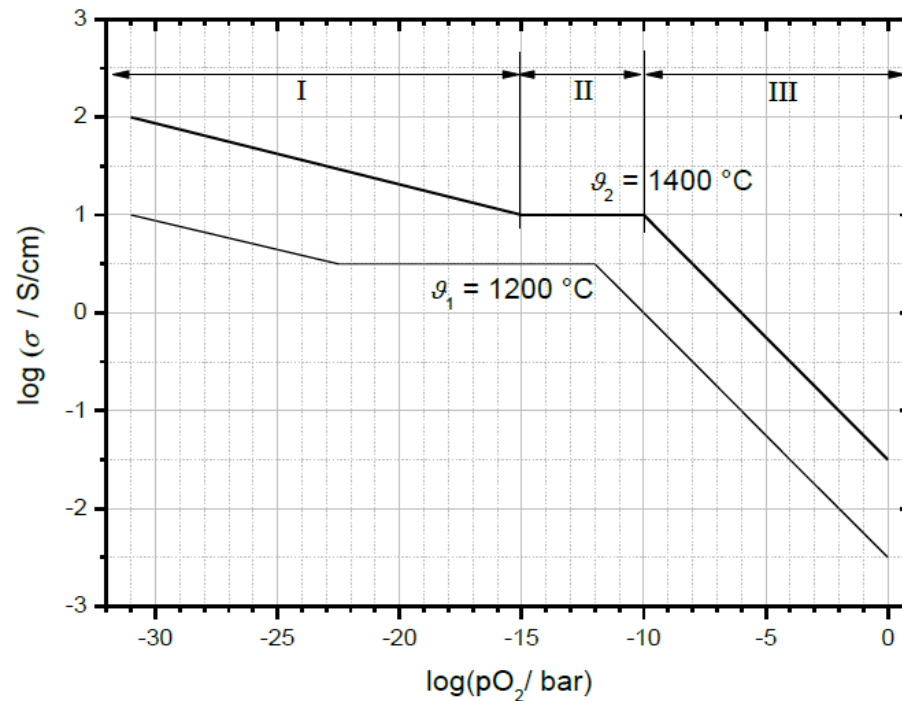
ENB: $\cancel{p} + [La_{Ba}^{\bullet}] + 2 \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] = n + 2 \cdot [V_{Ba}^{//}]$

Bereich III:

Begründung:

- Noch keine p -Leitung erreicht (dort Anstieg der Leitf. mit $p\text{O}_2$) $\rightarrow$ wenige p

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).



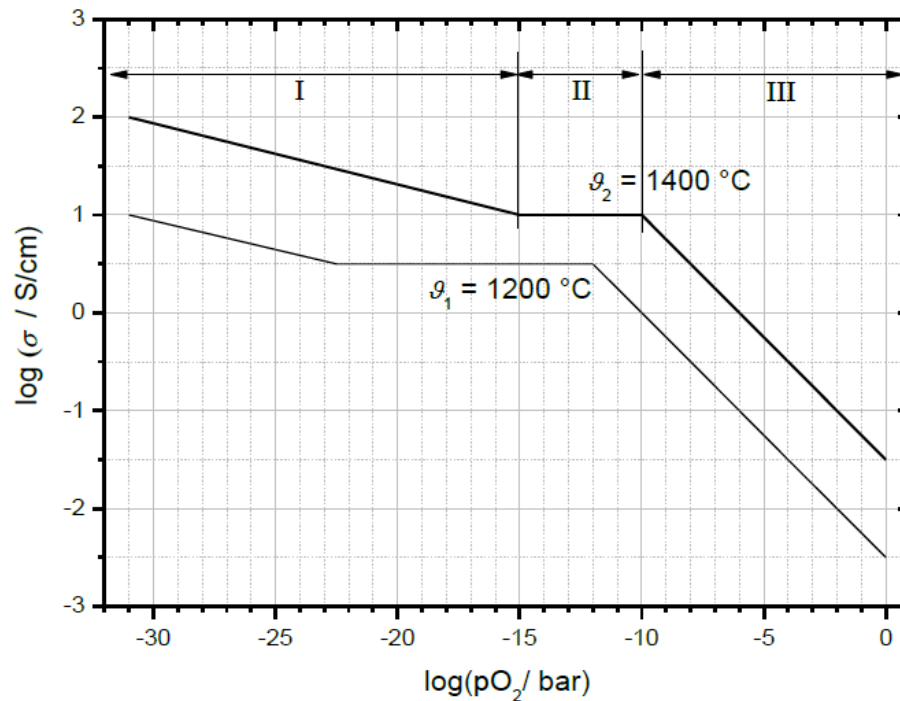
ENB: $\cancel{p} + [La_{Ba}^{\bullet}] + 2 \cdot [\cancel{V_{O}^{\bullet}}] = n + 2 \cdot [V_{Ba}^{//}]$

