

Funktionsmaterialien

Gliederung der Vorlesung

Wer Neues sehen will, muss Neues erfinden!

1. Allgemeine Einführung

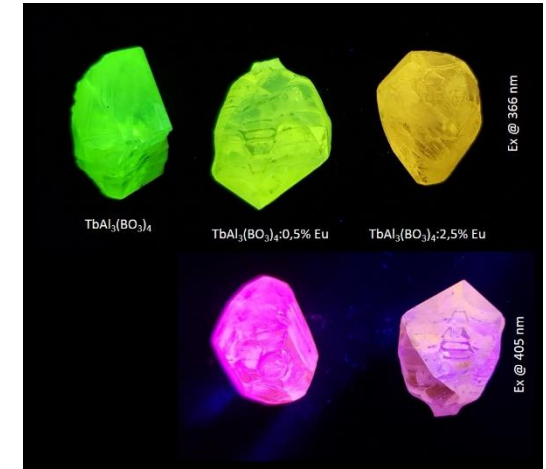
- 1.1 Fragen zur Verwendung von Funktionsmaterialien
- 1.2 Einordnung/Bedeutung der Materialwissenschaften
- 1.3 Geschichtliches
- 1.4 Einteilungs- und Ordnungsprinzipien
- 1.5 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen
- 1.6 Phasen und Kristalle

2. Phänomenologische Eigenschaften von Funktionsmaterialien

- 2.1 Mechanische Eigenschaften
- 2.2 Thermische Eigenschaften
- 2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften
- 2.4 Magnetische Eigenschaften
- 2.5 Optische Eigenschaften
- 2.6 Katalytische Eigenschaften

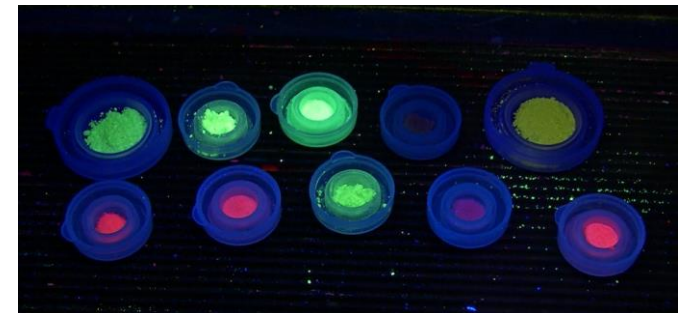
3. Funktionsmaterialien und ihre Anwendungen

- 3.1 Keramische Materialien
- 3.2 Gläser und Glaskeramik



Quelle: FEE Idar-Oberstein

Quelle: FH Münster, AG TOM



Literaturempfehlungen

1. **U. Müller: Anorganische Strukturchemie, Teubner Studienbücher 1991**
2. **A.R. West, Grundlagen der Festkörperchemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1992**
3. **H. Briehl, Chemie der Werkstoffe, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1995**
4. **D.R. Askeland, Materialwissenschaften: Grundlagen, Übungen, Lösungen, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg/Berlin/Oxford 1996**
5. **L. Smart, E. Moore: Einführung in die Festkörperchemie, Vieweg–Lehrbuch 1997**
6. **W. Göpel, C. Ziegler, Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart/Leipzig 1996**
7. **E. Roos, K. Maile, Werkstoffkunde für Ingenieure, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg 2002**
8. **Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg-Wissenschaftsverlag, München 2006**



1.1. Fragen zur Verwendung von Funktionsmaterialien

Einige Überlegungen vor einer Materialauswahl

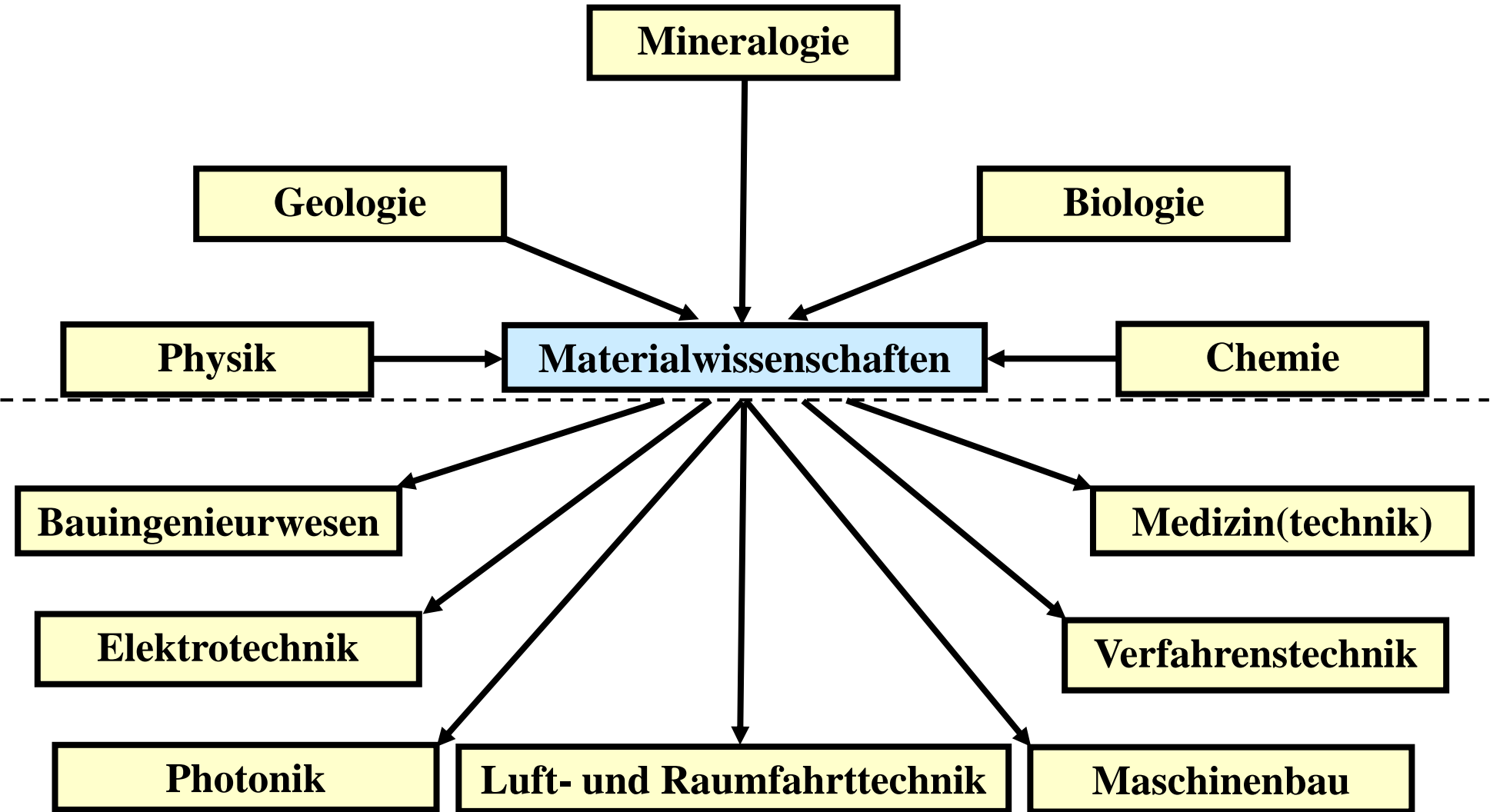
1. Ist das Material grundsätzlich für die vorgesehene Anwendung geeignet?
⇒ Stabilität gegen Temperaturänderungen, Luftfeuchtigkeit, Luftsauerstoff, andere Gase wie N_2 , CO_2 , NH_3 , Hg, Chemikalien, mechanische Belastungen, elektrische Felder, magnetische Felder, Ionen- oder Elektronenbeschuss usw.
2. Gibt es geeignete Technologien zur Bearbeitung des Materials in die vorgesehene äußere Form?
⇒ Herstellung dünner oder dicker Schichten, Bearbeitung sehr harter, hydrolyseempfindlicher, temperaturempfindlicher oder spröder Materialien
3. Werden Materialeigenschaften durch den Bearbeitungsprozess verändert?
⇒ Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der Schichtdicke oder von der Temperaturbehandlung
4. Ist das Material umweltverträglich? Gibt es Schadstoffe an die Umwelt ab?
5. Kann das Material nach der Verwendung umweltgerecht entsorgt bzw. recycelt werden?

Voraussetzung zur Beantwortung dieser Fragen

⇒ Breites (Querschnitts)Wissen über die chemischen (katalytischen), mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften unterschiedlicher Materialien

1.2 Einordnung/Bedeutung der Materialwissenschaften

Vernetzung mit anderen Natur- und Ingenieurwissenschaften (siehe MaWi)



1.2 Einordnung/Bedeutung der Materialwissenschaften

Ziel der Materialwissenschaften

Exakter atomarer Aufbau eines Materials \Rightarrow Vorhersage der makroskopischen Eigenschaften

Das Problem dabei ist nur, dass

- **der exakte Aufbau niemals bekannt ist, da jedes Material über Verunreinigungen, Defekte sowie individuelle Gefüge und Partikelgrößenverteilungen verfügt**
- **keine physikalische Theorie 100%-ig exakte Aussagen über makroskopische Phänomene wie elektrische Leitfähigkeit, Magnetismus, Absorptionsspektrum, Lumineszenz, Quantenausbeute, etc. machen kann**

Also “begnügt” sich die Materialwissenschaft mit der

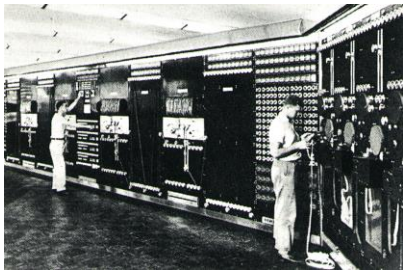
- **Beschreibung der Eigenschaften der Materialien**
- **Untersuchung der Ursachen dieser Eigenschaften**
- **Materialauswahl**
- **Materialsynthese und -optimierung**
- **Materialanalyse**

1.2 Einordnung/Bedeutung der Materialwissenschaften

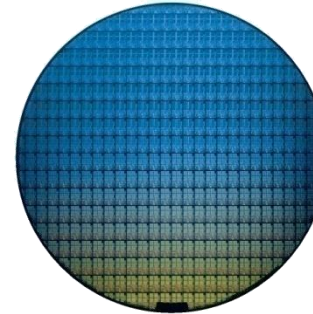
Bedeutung von Funktionsmaterialien

Das Tempo des technischen Fortschrittes wird entscheidend von der Materialentwicklung (Hardware) geprägt

1. Beispiel: Mikroelektronik



Großrechner mit
Vakuumpipen (1950)

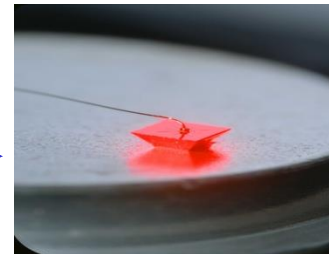


Si-Wafer für die
Mikroelektronik (2000)

2. Beispiel: Lichtquellen



Leuchtstoffröhren
seit ca. 1940



(Al,In,Ga)P Chip für
rote Leuchtdioden (2000)

Algorithmen, Software und elektronische Treiber lassen sich dagegen schnell entwickeln!

1.3 Geschichtliches

Entwicklung der Materialbeherrschung

Materialkunde
(*Werkstoffkunde*)

„Trial + Error“

Mündliche Überlieferung

Bsp.: Ägyptischblau



Blaupigment (~2600 v. Chr.)

Chemie

Koordinationschemie

Festkörperchemie

Hochdruckchemie

Polymerchemie

Physik

Elektromagnetismus

Festkörperphysik

Quantenmechanik

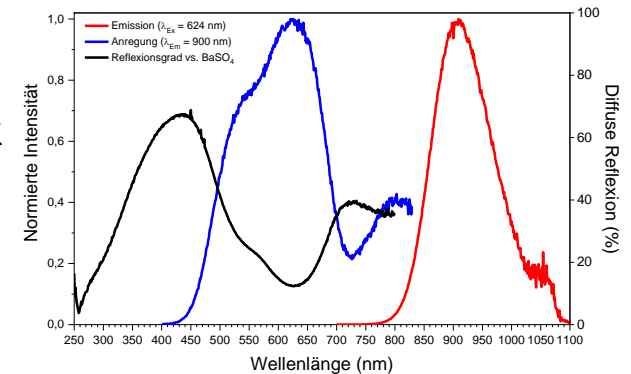
Statistische Thermodynamik

Materialwissenschaft
(*Werkstoffwissenschaft*)

gezielte Synthese

Theoretisches Verständnis
von Struktur und Funktion

→ Materialdatenbanken



→ NIR Emitter (2020 n. Chr.)

1.3 Geschichtliches

Entwicklung der Materialbeherrschung

100.000 v. Chr.	Holz, Knochen, Stein	600 n. Chr.	Chinesisches Porzellan
9000 v. Chr.	Fasern	1500 n. Chr.	Stahl, Gusseisen
8000 v. Chr.	Kupfer	1700 n. Chr.	Böttger Porzellan (Meissen)
7000 v. Chr.	Lehmziegel	1820 n. Chr.	Plastik, Gummi
6000 v. Chr.	Keramik	1850 n. Chr.	Beton
5000 v. Chr.	Hanf	1900 n. Chr.	Flachglas
3500 v. Chr.	Töpferscheibe	1919 n. Chr.	Rostfreier Stahl
3000 v. Chr.	Glasuren, Bronze	1930 n. Chr.	Al-Legierungen
2500 v. Chr.	Seide	1950 n. Chr.	Halbleiter(dioden)
2000 v. Chr.	Glas	1960 n. Chr.	Ti-Legierungen
1500 v. Chr.	Eisen	1986 n. Chr.	Hochtemperatursupraleiter
1000 v. Chr.	Atomhypothese	1993 n. Chr.	Blaue (In,Ga)N LED
500 v. Chr.	Glasierte Ziegel	2000 n. Chr.	Komposite, Superlegierungen
25 v. Chr.	Zement	2007 n. Chr.	UV-C (Al,Ga)N LED
um 0	Glasblasen	2020 n. Chr.	YH ₁₀ RT-Supraleiter

1.3 Geschichtliches

Materialien prägen Regionen und Zeitalter

Kupfer

Cuprum

Aes cyprium

Erz von der Insel Zypern

→ **Bronzezeit**



Silber

Argentum

Argentina

Argentinien

Gold

El Dorado

der Goldene

sagenhaftes Goldland in Südamerika

Elfenbein

Côte d'Ivoire

Elfenbeinküste

Lieferant von Stoßzähnen

Silicium

Silicon

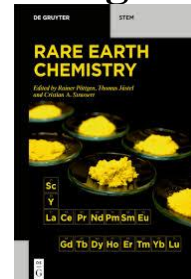
Silicon Valley

Computertechnologie in Kalifornien

Seltene Erden

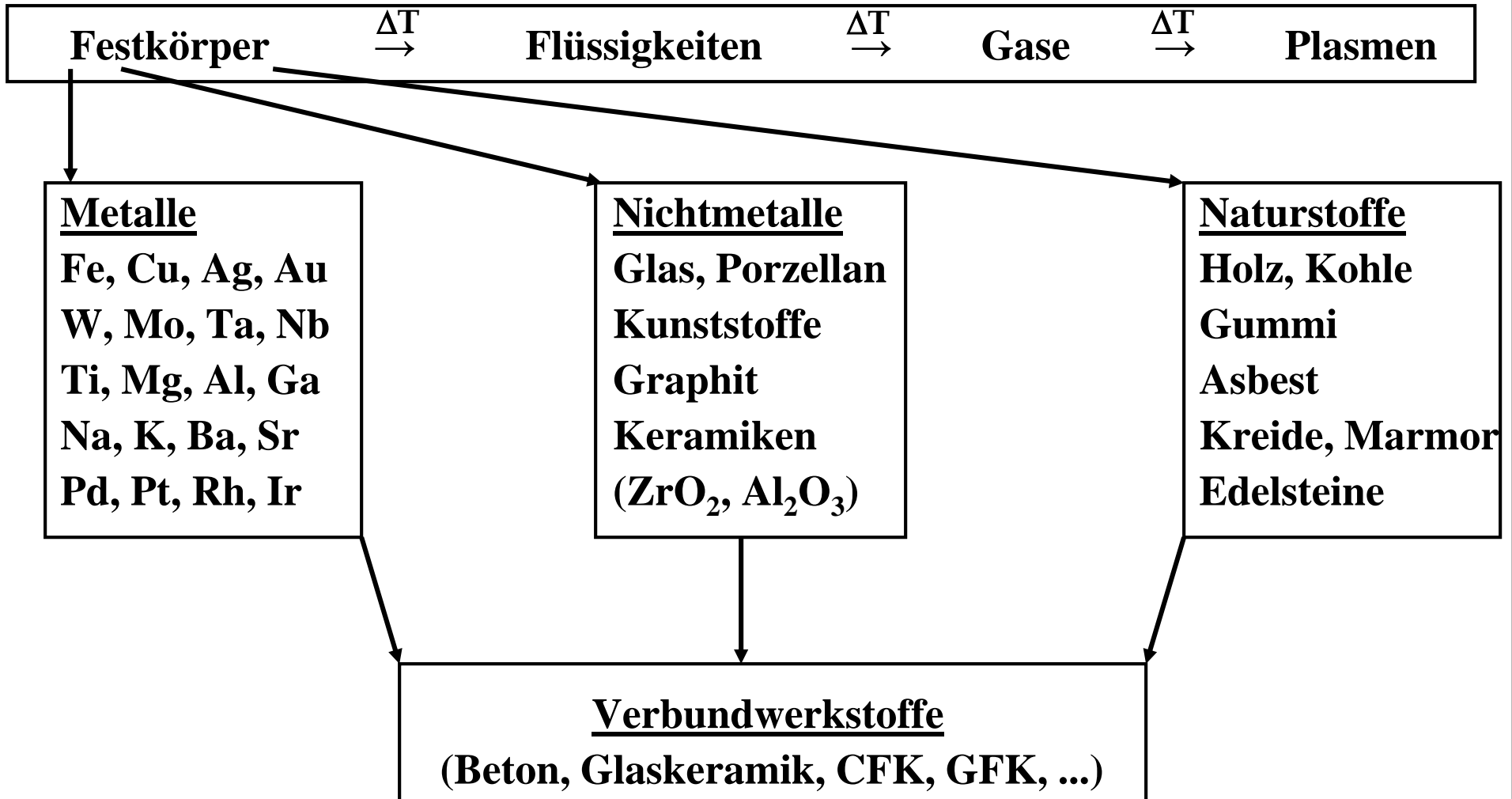
Rare Earth

Rare Earth Age



1.4 Einteilungs- und Ordnungsprinzipien

Einteilung nach dem Phasenzustand



1.4 Einteilungs- und Ordnungsprinzipien

Strukturmaterialien (Klassische Werkstoffe)

⇒ Mechanische Eigenschaften stehen im Vordergrund

- **Baustoffe** **Zement, Mörtel**
Kalk, Gips
- **Keramik** **Baukeramik**
Gefäßkeramik
Technische Keramik (Motorenbauteile)
- **Glas und Glaskeramik**

Funktionsmaterialien (Moderne Werkstoffe)

⇒ Materialien, die zu einer bestimmten Funktionsgruppe gehören

- **Keramik** **Biokeramik**
Elektrokeramik
Magnetokeramik
Katalysatoren
Optokeramik
- **Einkristalle** **Laser-Kristalle, Frequenzverdoppler (NLO-Kristalle)**
Halbleiter, Faraday-Rotatoren, Szintillatoren

1.4 Einteilungs- und Ordnungsprinzipien

Eigenschaften von Materialien

Metalle: Hohe elektr. und thermische Leitfähigkeit, hohe Festigkeit, leichte Verformbarkeit

Bsp: Cu als Leitungsmaterial, gehärtete Stähle für Werkzeuge

Halbleiter: Leichte Einstellbarkeit der elektr. Leitfähigkeit durch Dotierung, sehr spröde

Bsp: Si, Ge, GaAs, $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{N}$ als Materialien für Dioden und Solarzellen

Keramiken: Geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit, eignen sich gut für elektrische Isolierung und Wärmeisolierung, hohe Temperaturstabilität, sehr hart, sehr spröde

Bsp: Kondensatoren, Al_2O_3 und MgO als feuerfeste Behälter, Porzellan

Polymere: In der Regel geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit, hohe mechanische Flexibilität, geringe Temperaturstabilität

Bsp: Polyethylen als Verpackungsmaterial, Epoxidharze zur Umhüllung elektr. Bauelemente

Verbundwerkstoffe: Hohe Festigkeit, recht geringe Dichte

Bsp: Beton, Graphit-Epoxid als Flugzeugbauteile, CFK

1.5 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Elektronische Struktur

- **frei bewegliche Elektronen führen zu hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit und zu starker Absorption**
- **ungepaarte Elektronen führen zu para- sowie zu ferro- oder (anti)ferromagnetischem Verhalten**
- **schwach an den Kern gebundene Elektronen können durch elektromagnetische Strahlung leicht verschoben werden, d.h. Beeinflussung der optischen Eigenschaften**

Atomare Struktur

- **der Kristallstrukturtyp beeinflusst stark die mechanischen, elektrischen, thermischen, katalytischen und optischen Eigenschaften**
Graphit (Schichtstruktur) ↔ Diamant (Raumnetzstruktur)
- **amorphe Materialien haben besondere physikalische Eigenschaften, z.B. ist Glas transparent, nach der Kristallisation aber oft lichtundurchlässig**

1.5 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Nanostruktur

- durch Nanostrukturierung entstehen sehr viele Grenzflächen, d.h. ein großer Teil der Atome ist an Grenzflächen lokalisiert und diese haben andere physikalische Eigenschaften als Volumenatome
- Quantengrößeneffekte (Quantum size effects)

Mikrostruktur (Gefüge)

- Mischung und Entmischung auf der Mikrometerskala in Gläsern und Metalllegierungen
- Beeinflusst vor allem mechanische und optische Eigenschaften
- Mikrokristalline Materialien: Zusammengesinterte Mikrokristallite
- Glaskeramiken: Mikrokristallite in einer Glasmatrix
- Verbundwerkstoffe: Unterschiedliche Phasen

1.6 Phasen und Kristalle

Phasen und Phasenumwandlungen

Phase: Homogenes Stoffsystem in einem definierten thermodynamischen Zustand

Unabhängige Zustandsvariablen: T, p, chem. Zusammensetzung x, Magnetfeldstärke

Abhängige Zustandsvariablen(-funktionen): V, U, H, S, F, G, Polarisation, Magnetisierung, elektrischer Widerstand

Phasenumwandlung: Bei Änderung der unabhängigen Zustandsvariablen tritt in mindestens einer Zustandsfunktion, z.B. $G(p,T)$, eine nicht-differenzierbare Stelle auf:

Unstetigkeit in der 1. Ableitung: Phasenumwandlung 1. Art, z.B. Schmelzen von Hg bei -39 °C

Unstetigkeit in der 2. Ableitung: Phasenumwandlung 2. Art, z.B. Glasübergang von Polystyrol bei ca. 100 °C

Polymorphie: Eigenschaft eines homogenen Stoffsystems in Abhängigkeit von unabhängigen Zustandsvariablen in verschiedenen Gittertypen zu kristallisieren

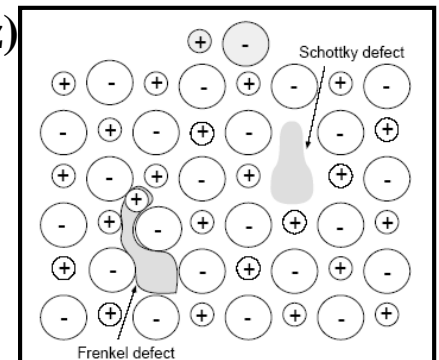
1.6 Phasen und Kristalle

Kristalle und Mischkristalle

- Idealkristall:** Mathematische, räumlich periodische Abstraktion der realen Kristalle
- Substitutionsmischkristall:** Im Kristallgitter werden Atome durch Fremdatome isotyp ersetzt
- Einlagerungsmischkristall:** Im Kristallgitter werden Fremdatome auf Zwischengitterplätze eingebaut
- Realkristall:** Idealkristall + Gitterfehler + Verunreinigungen (Dotierungen)

Gitterfehler verschiedener Dimensionalität (Dichte der Defekte $\sim e^{-EA/kT}$)

- 0-dim. (Punktfehler):** Schottky-Defekte (Paar einer Kationen- und Anionenleerstelle)
Frenkel-Defekte (Ion \rightarrow Zwischengitterplatz)
- 1-dim. (Linienfehler):** Versetzungen (Stufen-, Schrauben-)
- 2-dim. (Flächenfehler):** Stapelfehler, Grenzflächen (Oberflächen, Phasengrenzen, Zwillingsgrenzen, ...)
- 3-dim. (räumliche Fehler):** Hohlräume, Poren, Einschlüsse, ...

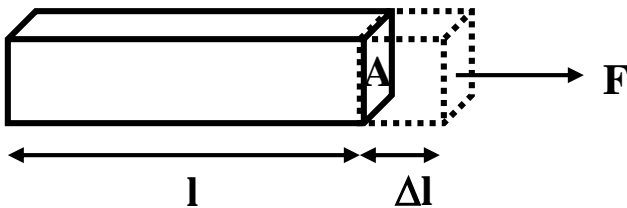


2.1 Mechanische Eigenschaften

Ausgewählte mechanische Größen

- ⇒ Elastizität, Plastizität, Bruchfestigkeit, Duktilität, Härte (Mohs, Brinell, Vickers, Rockwell, Knoop, Shore, ... → Härteskalen) → Diverse Prüfkörper
- ⇒ Unterschiedliche Arten der mechanischen Verformung

Zugexperiment

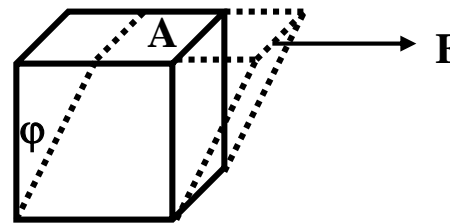


Zugspannung $\sigma = F/A$

Dehnung $\varepsilon = l/\Delta l$

Elastizitätsmodul $E = \sigma/\varepsilon$

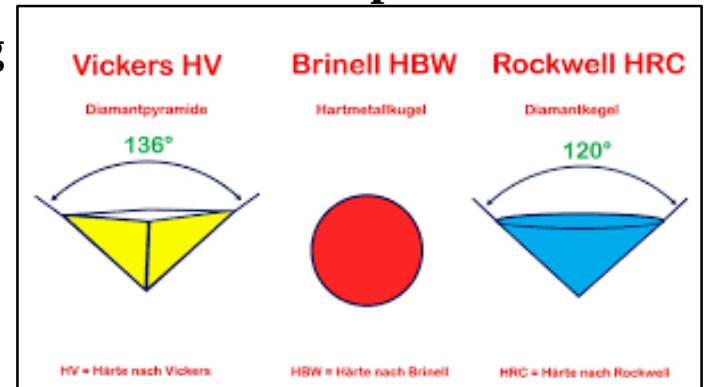
Scherexperiment



Scherspannung $\tau = F/A$

Scherwinkel φ

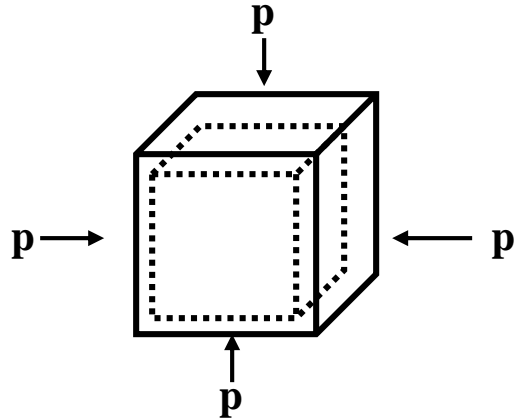
Schermodul $G = \tau/\varphi$



2.1 Mechanische Eigenschaften

Wichtige mechanische Größen

Kompressionsexperiment



Druck

p

Relative Volumenänderung

$\Delta V/V$

Kompressionsmodul

$\kappa = p/(\Delta V/V)$

Die Module κ , G und E sind nicht unabhängig voneinander, sondern miteinander verknüpft

<u>Material</u>	<u>Elastizitätsmodul E</u>
Naturkautschuk	0,1 GPa
Polyethylen	2 GPa
Polystyrol	3 GPa
Pb	18 GPa
β -Sn	54 GPa
Al	69 GPa
Fensterglas	70 GPa
SiO ₂ (Quarz)	74 GPa
Au	80 GPa
Cu	110 GPa
Stahl	207 GPa
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	283 GPa
W	355 GPa
Al ₂ O ₃	373 GPa
SiC	470 GPa

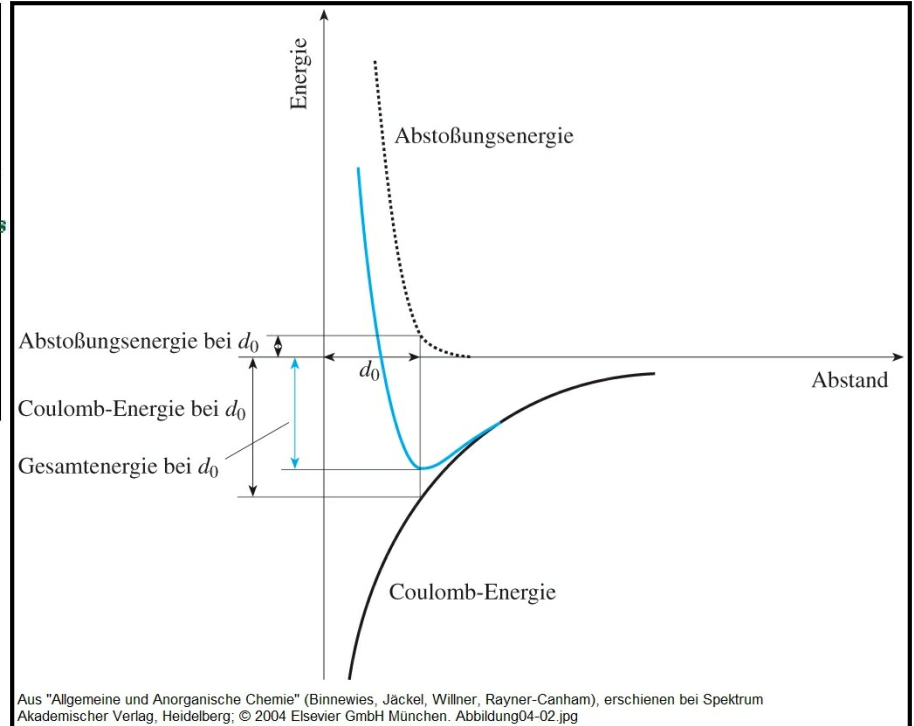
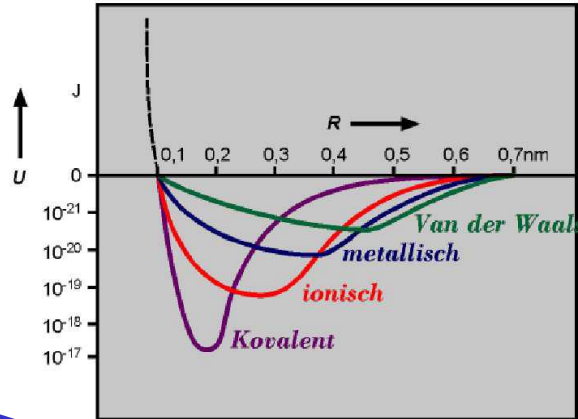
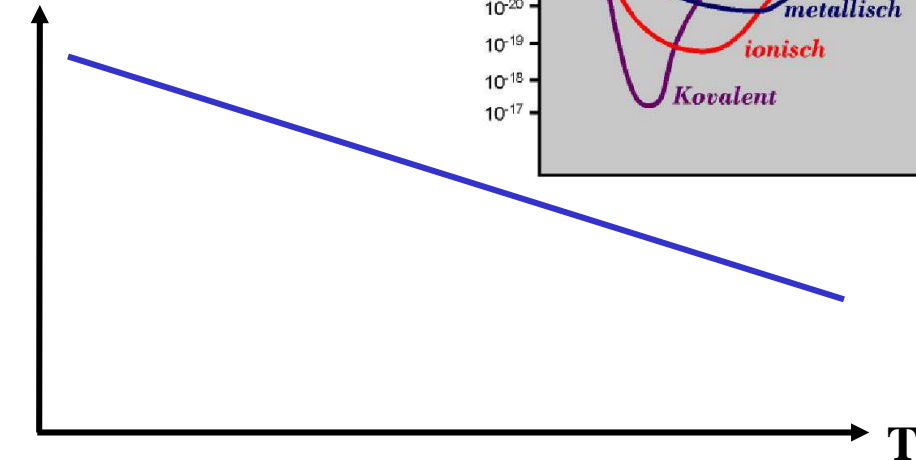
2.1 Mechanische Eigenschaften

Temperatureinfluss auf Moduln

Beschreibung durch Lennard-Jones Potential: $V_r = C_n/r^n - C_m/r^m$ mit $n = 12, m = 6$

Typische
Abhängigkeit

κ, G, E



Polymere (hochelastisch) \Rightarrow V.D.W. WW.

Metalle (elastisch) \Rightarrow metallische WW.

Keramiken (spröde) \Rightarrow ionische WW

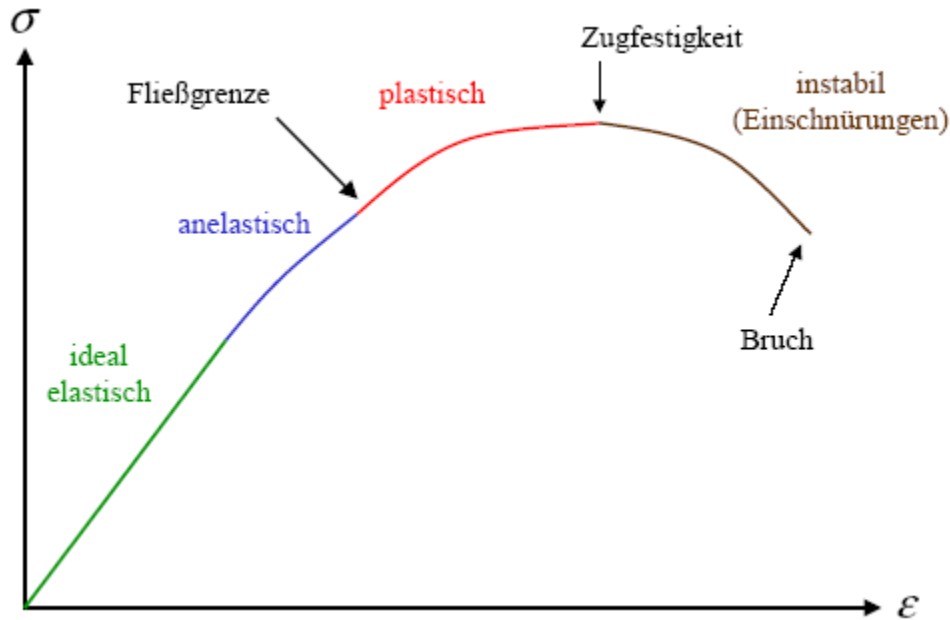
Diamant, Nitride (sehr hart) \Rightarrow kovalente WW

Elastische Formänderung durch Auslenkung
der Atome aus der Gleichgewichtslage

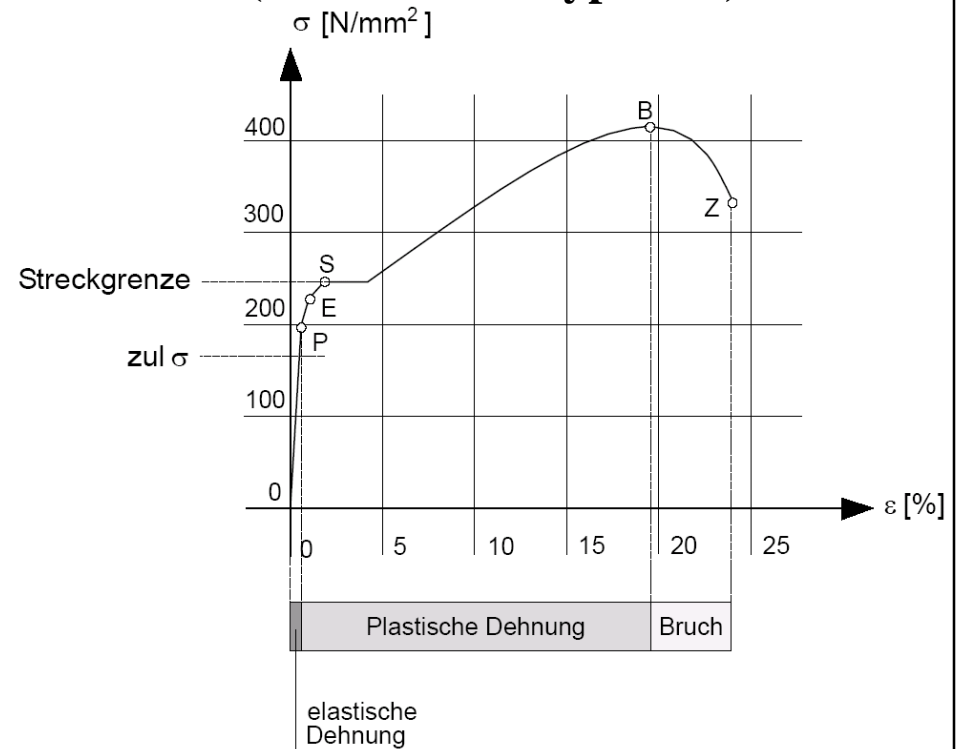
2.1 Mechanische Eigenschaften

Elastizität und Plastizität

Spannungs-Dehnungs-Diagramm (typisch)



(für Baustahl Typ S235)



Elastische Formänderung:

$$\sigma = \epsilon \cdot E \text{ (Hook'sches Gesetz)}$$

Anelastische Formänderung:

Hooke'sches Gesetz nicht mehr erfüllt (Hysterese)

Plastische Formänderung:

dauernde Verformung \Rightarrow Duktilität

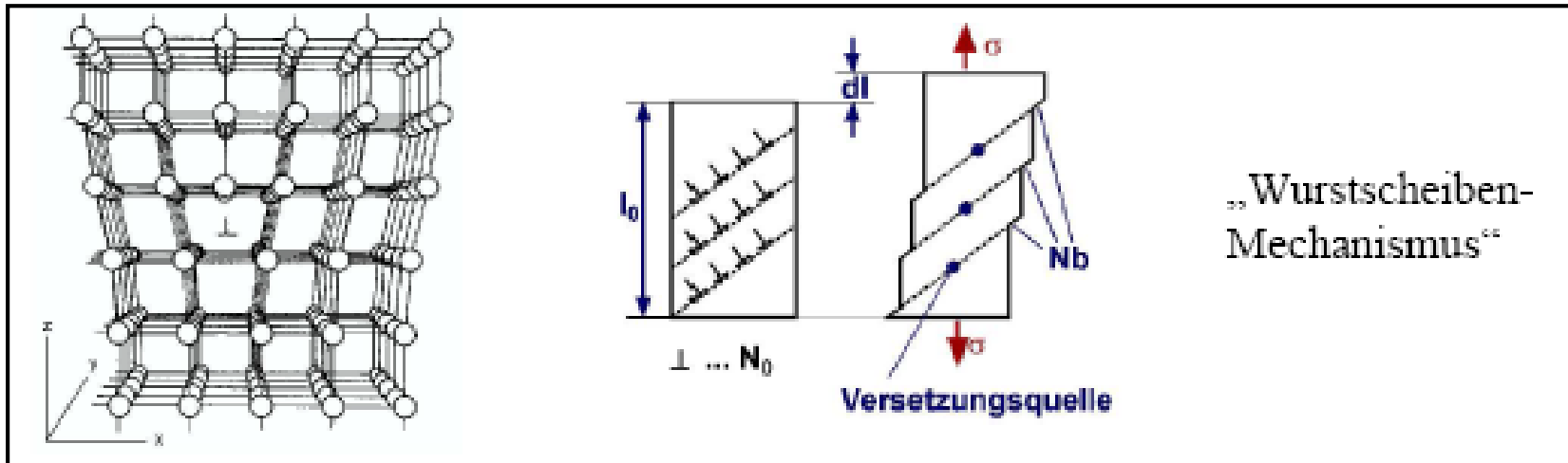
2.1 Mechanische Eigenschaften

Duktilität ist die Fähigkeit eines Materials, sich plastisch zu verformen, ohne dabei zu brechen

$D = (L_b - L_0)/L_0$ mit $L_0 = \text{Länge der unbelasteten Probe}$
 $L_b = \text{Länge der Probe nach dem Bruch}$

Als duktil werden Materialien mit $D > 0,5$ bezeichnet \Rightarrow viele Metalle

Plastische Formänderungen beruhen auf Translationsvorgängen gleitfähiger Versetzungen!



2.1 Mechanische Eigenschaften

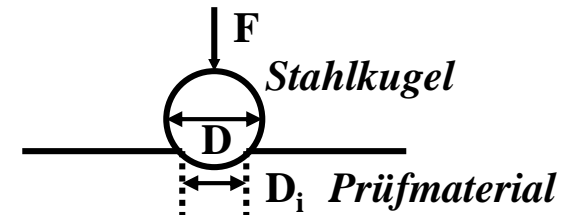
Die Härte gibt den Widerstand von Materialien gegen das Eindringen harter Objekte in ihre Oberfläche an

Mohs-Härte von 1-10 (Ritz-Test)

Empirisch aufgestellte Vergleichsskala

Härte	Material	chemische Formel
1	Talk	$Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$
2	Gips (Halit)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3	Calcit (Kalkspat)	$CaCO_3$
4	Fluorit (Flussspat)	CaF_2
5	Apatit	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$
6	Orthoklas (Feldspat)	$K[AlSi_3O_8]$
7	Quarz	SiO_2
8	Topas	$Al_2SiO_4(F,OH)_2$
9	Korund	Al_2O_3 (~ Cr, W, Ir)
10	Diamant	C_{kubisch}

Brinell-Härte HB (Druck-Test)



$$HB = \frac{F}{(\pi/2)D(D - \sqrt{D^2 - D_i^2})}$$

Material	HB
Polymere	10-20
Messing (Cu-Zn)	50
einfache Stähle	200
gehärtete Stähle	500-1000
Diamant	7500

2.2 Thermische Eigenschaften

Thermische Eigenschaften von Festkörpern hängen u.a. stark von der Bindungsenergie zwischen den atomaren Bestandteilen ab

Bindungsart	Bindungsenergie [kJ/mol]	Kovalenter Anteil ionischer Verbindungen
Ionisch	600 – 1500	
Kovalent	500 – 1250	
Metallisch	100 – 800	
H-Brücken	< 170	
Van-der-Waals	< 50	

$$K = \exp^{-0.25(\Delta x)^2}$$

Die Bindungsstärke wirkt sich auf die Frequenz der Phononen (Gitterschwingungen) aus und damit auf folgende temperaturabhängige Eigenschaften:

- **Molare Wärmekapazität (Molwärme) bzw. spezifische Wärmekapazität (spez. Wärme)**
- **Wärmeleitfähigkeit**
- **Thermischer Ausdehnungskoeffizient \Rightarrow Thermochromie**
- ***Lumineszenz: Thermische Löschung, thermische Induktion, thermische Spektralverschieb.***

2.2 Thermische Eigenschaften

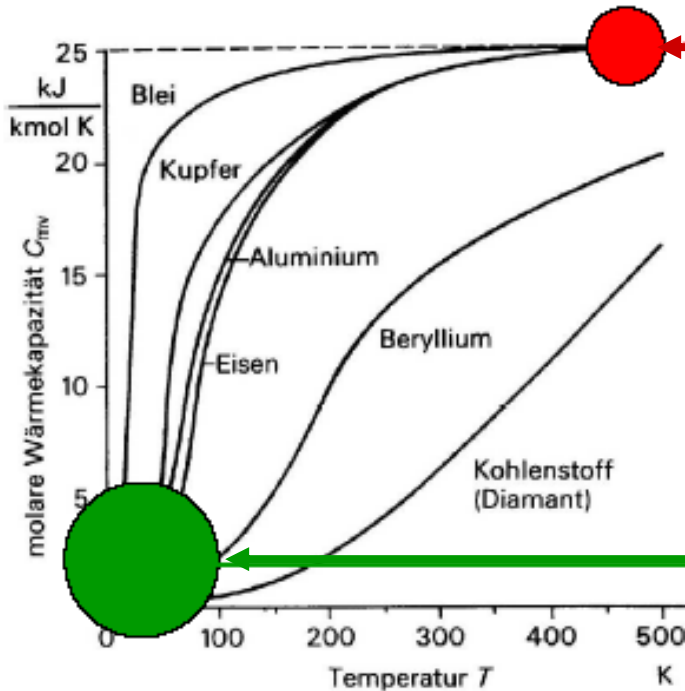
Molare Wärmekapazität

$$c_{vm} = \left(\frac{\delta U_m}{\delta T} \right)_{V,N}$$

$$c_{pm} = \left(\frac{\delta H_m}{\delta T} \right)_{p,N}$$

Im Festkörper gilt: $c_{vm} \approx c_{pm}$

Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität



Bei hohen Temp.: $c_{vm} = 3R \approx 25 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$
(Regel von Dulong-Petit)
Metalle ~ ab $100 \text{ }^\circ\text{C}$
Keramiken ~ ab $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei tiefen Temp.: $c_{vm} \sim T^3$

Bei 0 K: $c_{vm} = 0$ (3. Hauptsatz der Thermod.)

2.2 Thermische Eigenschaften

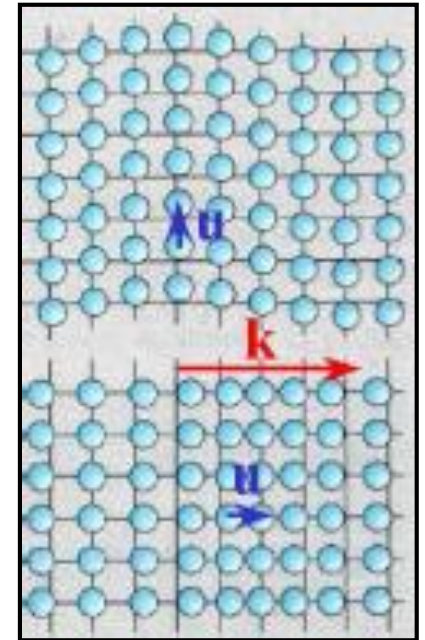
Molare Wärmekapazität

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Im Festkörper: Gitterschwingungen
(k = Wellenvektor, u = Auslenkung)

transversal

longitudinal



Debye-Theorie: Annahmen

- Atome führen gekoppelte Schwingungen aus (Phononen)
- Es liegt eine kontinuierliche Frequenzverteilung vor
- Maximale Wellenlänge ergibt sich aus den Abmessungen des Kristalls = $2 * \text{Länge}$
- Minimale Wellenlänge ergibt sich aus dem Gitterabstand
- Für jede Wellenlänge existieren eine longitudinale und zwei transversale Moden, also $3N$ Moden bei N Atomen
- Jede Schwingungsmode hat die Energie $E = h\nu$
- Die Anregung in ein höheres Schwingungsniveau erfolgt gemäß der Boltzmann-Statistik, d.h. $\exp(-\Delta E/kT) = \exp(-h\nu/kT)$

2.2 Thermische Eigenschaften

Molare Wärmekapazität

Debye-Theorie: Ergebnisse

Bei tiefer Temperatur $T \ll \Theta_D$

$$c_{vm} = \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

mit $\Theta_D = h\nu_D/k =$ Debye-Temperatur
und $\nu_D =$ Debye-Frequenz

Erklärung: Bei tiefen Temp. sind gemäß der Boltzmann-Statistik nur niederfrequente Schwingungen angeregt. Mit steigender Temp. werden auch höherfrequente Schwingungen angeregt.

Materialien mit schwachen Bindungen: niedrige Debye-Frequenz

Materialien mit starken Bindungen: hohe Debye-Frequenz

Bei hoher Temperatur $T > \Theta_D$

$c_{vm} = 3R \cong 25 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ (Regel von Dulong-Petit)

Erklärung: Alle 3 N Schwingungsmoden sind angeregt. Jede Schwingungsmode trägt mit k ($1/2 k$ aus potentieller Energie und $1/2 k$ aus kinetischer Energie) zur Wärmekapazität bei.

Material	Θ_D [K]
Ag	225
C (Diamant)	1800
Fe	465
Pb	94,5
NaCl	281
CaF ₂	474
FeS ₂	645

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{m}}$$

D = Kraftkonstante
m = Masse

2.2 Thermische Eigenschaften

Molare Wärmekapazität

Besonderheiten bei Festkörpern

Geringe Kompressibilität $\rightarrow c_{pm} \sim c_{vm}$ (Anmerk.: Für Gase/Flüssigkeiten gilt $c_{pm} - c_{vm} = R$)

Metalle (mit Elektronengas)

Bei sehr tiefen Temperaturen tragen freie Elektronen signifikant zur Wärmekapazität bei, da $c_{el} \sim T$

Bildung von Punktdefekten in Kristallen (z.B. Frenkel- oder Schottky-Defekte) führt zu einer Erhöhung der Wärmekapazität

Unordnung in amorphen Materialien, wie z.B. Gläsern, führt zu Änderungen in den Schwingungsspektren und damit zu Änderungen in der Wärmekapazität, vor allen bei Temperaturen < 50 K

Phasenübergänge (strukturelle, magnetische) führen zu Anomalien in der Wärmekapazität in der Nähe der Phasenübergangstemperatur

2.2 Thermische Eigenschaften

Molare Wärmekapazität (Molwärme) und spezifische Wärme

Spezifische Wärme $c = \text{Molwärme/Molmasse [J/K}\cdot\text{g]}$

Material	Spez. Wärme [J/K·g]	Material	Spez. Wärme [J/K·g]
Al	0,90	Al ₂ O ₃	0,84
Cu	0,39	C (Diamant)	0,52
B	1,03	SiC	1,05
Fe	0,44	Si ₃ N ₄	0,71
Pb	0,16	SiO ₂ (Quarz)	1,11
Mg	1,02	Polyethylen hoher Dichte	1,84
Ni	0,44	Polyethylen geringe Dichte	2,30
Si	0,70	Polystyrol	1,17
Ti	0,53	Nylon-6,6	1,67
W	0,13	H ₂ O	4,18!
Zn	0,39	N ₂	1,04

2.2 Thermische Eigenschaften

Wärmeübertragung

1. Wärmestrahlung

- Elektromagnetische Strahlung (Radio-/Mikrowellen, IR, VIS, UV → Planck-Strahlung)
- Wärmestrom Q in allen Phasen (s, l, g, p) und auch im Vakuum

$$\dot{Q} = \varepsilon \sigma A T^4$$

mit A = Fläche, ε = Emissionsgrad, σ = Stefan-Boltzmann-Konstante
 $dQ/dt \sim T^4$ (Stefan-Boltzmann-Gesetz: $P = \sigma \cdot A \cdot T^4$)
 $\lambda_{\max} * T = 2880 \text{ K}\mu\text{m}$ (Wien's Verschiebungsgesetz)

2. Konvektion

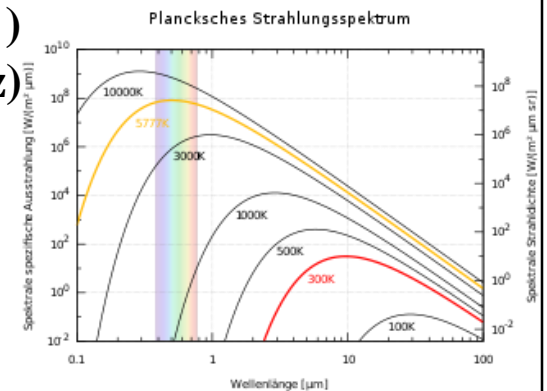
- Transport von Teilchen
- Wärmestrom in Flüssigkeiten und Gasen
aber nicht im Festkörper oder Vakuum

$$\dot{Q} = \alpha A (T_1 - T_2)$$

mit A = Fläche, α = Wärmeübergangskoeffizient [$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$]
(beschreibt die Strömungsverhältnisse am Körper)

3. Wärmeleitung

- Kein makroskopischer Materialfluss
- Wärmestrom in allen Phasen aber nicht im Vakuum

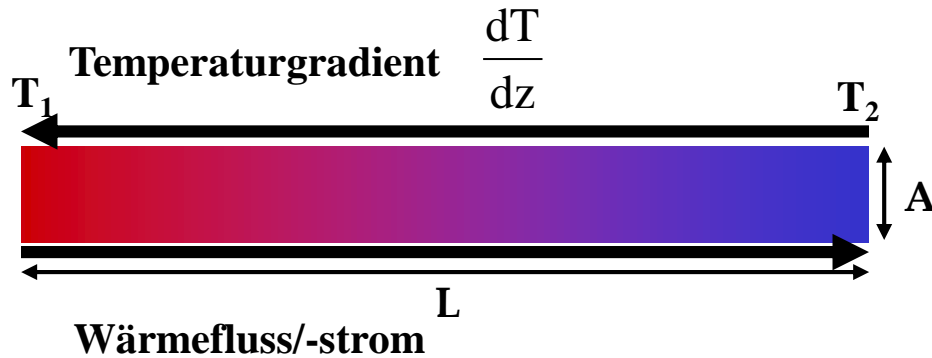


2.2 Thermische Eigenschaften

Wärmeleitung

Die Wärmeleitfähigkeit eines Festkörpers wird bestimmt durch

- Phononen = Elementare Anregungen (Quanten) des elastischen Feldes (Gitterschwing.)
- Freie Elektronen



$$\dot{Q} = \frac{\lambda A}{L} \cdot (T_1 - T_2)$$

λ = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
[Wm⁻¹K⁻¹]

Nichtmetallische Festkörper (Keramiken)

- Phononen sind für die Wärmeleitung verantwortlich
- Wärmeleitfähigkeit nahezu perfekter Einkristalle ist deutlich höher als bei polykristallinen Verbindungen (Streuung von Phononen an Korngrenzen), bei Verbindungen mit vielen Defekten oder Verunreinigungen und bei Gläsern (Streuung von Phononen durch Unordnung)
- Häufig nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur aufgrund der Zunahme von Defekten ab

2.2 Thermische Eigenschaften

Wärmeleitung

Metallische Festkörper

- Wärmeleitfähigkeit wird durch freie Elektronen bestimmt und ist dadurch deutlich höher als bei Nichtmetallen
- Wärmeleitfähigkeit ist in guter Näherung proportional zur elektrischen Leitfähigkeit:
 $\lambda = L \cdot \sigma \cdot T$ (Wiedemann-Franz-Gesetz) mit $L = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ J}\Omega/\text{s}\cdot\text{K}^2$ (Lorentzkonstante)

Halbleiter

- Wärmetransport durch Elektronen und Phononen
- Bei tiefen Temperaturen dominieren Phononen den Wärmetransport
- Mit steigender Temp. werden zunehmend Elektronen in das Leitungsband überführt, das zu einer deutlichen Erhöhung des Wärmeleitvermögens führt

Polymere

- Schlechte Wärmeleiter, da in der Regel keine freien Elektronen vorhanden sind und viel Energie in lokalen Bewegungen von Kettensegmenten gespeichert ist, so dass nur schwer Transport von Wärme stattfinden kann

Hohe thermische Leitfähigkeit ist für die Kühlung elektronischer Bauelemente bedeutend
Licht- und Strahlungsquellen, (O)LEDs, Bildschirme, Mikroprozessoren, Widerstände, etc.

2.2 Thermische Eigenschaften

Wärmeleitfähigkeit λ [$\text{Js}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$] = [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]

Material	Wärmeleitfähigkeit [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	Material	Wärmeleitfähigkeit [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]
Al	238	Al_2O_3	16
Cu	402	C (Diamant)	23
Fe	79	C (Graphit)	335
Mg	100	Lehm (Ofenbau)	0,27
Pb	35	SiC	88
Si	150	Si_3N_4	14,6
Ti	22	Natriumkalkglas	0,96
W	172	Quarzglas	1,34
Zn	117	Vycorglas	1,26
Zr	23	ZrO_2	5
Ag	428		
		Nylon-6,6	0,25
Cu-Ni(30%)	50	Polyethylen	0,33
Ferrit	75	Polyimid	0,21
Gelbmessing	222	Polystyrolschaum	0,03

2.2 Thermische Eigenschaften

Thermische Ausdehnung

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \left(\frac{\delta L}{\delta T} \right)_p \quad \Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T$$

Volumen-Ausdehnungskoeffizient $\gamma = 3\alpha$

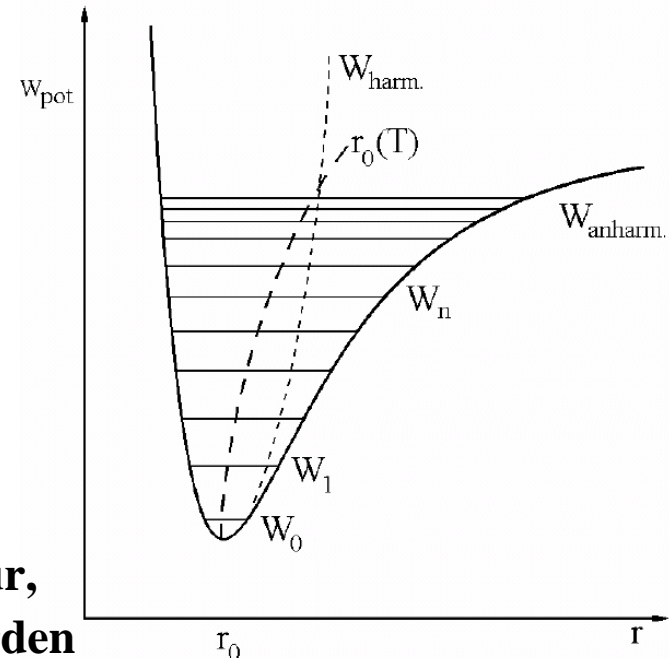
$$\gamma = \frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p \quad \Delta V = \alpha \cdot V_0 \cdot \Delta T$$

Ursache für thermische Ausdehnung am Beispiel des zweiatomigen anharmonischen Oszillators beschrieben durch das sogenannte Morse-Potential

$$W_{\text{pot}} = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 \quad \text{mit } D_e = \text{Dissoziationsenergie}$$

→ Vibrationszustände: $E(v) = (v + 1/2)\hbar\omega - (v + 1/2)\chi_e\hbar\omega$

Der Gleichgewichtsabstand r_0 steigt mit der Temperatur, da zunehmend höhere Schwingungsniveaus besetzt werden



2.2 Thermische Eigenschaften

Thermischer Ausdehnungskoeffizient unterschiedlicher Materialtypen

Keramiken

Niedriger Ausdehnungskoeffizienten aufgrund starker ionischer oder kovalenter Bindungen

Al_2O_3 $\alpha = 8,8 \text{ ppm/K}$

Quarzglas $\alpha = 0,5 \text{ ppm/K}$

Metalle

Hoher Ausdehnungskoeffizienten, da metallische Bindungen schwach im Vergleich zu kovalenten und ionischen Bindungen sind

Ag $\alpha = 19 \text{ ppm/K}$

Al $\alpha = 24 \text{ ppm/K}$

Polymere

Sehr hohe Ausdehnungskoeffizienten, da in der Regel nur schwache Bindungen (van-der-Waals, H-Brücken) zwischen den Polymerketten

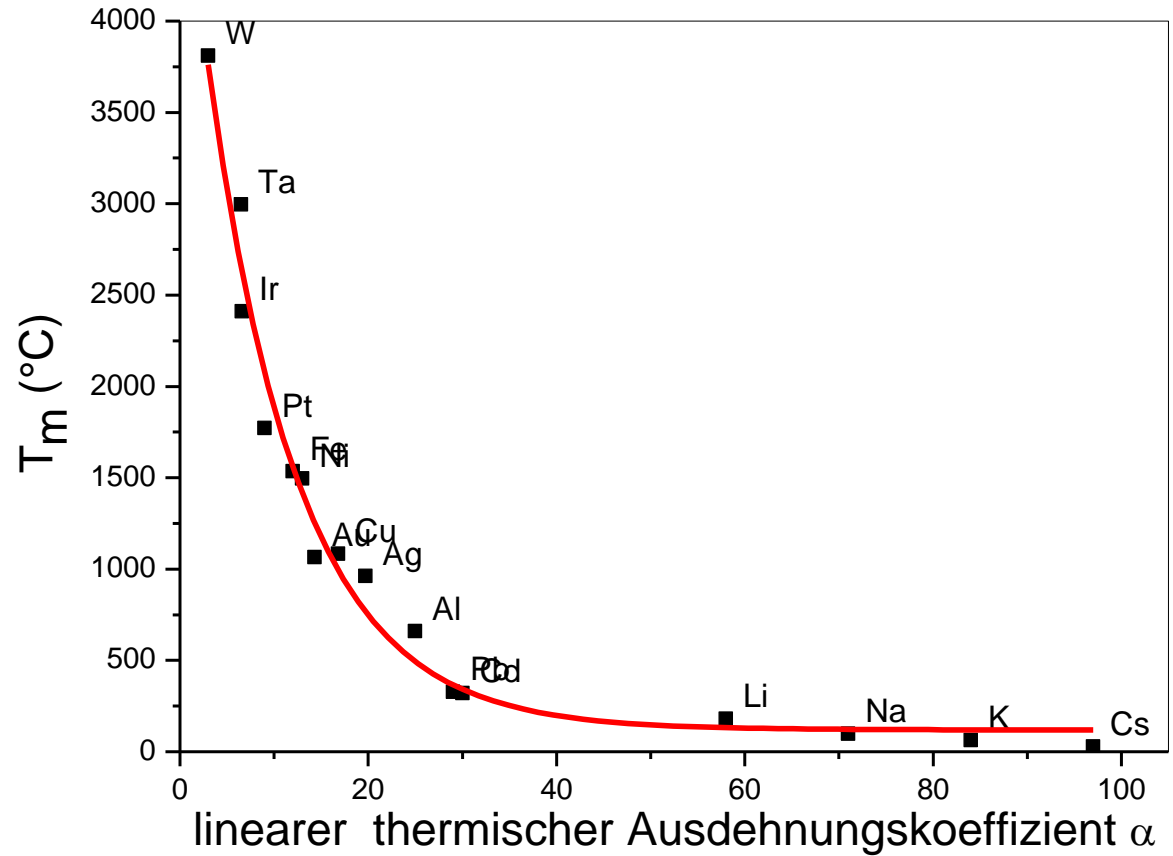
Teflon $\alpha = 150 \text{ ppm/K}$

Nylon-6,6 $\alpha = 80 \text{ ppm/K}$

2.2 Thermische Eigenschaften

Thermischer Ausdehnungskoeffizient und Schmelzpunkt

Metall	T_m [°C]	α [ppm/K]
W	3810	3,0
Ta	2996	6,5
Ir	2410	6,6
Pt	1772	9,0
Fe	1535	12,0
Ni	1495	13,0
Au	1064	14,3
Cu	1083	16,8
Ag	962	19,7
Al	660	25
Pb	327	29
Cd	321	30
Li	180	58
Na	98	71
K	64	84
Ga	30	18!
Cs	29	97



2.2 Thermische Eigenschaften

Thermischer Ausdehnungskoeffizient - Materialwissenschaftliche Herausforderung

Verbundwerkstoffe

- Ausdehnungskoeffizienten der unterschiedlichen Komponenten müssen so aufeinander abgestimmt sein, dass der Werkstoff bei einer Temperaturänderung nicht reißt

Entwicklung von Materialien mit extrem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten

- *Beispiel: Zerodur von Schott*
Glaskeramik auf der Basis von $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (Zerodur):
Glas hat einen positiven Ausdehnungskoeffizienten,
Kristalle haben einen negativen Ausdehnungskoeffizienten
 $\Rightarrow \alpha(\text{Zerodur}) = 0,02 \text{ ppm/K}$
Anwendung: Cerankochfelder

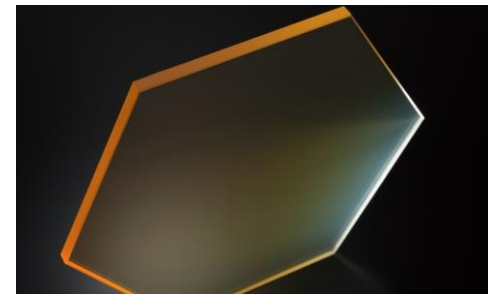


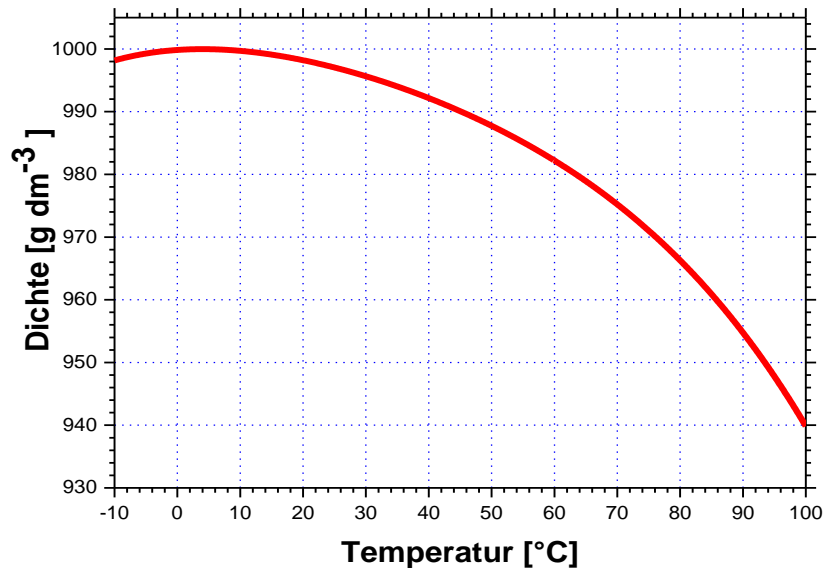
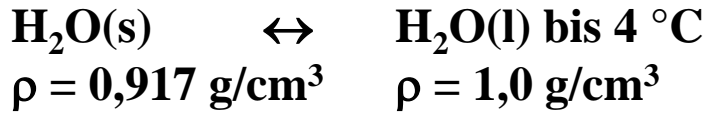
Bild: Fa. Schott, Mainz

Beispiele für Substanzen mit negativer thermischer Ausdehnung

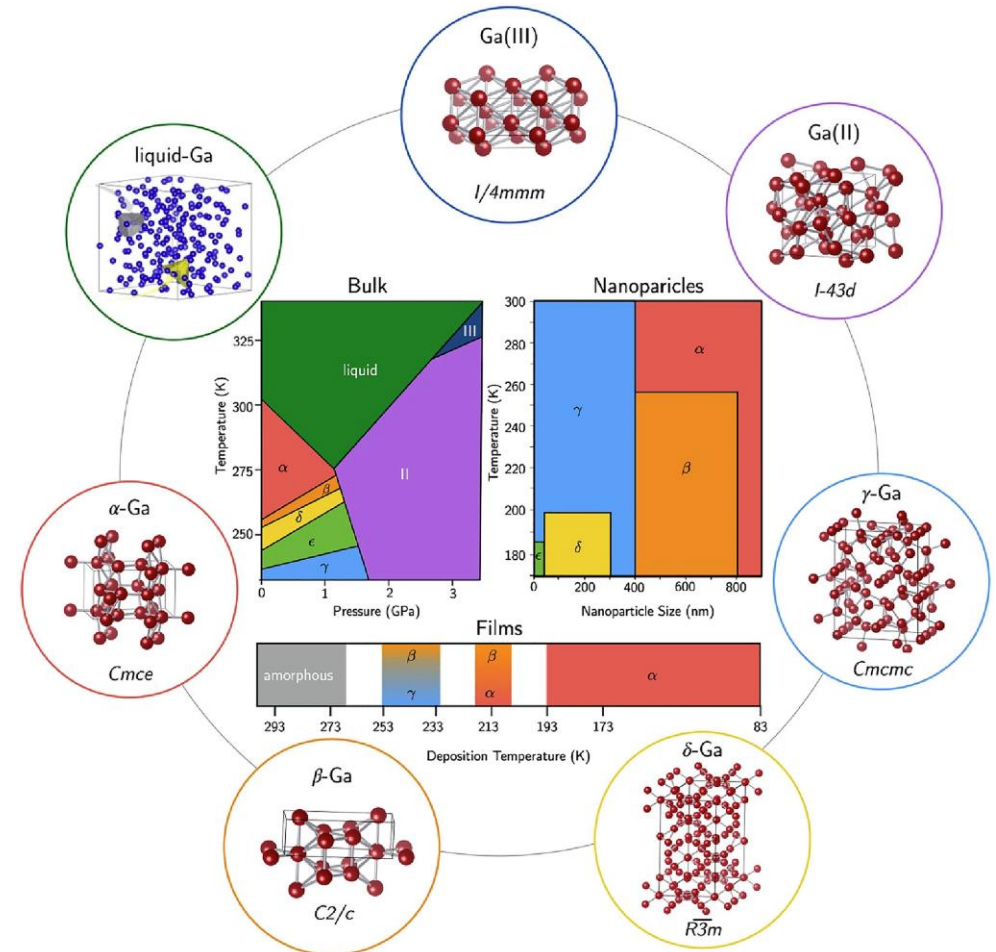
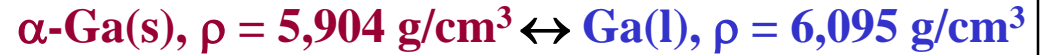
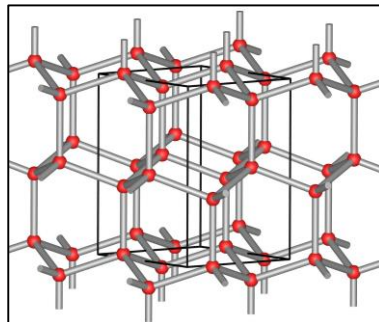
- $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $0 - 4 \text{ }^\circ\text{C}$
- Gallium Ga ($T_m = 29,78 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_b = 2403 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Silicium Si
- Einige Zeolithe
- Einige Wolframate und Molybdate

2.2 Thermische Eigenschaften

Thermischer Ausdehnungskoeffizient - Materialwissenschaftliche Herausforderung



Hexagonales Eis (I_h)



2.2 Thermische Eigenschaften

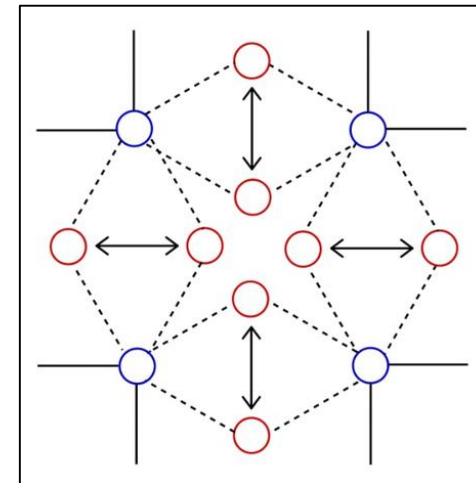
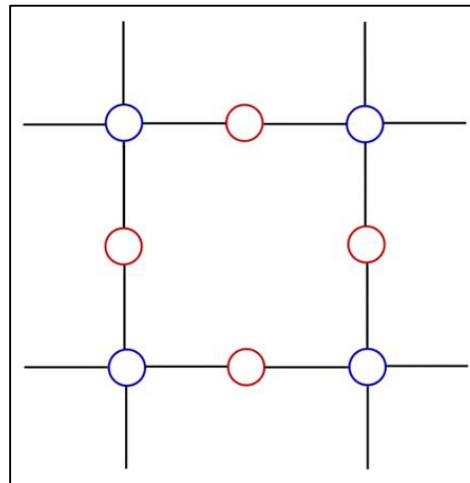
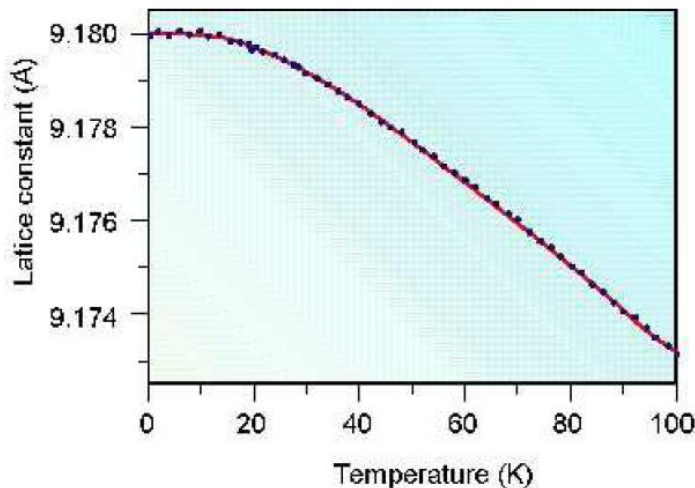
Negative thermische Ausdehnung tritt in Kristallen mit sehr offenen Strukturen auf

Ursache

Kooperative Schwingungsmoden bzw. Librationsbewegungen benachbarter Polyeder

Beispiel: ZrW_2O_8 von Arthur W. Sleight 1998 entdeckt (Inorg. Chem. 37 (1998) 2854)

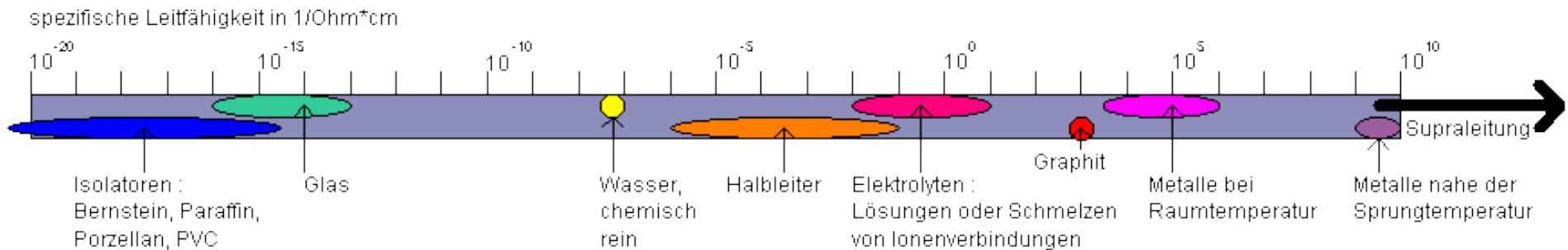
- negative thermische Ausdehnung von $T = 0$ K bis zur Zersetzung bei 1050 K
- Librationsbewegung der ZrO_6 -Oktaeder und WO_4 -Tetraeder
- Libration überkompensiert normale thermische Ausdehnung
- Zahlreiche technische Anwendungen, z. B. Elektronik, Optik, Brennstoffzellen, Sauerstoff-Sensoren, Schock-Absorber, Thermostate, Zahnersatz, Lichtquellen



2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Bedeutung

1. **Minimierung der thermischen Verlustleistung bei Hochspannungsleitungen**
⇒ **möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit der Kabelwerkstoffe (Cu, Al)**
2. **Vermeidung von elektrischen Durchschlägen oder Bildung von Lichtbögen**
⇒ **möglichst niedrige elektrische Leitfähigkeit der Isolationswerkstoffe**



3. **Erhöhung des Wirkungsgrades von Solarzellen für eine regenerative Energieversorgung**
⇒ **möglichst hoher Wirkungsgrad für die Erzeugung von Elektronen/Loch-Paaren und deren Trennung**
4. **Miniaturisierung in der Elektronik**
⇒ **gezielte Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit**
⇒ **Entwicklung optoelektronischer Bauelemente (Elektronik → Photonik)**

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Das Ohm'sche Gesetz und die elektrische Leitfähigkeit

Ohm'sches Gesetz

$$R = U/I$$

R = Widerstand [Ω]

U = Spannung [V]

I = Stromstärke [A]

ρ = spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot m$]

A = Querschnittsfläche [m^2]

l = Länge des Leiters [m]

P = Leistung [W]

σ = spezifische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$]

Der Widerstand R ist abhängig von

- Eigenschaften des Leitermaterials
- Abmessungen des Leiters

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

Aus obiger Gleichung ergibt sich, dass man die Abmessungen von Widerständen an die Vorgaben für den jeweiligen Anwendungsfall anpassen kann. Außerdem sollte die thermische Verlustleistung möglichst klein sein, um Energieverluste und unzulässige Erwärmung des Leiters zu vermeiden.