Bereich III:

Begründung:

- Wenige Leerstellen wegen hohem Partialdruck

b) Geben Sie die vereinfachten Elektroneutralitätsbeziehungen (ENB) für die Bereiche I, II und III, Einteilung bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$, an. Berücksichtigen Sie jeweils nur 2 Defektkonzentrationen und begründen Sie kurz mithilfe des Kurvenverlaufs Ihre Antwort. Alle Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (3 Punkte).



ENB: ~~$p + [La_{Ba}^{\bullet}] + 2 \cdot [V_O^{\bullet}] = n + 2 \cdot [V_{Ba}^{//}]$~~

Bereich III: $[La_{Ba}^{\bullet}] = 2 \cdot [V_{Ba}^{//}]$

Begründung:

- Wenige n wegen sehr geringer Leitfähigkeit



Achtung: ENB beschreibt Mengenverhältnisse, kein Kausalzusammenhang!

Zusammenfassung:

Durch Überlegung, welche Spezies in welchem Bereich zahlenmäßig dominieren wurde die ENB für die verschiedenen Bereiche genähert.



Achtung: Die genäherte ENB beschreibt nicht notwendigerweise einen direkten kausalen Zusammenhang zwischen den beschriebenen Spezies, sondern nur deren mengenmäßige Gleichheit!



c) Bestimmen Sie die Ionisierungsenergie E_D des Donators D mithilfe der Reaktionsgleichung $D^x \rightleftharpoons D^\bullet + e'$, $n = [D^\bullet]$ und den gegebenen Leitfähigkeitswerten aus dem Diagramm. Die übrigen Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (2 Punkte)

Kochrezept Defektchemie

Man nehme Reaktionsgleichungen



forme diese um zu Massenwirkungsgesetzen



und stelle die Elektroneutralitätsbedingung auf



N Gleichungen und N Spezies
→ Konzentration jeder Spezies
eindeutig bestimmt



$M < N$ Gleichungen und N Spezies
→ N Spezies durch Näherungen auf M
relevante Spezies reduzieren



Reaktionsgleichung: $D^x \rightleftharpoons D^\bullet + e'$ ENB: $n = [D^\bullet]$

Anwendung MWG

$$\frac{[D^x]}{[D^\bullet] \cdot n} = K \cdot e^{\frac{W_{ion}}{k_B T}}$$

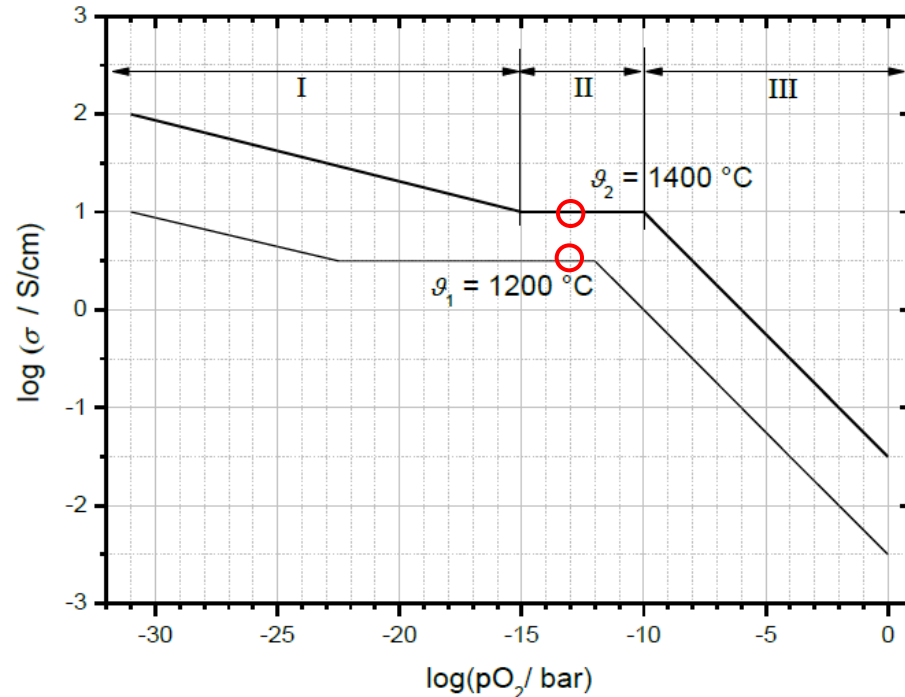
Einsetzen ENB und Auflösen nach n

$$\frac{[D^x]}{n \cdot n} = K \cdot e^{\frac{E_D}{k_B T}} \Rightarrow n = \sqrt{\frac{[D^x]}{K}} \cdot e^{\frac{E_D}{2k_B T}}$$