Thermische Verlustleistung

$$P = U \cdot I = I^2 \cdot R$$

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Spezifischer Widerstand und spezifische Leitfähigkeit

⇒ reine Materialeigenschaften

Art der Ladungsträger

- Elektronen
- Ionen (Kationen > Anionen)

Die spezifische Leitfähigkeit bzw. der spezifische Widerstand eines Materials hängt von der Ladung, der Anzahldicke und der Beweglichkeit der Ladungsträger ab.

$$\sigma = \sum N_{V,i} \cdot q_i \cdot \mu_i$$

N_V = Anzahl der Ladungsträger pro Volumeneinheit [m^{-3}]

q = Ladung der Ladungsträger [C]

μ = elektrische Beweglichkeit [$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

i = Ladungsträgerspezies

Leitungsvorgänge in

- Halbleitern und Isolatoren Anzahl der Ladungsträger entscheidend $\sim e^{-E_G/kT}$
- Metallen Beweglichkeit der Ladungsträger entscheidend $\sim 1/T$

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Definition der elektrischen Beweglichkeit μ

⇒ Die elektrische Beweglichkeit μ ist die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger bezogen auf die angelegte elektrische Feldstärke

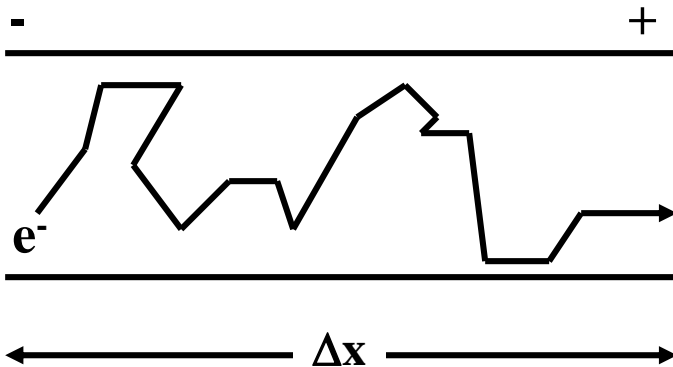
$$\mu = v/E$$

v = Driftgeschwindigkeit [m/s]
 E = elektrische Feldstärke [V/m]

Stromdichte j

$$j = N \cdot q \cdot \mu \cdot E = \sigma \cdot E$$

Die Driftgeschwindigkeit $v = \Delta x / \Delta t$ ist die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger in Feldrichtung

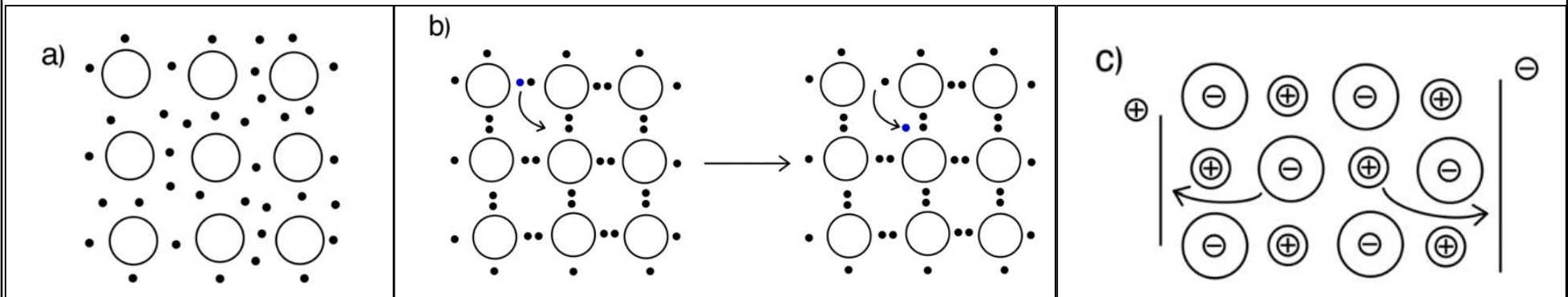


Zufällige Bewegungen eines Ladungsträgers in einem Leiter infolge von Streuung an Atomen und Gitterstörungen (Verunreinigungen)

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Ladungsträger in unterschiedlichen Materialien

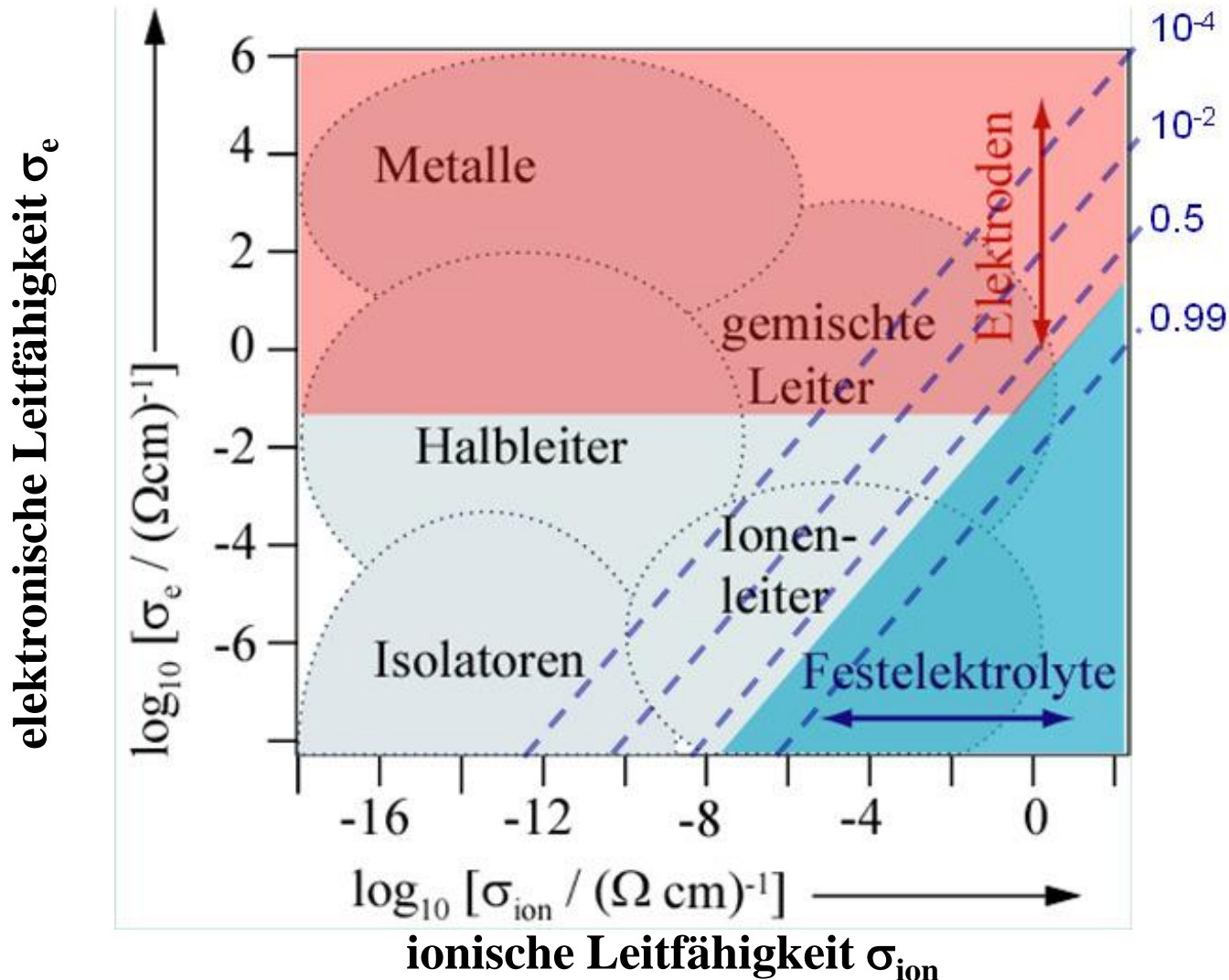
- a) **Metalle** **leichtbewegliche Valenzelektronen**
- b) **Halbmetalle/Isolatoren** **durch Bruch kovalenter Bindungen**
Promotion von Elektronen aus dem VB ins LB
- c) **Ionische Festkörper** **Diffusion von Ionen**



Leitfähigkeit: durch das Material selbst (Volumen, “Bulk”)
aufgrund von Grenzflächeneffekten (Oberfläche, “Interface”)

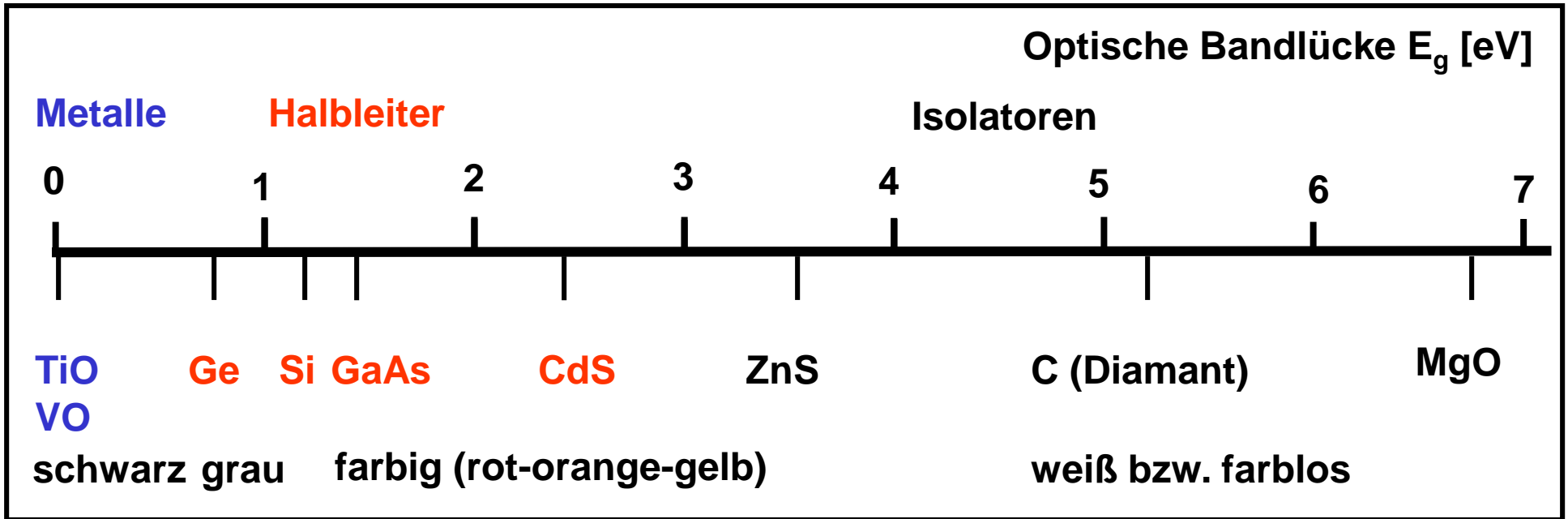
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Ladungsträger in unterschiedlichen Materialien



2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Die Bandlücke von Materialien



Metalle bzw. Metallpulver sind schwarz und undurchsichtig, weil sichtbares Licht jeder Wellenlänge absorbiert wird

Halbleiter sind farbig, weil Licht mit bestimmter Farbe bzw. Energie absorbiert wird (die Valenzelektronen werden über die Bandlücke angeregt)

In Isolatoren ist die Bandlücke so gross, dass sichtbares Licht die Elektronen nicht anregen kann. Isolatoren sind meist farblos bzw. transparent

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Spezifische elektronische Leitfähigkeit ausgewählter Materialien

Material	Elektronenkonfiguration	spezifische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$]
Na	[Ne]3s ¹	2,13·10 ⁵
K	[Ar]4s ¹	1,64·10 ⁵
Mg	[Ne]3s ²	2,25·10 ⁵
Ca	[Ar]4s ²	3,16·10 ⁵
Al	[Ne]3s ² 3p ¹	3,77·10 ⁵
Ga	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	0,66·10 ⁵
Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	1,00·10 ⁵
Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	1,46·10 ⁵
Cu	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	5,98·10 ⁵
Ag	[Kr]5s ¹ 4d ¹⁰	6,80·10 ⁵
Au	[Xe]6s ¹ 5d ¹⁰	4,26·10 ⁵
C _{kubisch} (Diamant)	[He]2s ² 2p ²	< 1·10 ⁻¹⁸
Si	[Ne]3s ² 3p ²	5,0·10 ⁻⁶
Ge	[Ar]4s ² 4p ²	0,02
Sn	[Kr]5s ² 5p ²	0,9·10 ⁵
Polyethylen	-	1·10 ⁻¹⁵
Polytetrafluorethylen	-	1·10 ⁻¹⁸
Al ₂ O ₃	[Ne] und [Ne]	1·10 ⁻¹⁴
SiO ₂ (Quarzglas)	[Ne] und [Ne]	1·10 ⁻¹⁷

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Methoden zur Einstellung der elektronischen Leitfähigkeit

In reinen, defektfreien Metallen wird die Leitfähigkeit nur durch die Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt:

- Beweglichkeit ist proportional zur Driftgeschwindigkeit
- Diese hängt von der mittleren freien Weglänge ab
- Je größer die mittlere freie Weglänge ist, desto höher ist die Beweglichkeit und damit die elektrische Leitfähigkeit
- Die mittlere freie Weglänge ist die Strecke, welche die Elektronen durchschnittlich zwischen zwei Stößen zurücklegen \Rightarrow temperaturabhängiger Widerstand ρ_T

Einfluss von Gitterstörungen (Leerstellen, Versetzungen, Korngrenzen, Fremdatome)

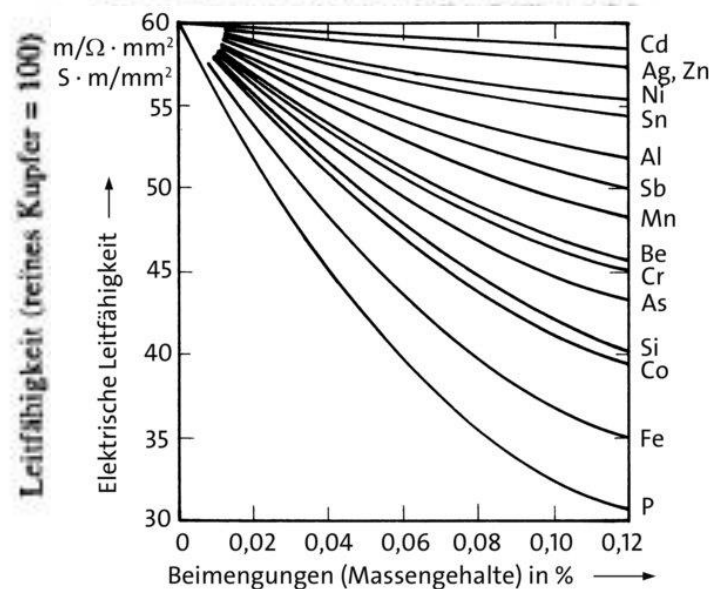
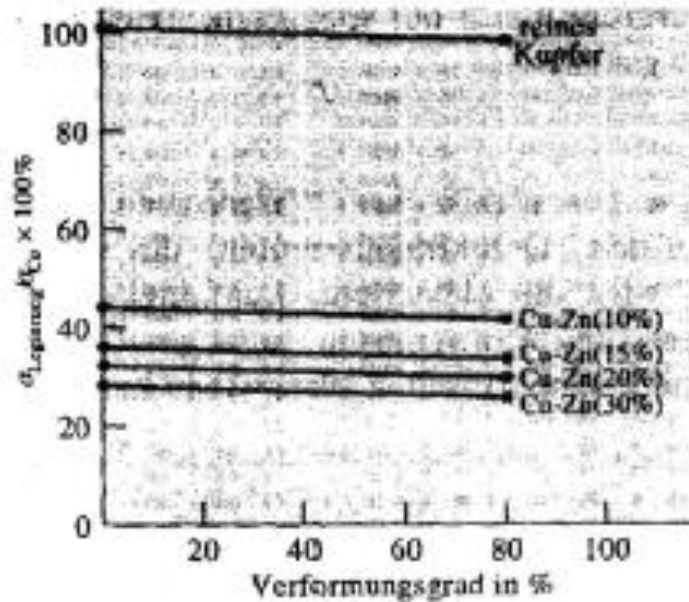
- Durch Elektronenstreuung an Gitterstörungen verringert sich die Beweglichkeit und damit die Leitfähigkeit
- Streuung an Gitterstörungen liefert temperaturunabhängigen Beitrag zum Widerstand
 $\rho_d = b \cdot (1-x) \cdot x$ mit $x = 0,0 - 1,0 =$ relativer Anteil an Fremdatomen
- Der Gesamtwiderstand ρ ergibt sich aus dem temperaturabhängigen Widerstand und dem Widerstand durch Gitterstörungen

$$\rho = \rho_d + \rho_T$$

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Methoden zur Einstellung der elektronischen Leitfähigkeit

Einfluss von Bearbeitung und Härtung am Beispiel Kupfer und Messing



Lit.: a) D.R. Askeland
Materialwissenschaften
Spektrum-Verlag 1996
b) Wikipedia

Mischkristallbildung & Kaltverformung Einfluss von Fremdelementen

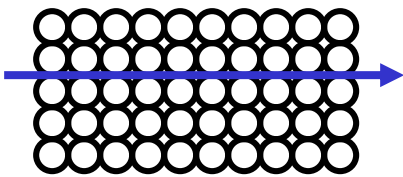
- Kaltverformung ist eine effektive Methode zur Härtung, bei der sich die elektrischen Eigenschaften nur unwesentlich ändern
- Glühen führt zur Verringerung der Defektdichte und damit zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (Bsp.: Durch Glühen bzw. Tempern von Cu)

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Einfluss der Temperatur (Metalle)

In Metallen ist eine hohe Ladungsträgerdichte vorhanden, die nicht von der Temperatur abhängt. Die unter der Wirkung einer anliegenden Spannung beschleunigte Bewegung der Leitungselektronen wird durch Stöße mit dem durch thermische Anregung schwingenden Gitter abgebremst.

Idealkristall (im Ruhezustand)

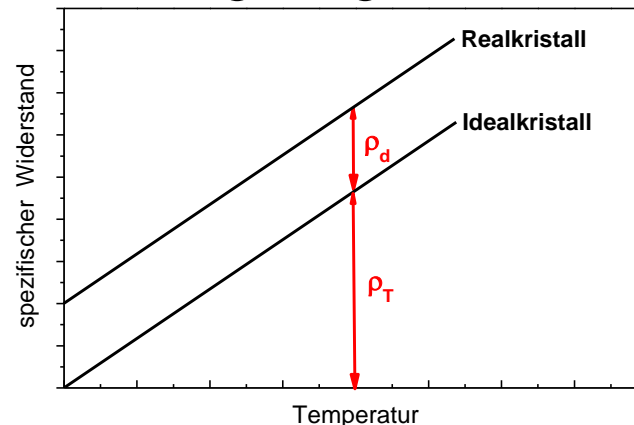
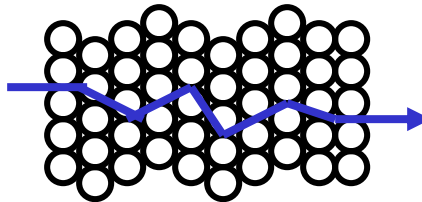


$$\rho_T = \rho_r \cdot (1 + \alpha \Delta T)$$

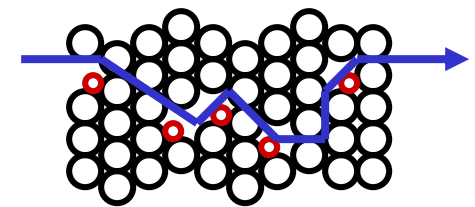
$$\rho = \rho_d + \rho_T$$

$$\Rightarrow \rho = \rho_d + \rho_r \cdot (1 + \alpha \Delta T)$$

Elektronenbewegung im
Idealkristall (thermisch angeregt)



Realkristall (thermisch angeregt)



mit α = Temperaturkoeffizient
[$\Omega\text{cm/K}$]

ρ_T = Temperaturabhängiger
Widerstand

ρ_d = Defektabhängiger
Widerstand

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

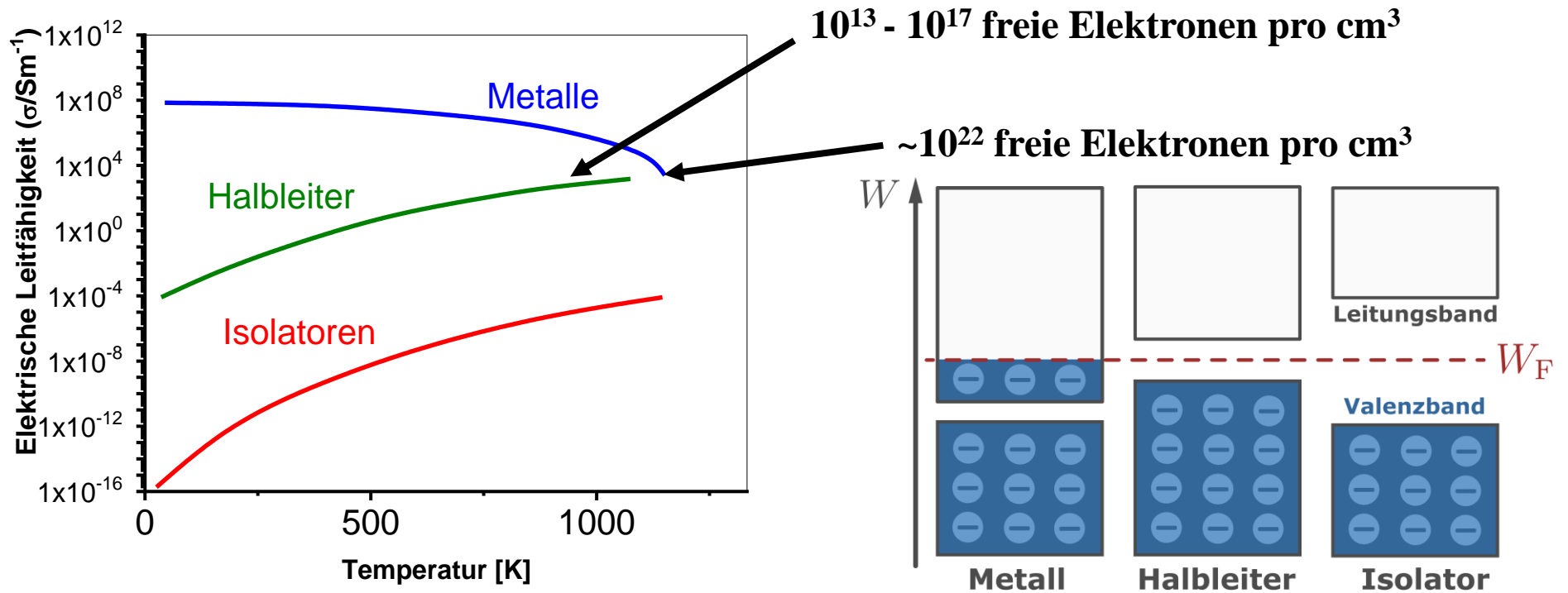
Einfluss der Temperatur (Metalle)

Beweglichkeit und elektrische Leitfähigkeit werden durch Streuprozesse vermindert, wobei der Widerstand annähernd linear mit der Temperatur ansteigt (→ **Mathiesen-Regel**)

Metall	Spezifischer Widerstand ρ_r bei RT [$10^{-6} \Omega\text{cm}$]	Temperaturkoeffizient α [K^{-1}]
Be	4,0	0,0250
Mg	4,45	0,0165
Ca	3,91	0,0042
Al	2,65	0,0043
Cr	12,90	0,0030
Fe	9,71	0,0065
Co	6,24	0,0060
Ni	6,84	0,0069
Cu	1,67	0,0068
Ag	1,59	0,0041

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Einfluss der Temperatur (Metalle - Halbleiter - Isolatoren)


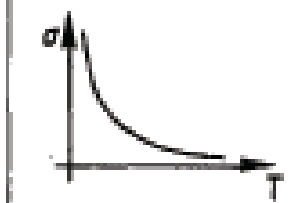
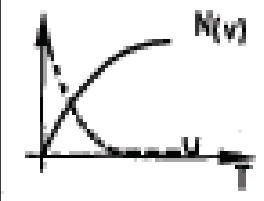
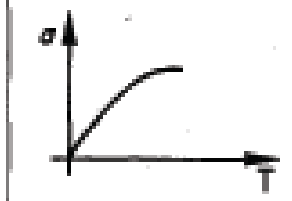
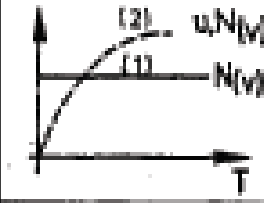
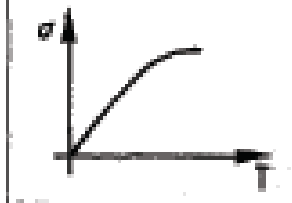

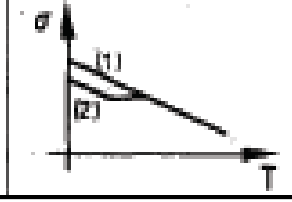


Metalle: Die elektronische Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur allmählich ab

Halbleiter und Isolatoren: Die elektronische Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur zu

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

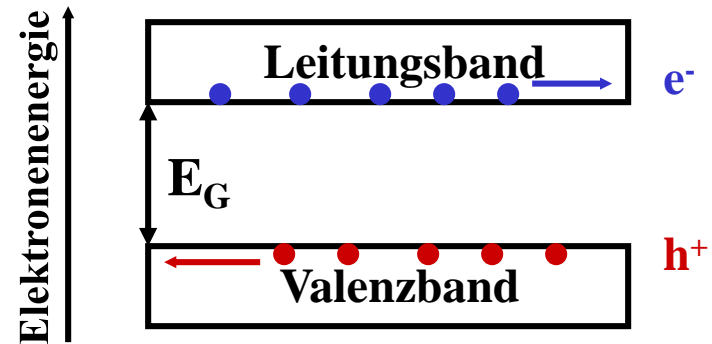
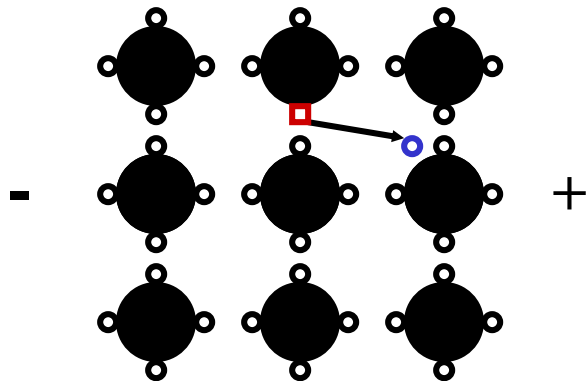
Einfluss der Temperatur auf verschiedene Typen elektronische Leiter

Typ	Ladungsträgerdichte N_V	Beweglichkeit μ	Temperaturabhängigkeit von $N_{(v)}$ und μ	Temperaturabhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit
Metalle	konstant	$\sim T^{-1}$		
Eigenhalbleiter	$\sim \exp(-\Delta E/kT)$	$\sim T^{-3/2}$		
Festelektrolyte	konst. (1) $\sim \exp(-\Delta E/kT)$ (2) $\sim \exp(-\Delta E/kT)$			
Flüssigelektrolyte	konst. (1) $\sim \alpha_T$ (2)	abnehmend		

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Einfluss der Temperatur (Eigenhalbleiter)

Für Leitfähigkeit in Eigenhalbleiter bzw. intrinsischen Halbleitern müssen Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden



- Die Anzahl von Elektronen und Löchern ist in intrinsischen Halbleitern gleich groß
 - ⇒ Bildung von Elektron-Loch-Paaren
 - ⇒ $N_V = N_{V,e} = N_{V,h}$
- Die Anzahl von Elektronen-Loch-Paaren bestimmt die spezifische Leitfähigkeit
 - ⇒ $\sigma = N_{V,e} \cdot q \cdot \mu_e + N_{V,h} \cdot q \cdot \mu_h$
 - μ_e = Beweglichkeit der Elektronen
 - μ_h = Beweglichkeit der Löcher
 - ⇒ $\sigma = N_V \cdot q \cdot (\mu_e + \mu_h)$

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Einfluss der Temperatur (Eigenhalbleiter)

Die Anzahl der Elektronen-Loch-Paare N_V (Excitonen) ist stark temperaturabhängig!

$T = 0 \text{ K}$

⇒ Alle Elektronen im Valenzband

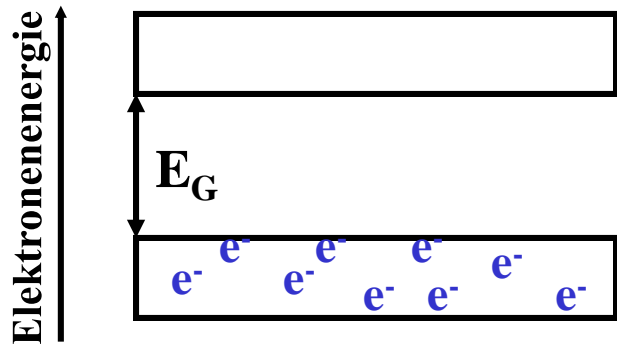
$$N_V = 0$$

$T > 0 \text{ K}$

⇒ Mit steigender Temperatur wächst die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband

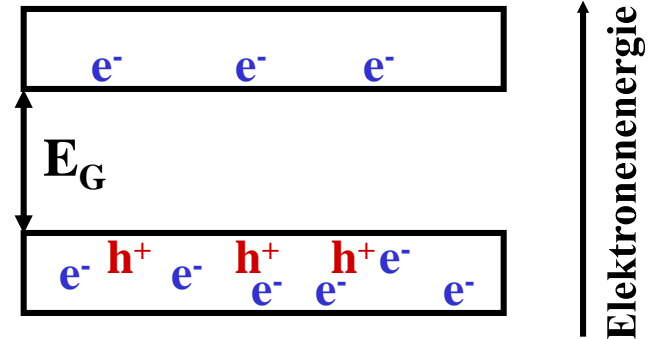
$$N_V = N_{V,e} = N_{V,h} = N_{V,\infty} \cdot \exp(-E_G/2kT)$$

($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)



Leitungsband

Valenzband



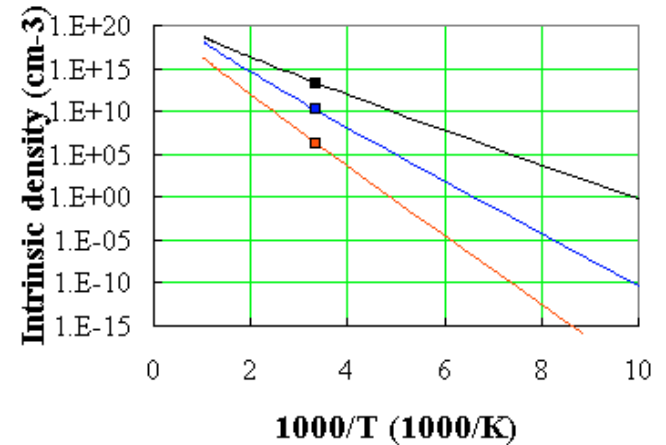
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Einfluss der Temperatur (Eigenhalbleiter)

Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Eigenhalbleiters lautet:

$$\sigma = N_V \cdot q \cdot (\mu_e + \mu_h) \quad \text{und} \quad N_V = N_{V,e} = N_{V,h} = N_{V,\infty} \cdot \exp(-E_G/2kT)$$

$$\sigma = q \cdot (\mu_e + \mu_h) \cdot N_{V,\infty} \cdot \exp(-E_G/2kT)$$



Material	Elektronenbeweglichkeit [cm ² /V·s]	Löcherbeweglichkeit [cm ² /V·s]
Csp ³	1800	1400
Si	1900	500
Ge	3800	1820
Sn	2500	2400
GaP	300	100
GaAs	8800	400

- Die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher sind proportional zu $T^{-3/2}$, fallen also mit der Temperatur
- Die Temperaturabhängigkeit der Anzahldichte dominiert jedoch so stark, dass insgesamt die Leitfähigkeit mit der Temperatur steigt

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Die Größe der Bandlücke E_G hängt von der chemischen Zusammensetzung, von der Elektronegativitätsdifferenz und vom Strukturtyp ab

Substanz	Strukturtyp	Bandlücke E_G [eV] bei RT	EN-Differenz
MgF ₂	Rutil	12,0	2,9
MgO	Kochsalz	7,8	2,3
AlN	Wurtzit	6,2	1,4
Csp ³	Diamant	5,3	0,0
GaN	Wurtzit	3,5	1,2
AlP	Zinkblende	3,0	0,6
GaP	Zinkblende	2,2	0,4
Si (kristallin)	Diamant	1,11	0,0
ZnSe	Zinkblende	2,3	0,9
GaAs	Zinkblende	1,43	0,4
Ge	Diamant	0,67	0,0
InSb	Zinkblende	0,18	0,2
α -Sn (grau)	Diamant	0,08	0,0

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Einfluss der Temperatur (Dotierte Halbleiter)

- **In dotierten Halbleitern (Störstellenhalbleitern) werden Fremdatome (Dotierungen) zugesetzt**
- **Die Art der Fremdatome bestimmt den Leitungstyp, die Anzahl der Fremdatome bestimmt die Leitfähigkeit**

Man unterscheidet

**n-Halbleiter, die durch Zusatz höherwertiger Elemente entstehen
(Die Elektronenleitung überwiegt: n-(negativ)-Halbleiter)**

und

**p-Halbleiter, die durch Zusatz niederwertiger Elemente entstehen
(Die Löcherleitung überwiegt: p-(positiv)-Halbleiter)**

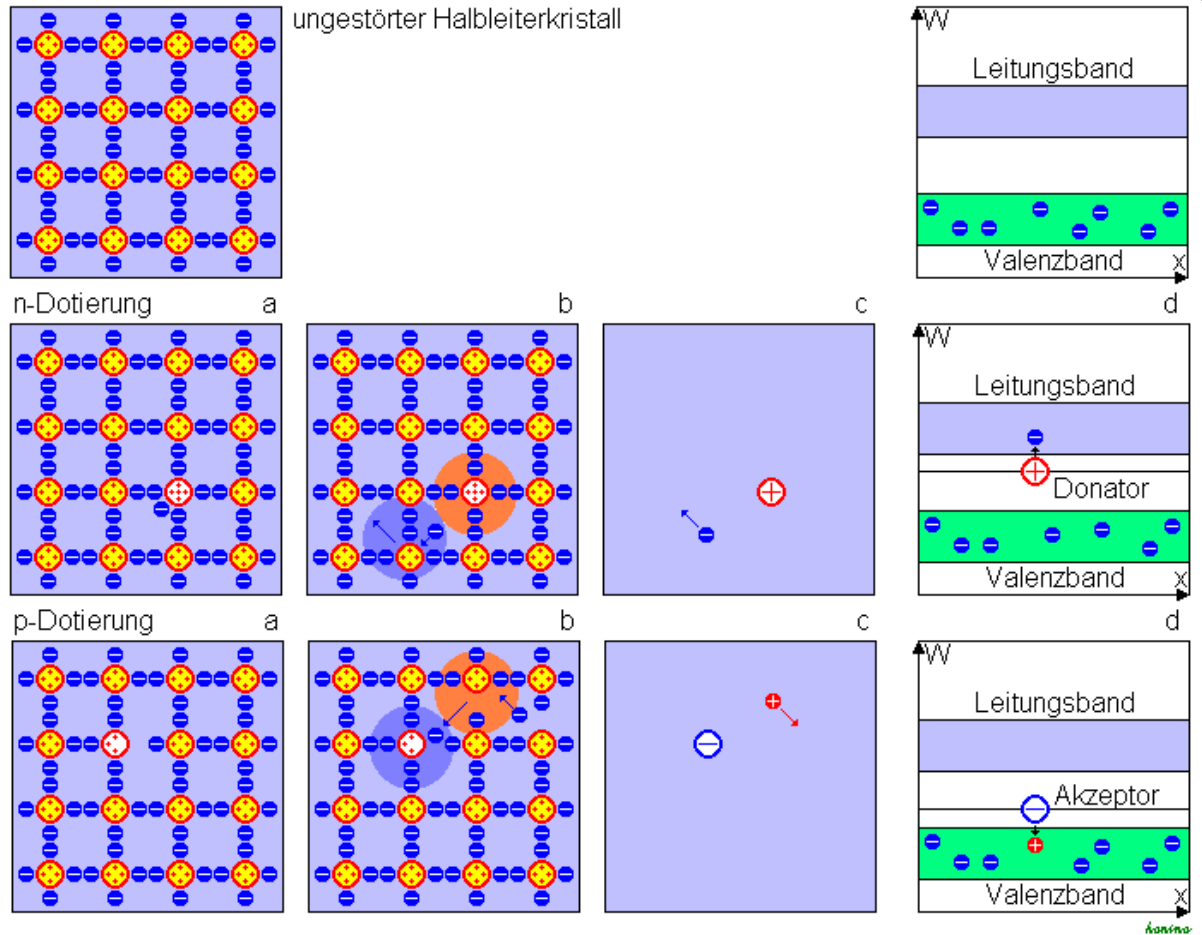
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Störstellenhalbleiter = Eigenhalbleitern + Dotierungen