Einsetzen in Leitfähigkeitsformel

$$\sigma = e \cdot \mu_n \cdot \sqrt{\frac{[D^x]}{K}} \cdot e^{\frac{E_D}{2k_B T}}$$

Zahlenwerte?



Dotierung alleinverantwortlich
für Leitfähigkeit → Bereich II:

AbleSEN:

$$\sigma(\vartheta_1) = 10^{0.5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$$

$$\sigma(\vartheta_2) = 10^1 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$$

$$\sigma = e \cdot \mu_n \cdot \sqrt{\frac{[D^x]}{K}} \cdot e^{-\frac{E_D}{2k_B T}}$$

$$\sigma(\mathcal{G}_1) = 10^{0.5} \frac{S}{cm}$$

$$\sigma(\mathcal{G}_2) = 10^1 \frac{S}{cm}$$

Es gilt:

$$\frac{\sigma(\mathcal{G}_1)}{\sigma(\mathcal{G}_2)} = \frac{e \cdot \mu_n \cdot \sqrt{\frac{[D^x]}{K}} \cdot e^{-\frac{E_D}{2k_B \mathcal{G}_1}}}{e \cdot \mu_n \cdot \sqrt{\frac{[D^x]}{K}} \cdot e^{-\frac{E_D}{2k_B \mathcal{G}_2}}} = \frac{e^{-\frac{E_D}{2k_B \mathcal{G}_1}}}{e^{-\frac{E_D}{2k_B \mathcal{G}_2}}} = e^{-\frac{E_D}{2k_B \mathcal{G}_1} + \frac{E_D}{2k_B \mathcal{G}_2}} = e^{E_D \left(\frac{1}{2k_B \mathcal{G}_2} - \frac{1}{2k_B \mathcal{G}_1} \right)}$$

Auflösen nach E_D

$$E_D = \frac{1}{\left(\frac{1}{2k_B \mathcal{G}_2} - \frac{1}{2k_B \mathcal{G}_1} \right)} \ln \left[\frac{\sigma(\mathcal{G}_1)}{\sigma(\mathcal{G}_2)} \right]$$

Zahlenwerte



$$E_D = 2.4 eV$$

Zusammenfassung:

Aufstellen MWG aus Reaktionsgleichung



ENB in MWG einsetzen



Nach freien Ladungsträgern auflösen



Mit Leitfähigkeitsformel Leitfähigkeit berechnen



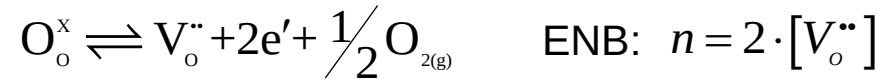
Wertepaar ablesen



Koeffizient bestimmen



d) Bestimmen Sie die Bildungsenthalpie der Sauerstoffleerstellen ΔG_0 mit Hilfe der Reaktionsgleichung $O_O^x \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_{2(g)} + V_O^{\bullet\bullet} + 2e'$, $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ und den gegebenen Leitfähigkeitswerten aus dem Diagramm. Die übrigen Defekte sollen vollständig ionisiert sein. (2 Punkte)



Massenwirkungsgesetz anwenden

$$\frac{[\text{O}_\text{o}^\times]}{[\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}}} = Ke^{+\frac{\Delta G_0}{k_B T}}$$

Einsetzen der Elektroneutralitätsbedingung

$$\frac{[\text{O}_\text{o}^\times]}{\frac{n}{2} \cdot n^2 \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{2}}} = Ke^{+\frac{\Delta G_0}{k_B T}}$$

Auflösen nach n

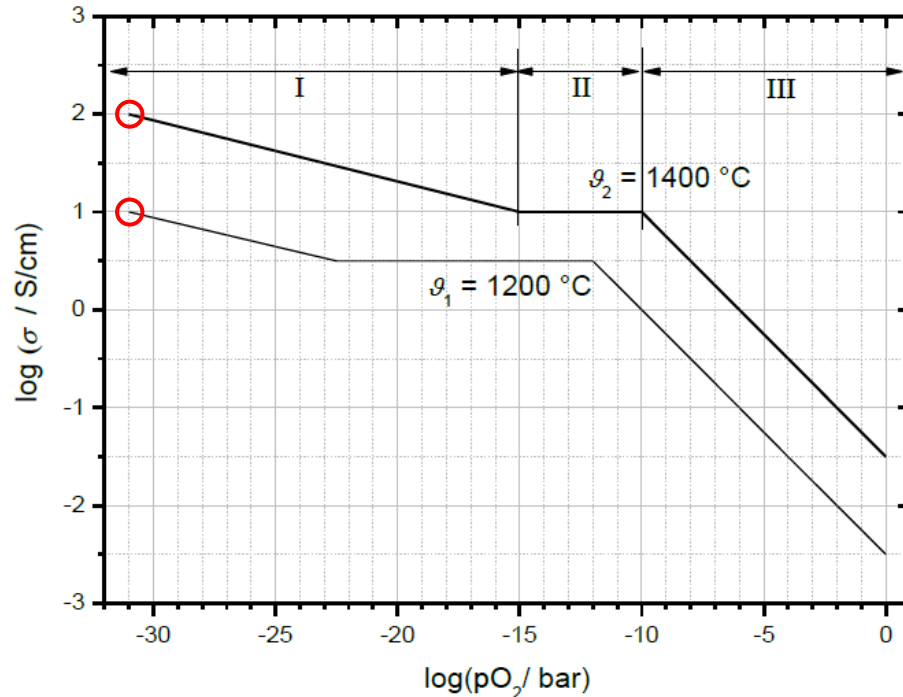
$$n^3 = \frac{2 \cdot [\text{O}_\text{o}^\times]}{p\text{O}_2^{\frac{1}{2}}} \cdot Ke^{\frac{\Delta G_0}{k_B T}} \Rightarrow n = \sqrt[3]{2 \cdot [\text{O}_\text{o}^\times] \cdot Ke^{\frac{\Delta G_0}{3k_B T}} \cdot p\text{O}_2^{\frac{1}{6}}}$$

$$\text{ENB: } n = 2 \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]$$

$$n = \sqrt[3]{2 \cdot [O_o^x] \cdot K \cdot e^{\frac{\Delta G_0}{3k_B T}} \cdot pO_2^{-\frac{1}{6}}}$$

In Leitfähigkeitsformel einsetzen

$$\sigma = e \cdot \mu_n \cdot \sqrt[3]{2 \cdot [O_o^x] \cdot K \cdot e^{\frac{\Delta G_0}{3k_B T}} \cdot pO_2^{-\frac{1}{6}}}$$



Werte im für die genäherte
ENB gültigen Bereich I ablesen

Ablezen:

$$\sigma(\vartheta_1) = 10^1 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$$

$$\sigma(\vartheta_2) = 10^2 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$$

$$\sigma = e \cdot \mu_n \cdot \sqrt{\frac{[D^x]}{K}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_0}{3k_B T}}$$

$$\sigma(\vartheta_1) = 10^1 \frac{S}{cm}$$

$$\sigma(\vartheta_2) = 10^2 \frac{S}{cm}$$

Es gilt:

$$\frac{\sigma(\vartheta_1)}{\sigma(\vartheta_2)} = \frac{e \cdot \mu_n \cdot \sqrt{\frac{[D^x]}{K}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_0}{3k_B \vartheta_1}}}{e \cdot \mu_n \cdot \sqrt{\frac{[D^x]}{K}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_0}{3k_B \vartheta_2}}} = \frac{e^{-\frac{\Delta G_0}{3k_B \vartheta_1}}}{e^{-\frac{\Delta G_0}{3k_B \vartheta_2}}} = e^{\frac{\Delta G_0}{3k_B \vartheta_1} - \frac{\Delta G_0}{3k_B \vartheta_2}} = e^{\Delta G_0 \left(\frac{1}{3k_B \vartheta_2} - \frac{1}{3k_B \vartheta_1} \right)}$$

Auflösen nach E_D

$$\Delta G_0 = \frac{1}{\left(\frac{1}{3k_B \vartheta_2} - \frac{1}{3k_B \vartheta_1} \right)} \ln \left[\frac{\sigma(\vartheta_1)}{\sigma(\vartheta_2)} \right]$$

Zahlenwerte



$$\Delta G_0 = 7.3 eV$$

e) Wie groß ist die Dotierungskonzentration x von $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ unter der Annahme, dass der Donator bei $\vartheta_2 = 1400\text{ °C}$ vollständig ionisiert vorliegt? Die Gitterkonstante von kubischem $(\text{Ba},\text{La})\text{TiO}_3$ ist $a = 0,4\text{ nm}$. **(2 Punkte)**