Beispiel: Dotierung von Silicium
 Durch Dotierung von hochreinem Silicium ($\sigma = 5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) lässt sich dessen Leitfähigkeit erhöhen

n-Si Donatoren:
 P, As, Sb „Elektronenleiter“
 1 ppm P $\Rightarrow \sigma = 10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

p-Si Akzeptoren:
 B, Al, Ga, In „Lochleiter“
 1 ppm B $\Rightarrow \sigma = 4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$



Typische Konzentration der Dotierungen: 10^{21} m^{-3} (Gitteratome $\sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$) $\Rightarrow \sim 10^{-5}\%$

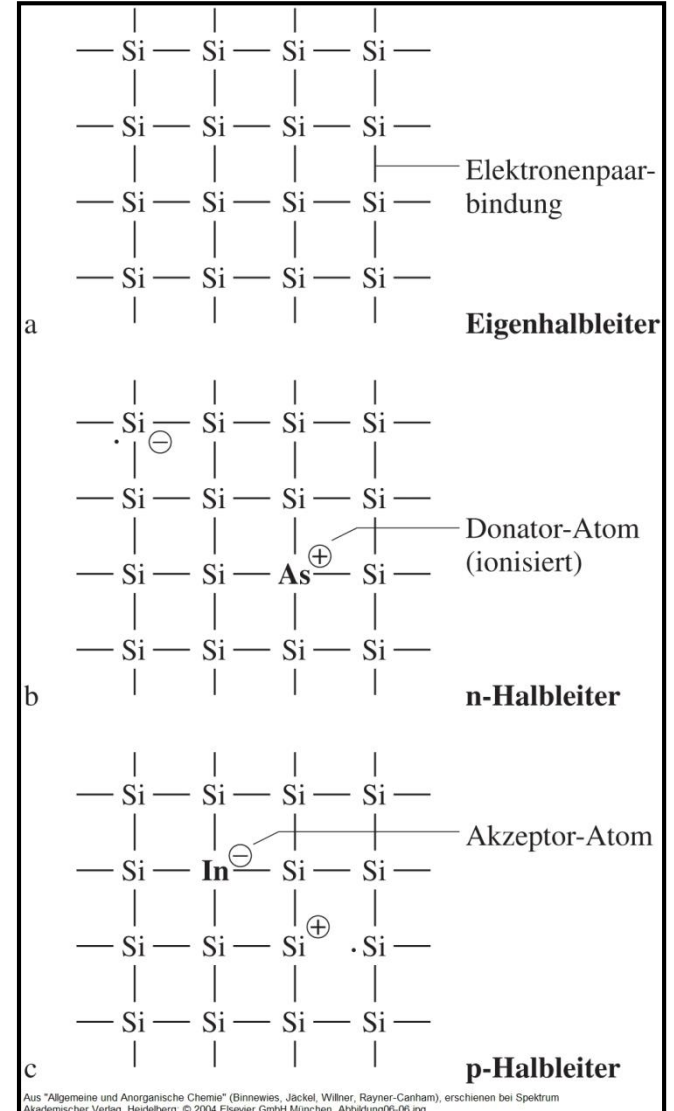
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Siliziumbasierte Halbleitermaterialien

n-Halbleiter Elektronenüberschuss
P, As, Sb **5 Außenelektronen**
Si **4 Außenelektronen**

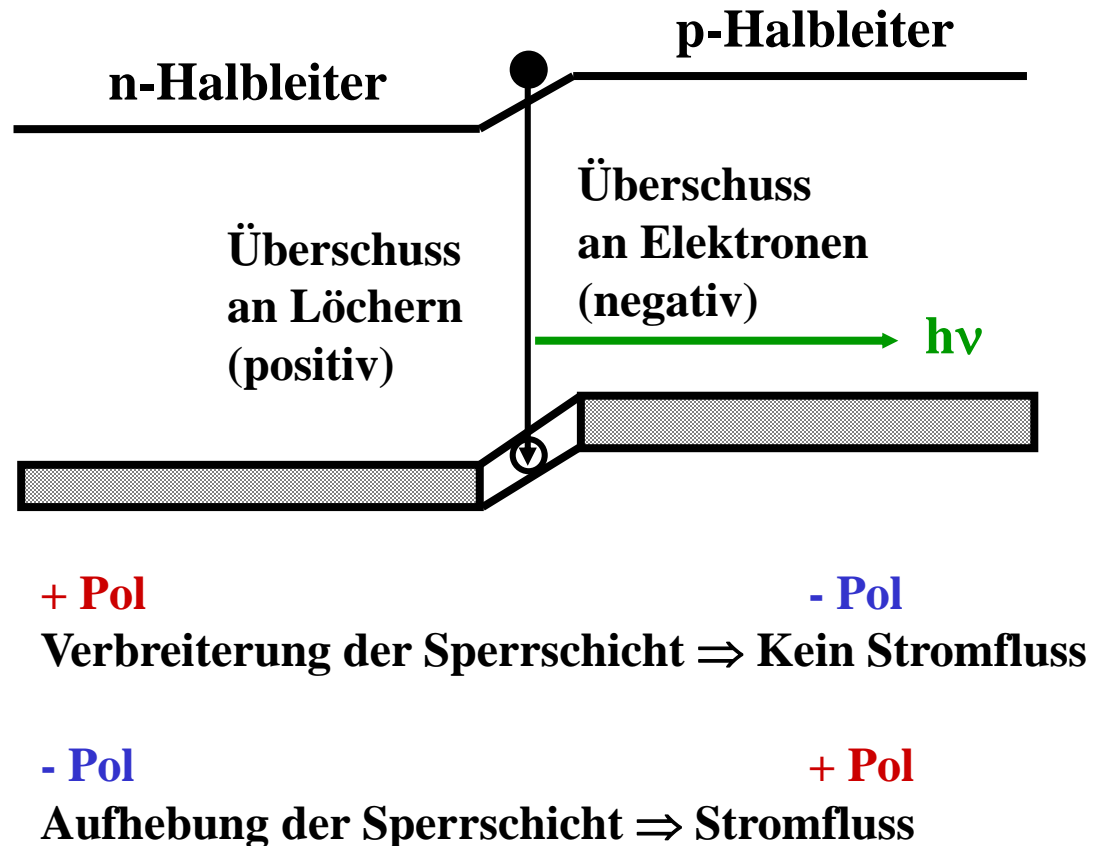
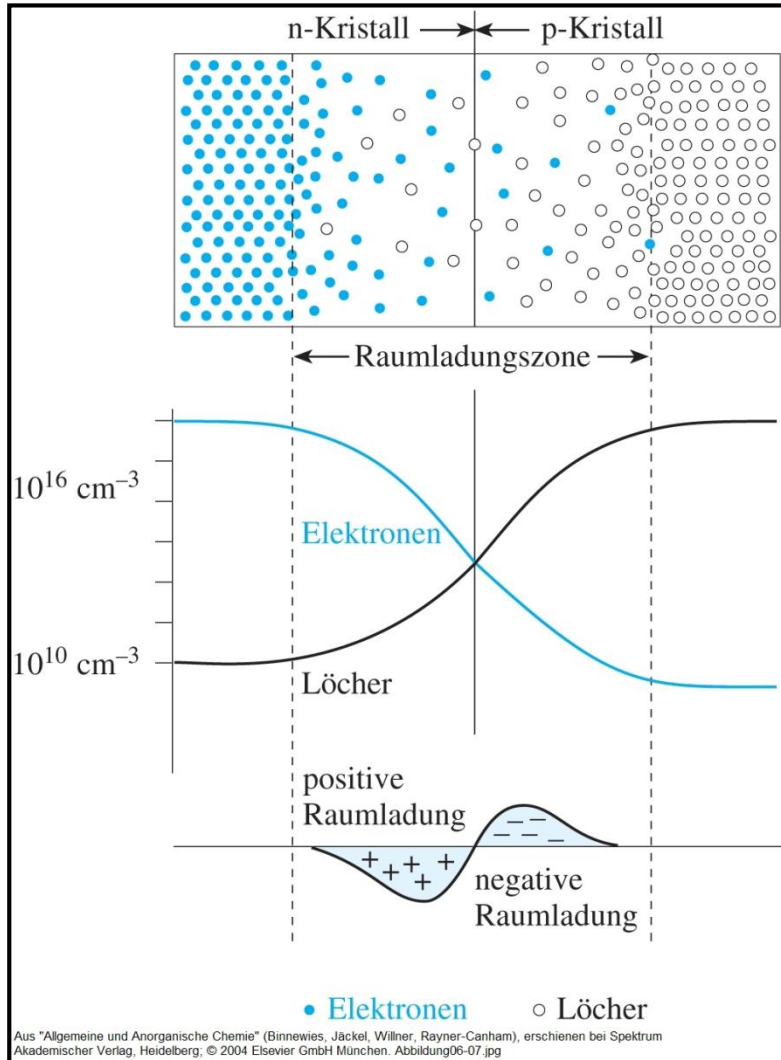
p-Halbleiter Elektronenmangel
B, Al, Ga, In **3 Außenelektronen**
Si **4 Außenelektronen**

Dopand	Si		Ge	
	E_d [eV]	E_a [eV]	E_d [eV]	E_a [eV]
P	0,045		0,0120	
As	0,049		0,0127	
Sb	0,039		0,0096	
B		0,045		0,0104
Al		0,057		0,0102
Ga		0,065		0,0108
In		0,160		0,0112



2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Exkurs: p/n-Diode (Grenze zwischen einem n- und p-dotierten Halbleiterkristall)



2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Einfluss der Temperatur (dotierte Halbleiter)

Neben Störstellenleitung, d.h. des Donators, ist auch Eigenleitung vorhanden

Die Gesamtanzahldichte der Ladungsträger beträgt:

$$N_{V,ges} = N_{V,e,Donator} + N_{V,e,intrinsisch} + N_{V,h,intrinsisch} \quad \text{für n-Halbleiter}$$

$$N_{V,ges} = N_{V,h,Akzeptor} + N_{V,e,intrinsisch} + N_{V,h,intrinsisch} \quad \text{für p-Halbleiter}$$

Beitrag der
Dotierung

Beitrag der
Eigenleitung

$$N_{V,ges} = N_{V,\infty,Donator} \cdot \exp(-E_d/kT) + 2N_{V,\infty,intrinsisch} \cdot \exp(-E_G/2kT)$$

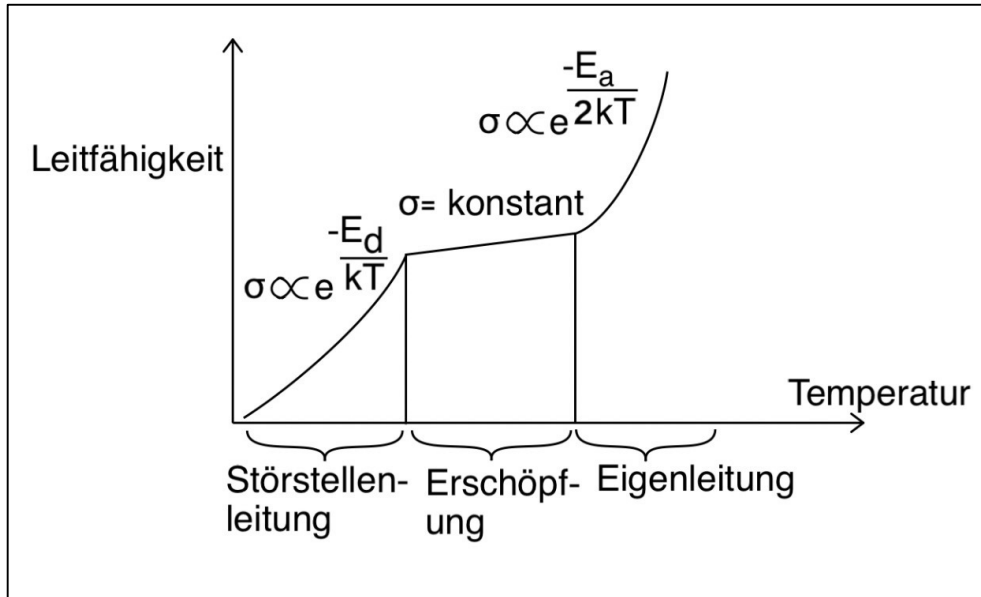
- Bei tiefen Temperaturen ist die Eigenleitung vernachlässigbar, bei hohen Temperaturen dominiert sie dagegen
- Dazwischen existiert ein Plateaubereich, in dem die Leitfähigkeit temperaturunabhängig ist (Donator-Erschöpfung)

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

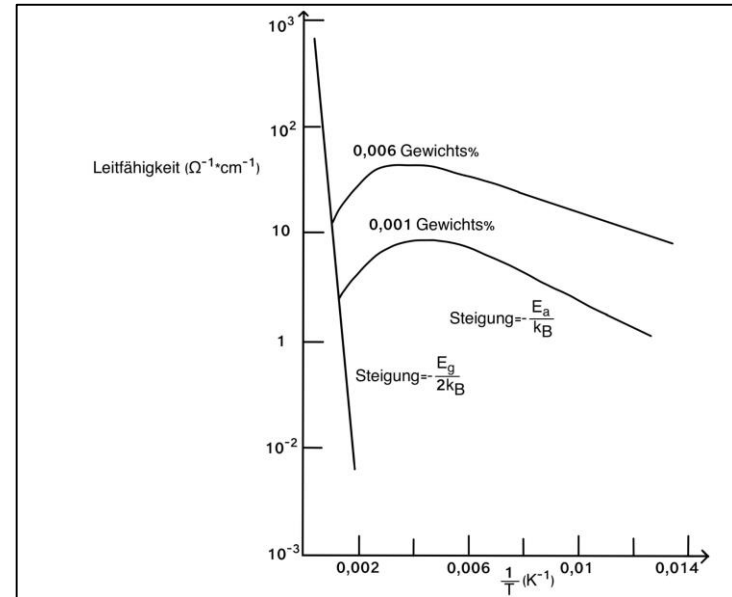
Einfluss der Temperatur (dotierte Halbleiter)

Am Beispiel von Si:P (n-Halbleiter)

Lineare Auftragung (σ über T)



Arrhenius Auftragung ($\ln \sigma$ über $1/T$)



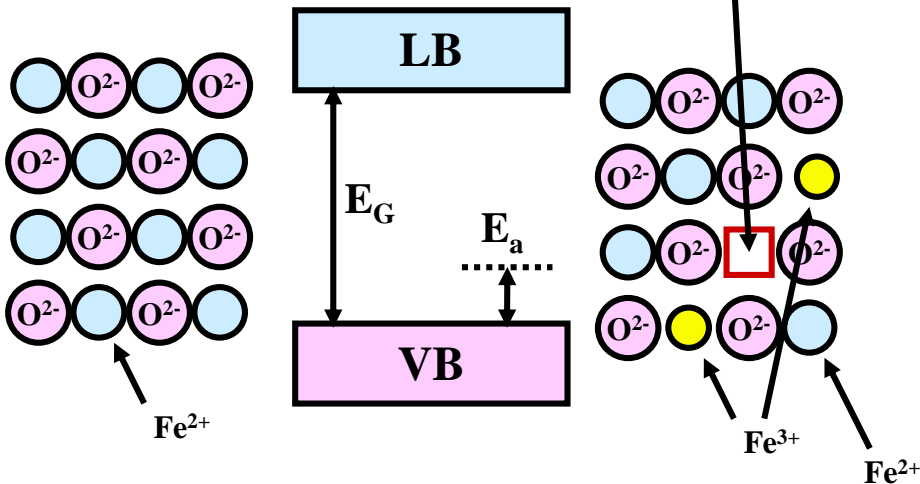
Lit.: D.R. Askeland, Materialwissenschaften, Spektrum-Verlag 1996

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

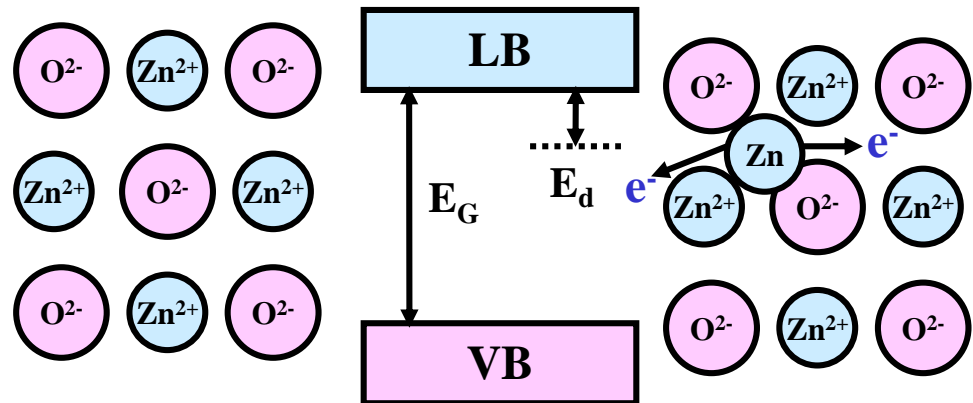
Einfluss der Temperatur (Defekthalbleiter)

Defekthalbleiter oder nichtstöchiometrische Halbleiter sind ionische Verbindungen, die entweder einen Überschuss an Anionen (p-Leitung) oder Kationen (n-Leitung) enthalten

Fe_{1-x}O
p-Defekthalbleiter



ZnO_{1-x} ($\text{ZnO}:\text{Zn}$)
n-Defekthalbleiter



- Kommt bei Verbindungen vor, in denen das Kation zum Valenzwechsel neigt!
- Defekte führen bei optischen Materialien (Leuchtstoffen, Pigmenten) zur Vergrauung

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

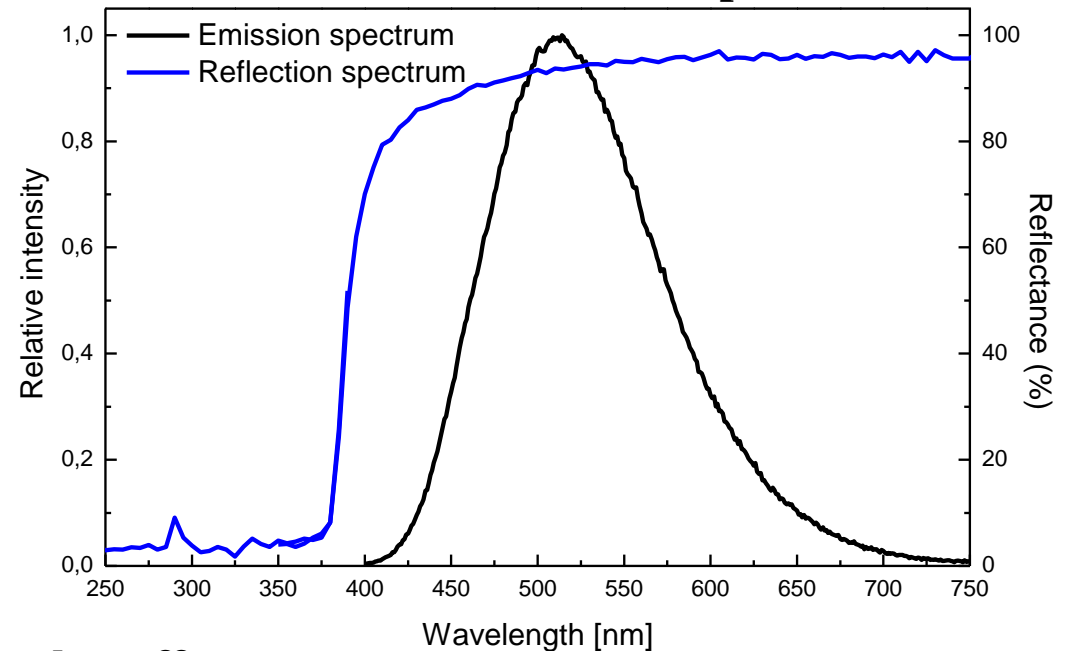
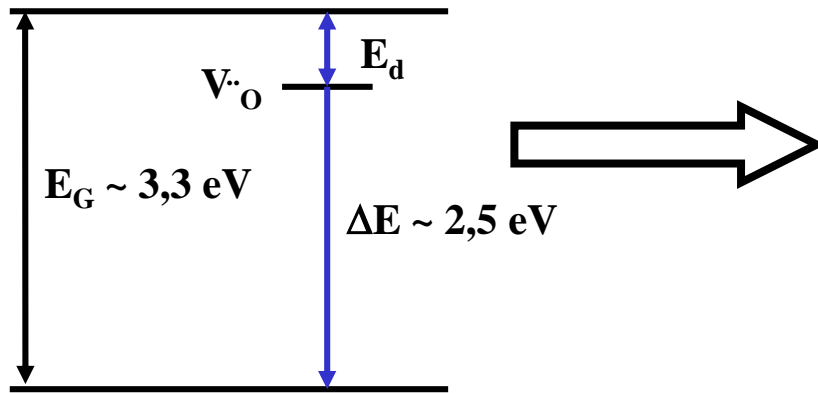
Defekthalbleiter zeigen Lumineszenz

Beispiel: ZnO:Zn, V $\cdot\cdot$ O



Sauerstoffdefekte = Donatoren, n-Halbleiter

Emissions- und Reflexionsspektrum



⇒ Anwendung als Elektrolumineszenzleuchtstoff

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Einfluss der Temperatur: Supraleiter

Definition

Supraleiter sind Materialien, die beim Unterschreiten einer bestimmten Temperatur (Sprungtemperatur) ihren elektrischen Widerstand verlieren und unterkritische Magnetfelder aus ihrem Inneren verdrängen (Meißner-Ochsenfeld-Effekt)

⇒ Bisher bei mehr als 10000 Materialien beobachtet

Normaler Leiter

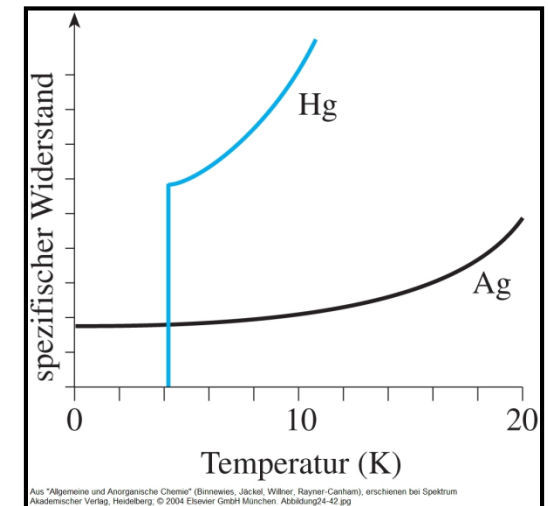
Streuung der Elektronen an Defekten und Wechselwirkung mit Gitterschwingungen (Elektron-Phonon-Streuung) ⇒ Fermionen

Supraleiter

Paarweise Kopplung von Leitungselektronen durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung ⇒ Bosonen (Spin: 0, 1h, 2h)



Schwebender Hochtemperatursupraleiter im Magnetfeld



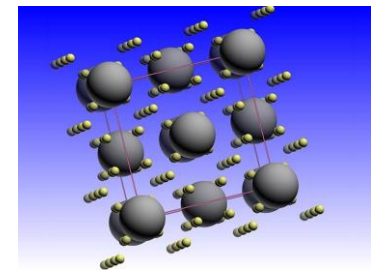
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Geschichte der Supraleiterforschung

Jahr	Material	T_c [K]	Autor/Literatur
1911	Hg	4,2	<i>H.K. Onnes</i>
1930	Nb	9,3	
1933	Meißner-Ochsenfeld-Effekt		<i>W. Meißner, R. Ochsenfeld</i>
1950	Nb ₃ Sn	18,1	
1957	BCS-Theorie		<i>Bardeen, Cooper, Schrieffer</i>
1972	Nb ₃ Ge	23,3	
1986	La _{1,8} Ba _{0,2} CuO ₄	35	<i>J.G. Bednorz, K.A. Müller</i>
1987	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	93	
1988	Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _x	125	
1988	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	127	
1993	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x}	135	
1995	Druckanwendung	164	
2019	LaH ₁₀ bei 170 GPa	250	<i>M.I. Eremets, Nature 569 (2019) 528</i>
2023	LuH ₂ :N bei 1 MPa	294	<i>R.P. Dias, Nature 615 (2023) 244</i>



Heike Kamerlingh Onnes 1911



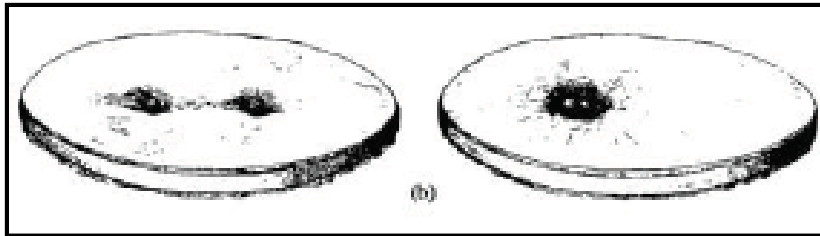
Heute bekannte Supraleiter: Metalle, Legierungen, Cuprate, org. Verbindungen, Fullerene

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

BCS-Theorie: Cooper-Paare

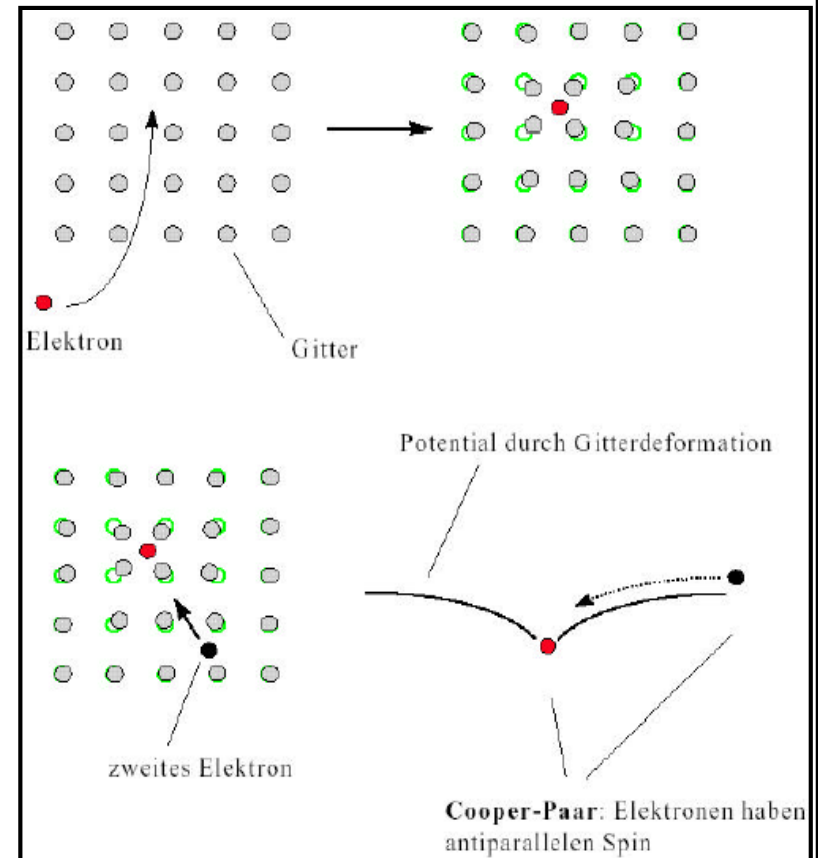
Unterhalb von T_c bilden Elektronen mit antiparallelen Spin Cooper-Paare

Ein Elektron erzeugt durch seine Ladung in seiner Umgebung eine elastische Verzerrung des Gitters, d.h. der Atomrümpfe. Bewegt sich ein Elektron durch das Gitter, wandert diese Verformung mit. In Cooper-Paaren gibt es nun ein 2. Elektron, das durch diese Gitterverformung an das 1. gekoppelt ist.



**e⁻-Abstand:
0,1 – 1 μm !**

Cooper-Paare können nur bei kleinen Temperaturen existieren. Bei hohen Temperaturen wird die Wechselwirkung zwischen den gekoppelten Elektronen aufgehoben, die Elektronen verhalten sich metallisch.

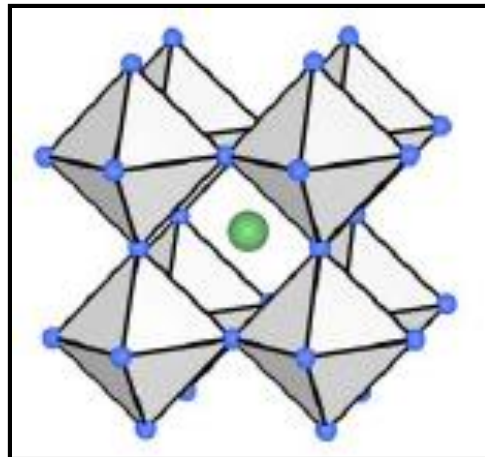
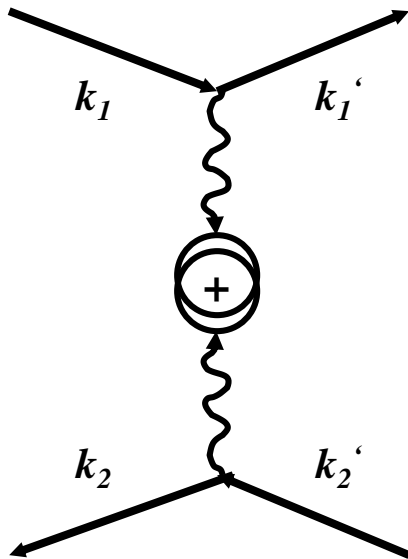


2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

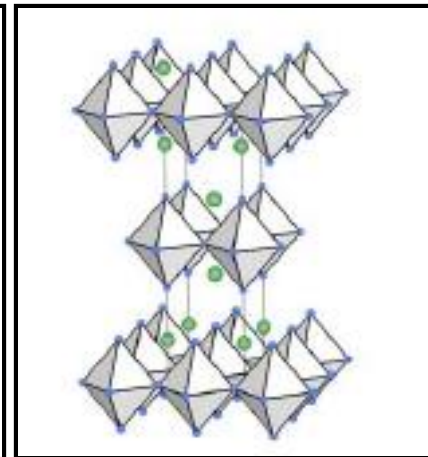
Hochtemperatursupraleiter

Bedingungen

- Starke Kopplung der Elektronenbewegung an die Gitterschwingungen
- ⇒ HT-Supraleiter sollten bei RT schlechte Leiter sein (keramische Verbindungen)
- ⇒ Gute metallische Leiter (Cu, Ag) gehen nicht in den supraleitenden Zustand über
- Leichte elektrische Polarisierung bestimmter Gitterbausteine
- ⇒ Kleine Kationen mit hoher Koordinationszahl



CaTiO_3 (Perovskit)



La_2CuO_4 (K₂NiF₄-Typ)

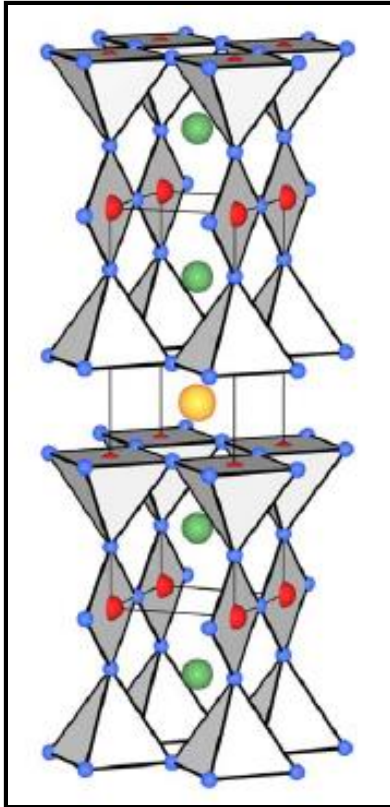
$\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$

La_2CuO_4 ist antiferromagnetisch und nicht-leitend, da Cu^{2+} ([Ar]d⁹) Superaustausch zeigt. $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ist gemischt-valent ($\text{Cu}^{2+/3+}$), wodurch der Antiferromagnetismus und damit die Kopplung der Elektronen aufgehoben wird.

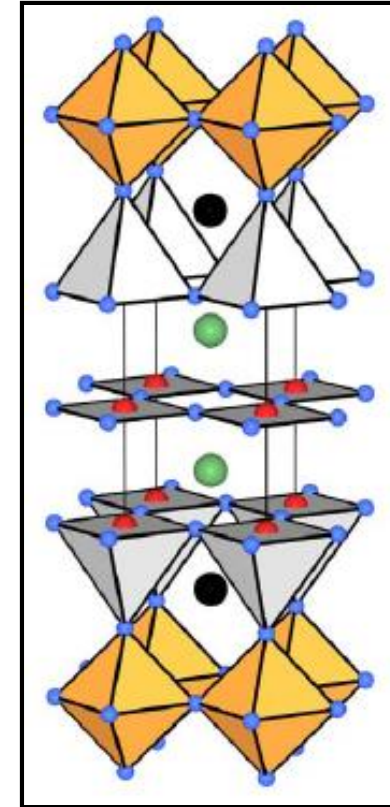
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Hochtemperatursupraleiter

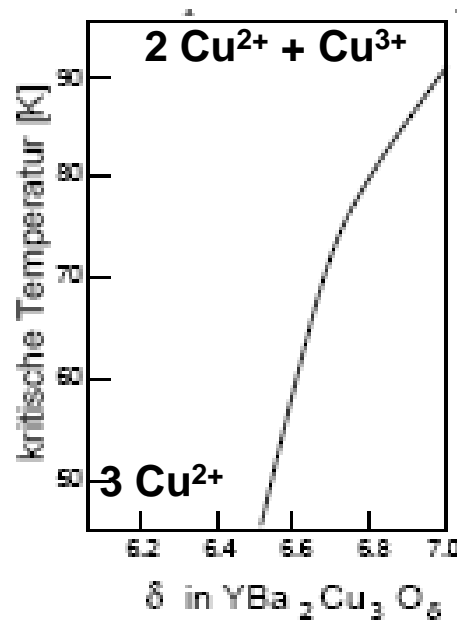
Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$



Struktur von $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$



Einfluss des Sauerstoffgehaltes δ auf die Sprungtemperatur



CuO_2 -Schichten vermitteln die Supraleitung, Y^{3+} -Kationen wirken als „Spacer“

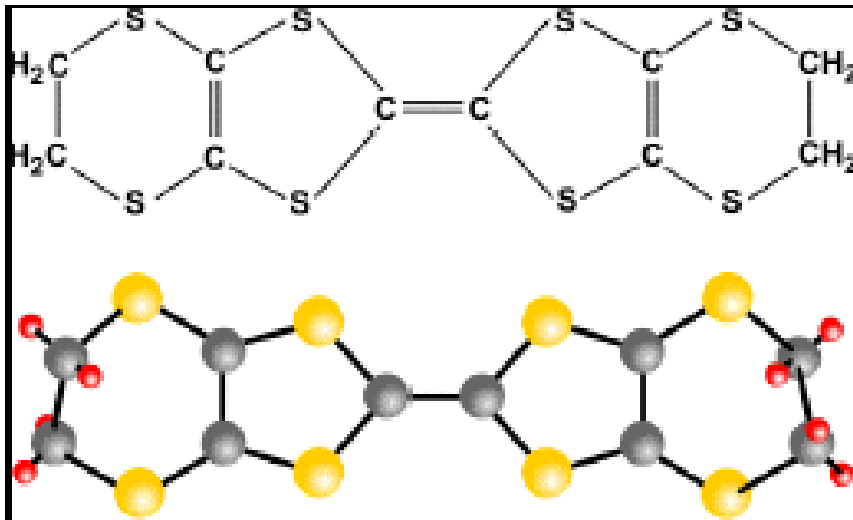
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Organische Hochtemperatursupraleiter

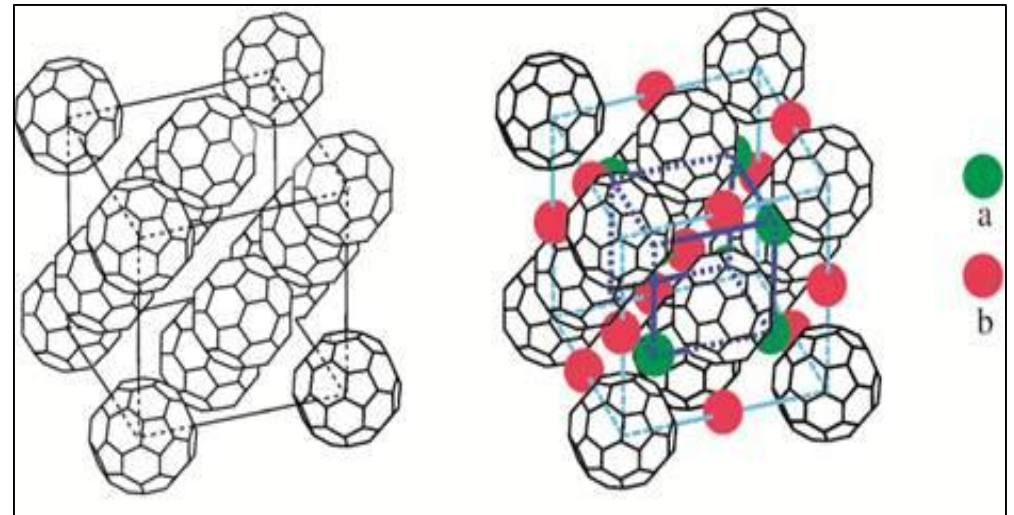
Organische Verbindungen, wie z.B. Polymere, sind normalerweise Isolatoren.