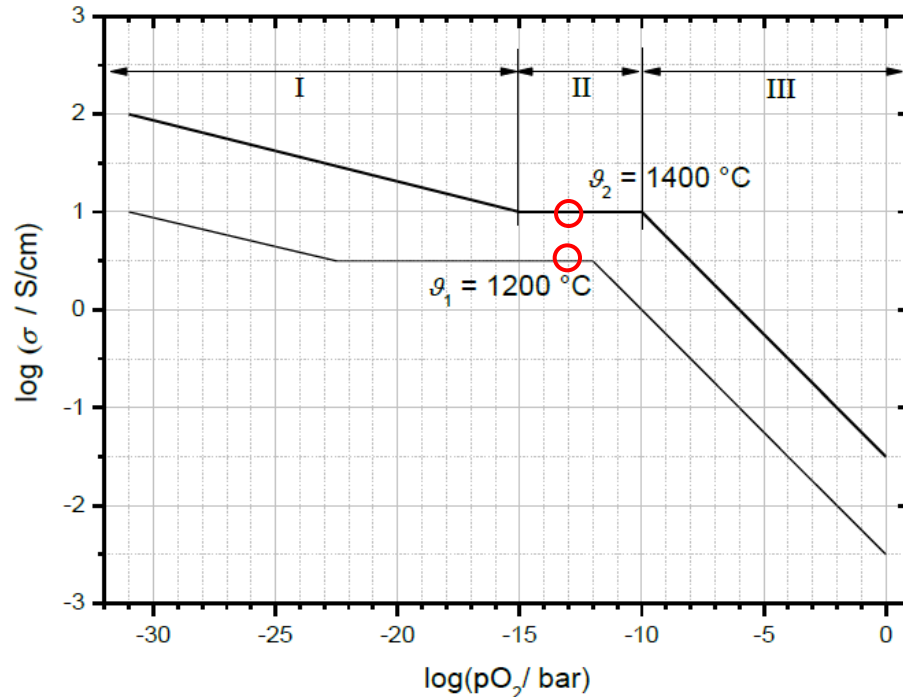
Definition: $x = \frac{[La_{Ba}]}{[Ba_{Ba}^x]}$

Berechne Konzentration der Bariumatome im Gitter:

$BaTiO_3$  1 Bariumatom pro Elementarzelle

$$[Ba_{Ba}^x] = \frac{\text{Anzahl}}{\text{Volumen}} = \frac{1}{a^3} \leftarrow \text{Kubisches Gitter}$$

Berechne Konzentration der Donatoren im Gitter:



Dotierung alleinverantwortlich
für Leitfähigkeit → Bereich II:

AbleSEN:

$$\sigma(\vartheta_1) = 10^{0.5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$$

$$\sigma(\vartheta_2) = 10^1 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$$

Definition: $x = \frac{[La_{Ba}]}{[Ba_{Ba}^x]}$

Berechne Konzentration der Bariumatome im Gitter:

$BaTiO_3$  1 Bariumatom pro Elementarzelle

$$[Ba_{Ba}^x] = \frac{\text{Anzahl}}{\text{Volumen}} = \frac{1}{a^3} \leftarrow \text{Kubisches Gitter}$$

Berechne Konzentration der Donatoren im Gitter:

Es war:

$$\sigma(\vartheta_2) = 10^1 \frac{S}{cm} = e \cdot n \cdot \mu_n \leftarrow \text{Alle Störstellen ionisiert} = e \cdot [La_{Ba}] \cdot \mu_n$$

Definition: $x = \frac{[La_{Ba}]}{[Ba_{Ba}^x]}$

$$[Ba_{Ba}^x] = \frac{\text{Anzahl}}{\text{Volumen}} = \frac{1}{a^3}$$

$$\sigma(\mathcal{G}_2) = 10^1 \frac{S}{cm} = e \cdot [La_{Ba}] \cdot \mu_n$$

Auflösen

$$[La_{Ba}] = \frac{10^1 \frac{S}{cm}}{e \cdot \mu_n}$$

Einsetzen in Definition

$$x = \frac{[La_{Ba}]}{[Ba_{Ba}^x]} = \frac{\frac{10^1 \frac{S}{cm}}{e \cdot \mu_n}}{\frac{1}{a^3}} = a^3 \cdot \frac{10^1 \frac{S}{cm}}{e \cdot \mu_n}$$

Zahlenwerte



$$x = 0.4\%$$

Vielen Dank!