Auch hier ist Cooper-Paar Bildung möglich (W.A. Little)

- Theoretisch T_{Sprung} bis zu 300 K
 - Großes Potential durch die Vielfalt der Synthesemöglichkeiten
- ⇒ Fulleridsupraleiter: K_3C_{60} : $T_c = 19 \text{ K}$, Rb_3C_{60} : $T_c = 27 \text{ K}$, Cs_3C_{60} : $T_c = 40 \text{ K}$
- ⇒ Komplexsupraleiter: $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$: $T_c = 11 \text{ K}$



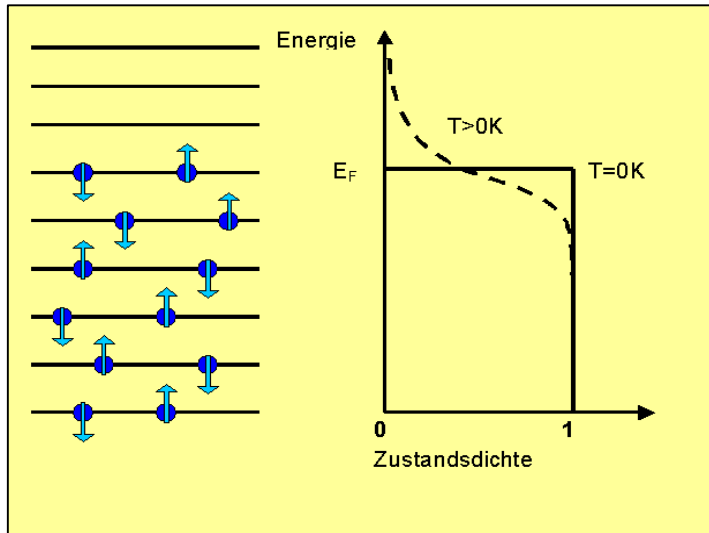
Bisethylenedithiotetrathiafulvalen (BEDT-TTF)



C₆₀ Fullerenen

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

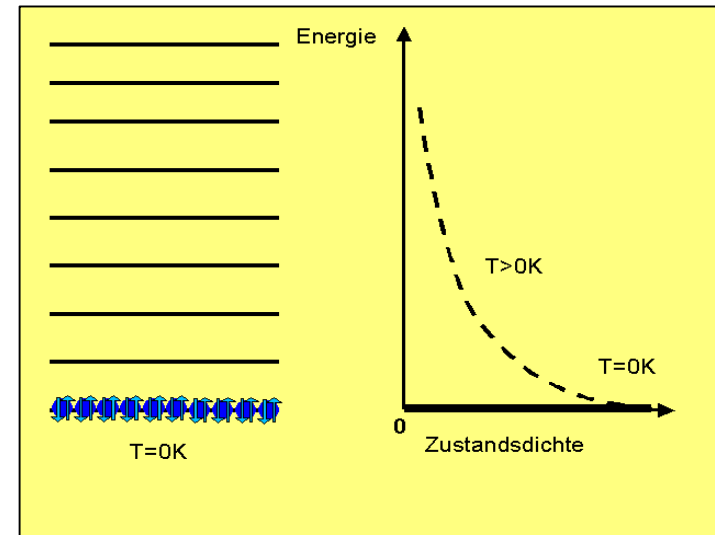
Fermi-Dirac-Statistik



Fermionen sind Teilchen mit halbzähligem Spin, z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen, Neutrinos, Quarks

Das Pauli-Verbot besagt, dass jeder Energiezustand nur mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden kann

Bose-Einstein-Statistik



Bosonen sind Teilchen mit ganzzahligen Spin, z.B. Photonen, Deuteriumkerne, Bosonen, Gluonen, Gravitonen (hypothetisch)

Cooper-Paare bilden sich aus Elektronen mit entgegengesetzten Spins, d.h. der Gesamtspin ist Null. Cooper-Paare sind also Bosonen. Das Pauli-Verbot gilt nicht mehr. Alle Cooper-Paare dürfen den gleichen Quantenzustand mit gleicher Energie einnehmen

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt

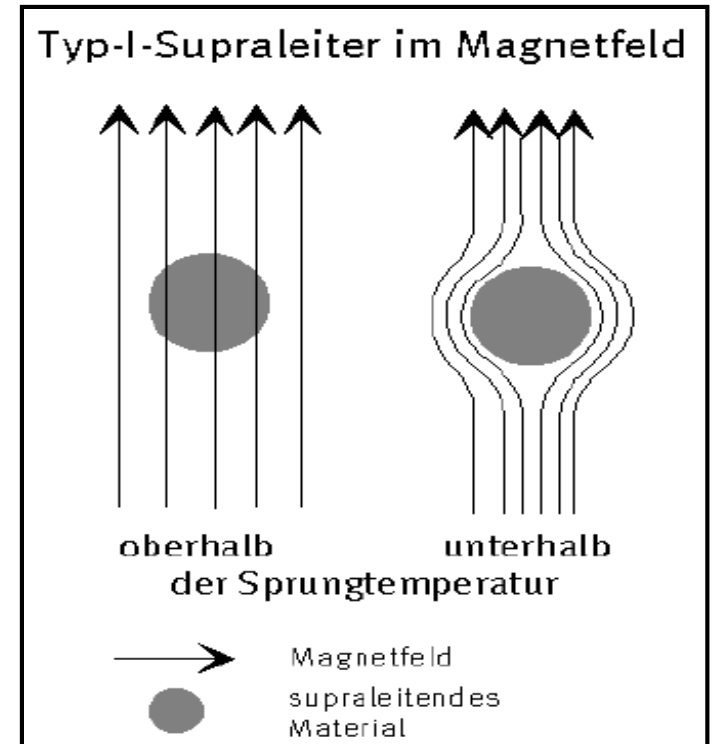
Walther Meißner und Robert Ochsenfeld 1933

Ein externes Magnetfeld wird aus dem Inneren des Supraleiters verdrängt, d.h. der Supraleiter wird zum idealen Diamagneten (alle Elektronen gepaart)

Erklärung

Unterhalb der Sprungtemperatur bilden sich im Inneren des Supraleiters Wirbelströme, die wiederum ein Magnetfeld verursachen

Beide Magnetfelder kompensieren sich
⇒ Der Magnet schwebt



2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Anwendung von Hochtemperatursupraleitern

- **NMR-Spektroskopie**
- **Kernspintomographie (MRT)**
- **Bahn-Antriebstechnik (Magnetschwebebahn)**
- **Elektromotoren und Generatoren**
- **Kernfusionsanlagen**
- **Gleich- und Wechselstromleitungen**
- **Teilchenbeschleuniger**
- **Messung extrem kleiner Magnetfelder (Superconducting QUantum Interference Device SQUID)**



2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

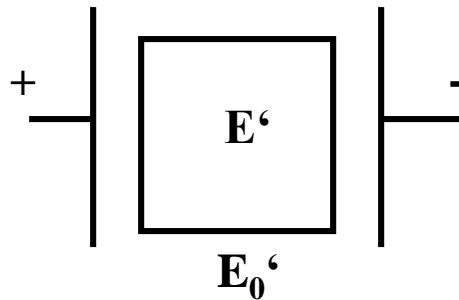
Isolatoren (Dielektrika)

- ⇒ Ein sehr hoher elektrischer Widerstand wird durch einen großen Energieabstand zwischen Valenz- und Leitungsband bedingt: $E_g > 3.0 \text{ eV}$
- ⇒ Keramiken und Polymere

Isolatoren können Informationen erzeugen (Sender) oder empfangen (Antenne) oder in Form von Kondensatoren elektrische Ladung speichern

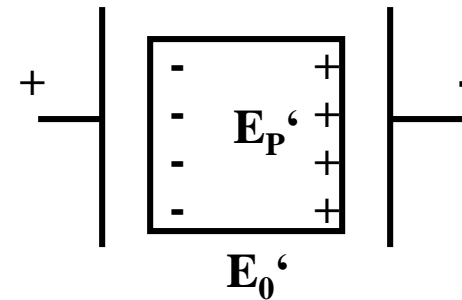
Der Begriff „Dielektrikum“ bringt zum Ausdruck, dass ein äußeres elektrisches Feld in das Material eindringen kann.

In Metallen oder Halbleitern ist $E' = 0$



Freie Ladungen verschieben sich bis $E' = 0$

In Isolatoren (Dielektrika)

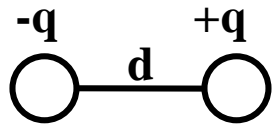


Das äußere Feld wird durch Polarisation reduziert

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Dipole und Polarisation

Unter der Wirkung eines elektrischen Feldes E_0 können in einem Material **Dipole** entstehen oder permanent vorhandene Dipole in Feldrichtung ausgerichtet werden.



Elementare Dipole sind Atome oder Atomgruppen, bei denen die Schwerpunkte positiver und negativer Ladung nicht zusammenfallen

⇒ Gewinkelte Moleküle, wie z. B. H_2O , NH_3 , SO_2 , CH_2Cl_2 → Punktgruppen: C_{nv} oder C_2

Die Ausrichtung von Dipolen in einem elektrischen Feld wird als **Polarisation P** bezeichnet:

von Molekülen
 $P = q \cdot d$ [Debye]

von Festkörpern
 $P = z \cdot q \cdot d$ [Debye]

(1 Debye $\cong 3,33564 \cdot 10^{-30}$ Cm)

$$P = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot E_0$$

z = Anzahl der verschobenen Ladungszentren

q = elektrische Ladung

$\epsilon_r - 1$ = elektrische Suszeptibilität χ_e

d = Abstand zwischen positiver und negativer Ladung

ϵ_0 = Permittivitätszahl des Vakuums = $8,854 \cdot 10^{-12}$ C²/Jm = $1/c^2 \mu_0$

ϵ_r = Permittivitätszahl des Materials

$$E_p = 1/(\epsilon_0 \cdot \epsilon_r) \cdot P$$

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Polarisationsarten

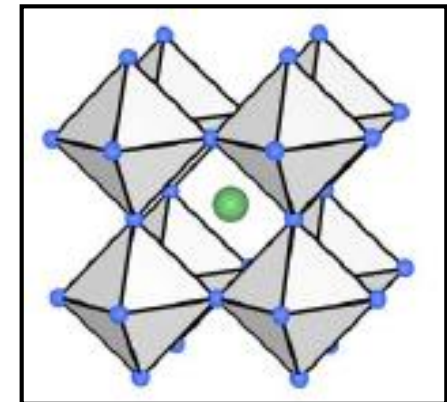
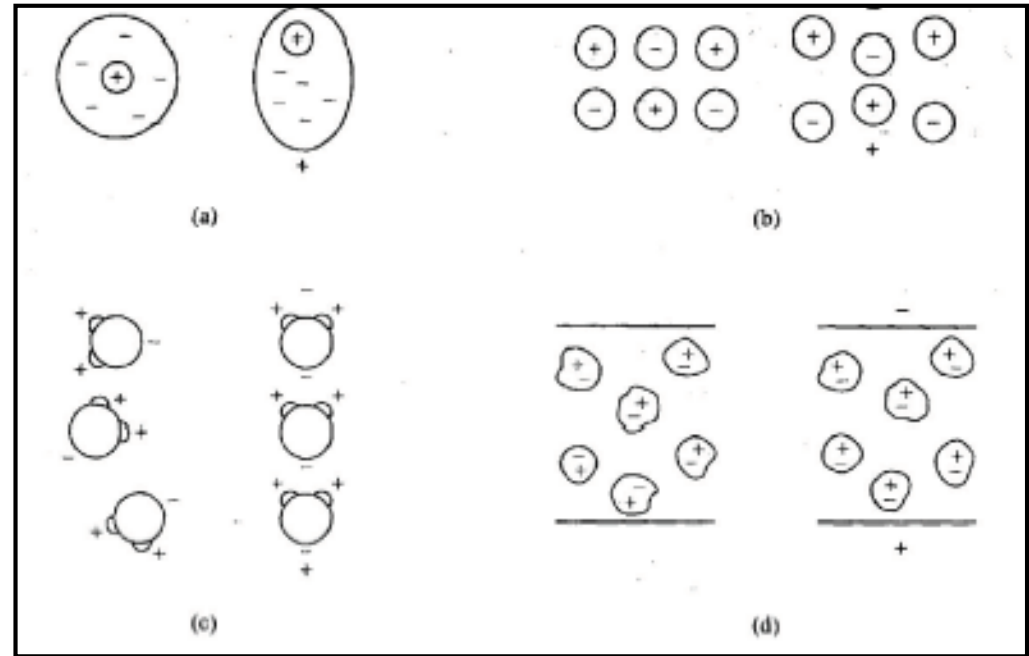
a) Elektronenpolarisation

Im elektrischen Feld werden die Elektronen geringfügig in positiver Feldrichtung verschoben. Dieser Effekt tritt in allen Substanzen auf. Die Elektronenpolarisation verschwindet, wenn das elektrische Feld abgestellt wird.

b) Ionenpolarisation

In einem heteropolar gebundenen Material ruft das elektrische Feld geringfügige Ladungsverschiebungen hervor. Durch diese Verschiebungen können sich die äußeren Abmessungen des Materials ändern. Die Ionenpolarisation verschwindet, wenn das elektrische Feld abgestellt wird.

⇒ Diese beiden Arten werden als **Verschiebungspolarisation** bezeichnet



BaTiO₃ ein Perovskit

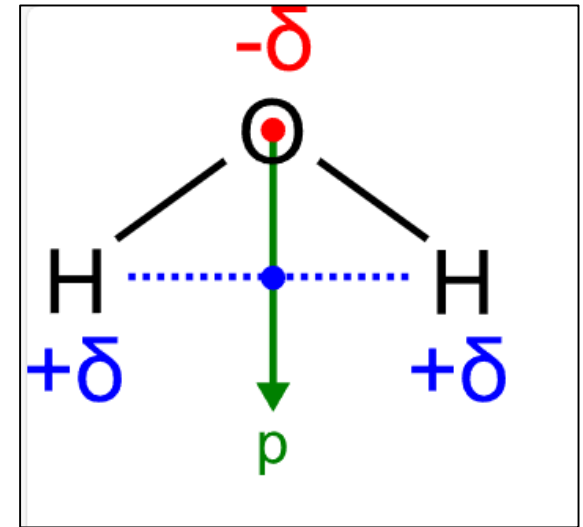
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Polarisationsarten

c) Molekulpolarisation

Permanente Dipole richten sich bevorzugt in Richtung eines äußeren Feldes aus

<u>Molekül</u>	<u>P [Debye]</u>
O ₃ (Ozon)	0,53
COCl ₂ (Phosgen)	1,17
NH ₃ (Ammoniak)	1,42
H ₂ O (Wasser)	1,85
HCl (Chlorwasserstoff)	2,98
NH ₂ -CN (Cyanamid)	4,27



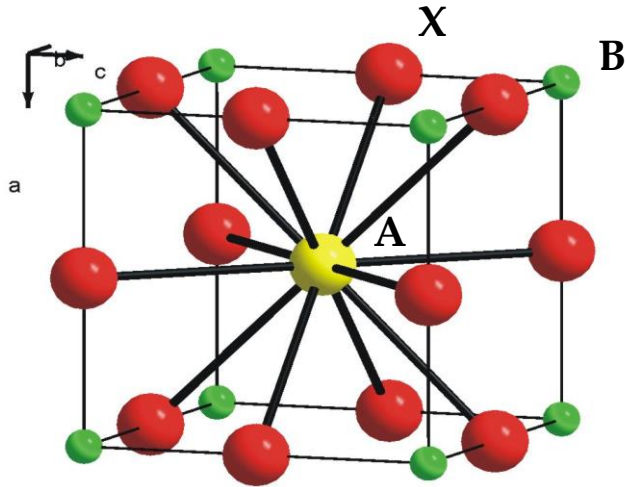
d) Polarisation durch Raumladung

Begünstigt durch Fremdatome können sich im Inneren eines Stoffes an Phasengrenzen Ladungen ansammeln, die in einem elektrischen Feld an die Oberfläche wandern. Für die meisten Dielektrika ist diese Art der Polarisation bedeutungslos

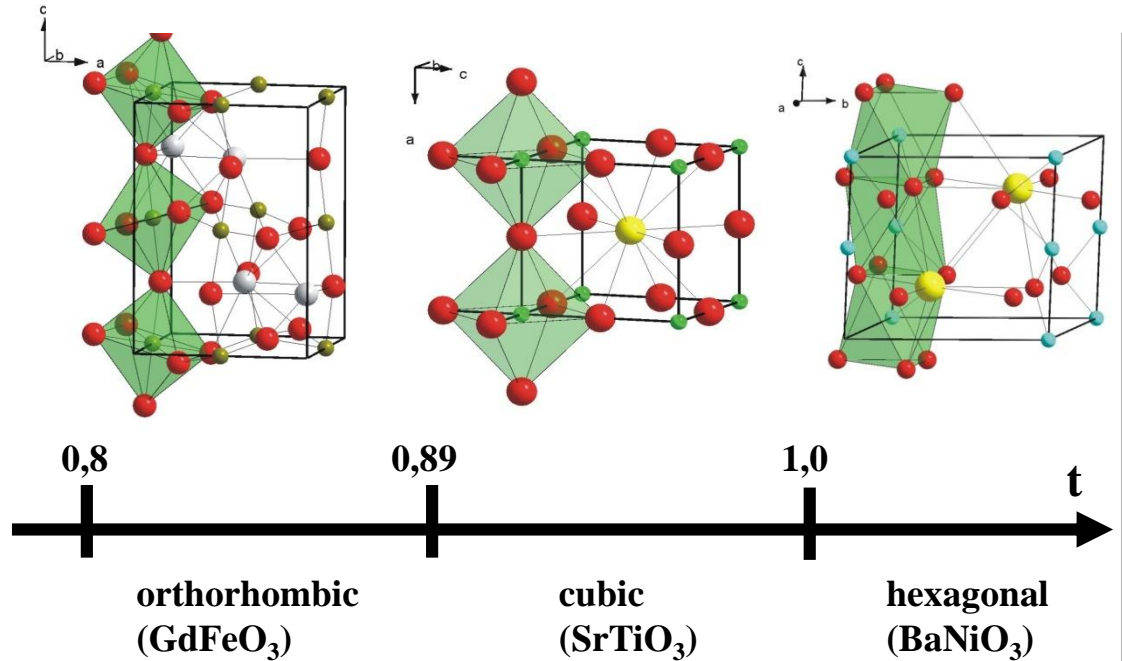
⇒ Diese beiden Arten werden als **Orientierungspolarisation** bezeichnet

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Perovskit ABX_3



⇒ Jahn-Teller-Polaronen (fermionische Quasiteilchen)



$$a = 2(r_B + r_O) = \frac{2(r_A + r_O)}{\sqrt{2}}$$

$$t \equiv \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{"Toleranzfaktor"})$$

X = O²⁻, F⁻, Cl⁻

A = Alkali, Erdalkali- und SE-Metalle, (NR₄⁺)

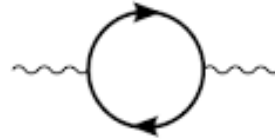
B = Übergangsmetalle und Si, Al, Ge, Ga, Bi, Pb

Perovskit ist der Name eines russischen Mineralogen: Graf Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856)

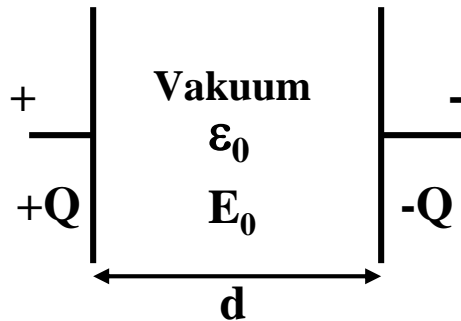
Das Mineral CaTiO₃ wurde durch Gustav Rose 1839 im Ural entdeckt

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Materie als Kondensatorfüllung



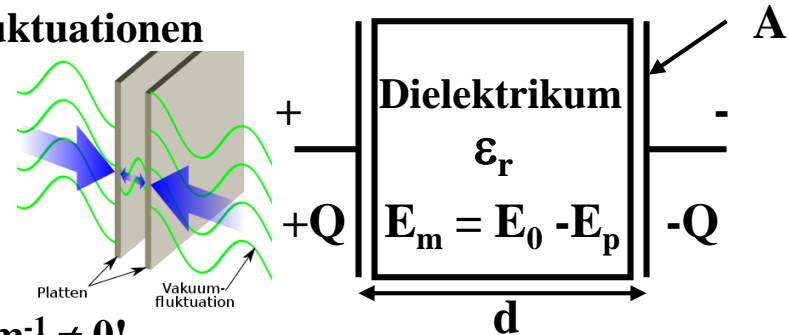
Ein äußeres Feld E_0 wird im Inneren eines Dielektrikums um den Faktor ϵ_r reduziert



Vakuumpolarisation/fluktuationen

- Lamb-Verschiebung
- Casimir-Effekt
- Spontane Emission
- Van-der-Waals-WW.
- Hawking-Strahlung

$\Rightarrow \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1} \neq 0!$



Wird Materie in den Kondensator eingebracht, so wird U um ϵ_r reduziert, da E_0 ebenfalls um ϵ_r reduziert wird, und $U = E \cdot d$ ist.

Q bleibt unverändert, da die Platten nicht miteinander elektrisch verbunden sind!

Vakuum:	$Q = C_0 \cdot U$	$C_0 = \epsilon_0 \cdot A/d$	mit $C = \text{Kapazität [C/V = F]}$ also $C_m/C_0 = \epsilon_r$
Mit Materie:	$Q = C_m \cdot U/\epsilon_r$	$C_m = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A/d$	

Um eine hohe Kondensatorkapazität zu erhalten, müssen die Fläche A möglichst groß, d klein und das ϵ_r der Füllung möglichst groß sein!

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Kondensatoren

Kondensatoren dienen zur

- Ladungsspeicherung
- Glättung von Strömen
- Frequenzabhängigen Kopplung zwischen Wechsel- und Gleichstromkreisen

Kriterien für den Einsatz von dielektrischen Materialien in Kondensatoren

1. Hohe Permittivitätszahl $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$
2. Hohe Durchschlagfestigkeit: $E_{\max} = (V/d)_{\max}$
⇒ Gibt die maximal zulässige Feldstärke an, der ein Dielektrikum ausgesetzt werden darf
3. Hoher elektrischer Widerstand
⇒ Verhinderung des Ladungsaustausches zwischen den Kondensatorplatten
⇒ Polymere und keramische Werkstoffe
4. Geringe dielektrische Verluste bzw. kleiner Verlustfaktor = $\tan\delta$
(Bewegung der Dipole führt zu einer Erwärmung des Materials und somit zu einer Reduktion des Phasenvorlaufwinkels des Stroms auf $90^\circ - \delta$ mit $\delta = \text{Verlustwinkel}$)

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Eigenschaften dielektrischer Materialien (idealer Kondensator: Phasenversch. = 90°)

Material	Permittivitätszahl (bei 10 ⁶ Hz)	Durchschlagfestigkeit (10 ⁶ V/m)	Verlustfaktor tan δ (δ = 90°-φ bei 10 ⁶ Hz)	Spez. elektrischer Widerstand (Ω·cm)
Polyethylen	2,3	20	0,0001	> 10 ¹⁶
Polytetrafluorethylen	2,1	20	0,00007	10 ¹⁸
Polystyrol	2,5	20	0,0002	10 ¹⁸
Polyvinylchlorid	3,5	40	0,05	10 ¹²
Nylon	4,0	20	0,04	10 ¹⁵
Gummi	4,0	24		
Phenolharz	7,0	12	0,05	10 ¹²
SiO ₂ (Quarzglas)	3,8	10	0,00004	10 ¹¹ – 10 ¹²
Natriumkalkglas	7,0	10	0,009	10 ¹⁵
Al ₂ O ₃	6,5	6	0,001	10 ¹¹ – 10 ¹³
TiO ₂	14 – 110	8	0,0002	10 ¹³ – 10 ¹⁸
Glimmer	7,0	40		10 ¹³
Ba _{1-x} Ca _x Ti _{1-y} Zr _y O ₃	~3000	12		10 ⁸ – 10 ¹⁵
H ₂ O	78			10 ¹⁴

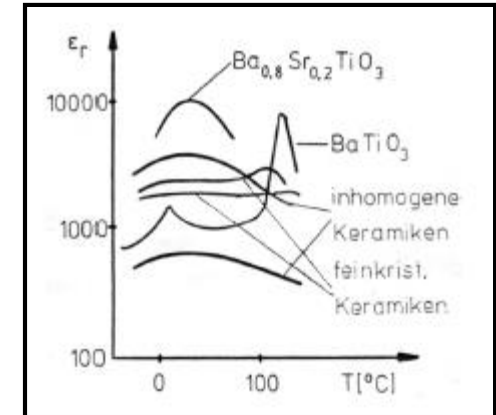
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Eigenschaften dielektrischer Materialien

Hohe und höchste Permittivitätszahlen zeigen Perowskite (BaTiO_3 , PbTiO_3 , LiNbO_3) und Schichtperowskite ($\text{Ba}_2\text{LnNbO}_6$ mit $\text{Ln} = \text{Y, Gd, Lu}$)

BaTiO₃

- $\epsilon_r = 7000$ in der Nähe der Curie-Temperatur T_c
 - Aber starke T-Abhängigkeit, ϵ_r nimmt beim Abkühlen auf 1000 – 2000 ab
- ⇒ Abhängigkeit der Kondensatorkapazität von der Temperatur



Ziel

Dielektrika mit $\epsilon_r = \text{konstant}$ im Bereich von 218 K (-55 °C) bis 398 K (+125 °C)

⇒ Keramiken aus (dotierten) Mischkristallen

⇒ $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3:\text{Nb}$

Material	T-Abhängigkeit	ϵ_r
NP0	+/- null	↓
X7R	mäßig	
Z5U	stark	

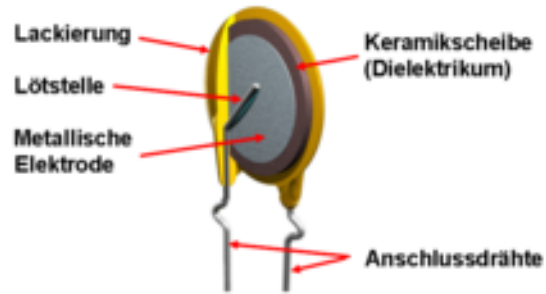
(Electronic Industries Association EIA)

Außerdem beeinflussen Korngröße und Korngrößenverteilung die Permittivitätszahl!

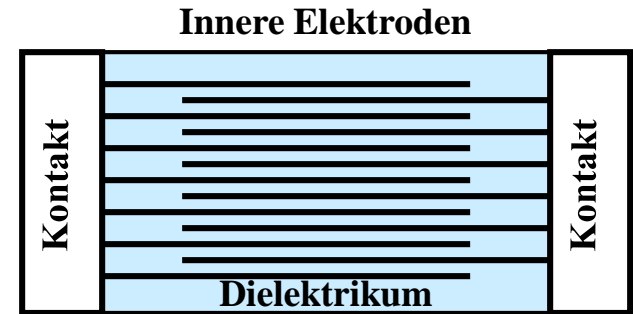
2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Bauformen von Kondensatoren

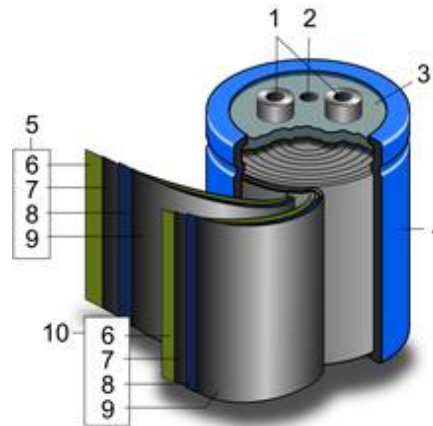
1. Scheibenkondensator



2. Vielschichtkondensator



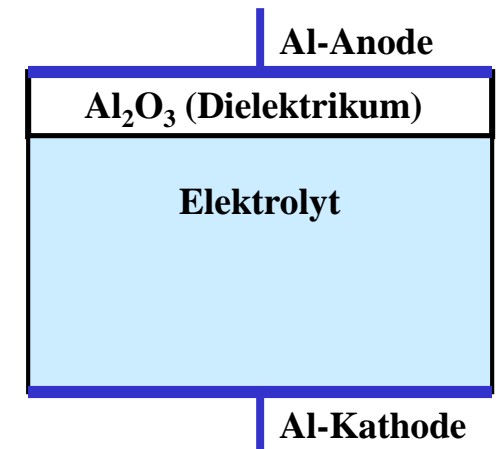
3. Wickelkondensator



4. Elektrolytkondensator

Al-Elko: Al_2O_3 + Elektrolyt Zitronensäure

Ta-Elko: Ta_2O_5 + Elektrolyt Schwefelsäure



2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Piezelektrizität und Elektrostriktion

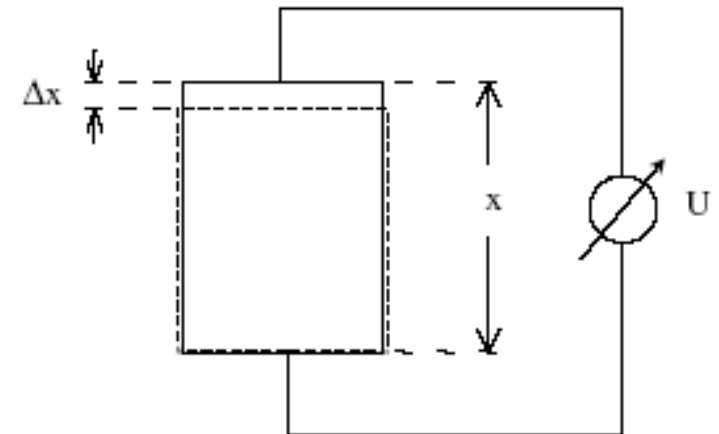
In einem elektrischen Feld können sich die Abmessungen eines Festkörpers in Folge der Polarisation ändern. Dieser Effekt wird als **Elektrostriktion** bezeichnet

Bei bestimmten als **piezoelektrisch** bezeichneten Substanzen kommt es zur Polarisation und zum Entstehen einer elektrischen Spannung, wenn durch äußere Kräfte die Abmessungen des Materials geändert werden

Piezelektrische Substanzen

⇒ Elementarzelle ohne Symmetriezentrum

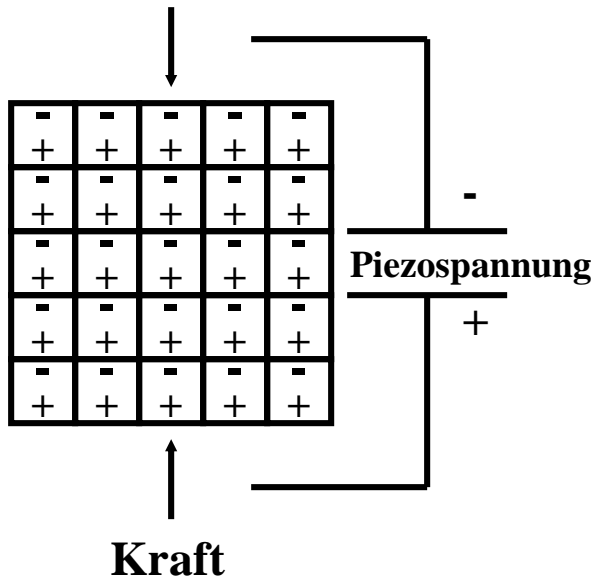
Material	Formel	Piezomodul d [m/V]
α -Quarz	SiO_2	$2,3 \cdot 10^{-12}$
Bariumtitanat	BaTiO_3	$100 \cdot 10^{-12}$
PZT	PbZrO_3 - PbTiO_3	$250 \cdot 10^{-12}$
PLTZ	$(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$	
	PbNb_2O_6	$80 \cdot 10^{-12}$



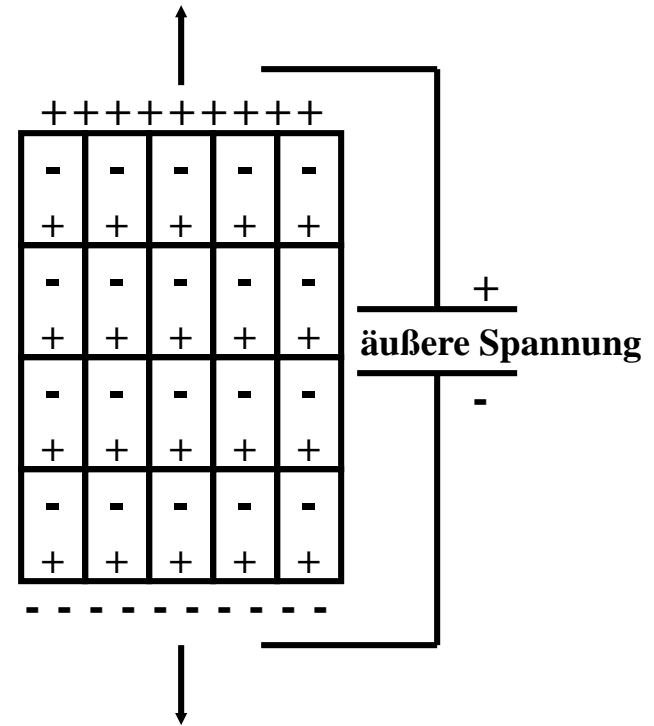
$$E = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{d} \cdot \epsilon$$

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Der piezoelektrische Effekt



Durch äußere Kompression verringern sich die Abstände zwischen den Ladungen, so dass eine piezoelektrische Spannung entsteht



Anlegen eines äußeren Feldes bewirkt eine Längenänderung (Dehnung) des Kristalls

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Anwendung des piezoelektrische Effektes

1. Elektroakustische Wandler

Schallwellen \leftrightarrow elektrische Signale

\Rightarrow Durch eine auftreffende Schallwelle wird das piezoelektrische Material mit der Frequenz der Schallwelle verformt und erzeugt eine elektrische Wechselspannung (Die Wechselspannung kann nach entsprechender Verstärkung durch einen zweiten Wandler in Schallwellen zurückverwandelt werden, z.B. in Phonogeräten)

2. Temperatursensoren

\Rightarrow Temperaturänderungen können in einigen **pyroelektrischen** Stoffen eine Polarisation und elektrische Spannung induzieren

3. Stabilisierung von Schwingkreisen in Uhren und elektronischen Geräten

\Rightarrow Quarzkristalle werden durch Anlegen eines Wechselfeldes zum Schwingen angeregt

\Rightarrow Sobald die Schwingungsfrequenz des Quarzkristalls mit der des externen elektrischen Feldes übereinstimmt tritt Resonanz auf und es bilden sich stehende Welle aus

2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Ferroelektrizität

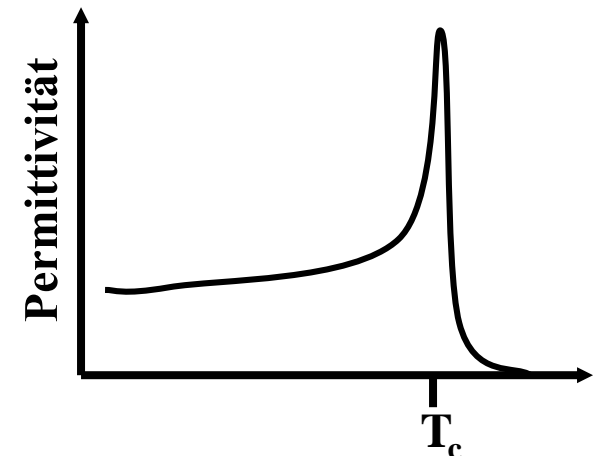
In BaTiO_3 und einigen anderen Substanzen ($\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$, $\text{B} = \text{Ti, Zr, Ge, Sn}$, $n = 1, 2, \dots$, Ruddlesden-Popper Reihe) bleibt nach dem Abschalten des elektrischen Feldes eine gewisse Polarisation bestehen!

Alternative: Schichtperowskite $(\text{Sr, Ba})_2\text{Ln}(\text{Nb, Ta})\text{O}_6$ mit $\text{Ln} = \text{Y, Gd - Lu}$)

Ursache des ferroelektrischen Verhaltens ist eine Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen (Domänen $\sim 10 \mu\text{m}$), die durch deren einheitliche Orientierung begünstigt wird

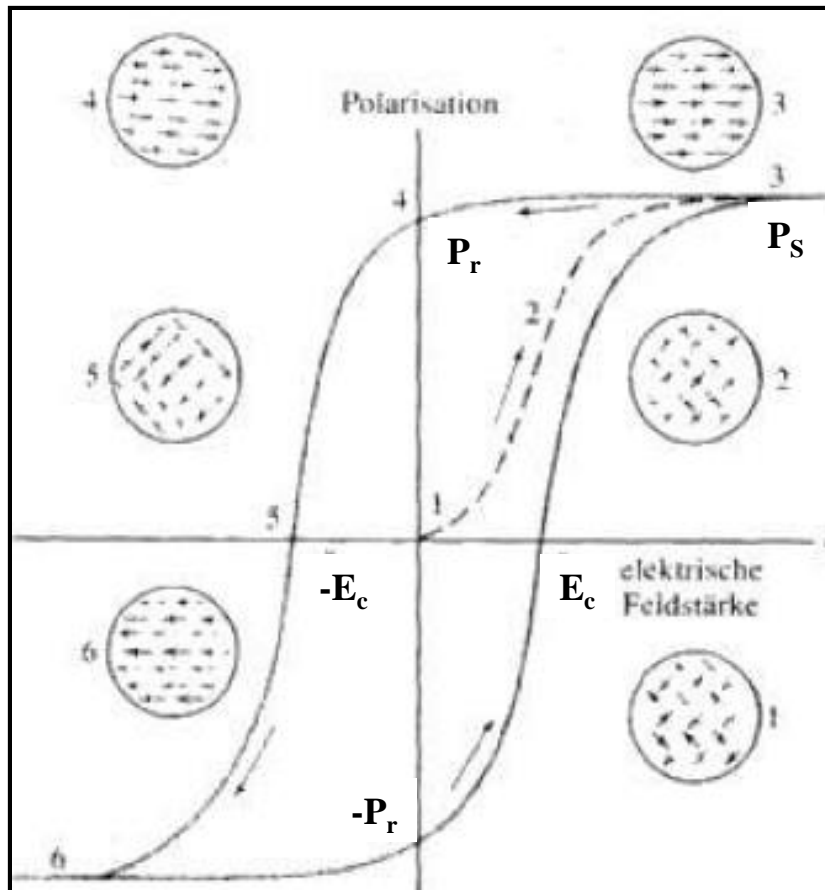
Bei der Curie-Temperatur T_c verschwindet das ferroelektrische Verhalten

Beim BaTiO_3 findet bei der Curie-Temperatur die Phasenumwandlung tetragonal \leftrightarrow kubisch statt!



2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Ferroelektrizität



- P_r = Remanente Polarisation
- P_s = Sättigungspolarisation
- E_c = Koerzitivfeldstärke

Die Fähigkeit ferroelektrischer Stoffe, den polarisierten Zustand aufrecht zu erhalten, bietet die Möglichkeit zur Informationsspeicherung

2.4 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten der Materie wird durch bewegte Ladungsträger bedingt

Historisches

600 v. Chr.	Thales von Milet	λίθος μαγντις = lithos magnesia = Stein aus Magnesia
100 v. Chr.	Chinesen	Kompass
1820	Oersted	Elektrische Ströme lenken Magnetnadel aus
1830 - 1845	Faraday	Magnetische Induktion: Generator, Transformator, ...
1864	Maxwell	Elektromagnetismus (Maxwell-Gleichungen)
1896	Zeeman	Aufspaltung von Linienspektren durch Magnetfelder
1900	Curie	Temperaturabhängigkeit des Magnetismus
1907	Weiss	Erste quantenmechanische Deutung des makroskopischen Magnetismus

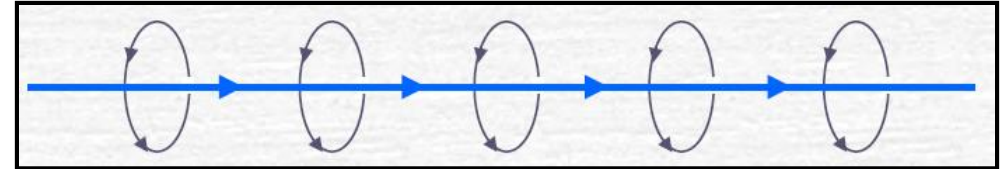
Formen des Magnetismus

Diamagnetismus	Moleküle ohne ungepaarte Elektronen	
Paramagnetismus	Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Elektron	
Ferromagnetismus	Kooperativer Effekt	nur im Festkörper
Ferrimagnetismus	Kooperativer Effekt	
Antiferromagnetismus	Kooperativer Effekt	

2.4 Magnetische Eigenschaften

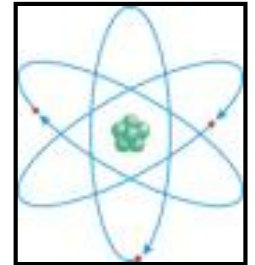
Erscheinungsformen des Magnetismus

1. Bewegte Ladungsträger im Leiter

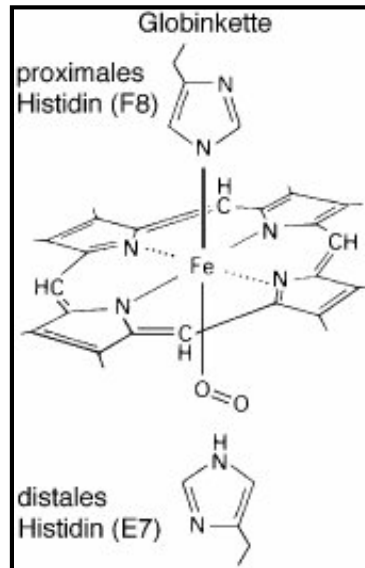


elektrischer Leiter

2. Atomarer Magnetismus bzw. bewegte Ladungsträger (Elektronen) im Atom

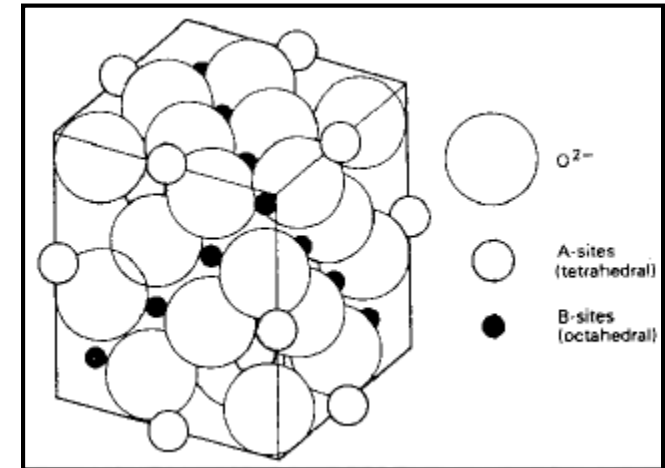


3. Molekularer Magnetismus



Hämoglobin

4. Festkörpermagnetismus



Magnetit Fe_3O_4 „Ein Ferrimagnet“

2.4 Magnetische Eigenschaften

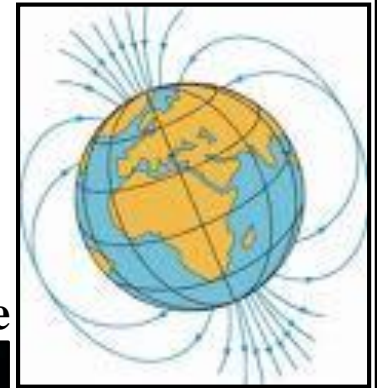
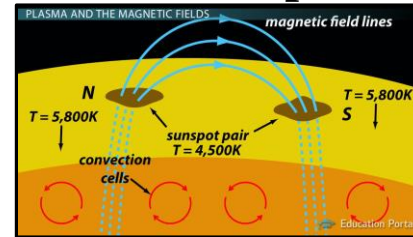
Bedeutung des Magnetismus

Erdmagnetfeld

Ablenkung des Sonnenwindes (→ Polarlichter)
Orientierung von Zugvögeln, Haie, Langusten
⇒ Fe₃O₄-Nanopartikel

Sternmagnetfeld

Sonnenflecken (Plasmakonvek.: Austrittspunkte magnetischer Feldlinien)
Form planetarischer Nebel



Technischer Bereich

Analytik

NMR, EPR, optische Spektroskopie

Datenspeicherung

Magnetbänder, Diskettenlaufwerke, Festplatten

Elektrotechnik

Spulen, Generatoren, Transformatoren

Hochenergiephysik

Ringbeschleuniger

Medizin

MRTs, NMR-Verschiebungsreagenzien

Optik

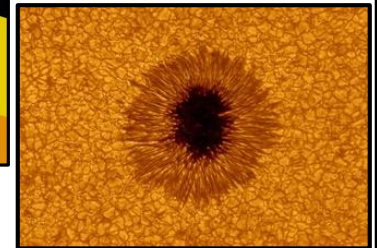
Magnetooptische Kristalle

Navigation

Schifffahrt

Sensorik

Giant Magneto-Resistance (GMR)-Sensoren
Supraleitende Quanteninterferenzdetektoren (SQUID)-Sensoren



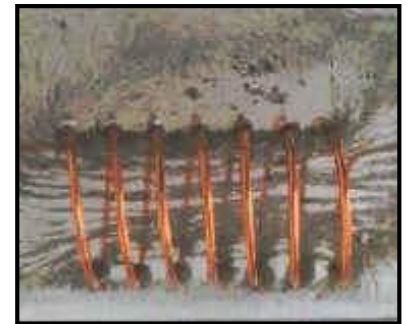
2.4 Magnetische Eigenschaften

Magnetische Feldstärke H , magnetische Flussdichte B und Magnetisierung M

Ein Magnetfeld erzeugt im Vakuum einen magnetischen Fluss, dessen Stärke und Richtung durch Flusslinien veranschaulicht werden kann. Die Anzahl dieser Linien pro Flächeneinheit wird als **magnetische Flussdichte B** oder **magnetische Induktion** bezeichnet und ist proportional zur **magnetischen Feldstärke H** .

$$B = \mu_0 H$$

mit $\mu_0 =$ Permeabilität des Vakuums [Vs/Am]
 $= 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am



Die Flussdichte ändert sich beim Eindringen des magnetischen Feldes in Materie, was durch die Größen μ_r oder M ausgedrückt werden kann

$$B = \mu_0 \mu_r H$$

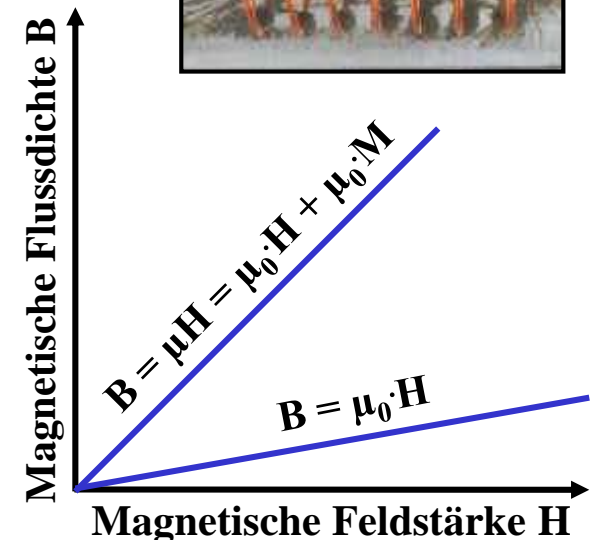
$\mu_r =$ Rel. Permeabilität des Materials

$M = \chi H =$ Magnetisierung

$$B = \mu H = \mu_0 H + \mu_0 M$$


$\chi =$ magnetische Suszeptibilität

$\mu = \mu_r \cdot \mu_0 =$ Absolute Permeabilität



2.4 Magnetische Eigenschaften

Typische magnetische Flussdichten B

Beispiel	Magnetische Flussdichte B [T]	
Magnetare	$10^{11} - 10^{14}$	 <p>Ein Frosch schwebt in einem Magnetfeld von 16 T</p> <p>(Weltrekord: 91,4 T am HZDR)</p>
Kollidierende Neutronensterne	10^{11}	
Neutronenstern	10^8	
Weiße Zwerge	10^4	
Innere Austauschfelder in Ferromagnetika	$10^1 - 10^3$	<p>(48 μT bei Frankfurt am Main)</p>
Supraleitende Magnete	10^1	
Spule mit Eisenjoch	10	
Oberfläche von Ferromagnetika	$10^{-1} - 10^1$	
Sonnenflecken, planetarische Nebel	10^{-1}	
Erdmagnetfeld	10^{-4}	
Technische Streufelder "urban noise"	$10^{-12} - 10^{-5}$	
Feld in Galaxien	10^{-10}	
Felder in Galaxienhaufen	$10^{-10} - 10^{-13}$	
Intergalaktisches Magnetfeld	10^{-13}	
1 T (Tesla) = 1 Vs/m ² = 10 ⁴ G (Gauß)	Einheiten der magnetischen Flussdichte	



2.4 Magnetische Eigenschaften

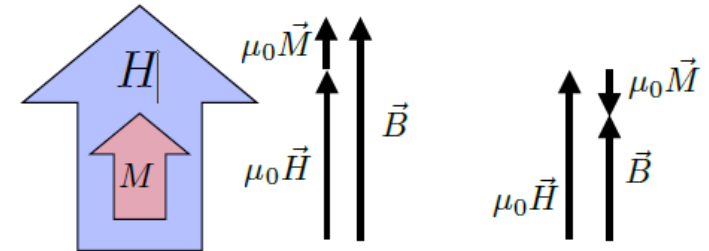
Die magnetische Suszeptibilität χ (Empfindlichkeit)

Sie ist ein Maß für die durch das Material hervorgerufene Feldverstärkung:

$$\chi_v = \frac{M}{H} = \frac{B_{innen} - B_{außen}}{B_{außen}}$$

Volumensuszeptibilität

$\chi > 0$ (Paramagnet) $\chi < 0$ (Diamagnet)



Damit gilt für die magnetische Flussdichte

$$B = \mu H = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (H + \chi H) = \mu_0 (1 + \chi) H$$

Ergo

$$\mu_r = 1 + \chi$$

mit $\chi_v \cdot V_m = \chi_g \cdot M = \chi_{mol}$ χ_{mol} = Molsuszeptibilität, χ_v = Volumensuszept.

Von großer technischer Bedeutung sind magnetische Werkstoffe, bei denen M wesentlich größer als H ist

$$\Rightarrow B \cong \mu_0 M$$

$\mu < 1$	bzw.	$\chi < 0$	Diamagnetika
$\mu > 1$	bzw.	$\chi > 0$	Paramagnetika
$\mu \gg 1$	bzw.	$\chi \gg 0$	Ferromagnetika

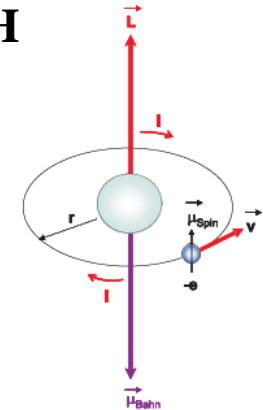
2.4 Magnetische Eigenschaften

Magnetische Dipole und magnetische Momente μ

Magnetisierung M entsteht durch die Ausrichtung induzierter oder permanent vorhandener **magnetischer Dipole** in einem äußeren magnetischen Feld mit der Feldstärke H

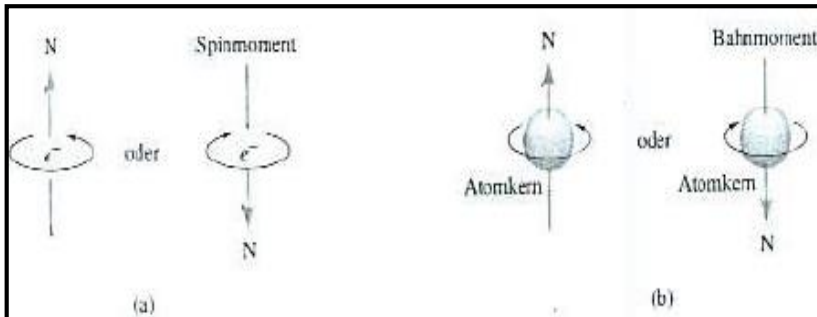
Die Stärke des von einem magnetischen Dipol erzeugten Magnetfeldes ist sein **magnetisches Moment μ**

$$M = \frac{\sum \mu_i}{V}$$



Elektronen in einem Atom bedingen ein magnetisches Moment bestehend aus

- Spinmoment: Eigendrehimpuls (Spin) des Elektrons:** $\mu_S = -g_s \cdot \mu_B \cdot S$ mit $g_s = 2$
- Bahnmoment: Resultiert aus Bewegung des Elektron:** $\mu_l = -g_l \cdot \mu_B \cdot l$ mit $g_l = 1$
- Gesamtmoment: Resultiert aus Spin-Bahn-Kopplung:** $\mu_J = -g_j \cdot \mu_B \cdot J$ mit $g_l < g_j < g_s$



Außerdem existiert noch ein Kernspinmoment, das aber aufgrund der geringen Größe für den makroskopisch beobachtbaren Magnetismus keine wesentliche Rolle spielt ($m_{\text{proton}} \sim 1836 m_e$)

2.4 Magnetische Eigenschaften

Das Bohr'sche Magneton μ_B

Die elementaren magnetischen Momente können als ein Vielfaches eines **Bohr'schen Magnetons μ_B** ausgedrückt werden, das die Basiseinheit des magnetischen Momentes ist

$$\mu_B = \frac{e \cdot h}{4\pi \cdot m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elementarladung

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Planck'sches Wirkungsquantum

$$m_e = 0,9109 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

Ruhemasse des Elektrons

Es entspricht dem magnetischen Moment, das ein Elektron auf einer Kreisbahn mit dem Bohr'schen Radius (52.9 pm) um ein Proton erzeugt

Für leichte Elemente mit n ungepaarten Elektronen entspricht das magnetische Moment μ dem „Spin-only Wert“ μ_S

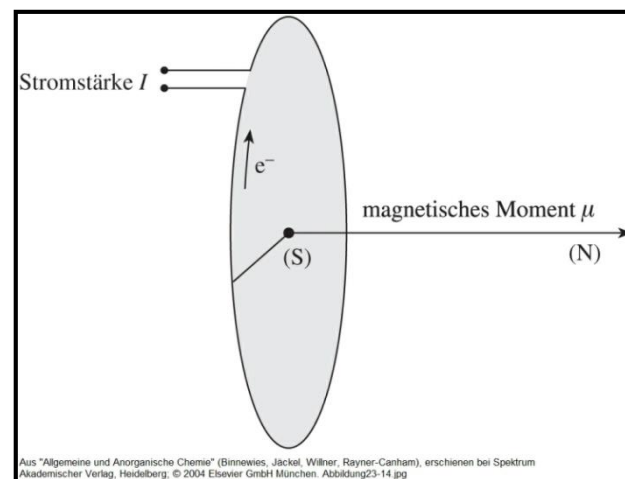
$$\mu_{\text{berechnet}} = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B$$

$$\text{Gesamtspin } S = \sum s$$

$$\text{mit } s = \frac{1}{2} \text{ d. h. } S = n/2$$

$$\text{bzw. } n = 2S$$

$$\mu_{\text{berechnet}} = 2\sqrt{S(S+1)} \cdot \mu_B$$



2.4 Magnetische Eigenschaften

Magnetisches Verhalten von 3d-Übergangsmetallionen: Spin-only Werte

Elektronen-konfiguration	Ion	Grundzustand [RS-Term]	Zahl ungepaarter Elektronen	$\mu_{\text{berechnet}} [\mu_B]$ high-spin	$\mu_{\text{experimentell}} [\mu_B]$
[Ar]3d ⁰	Sc ³⁺	¹ S ₀	0	0	0
[Ar]3d ¹	Ti ³⁺	² D _{3/2}	1	1,73	1,7 – 1,8
[Ar]3d ²	V ³⁺	³ F ₂	2	2,83	2,7 – 2,9
[Ar]3d ³	V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	⁴ F _{3/2}	3	3,87	3,7 – 3,9
[Ar]3d ⁴	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	⁵ D ₀	4	4,90	4,8 – 4,9
[Ar]3d ⁵	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	⁶ S _{5/2}	5	5,92	5,7 – 6,0
[Ar]3d ⁶	Fe ²⁺ , Co ³⁺	⁵ D ₄	4	4,90	5,0 – 5,6
[Ar]3d ⁷	Co ²⁺ , Ni ³⁺	⁴ F _{9/2}	3	3,87	4,3 – 5,2
[Ar]3d ⁸	Ni ²⁺	³ F ₄	2	2,83	2,9 – 3,9
[Ar]3d ⁹	Cu ²⁺	² D _{5/2}	1	1,73	1,9 – 2,1
[Ar]3d ¹⁰	Cu ⁺ , Zn ²⁺	¹ S ₀	0	0	0

Der Elektronenspin ist weitgehend allein verantwortlich für das magnetische Verhalten der 3d-Übergangsmetallionen

2.4 Magnetische Eigenschaften

Exkurs: Größen und Einheiten des Elektromagnetismus

Elektrizität			Magnetismus		
Elektrische Feldstärke	E	$[V/m]$	Magnetische Feldstärke	H	$[A/m]$
Elektrische Flussdichte	D	$[As/m^2]$	Magnetische Flussdichte	B	$[Vs/m^2]$
Permittivität des Vakuums ϵ_0 (Elektrische Feldkonstante)		$[As/Vm]$	Permeabilität des Vakuums μ_0 (Magnetische Feldkonstante)		$[Vs/Am]$
Elektrischer Widerstand	R	$[V/A]$	Magnetischer Widerstand	R_m	$[A/V]$

Beim Übergang von den elektrischen Größen zu den analogen magnetischen Größen sind in den Einheiten A und V wechselseitig zu ersetzen!

2.4 Magnetische Eigenschaften

Einteilung magnetischer Materialien

Magnetische Materialien

Schwach magnetisch

Stark magnetisch

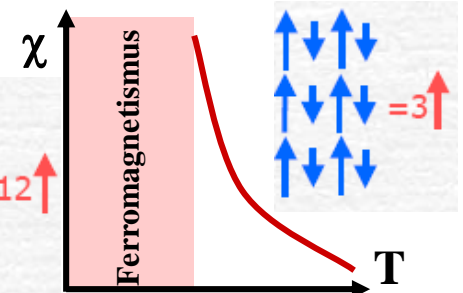
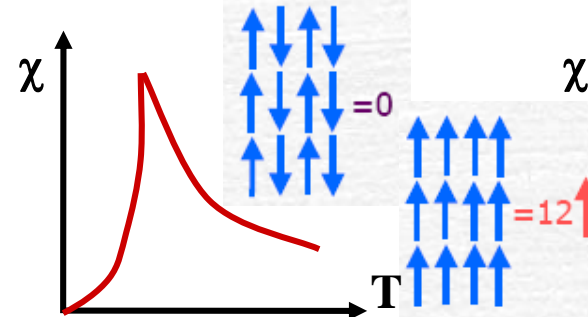
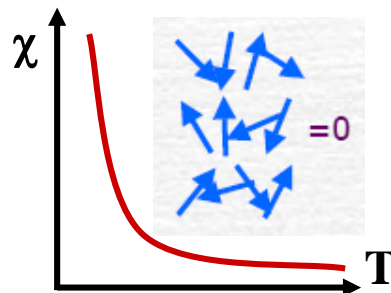
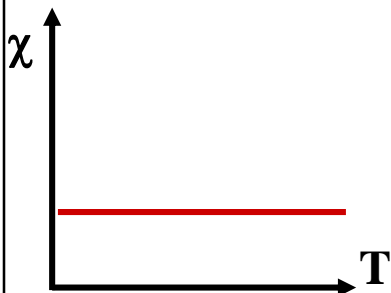
Dia-
magnetika

Para-
magnetika

Antiferro-
magnetika

Ferro-
magnetika

Ferri-
magnetika



2.4 Magnetische Eigenschaften

Diamagnetismus

Der Diamagnetismus wird durch die magnetischen Bahnmomente der Elektronen hervorgerufen und tritt in jedem Material auf. Beim Einschalten eines Magnetfelds werden Kreisströme induziert, die nach der Lenz'schen Regel das äußere Magnetfeld abschwächen d.h.

$$\mu_r < 1 \text{ und } \chi < 0$$

- Der Diamagnetismus ist nur schwach und wird von anderen Magnetismusarten überlagert
- Der Diamagnetismus ist unabhängig von der Feldstärke und nahezu temperaturunabhängig
- Atome, Ionen und Moleküle mit abgeschlossenen Schalen bzw. Festkörper, welche aus solchen bestehen, sind diamagnetisch
- Supraleiter sind in nicht zu starken Feldern **ideale Diamagnete!**

Substanz	$\chi_{\text{mol}} [10^{-6}]$	Substanz	$\chi_{\text{mol}} [10^{-6}]$
N ₂	-0,0003	Bi	-16,6
Li ⁺	-0,7	Ar	-19,4
Cu	-1,1	Rb ⁺	-22,0
Pb	-1,8	Cl ⁻	-24,2
He	-1,9	Kr	-28
C _{sp} ³	-2,1	Br ⁻	-34,5
Ag	-2,4	Xe	-43
Hg	-2,9	H ₂ O	-90
Na ⁺	-6,1		
Ne	-7,2		
C ₆ H ₆	-7,2		
F ⁻	-9,4		
K ⁺	-14,6		
Cs ⁺	-35,1		

geschlossene Elektronenhülle
~kugelsymmetrische Elektronendichte

$\vec{\omega} = \frac{e}{2m} \vec{B}_0$

induzierte Präzession

diamagnetische Abschirmung

2.4 Magnetische Eigenschaften

Paramagnetismus

Paramagnetismus tritt auf, wenn ein permanentes magnetisches Moment vorliegt, wobei ungepaarte Elektronen (Spin-Magnetismus) oder nicht gefüllte Elektronenschalen (Bahn-Magnetismus) die Ursache sein können.

Ohne Magnetfeld sind die magnetischen Momente statistisch verteilt.

Im Magnetfeld werden diese so ausgerichtet, dass eine Verstärkung des äußeren Feldes eintritt, d.h. $\mu_r > 1$ und $\chi > 0$

Temperaturabhängigkeit paramagnetischer Materialien

Curie-Weiß-Gesetz

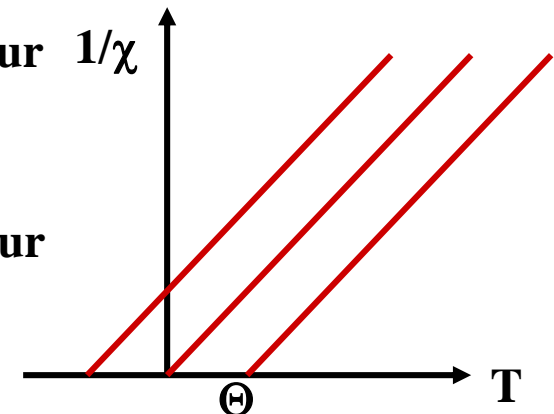
$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

mit

Θ = paramagnetische Curie-Temperatur

C = Curiekonstante

Die paramagnetische Suszeptibilität wird mit steigender Temperatur kleiner, da die thermische Bewegung der magnetischen Ordnung entgegenwirkt



2.4 Magnetische Eigenschaften

Kooperativer Magnetismus (am Beispiel binuklearer Metallkomplexe)

Ferromagnetismus

Parallele Ausrichtung der Spins bei tiefen Temperaturen mit hohem Gesamtspin



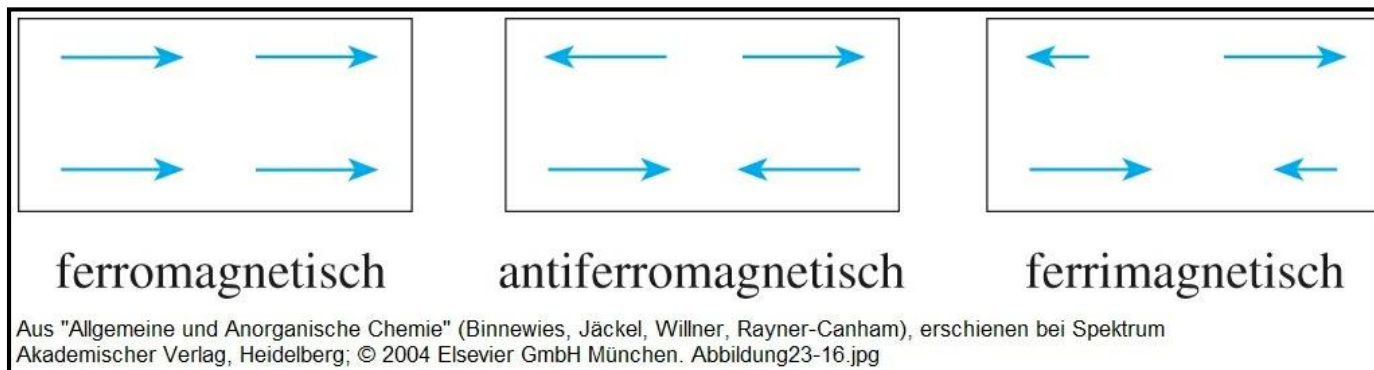
Antiferromagnetismus

Antiparallele Ausrichtung der Spins bei tiefen Temperaturen, Gesamtspin ist null



Ferrimagnetismus

Antiparallele Ausrichtung der Spins bei tiefen Temperaturen, aber Gesamtspin ist nicht null

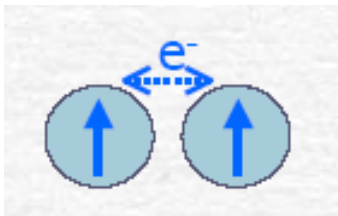


2.4 Magnetische Eigenschaften

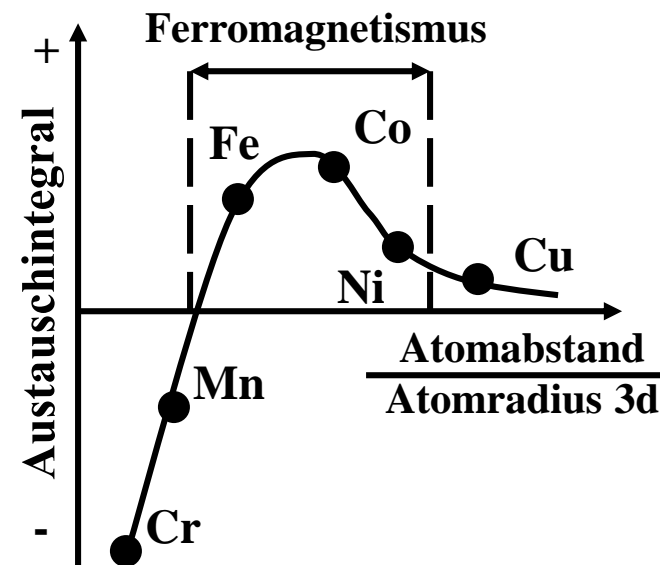
Abstandsabhängigkeit der Austauschwechselwirkung

Positive (ferromagnetische) Austauschwechselwirkung (+)

Delokalisierte s- und d-Elektronen (Bandmagnetismus)

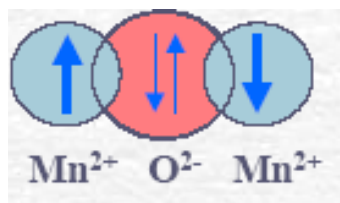
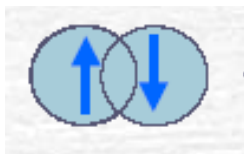


Beispiele: Fe, Co, Ni, Gd



Negative (antiferromagn.) Austauschwechselwirkung (-)

Überlapp der 3d-Orbitale (Superaustausch)



Beispiele: Cr, Mn, MnO

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2)$$

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)$$

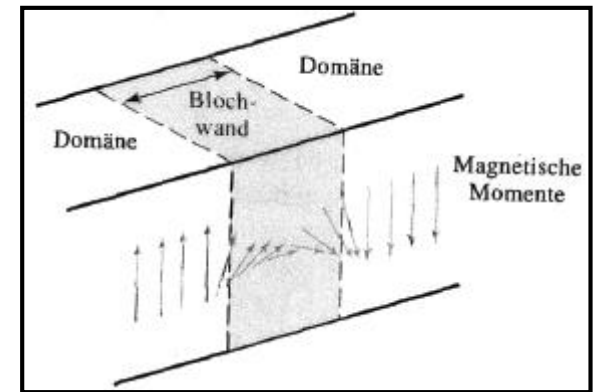
$$\psi(r_1, r_2) = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)$$

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)$$

2.4 Magnetische Eigenschaften

Ferromagnetismus

- Unterhalb einer bestimmten Temp. T_C tritt spontane Ausrichtung der Elementarmagnete ein
 ⇒ Bereits ohne äußeres Feld existieren Domänen (Weiß'sche Bezirke), in denen benachbarte magnetische Momente parallel ausgerichtet werden.
 ⇒ Diese Domänen haben eine Länge von ca. 50 μm und werden durch 10-100 nm dicke **Blochwände** voneinander getrennt →



Eigenschaften wichtiger ferromagnetischer Materialien

Material	T_C (K)	Magnetisches Moment [μ_B]
Co	1394	1,715
Fe	1043	2,22
Ni	631	0,605
MnSb	587	3,5
CrO ₂	386	2,03
Gd	289	7,5
Dy	88	10,2
EuO	70	6,9
EuS	16.5	6.9

$$\frac{\mu}{\mu_B} = g_J \sqrt{J(J+1)}$$

$$g_J = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

$$\chi_m = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{kT} \cdot \frac{\left[2 \cdot \exp\left(\frac{2J}{kT}\right) \right]}{1 + 3 \cdot \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)}$$

→ Spin-Bahn-Kopplung → J

“Bleaney-Bowers-Gleichungen”

2.4 Magnetische Eigenschaften

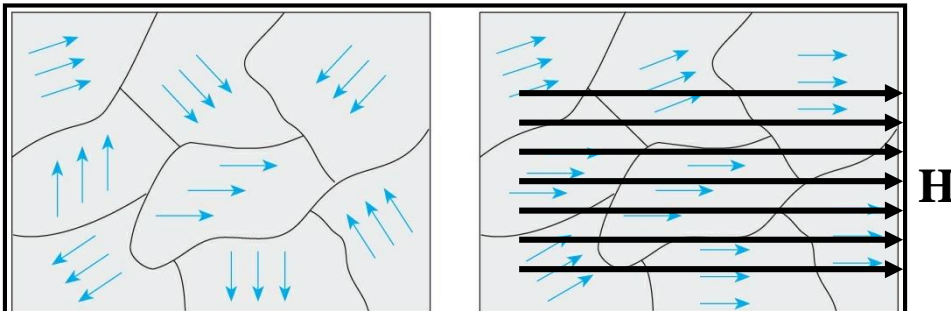
Ferromagnetismus

Beim Anlegen eines äußeres Magnetfeldes wachsen die Domänen an, die parallel zum äußeren Feld liegen. Die anderen Domänen schrumpfen.

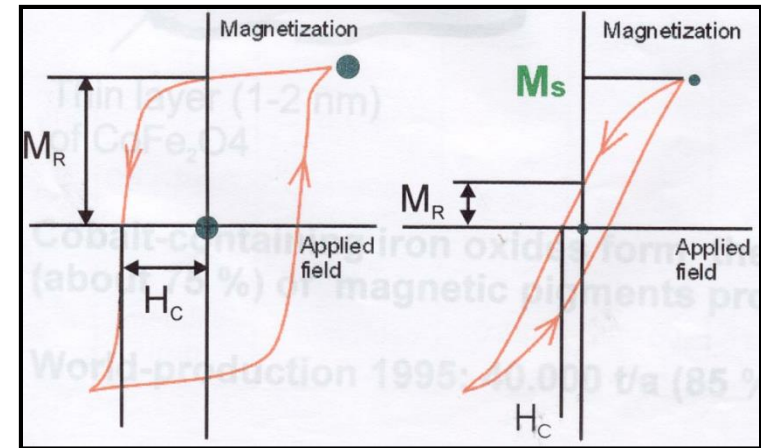
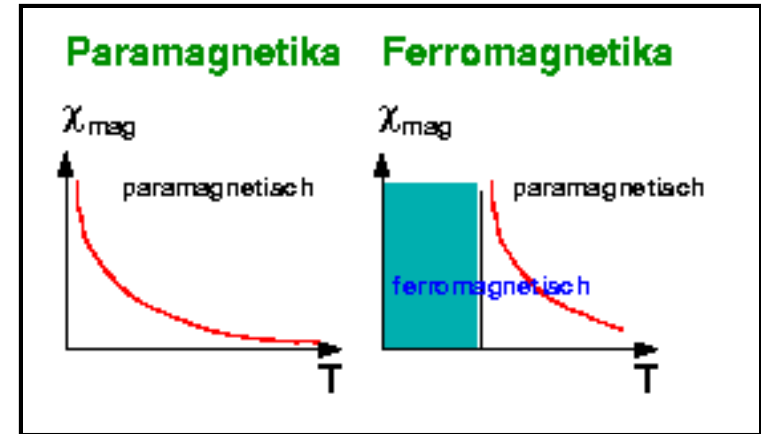
Oberhalb der Curie-Temperatur T_C werden Ferromagnetika zu Paramagnetika

$H = 0, M = 0$

$H > 0, M < M_s$



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung23-15.jpg



Magnetische Remanenz M_R
 Sättigungsmagnetisierung M_s
 Koerzitivfeldstärke H_c

2.4 Magnetische Eigenschaften

Antiferromagnetismus

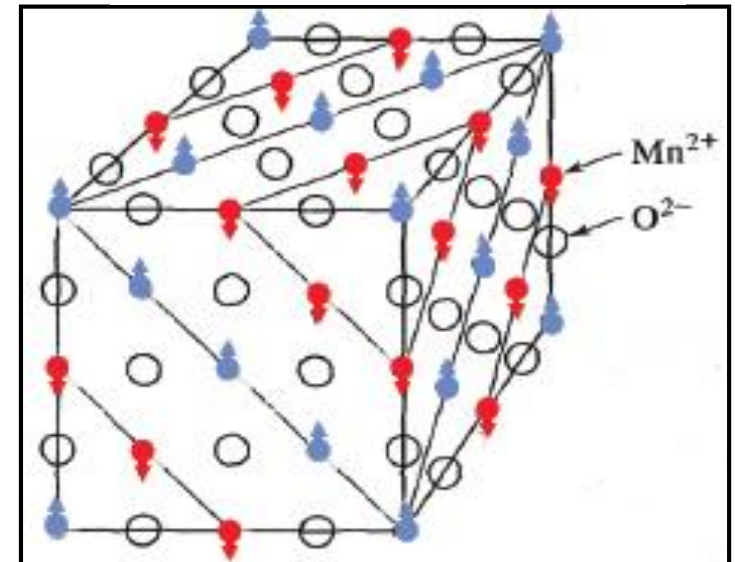
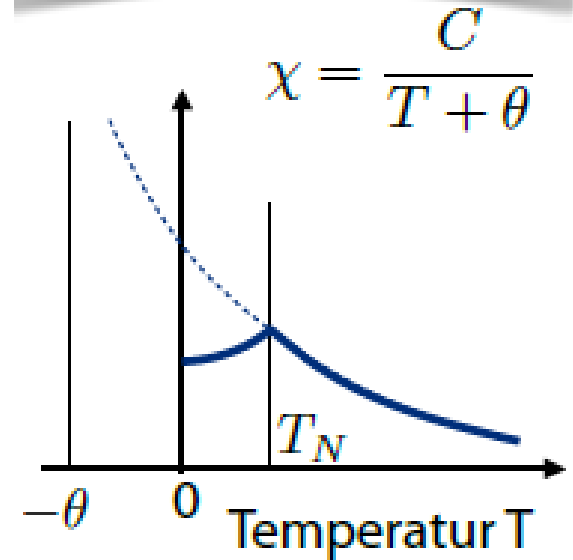
Unterhalb einer bestimmten Temperatur, d.h. der T_N (Néel-Temperatur) sind benachbarte magnetische Momente antiparallel ausgerichtet und kompensieren sich

Es gilt dann: $\mu_r = 1$ und $\chi = 0$

Beispiel: MnO

- Magnetische Momente von Mn^{2+} -Ionen unterschiedlicher Ebenen kompensieren sich
- Oberhalb der Néel-Temperatur T_N werden Antiferromagnetika zu Paramagnetika

Material	T_N [K]
MnO	116
FeO	198
CoO	291
NiO	525
Cr	308



2.4 Magnetische Eigenschaften

Ferrimagnetismus

Benachbarte magnetische Momente sind antiparallel ausgerichtet, aber kompensieren sich nicht völlig. Ferrimagnetismus tritt in Materialien auf, in denen die unterschiedlichen Ionenarten verschieden starke magnetische Momente besitzen:

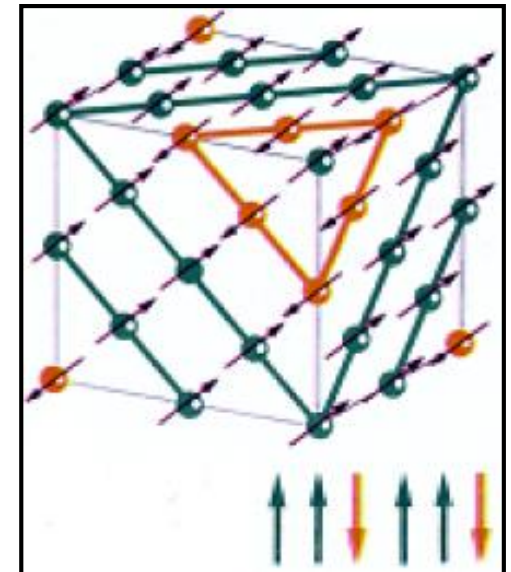
Ferrite MFe_2O_4 mit $M = Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$

Granate $M_3Fe_2Fe_3O_{12}$ mit $M = Ln^{3+}$

Im Magnetfeld richten sich die magnetischen Momente der unterschiedlichen Ionenarten antiparallel aus, woraus eine Nettomagnetisierung resultiert

Bemerkung

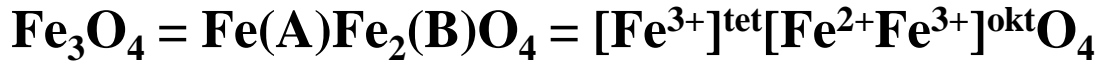
Antiferromagnetismus ist eigentlich ein Spezialfall des allgemeineren Ferrimagnetismus, in dem die beiden Untergitter als äquivalent gelten können






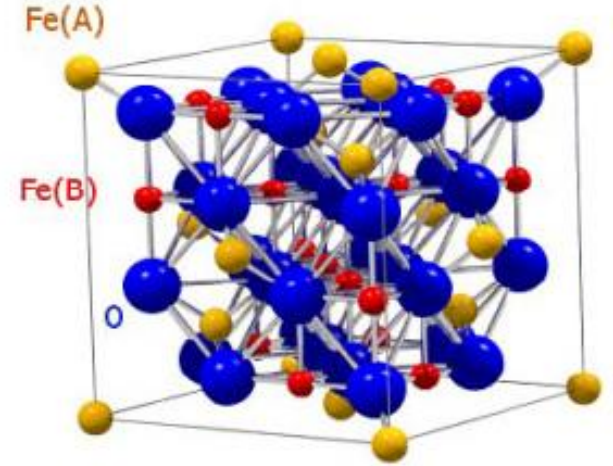
2.4 Magnetische Eigenschaften

Ferrimagnetismus im inversen Eisenoxidspinell Fe_3O_4 (Magnetit), kubisch

Naturmagnete sind im Erd-Magnetfeld erstarrte kristalline Materialien \Rightarrow dauerhafte Magnetisierung



$[\text{Fe}^{3+}]^{\text{tet}}$	\uparrow	$[\text{Ar}]3d^5 \text{ h.s.}$		$S = 0$	$[\text{Fe}^{3+}]^{\text{tet}}\text{-O-}[\text{Fe}^{3+}]^{\text{okt}}$
$[\text{Fe}^{3+}]^{\text{okt}}$	\downarrow	$[\text{Ar}]3d^5 \text{ h.s.}$			
$[\text{Fe}^{2+}]^{\text{okt}}$	\uparrow	$[\text{Ar}]3d^6 \text{ h.s.}$		$S = 4/2 \rightarrow$	Magnetisierung!

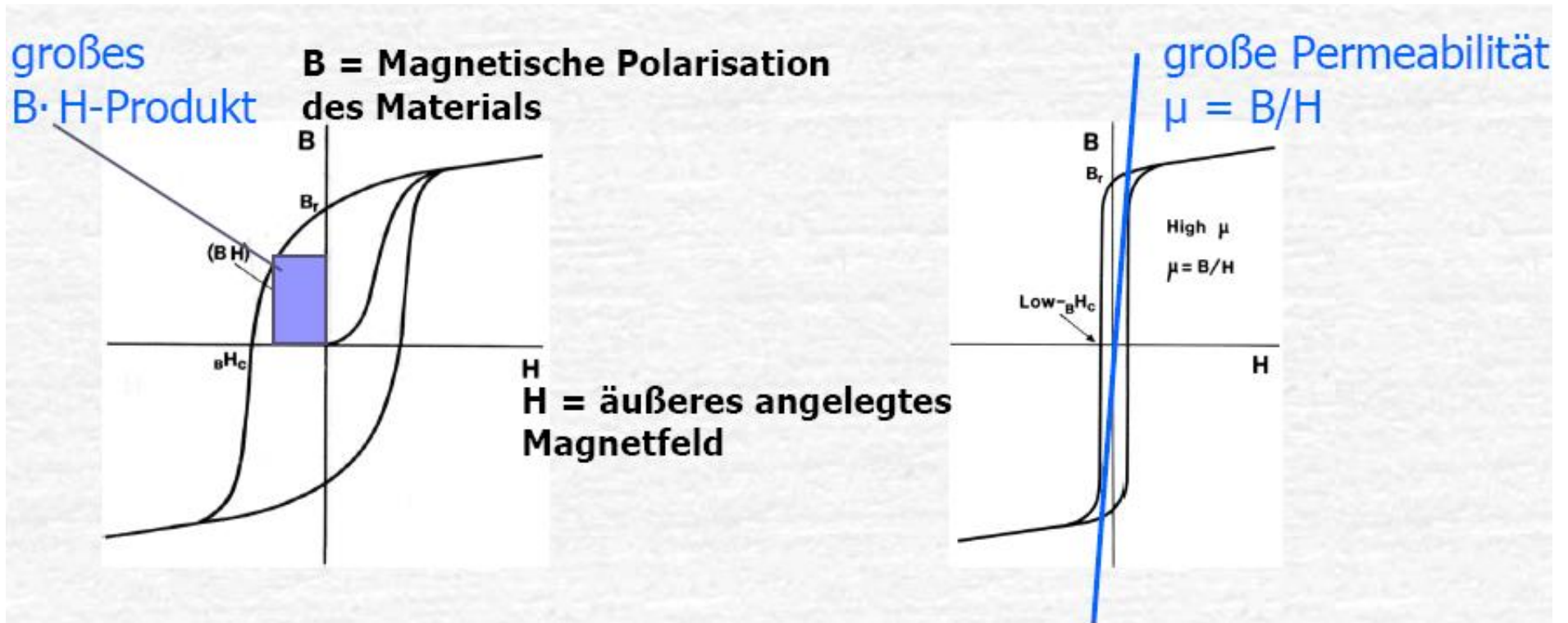


Für $T < T_c$: Parallele Ausrichtung der Spins in einer Domäne

2.4 Magnetische Eigenschaften

Anwendung der Magnetisierungskurve

Größe und Form der Hystereseschleife bestimmen das Verhalten von Stoffen im Magnetfeld und damit ihren Anwendungsbereich (H_c = Koerzitivfeldstärke)



Hartmagnete: Energiespeicher, Kraftquellen

Weichmagnete: Sensoren, Trafobleche

2.4 Magnetische Eigenschaften

Anwendung und Eigenschaften von weichmagnetischen Werkstoffen

⇒ Spulenkern von Elektromagneten, Elektromotoren, Transformatoren, Generatoren, ...

Da hier Wechselstrom eingesetzt wird, wird die Hystereseschleife wiederholt durchlaufen

⇒ Weichmagnetische Stoffe werden bevorzugt eingesetzt

Weichmagnetische Stoffe besitzen folgende Eigenschaften

- hohe Sättigungsmagnetisierung
⇒ Magnet weist hohe Flussdichte auf
- große Permeabilität
⇒ schwaches Magnetfeld reicht aus, um die Sättigung zu erreichen
- kleine Koerzitivfeldstärke
⇒ Umorientierung der Domänen erfolgt bei kleiner Feldstärke
- kleine Remanenz
⇒ ohne äußeres Feld bleibt nur kleine Restmagnetisierung bestehen
- schnelle Reaktion auf hochfrequente Wechselfelder
⇒ kleine Energieverluste in Folge von Dipolreibung
- niedrige elektrische Leitfähigkeit (Keramiken mit hohem Widerstand)
⇒ wenig Joule'sche Verluste in Folge von Wirbelströmen

2.4 Magnetische Eigenschaften

Magnetische Speicherwerkstoffe zur Informationsspeicherung in Magnet- und Tonbändern (magnetic tapes) sowie Disketten- und Plattenspeicher

Funktionsweise von magnetischen Speicherwerkstoffen

- Magnetisierung bleibt auch ohne Magnetfeld erhalten
- Den entgegen gesetzten Magnetisierungsrichtungen entsprechen die binären Werte **0 und 1**
- Schreiben und Löschen von Informationen erfolgt durch leichte Ummagnetisierung



Welche Bedingungen müssen magnetische Pigmente erfüllen?

1. hohe Remanenz
⇒ Restmagnetisierung nach Abschalten des Magnetfeldes
2. nadelförmige Partikel
⇒ leichte Ausrichtung im Magnetfeld
3. kein Verlust der Magnetisierung M durch Erwärmung des Magnetbandes
⇒ Hohe Curie- bzw. Néel-Temperatur
4. gutes Signal/Rausch-Verhältnis (Dynamik)
⇒ Pigment mit möglichst kleiner Partikelgröße (einheitliche Domäne/Partikel)
5. Möglichkeit zur vollständigen Löschung der Magnetisierung
⇒ Mittlere Koerzitivfeldstärke H_c (erforderliche Feldstärke zur Entmagnetisierung)

2.4 Magnetische Eigenschaften

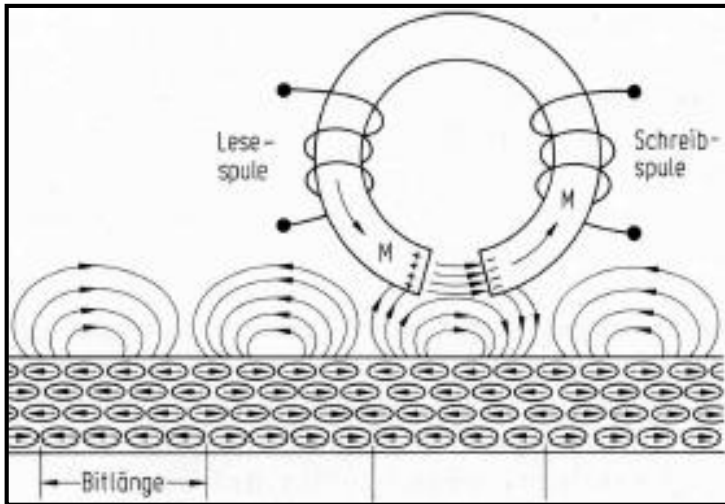
Magnetische Pigmente für Magnetbänder

Pigment	Anwendung	Teilchenlänge [μm]	Spezifische Oberfläche [m^2/g]	Koerzitivfeldstärke [kA/m]	Sättigungsmagnetisierung M_S/δ [$\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$]	M_R/M_S
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Studio-, Radio-Tonbänder	0,40	17 – 20	23 – 27	85 – 92	0,80 – 0,85
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Tonbänder (kompakt) IEC I	0,35	20 – 25	27 – 30	87 - 92	0,80 – 0,90
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Co-beschichtet)	Tonbänder (kompakt) IEC II	0,30	30 – 40	52 – 57	94 - 98	0,85 – 0,92
Fe (metallisch)	8 mm Videobänder	0,25	50 - 60	115 - 127	130 - 160	0,85 – 0,90

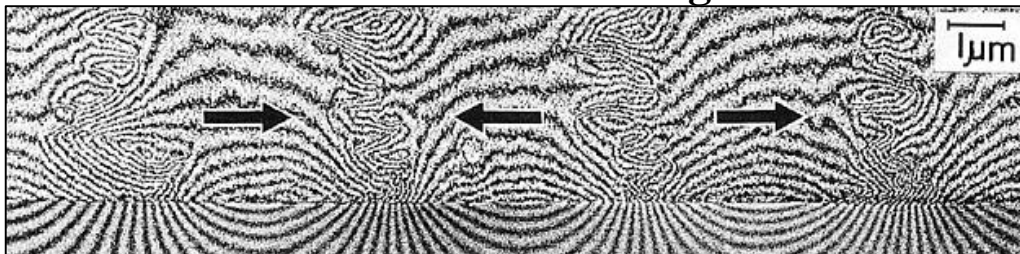
2.4 Magnetische Eigenschaften

Das Tonband

Funktionsweise: Von Valdemar Poulsen auf der Pariser Weltausstellung gezeigt (1900)



Magnetische Feldlinien auf einem mit Co beschichteten Magnetband



AEG Magnetophon (16.08.1935)



Kompaktkassette (28.08.1963)



2.4 Magnetische Eigenschaften

Das Diskettenlaufwerk

Aufbau des Speichermediums

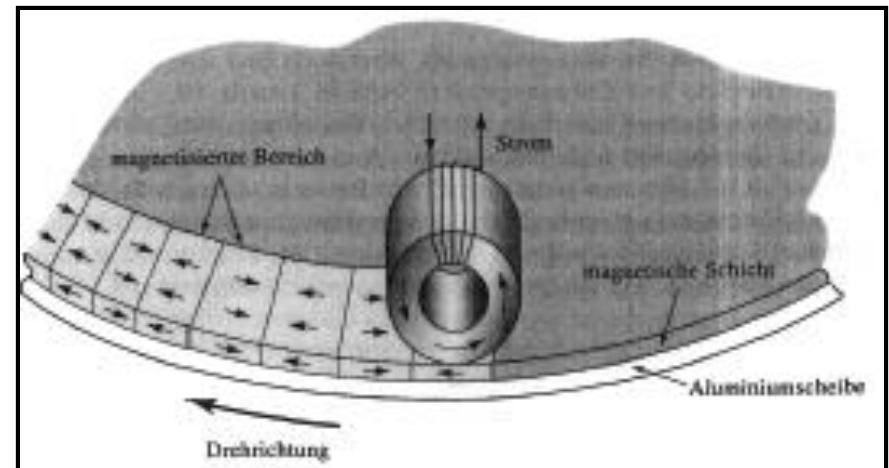
Sowohl bei Disketten- als auch Plattenspeichern trägt eine Al-Platte einen Polymerfilm mit magnetischen Partikeln

Funktionsweise

Beim Schreiben erzeugt der Strom, der durch die Spule des Kopfes fließt, ein Magnetisierungsmuster in der magnetischen Schicht

Beim Auslesen induziert das Magnetisierungsmuster in der Wicklung des Kopfes einen Strom

Für den Schreibkopf wird ein Weichmagnet, z.B. eine Fe/Ni-Legierungen (Permalloy) eingesetzt.



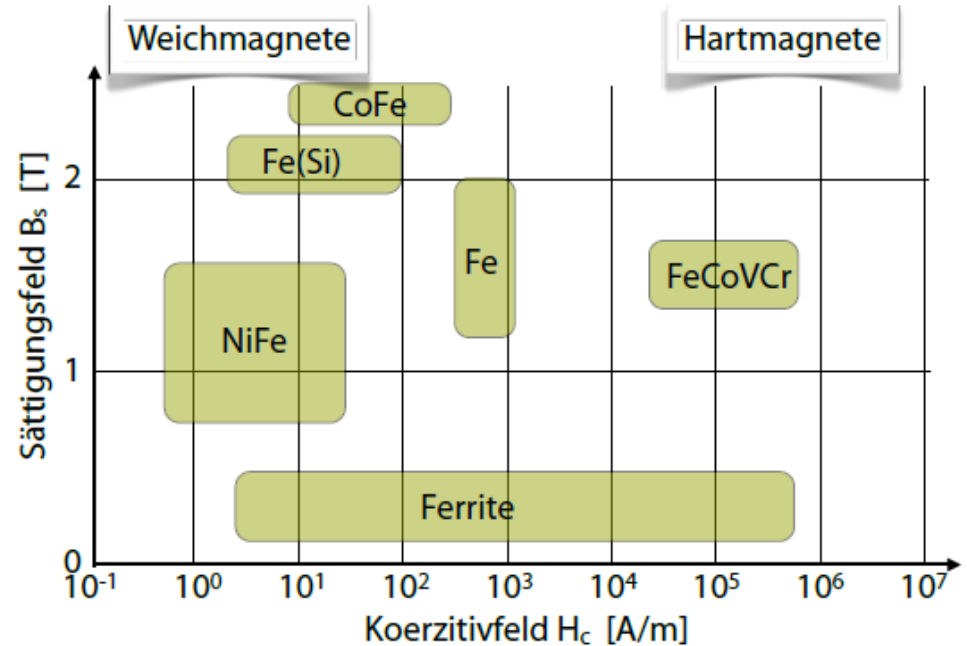
Lit.: D.R. Askeland, Materialwissenschaften, Spektrum-Verlag 1996

2.4 Magnetische Eigenschaften

Anwendung und Eigenschaften hartmagnetischer Werkstoffe

Hartmagnetische Werkstoffe werden in Permanentmagneten eingesetzt und müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

- hohe Remanenz
- hohe Permeabilität
- hohe Koerzitivfeldstärke
- große Hystereseschleife
⇒ große Energiedichte



$$\text{Energiedichte } (BH)_{\max} = B \cdot H$$

$$[\text{VAs/m}^3 = \text{J/m}^3]$$

B = magn. Flussdichte

$$[\text{T} = \text{Vs/m}^2]$$

H = magn. Feldstärke

$$[\text{A/m}]$$

D.h. die Stärke eines Permanentmagneten steigt mit der Größe der Hystereseschleife bzw. mit der maximalen Energiedichte

2.4 Magnetische Eigenschaften

Werkstoffe für Permanentmagnete

- Das Gefüge hochentwickelter Permanentmagnete ist extrem feinkörnig
⇒ Jeder Kristallit enthält nur eine Domäne, wodurch diese daher nicht durch Blochwände, sondern durch Korngrenzen voneinander getrennt sind
- Die Orientierung dieser Domänen durch Rotation ist energieaufwändiger als Domänenwachstum mit Blochwandverschiebung ⇒ Magnete sind schwer zu entmagnetisieren

Legierung	Koerzitivfeldstärke H_c [kA/m]	Typ. Energiedichte $(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
Stahl (0,9% C, 1,0% Mn)	4	1,6
Martensitischer Stahl (9% Co)	11	3,3
AlNiCo (21% Ni, 12% Al, 5% Co, Fe)	35	11
CuNiFe (60% Cu, 20% Fe, 20% Ni)	44	12
SrFe ₁₂ O ₁₉ (Magnetoplumbittyp)	260	29
SmCo ₅	760	200
Sm ₂ Co ₁₇	720	250
Nd ₂ Fe ₁₄ B:Dy,Pr	880	360

2.4 Magnetische Eigenschaften

Elektronkonfiguration der Lanthanoide und ihrer Kationen

Metalle

[Xe]	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5d	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
4f	0	1	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

Kationen

[Xe]	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
	Ce ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Nd ⁴⁺				Sm ²⁺	Eu ²⁺	Dy ⁴⁺					Tm ²⁺	Yb ²⁺
4f	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Elektronenkonfiguration

z.B. von Gd³⁺/Eu²⁺/Tb⁴⁺

m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3	-2	-1	0	1	2	0	-1	0	1
[Xe]	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑							□ □ □ □ □					□	□ □ □		
	4f							5d					6s	6p		

Ce³⁺ - Yb³⁺, Pr⁴⁺, Nd⁴⁺, Tb⁴⁺, Dy⁴⁺, Sm²⁺, Eu²⁺, Tm²⁺ → paramagnetische Ionen

Gd⁰, Tb⁰, Dy⁰ → ferromagnetische Ordnung ($T_C < RT$)

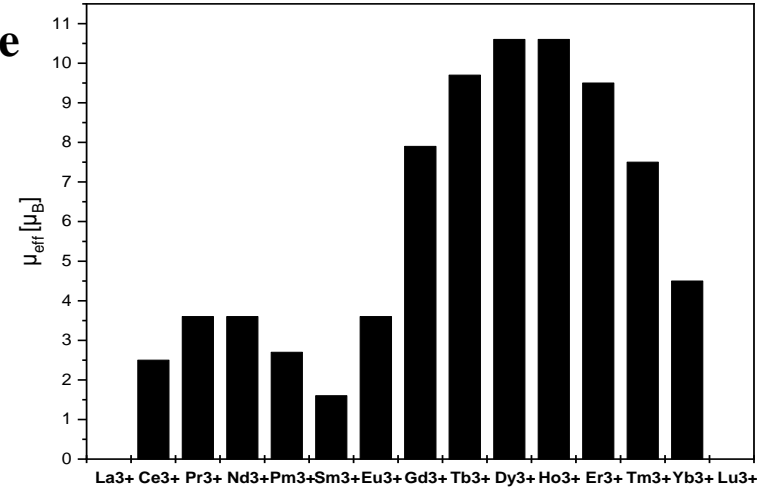
2.4 Magnetische Eigenschaften

Werkstoffe für Permanentmagnete – Vorteile der Lanthanoide

Als Kationen stark paramagnetisch, hohe Bahnmomente

- $Gd^{3+} \Rightarrow$ Magnetische Kontrastmittel [$Gd^{3+}(\text{dota})$]
- $Dy^{3+}/Ho^{3+} \Rightarrow$ Maximales magnetisches Moment!

Elementkation	$\mu_{\text{ber.}} [\mu_B]$	$\mu_{\text{exp.}} [\mu_B]$
Dy^{3+}	10,63	10,63
Ho^{3+}	10,6	10,4
Gd^{3+}	7,94	7,98
Fe^{3+}/Mn^{2+}	5,92	5,7-6,0

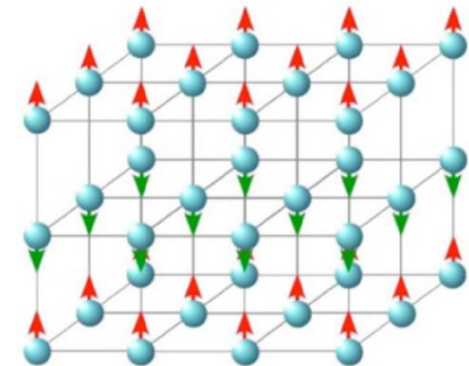


Als Metalle bzw. Legierungen ferromagnetisch

- Gd/Tb/Dy
- $Nd_2Fe_{14}B$
- $SmCo_5$ und Sm_2Co_{17}

Als Baustein ferromagnetischer Materialien

- $Y_3Fe_5O_{12}$ „YIG“
- $Gd_3Fe_5O_{12}$ „GdIG, vgl.: $Gd_3Ga_5O_{12}$ „GGG“

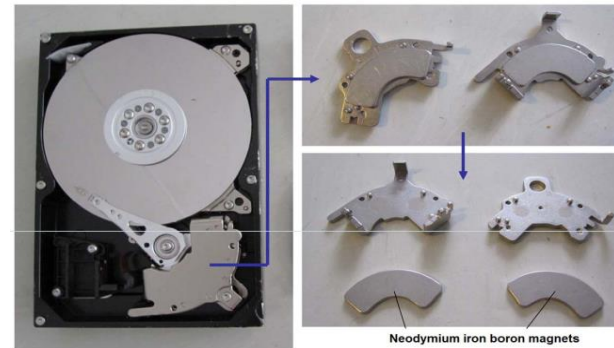


Ferromagnetische Ordnung in 4f Ferromagneten

2.4 Magnetische Eigenschaften

Einsatzbereiche von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 , und $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

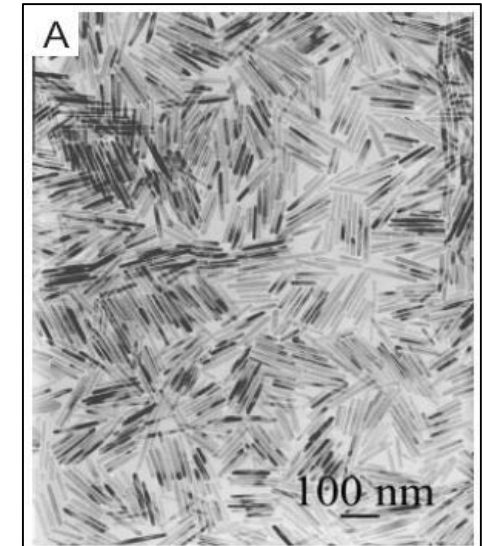
- **Verwendung in Elektromotoren der Automobilbranche**
 > 25 Stellmotoren pro Fahrzeug
 Elektrischer Antrieb & Bremsen
- **Festplatten (Hard Disk Drives HDDs)**
 Magnete: 2 wt-% der HDD
 Seltene Erden: 0,6 wt-% der HDD
- **Windkraftanlagen**
 off-Shore: 650 kg Nd/Anlage
 ~ 100 kg/MW Leistung



2.4 Magnetische Eigenschaften

Substitutionsmöglichkeiten für $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 und $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

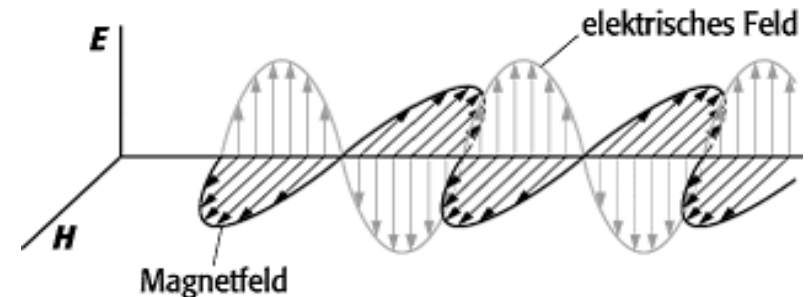
- **Dauermagnete auf Basis von Eisenoxiden mit Zusätzen anderer Oxide**
Problem: Faktor zehn kleineres Energieprodukt $(\text{BH})_{\text{max}}$ als SE-Magnete.
 \Rightarrow In vielen Motor- und Generatoranwendungen nicht einsetzbar!
- **Nanoskalige Fe/Co-Verbindungen**
Nano-Stäbchen, die sich magnetisch ordnen und in einer Matrix zu ferromagnetischen Domänen fixiert werden
 \Rightarrow Technologisch sehr anspruchsvoll
- **Neuartige Molekulare Magnete**
Bsp.: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
„ Mn_{12}ac “
 \Rightarrow langfristiges Forschungsziel



2.5 Optische Eigenschaften

Wellentheorie des Lichts: Huygens, Fresnel, Hertz, Maxwell

→ Das Lichtfeld besteht aus einer elektrischen und einer magnetischen Feldkomponente

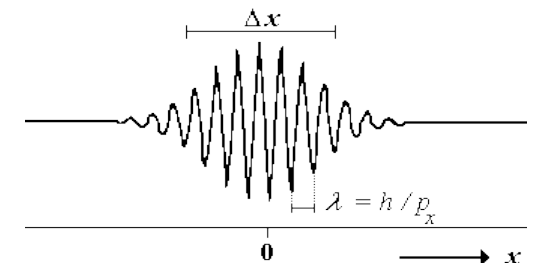


Aber: Das Lichtfeld kann Energie nur in Paketen (Lichtquanten = Photonen = Lichtkorpuskeln) abgeben oder aufnehmen
→ “Welle-Teilchen-Dualismus”

Beweise für obige Hypothese

- Photonen schlagen Elektronen aus einer Elektrode, wenn deren Frequenz $\nu > E/h$ ist (Grenzfrequenz), da $E = h \cdot \nu = k_B \cdot T$ ($\nu = k_B \cdot T/h$) [s^{-1}]
- Die Ableitung des Planck'schen Strahlungsgesetzes für die Hohlraumstrahlung basiert auf der Quantisierung der Energie des Lichtfeldes (Planck 1900)

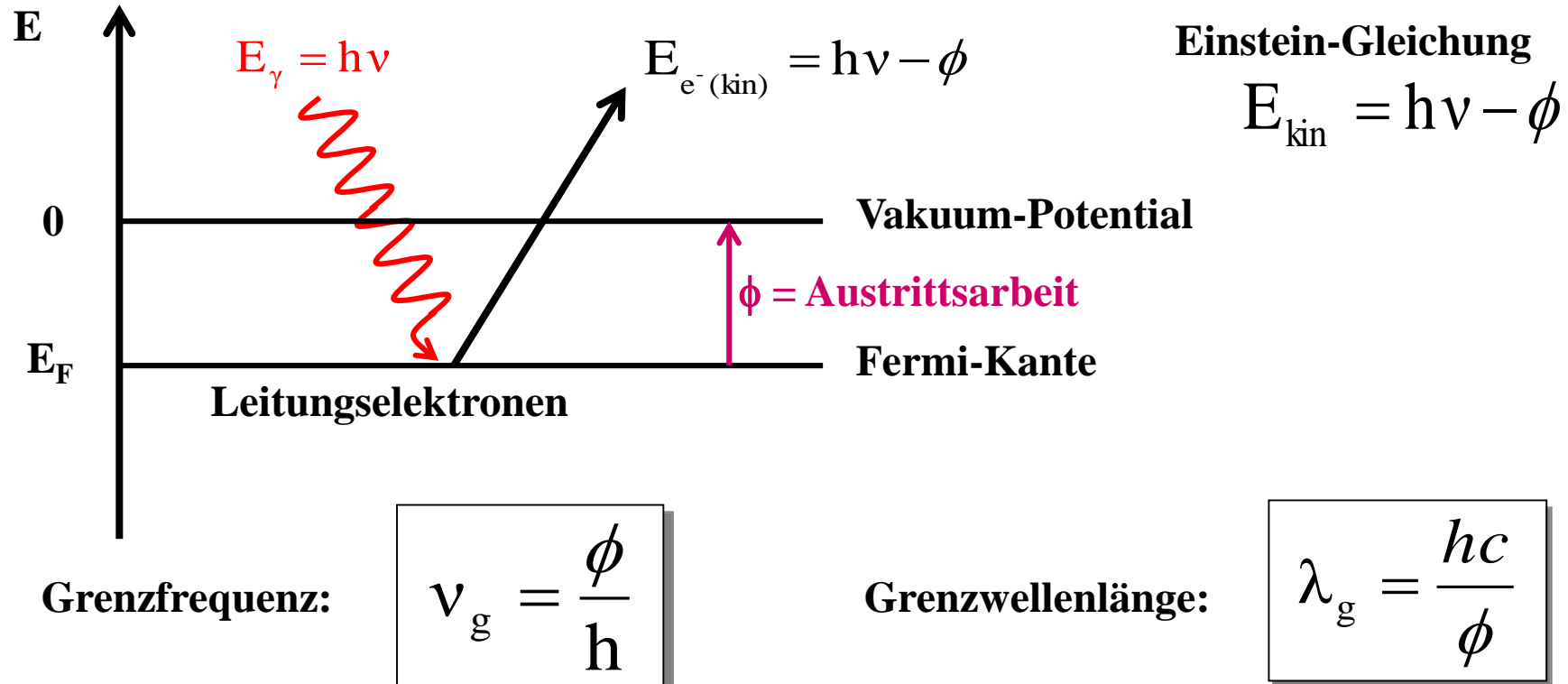
→ Elektromagnetische Strahlung besteht aus Wellenpaketen (Photonen) mit diskreter Energie E und Impuls p



2.5 Optische Eigenschaften

Photoelektrischer Effekt: Einstein 1905 → Nobelpreis 1921

Licht ist in Photonen mit der Energie $h\nu$ quantisiert. Diese Quantisierung ist fundamental und hängt nicht mit der Quantisierung harmonischer Oszillatoren, wie bei der Planck'schen Erklärung der Hohlraumstrahlung, zusammen.

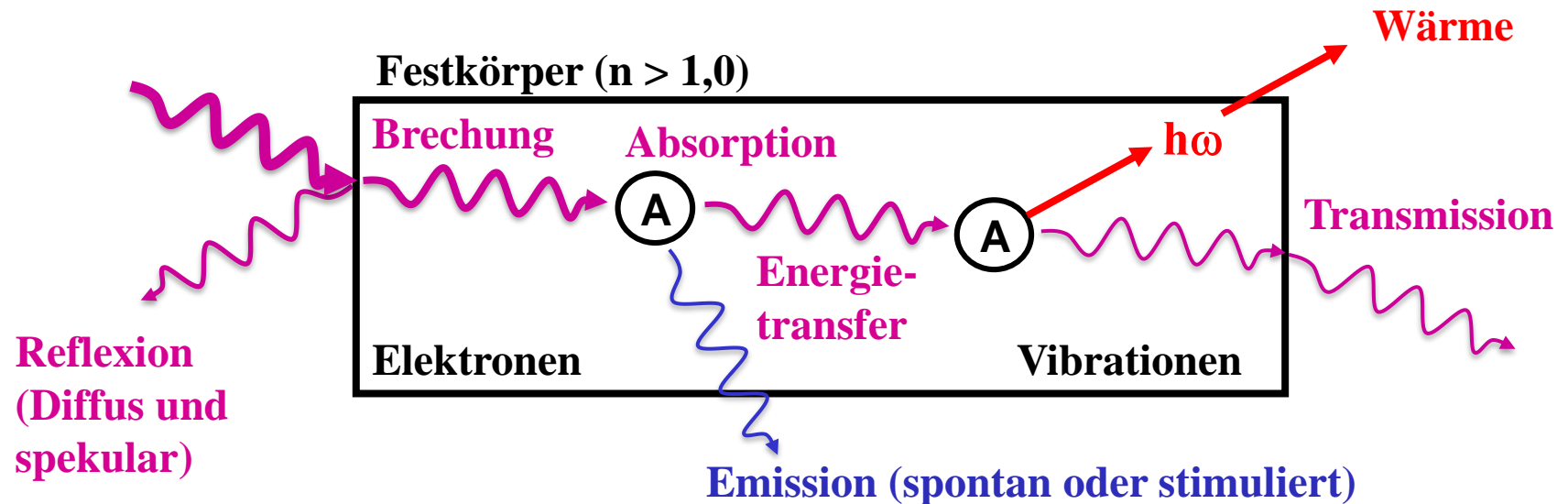


2.5 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften eines Stoffes werden durch seine Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung bestimmt

Makroskopische Phänomene

- **Absorption** → Lumineszenz, Wärme, Ladungstrennung oder -speicherung
- **Transmission** einschließlich Brechung
- **Reflexion** diffus und spekulär
- **Spontane Emission** durch virtuelle Photonen
- **Stimulierte Emission** durch eingestrahlte Photonen



2.5 Optische Eigenschaften

Makrosk. Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie

Absorption A

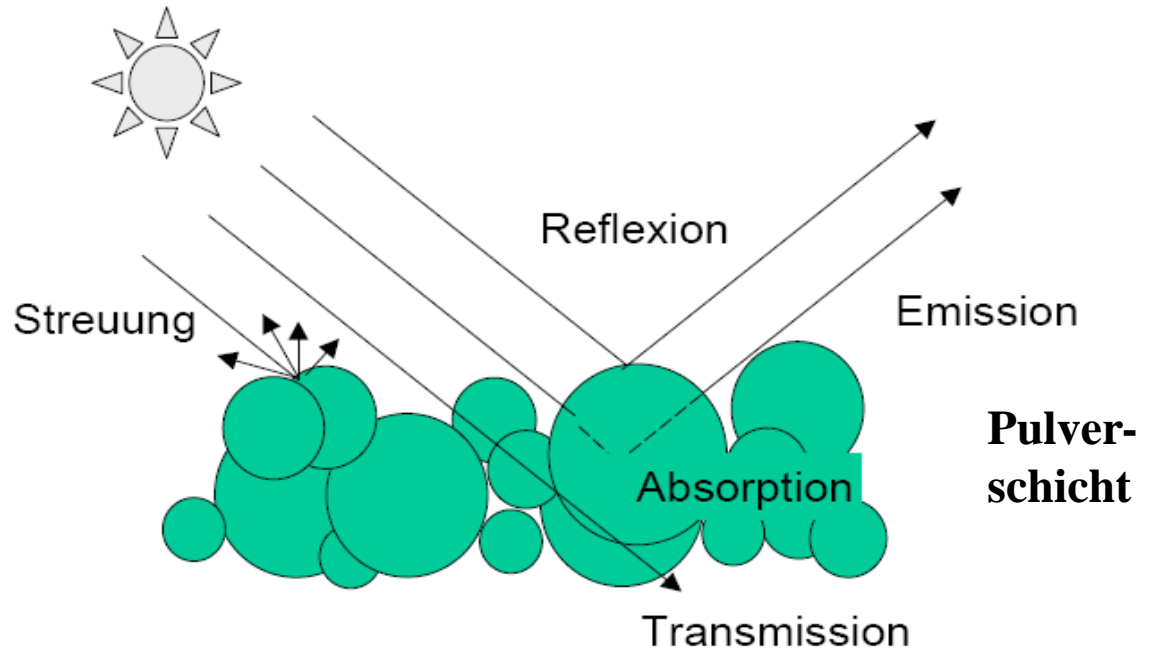
Aufnahme elektromagnetischer Energie durch ein Medium

Transmission T

Energiedurchgang von Strahlung

Reflexion R (diffus+ gerichtet)

Einfallende Strahlung wird nach dem Reflexionsgesetz zurückgestrahlt oder gestreut



Energieerhaltung

$$A + T + R_{\text{diff.}} + R_{\text{spek.}} = 1 \quad E + T + R_{\text{diff.}} + R_{\text{spek.}} = 1 \text{ (Kirchhoff)}$$

Absorptionsgrad A

Transmissionsgrad T

Reflexionsgrad R

Verhältnis von absorbierter Strahlung zur gesamten empf. Strahlung

Anteil der Strahlung, die ein Objekt durchdringt

Verhältnis von reflektierter Strahlung, d.h. gerichteter (Spekularrefl.) und diffuser (Streuung) zur gesamten empfangenen Strahlung

2.5 Optische Eigenschaften

Mikrosk. Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie

Physikalische Prozesse und Strahlungsarten (nach abnehmender Energie aufgelistet)

Kernanregung	Gammastrahlung	Mößbauereffekt Kernspaltung, Kernfusion
Anregung innerer Elektronen	Röntgenstrahlung	Röntgenfluoreszenz (XRF) Röntgenbeugung (XRD)
Anregung äußerer Elektronen	UV/Vis-Strahlung	Farbe und Lumineszenz Photochemie, Streuung, Beugung, Photoleitung
Schwingungsanregung	IR-Strahlung	Molekülvibrationen Festkörperphononen
Rotationsanregung	Mikrowellen	Molekülrotationen
Kernspinnanregung	Radiowellen	ESR und NMR, MRT

2.5 Optische Eigenschaften

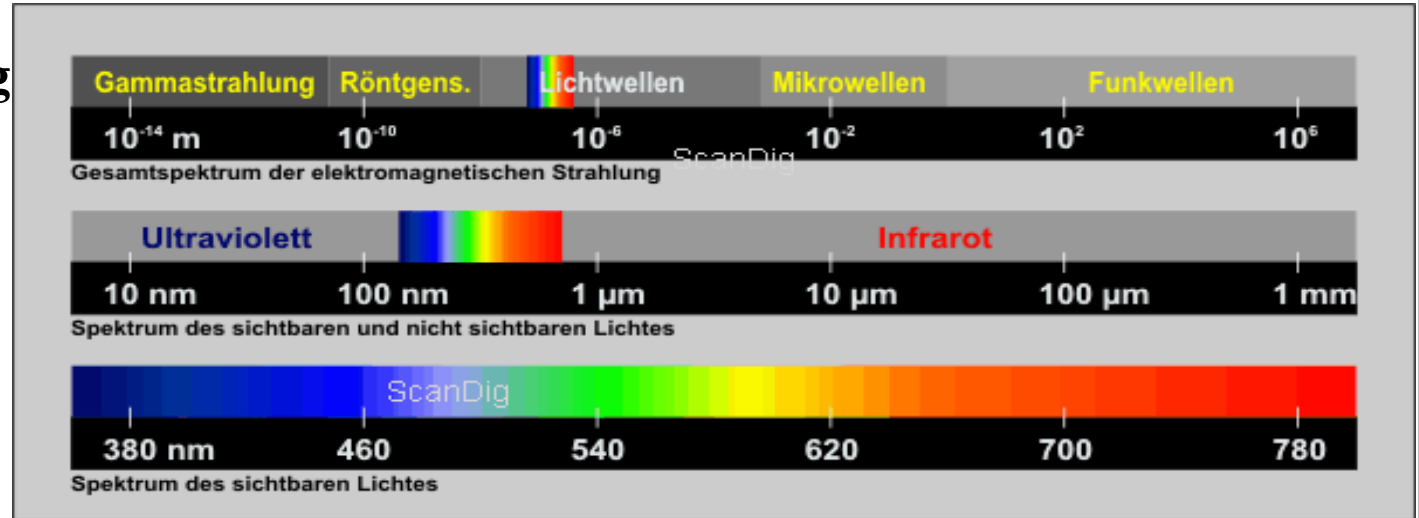
Strahlungsarten und physikalische Prozesse

Ionisierende Strahlung
($< 10 \text{ nm}$)

Optische Strahlung
($10 \text{ nm} - 100 \mu\text{m}$)

Sichtbares Licht
($380 - 780 \text{ nm}$)

Funkwellen
($> 100 \mu\text{m}$)



Änderung der Spinorientierung

Änderung der Orientierung

Änderung der Konfiguration

Änderung der Elektronenverteilung

Änderung der Kernkonfiguration



Mikrowellen

Infrarot

sichtbar, UV

Röntgen

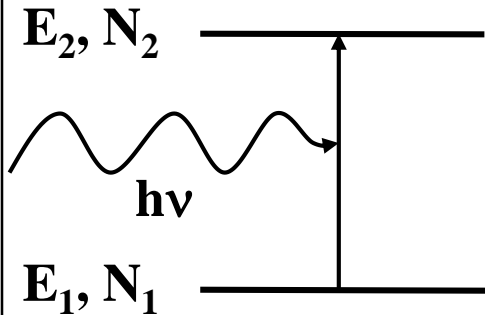
γ Strahlen

$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{18}$
ν , Hz						
10m	100cm	1cm	100 μm	1 μm	10nm	100pm
						λ

2.5 Optische Eigenschaften

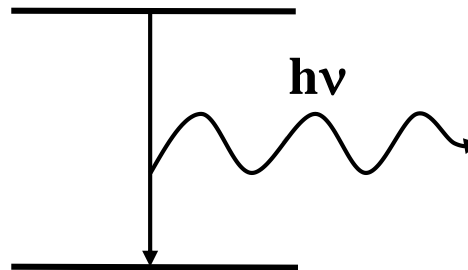
Mikrosk. Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie

Absorption (induziert)

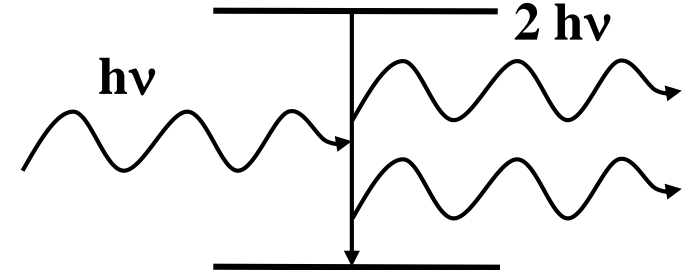


$$(dN_1/dt)_{\text{ind.}} = -B_{12} \cdot N_1 \cdot u(\nu)$$

Spontane Emission (Vakuum) Induzierte Emission



$$(dN_2/dt)_{\text{spont.}} = -A_{21} \cdot N_2 \cdot u(\nu)$$



$$(dN_2/dt)_{\text{ind.}} = -B_{21} \cdot N_2 \cdot u(\nu)$$

mit A_{21} , B_{12} , B_{21} = Einstein-Koeffizienten, $u(\nu)$ = Energie

$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$ mit g_1, g_2 = Entartung
 $B_{21} = A_{21} \cdot \lambda^3 / 8\pi h$ d.h. Abklingzeit $\tau \sim \lambda^3$

Erhaltungssätze

1. **Energieerhaltung:** $h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E$
2. **Impulserhaltung:** $h/\lambda = \pm 1 = \Delta l$

Die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. die Intensität der Übergänge hängt von Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung ab!

2.5 Optische Eigenschaften

Absorption optischer Strahlung: Elektronische Übergänge

Ausgewählte Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge

- | | |
|------------------------------|--|
| 1. Spinauswahlregel | $\Delta S = 0$ |
| 2. Bahnmoment | $\Delta l = +/-1, \Delta m_l = 0, +/-1$ |
| 3. Laporte Auswahlregel | $g \rightarrow u, u \rightarrow g$, aber nicht $g \rightarrow g, u \rightarrow u$ |
| mit Russel-Saunders Kopplung | $\Delta L, \Delta J = 0, +/-1$, aber nicht $J = 0 \rightarrow J = 0$ |

Russell-Saunders Kopplung

$$S = \sum s_i$$

$$L = |\sum l_i|$$

$$J = |L+S| \dots |L-S|$$

Terme (Energieniveaus)

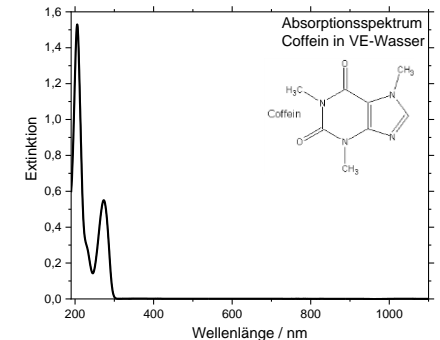
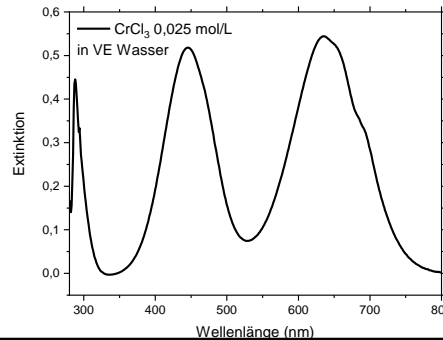
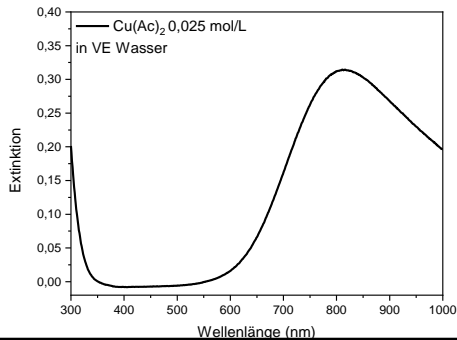
$$^{2S+1}L_J$$

Typ	Δl	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Beispiel	Elektron von	nach
s-p Übergänge	$\Delta l = 1$	$10^3 - 10^4$	Na ⁰	3s	→ 3p
d-d Übergänge	$\Delta l = 0$	$< 10^2$	Cr ³⁺	3d	→ 3d
f-d Übergänge	$\Delta l = 1$	$10^4 - 10^5$	Ce ³⁺	4f	→ 5d
f-f Übergänge	$\Delta l = 0$	$< 10^2$	Pr ³⁺	4f	→ 4f
			Eu ³⁺	4f	→ 4f
			Gd ³⁺	4f	→ 4f
			Tb ³⁺	4f	→ 4f

2.5 Optische Eigenschaften

Absorption optischer Strahlung: Weitere elektronische Übergänge

Typ	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Beispiel	Elektron von nach
Bandübergänge	$10^5 - 10^6$	TiO ₂	O ²⁻ → Ti ⁴⁺ VB → LB
CT Übergänge	$10^4 - 10^6$	WO ₄ ²⁻	O ²⁻ → W ⁶⁺ LMCT
		MnO ₄ ⁻	O ²⁻ → Mn ⁷⁺ LMCT
		Fe(CO) ₅	Fe ⁰ → CO MLCT
		KFe[Fe(CN) ₆]	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ MMCT
		[(cp) ₂ Zr(biq)] ²⁺	cp ⁻ → biq LLCT
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$> 10^3$	CH ₄	HOMO → LUMO
$\pi \rightarrow \pi^*$	$10^4 - 10^6$	Butadien	HOMO → LUMO
$n \rightarrow \pi^*$	$10^1 - 10^2$	(CH ₃) ₂ C=O	HOMO → LUMO

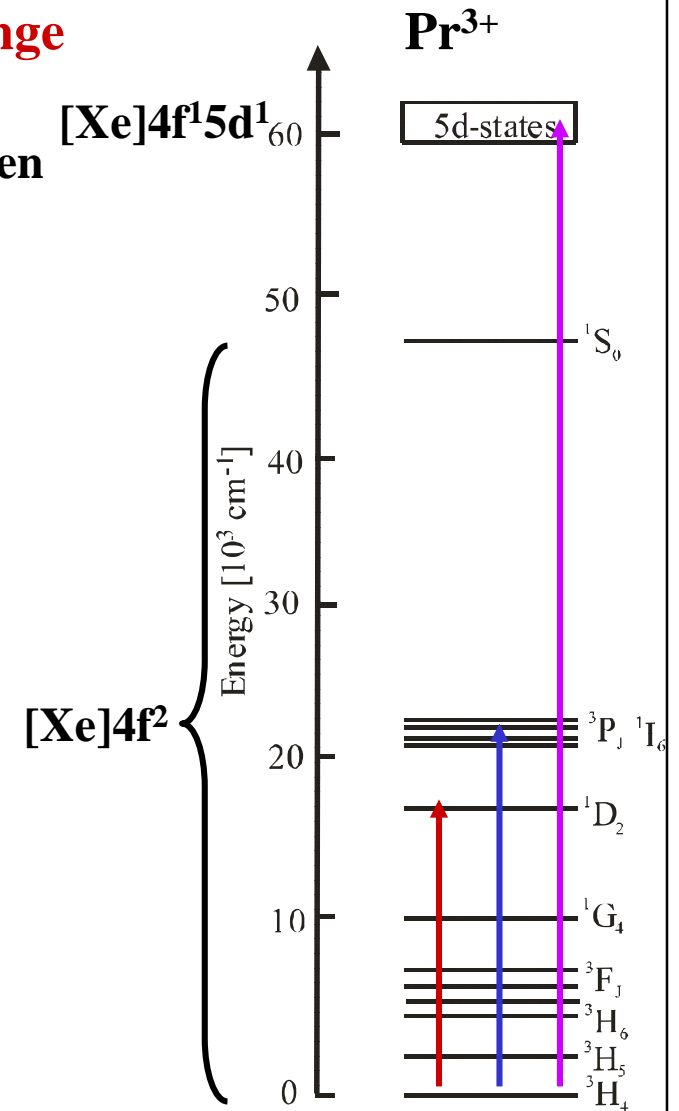
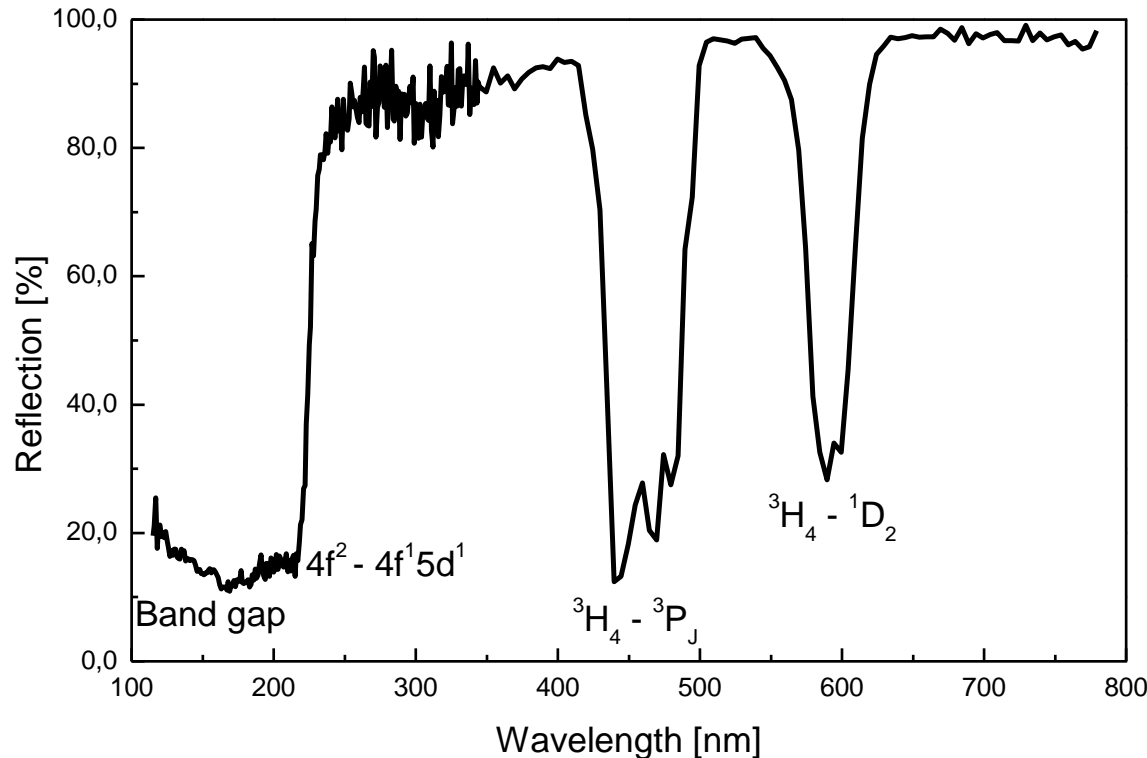


2.5 Optische Eigenschaften

Absorption optischer Strahlung: Elektronische Übergänge

PrPO₄ als Bsp. für ein Material mit mehreren Absorptionstypen

1. [Xe]4f² – [Xe]4f² Übergänge (450 und 580 nm)
2. [Xe]4f² – [Xe]4f¹5d¹ Übergang (210 nm)
3. VB - LB Übergang (~150 nm)

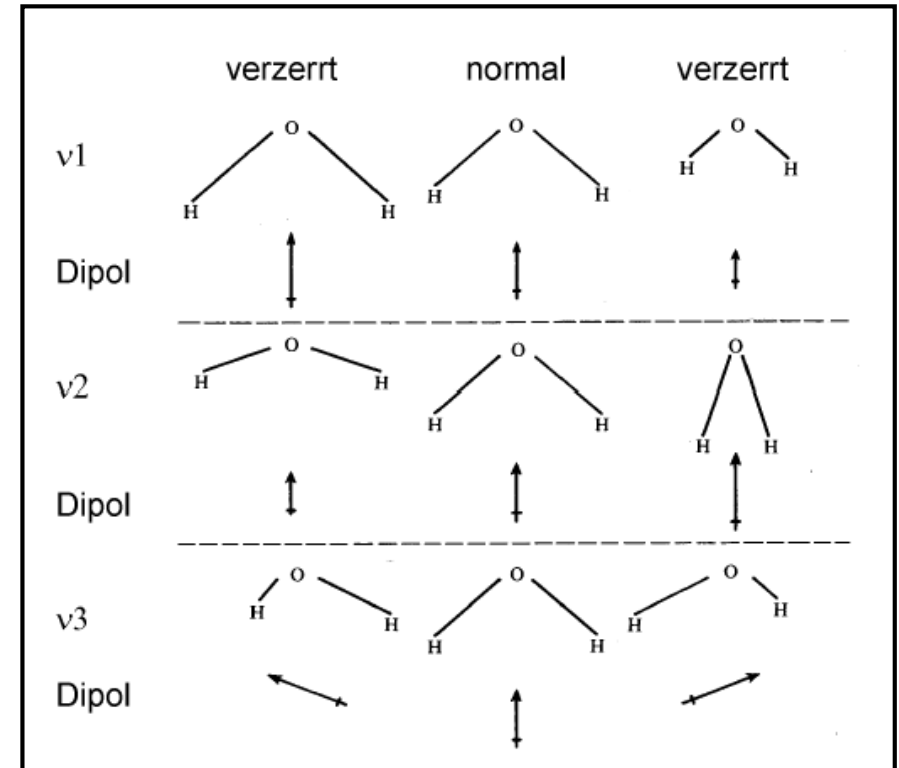
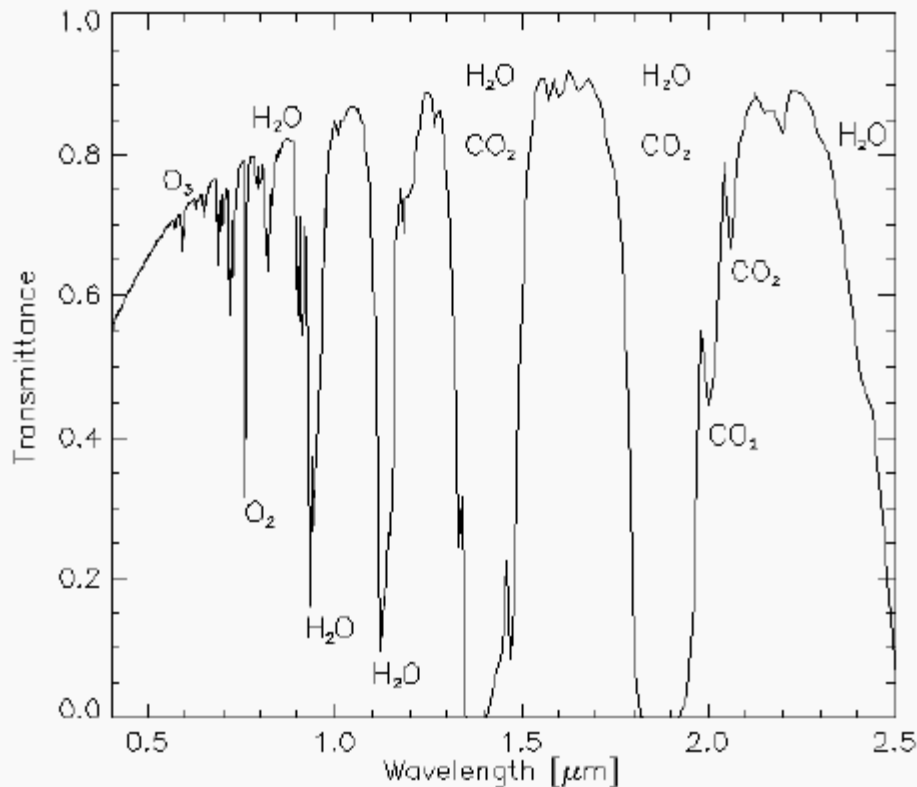


2.5 Optische Eigenschaften

Absorption optischer Strahlung: Vibronische Übergänge

Beispiel: Absorption von Licht durch die Atmosphäre (Absorbierende Gase: CO_2 , H_2O , O_3)

Fourier-Transformations (FT)-IR-Spektrum



2.5 Optische Eigenschaften

Konversion der absorbierten Energie

- **Solarthermie** **Strahlung → Thermische Energie** **Farbpigmente**
Solarkollektoren
- **Lumineszenz** **Strahlung → Licht** **Lichtquellen**
Laser
Szintillatoren
Diagnostik
Optische Aufheller, Marker
- **Photovoltaik** **Strahlung → Elektrische Energie** **Solarzellen**
- **Photosynthese** **Strahlung → Chemische Energie** **Autotrophe Organismen**
Photobiologie und -chemie
- **Speicherung** **Strahlung → Ladungsträger** **Nachleuchtpigmente**
Detektoren
Optische Speicher

2.5 Optische Eigenschaften

Transmission: Klassifizierung von Materialien

1. Transparente (klare) Materialien

- hohe Transmission
- vernachlässigbare Reflexion und Absorption

Einkristalle, transparente Keramik

2. Transluzente (trübe) Materialien

- hohe Transmission, aber starke Streuung
- Licht wird diffus transmittiert

Milchglas, Nanopulverschichten

3. Opake (undurchsichtige) Materialien

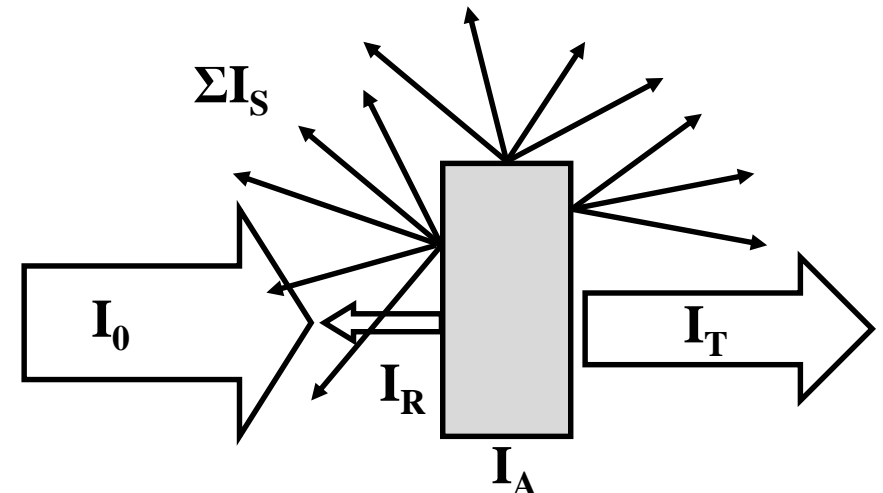
- hohe Reflexion und Absorption
- vernachlässigbare Transmission

Keramik, dicke Pulverschichten

Transmissionsgrad $T = I/I_0$ mit $I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d}$

Extinktion $E = -\lg(I/I_0) = \lg(I_0/I) = \lg O$

mit $O = \text{Opazität}$



2.5 Optische Eigenschaften

Reflexion: Spekular (Gerichtet, Regulär)

Reflexion an einer polierten Fläche in eine Richtung (spiegelnde Oberfläche)

1. Fall: Nicht-absorbierende Materialien

$$R_{\text{reg}} = \frac{(n_1 - n_0)^2}{(n_1 + n_0)^2}$$

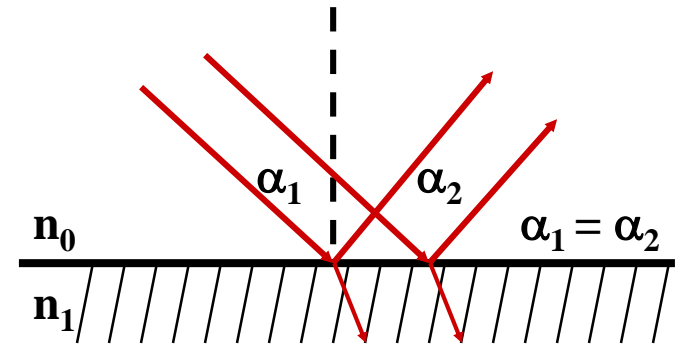
2. Fall: Absorbierende Materialien

$$R_{\text{reg}} = \frac{(n_1 - n_0)^2 + (n_1 k_1)^2}{(n_1 + n_0)^2 + (n_1 k_1)^2}$$

mit n = Brechungsindex
 k = Absorptionsindex

Ergebnis

Aus einem (spekularen) Reflexionsspektrum lässt sich das Absorptionsspektrum berechnen, wenn das Reflexionsspektrum über den gesamten Bereich des elektromagnetischen Spektrums bekannt ist → Kramers-Kronig-Transformation



Substanz	Brechungsindex n_D
Vakuum	1,000
Luft	1,0003
H ₂ O(s)	1,309
H ₂ O(l)	1,333
CaF ₂ (Flussspat)	1,434
SiO ₂ (Glas)	1,46
SiO ₂ (Quarz)	1,55
Al ₂ O ₃ (Saphir)	1,76
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	1,83
Y ₂ O ₃ (Bixbyit)	1,90
ZrSiO ₄ (Zirkon)	1,923
Diamant	2,417
Bleiglas	2,50

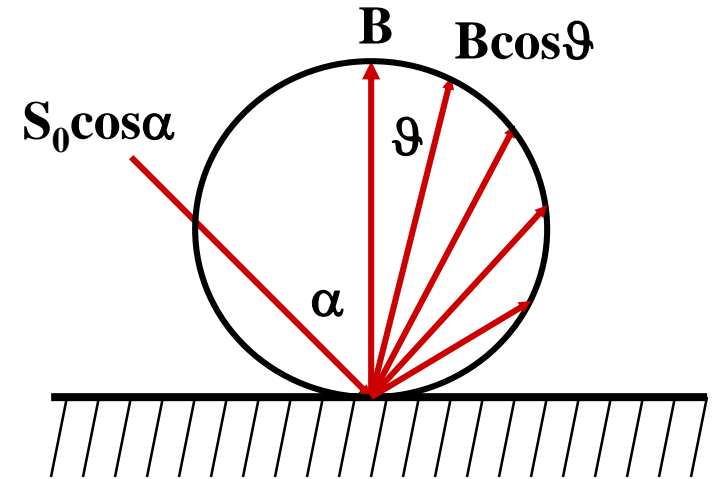
2.5 Optische Eigenschaften

Reflexion: Diffus (Irregulär)

Reflexion an einer nicht-polierten Fläche in alle Richtungen des Halbraumes (matte Oberfläche)

Beschreibung durch die Kubelka-Munk-Theorie

- setzt optisch unendlich dickes Pulver voraus
- gilt für diffuse Bestrahlung und diffuse Remission, d.h. die gerichtete Reflexion muss eliminiert werden
- Grundvorstellung: Die Probe besteht aus infinitesimal dünnen Schichten, die von oben und unten bestrahlt werden und das Licht durch Absorption und Streuung schwächen



$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{1}{s} \varepsilon c$$

mit

R = Grad der diffusen Reflexion

s = Streukoeffizient

c = Konzentration der Absorber

ε = Absorptionskoeffizient

2.5 Optische Eigenschaften

Frequenzabhängigkeit der optischen Eigenschaften

Das Refraktions-, Transmission-, Reflexions- und Absorptionsvermögen eines Materials ist mehr oder weniger stark frequenzabhängig \Rightarrow Dispersion

Makroskopisch werden sie durch den Brechungsindex $n(\nu)$ beschrieben (Vakuum: $n(\nu) = 1,0$)

$$n(\nu) = \frac{c_0}{c_1(\nu)} = \frac{\lambda_1(\nu)}{\lambda_0}$$

Im Medium breitet sich die elektromagnetische Welle infolge Polarisation der Elektronen mit kleinerer Geschwindigkeit als im Vakuum aus

$$c_1(\nu) = \frac{1}{\sqrt{\mu(\nu)\epsilon(\nu)}}$$

Für nicht magnetische Materialien gilt somit

$$c_1(\nu) = \frac{1}{\sqrt{\epsilon(\nu)}}$$

Der Zusammenhang zwischen Permittivität und Brechungsindex ergibt sich somit zu

$$n(\nu) = \frac{c_0}{c_1(\nu)} = \sqrt{\frac{\mu(\nu)\epsilon(\nu)}{\mu_0(\nu)\epsilon_0(\nu)}} = \mu_r(\nu)\epsilon_r(\nu)$$

bzw. für nicht magn. Stoffe

$$n(\nu) = \sqrt{\epsilon_r(\nu)}$$

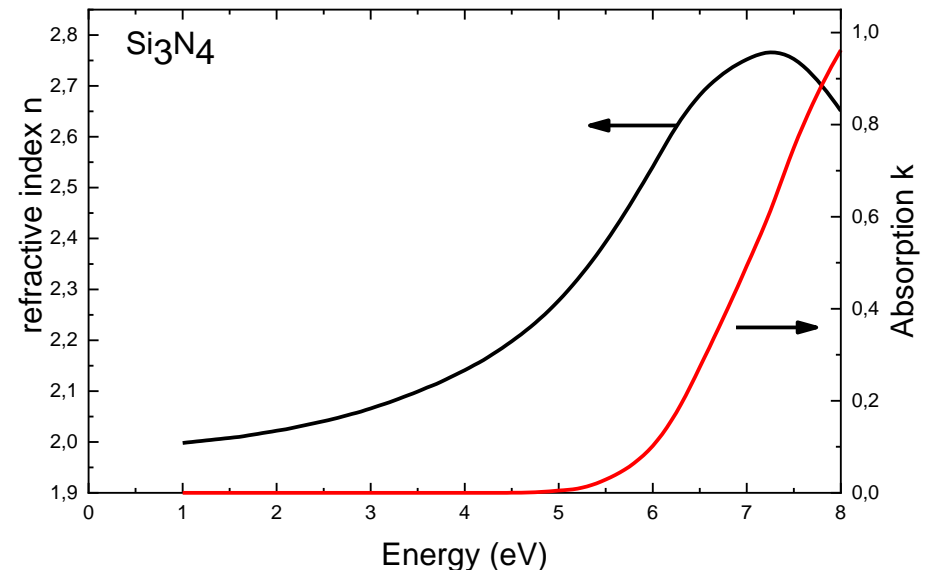
2.5 Optische Eigenschaften

Frequenzabhängigkeit der optischen Eigenschaften

Der Brechungsindex eines Materials muss somit immer für eine bestimmte Frequenz angegeben werden

⇒ Häufig wird die Frequenz der Natrium-D-Linie gewählt (589,3 nm)
Mittelwert von 589,0 und 589,6 nm

Die elektromagnetische Welle polarisiert die Elektronen des Mediums
⇒ elektronische Polarisation
(Beispiel: Siliciumnitrid Si_3N_4)



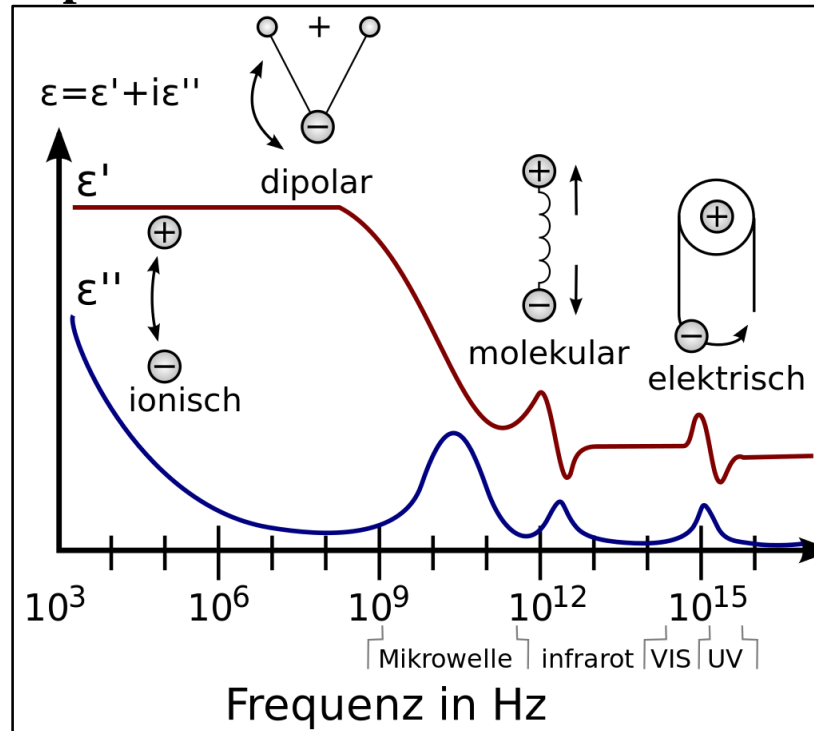
Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen hängt somit von der Polarisierbarkeit der Elektronen ab

⇒ Materialien mit hoher (Elektronen)Dichte haben einen hohen Brechungsindex (Bleiglas)
⇒ Materialien mit niedriger Bandlücke haben einen hohen Brechungsindex (TiO_2 , ZnS)

2.5 Optische Eigenschaften

Frequenzabhängigkeit der optischen Eigenschaften

Bei niedrigen Frequenzen (IR-Bereich) dominiert die Ionenpolarisation (Schwingungen) die Wechselwirkung von Festkörpern mit Photonen



Bei sehr hohen Frequenzen wird die Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen zunehmend schwächer, so dass der Brechungsindex gegen 1 geht

⇒ $n = 1$ für Röntgen- und Gammastrahlung

2.5 Optische Eigenschaften

Frequenzabhängigkeit der optischen Eigenschaften

Mikrowellenbereich (Radarstrahlung)

- **Absorption: Materialien mit der Möglichkeit zur Orientierungspolarisation oder leicht polarisierbare Elektronen**
 - Leitende Polymere
 - Ferrimagnetika (Radar-Shield → Paint it black: SR-71)
- **Transmission bzw. Reflexion**
 - Keramiken
 - Polymere



Infrarotbereich (Wärmestrahlung)

- **Absorption: Molekülschwingungen oder Ionenpolarisation**
- **Transmission bzw. Reflexion**
 - Materialien mit niedrigen Phononenfrequenzen, z.B. Halogenide oder Granate

Sichtbarer Spektralbereich (Optische Strahlung)

- **Absorption: Elektronenpolarisation bzw. Elektronenübergänge**

2.5 Optische Eigenschaften

Anisotropie des Brechungsindex

Der Brechungsindex n kann richtungsabhängig bzw. anisotrop sein \Rightarrow Kristalle mit niedriger Symmetrie (CaCO_3 , Calcit)

Durch Variation von n mit der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes entsteht Doppelbrechung

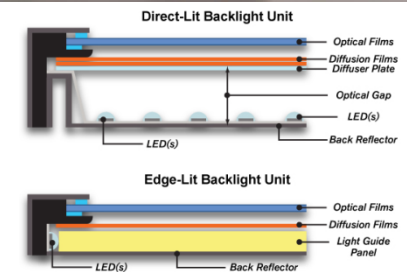
Die optischen Eigenschaften von Substanzen mit anisotropen Brechungsindex können durch Anlegen einer (hohen) Spannung beeinflusst werden

Anwendungen

- In der Pockelszelle: Elektrooptischer Modulator, der durch Anlegen einer Spannung die Polarisationsrichtung von Licht beim Durchtritt verändert (optischer Schalter) LiNbO_3 , KH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
- LC Bildschirme: Schalten von Licht durch Polarisation mittels Flüssigkristallen (Liquid Crystals)



Calcit-Kristall (oben)
Demonstration der Doppelbrechung (unten)

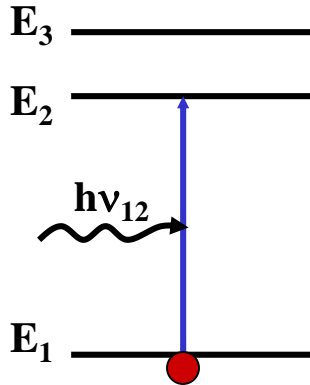


2.5 Optische Eigenschaften

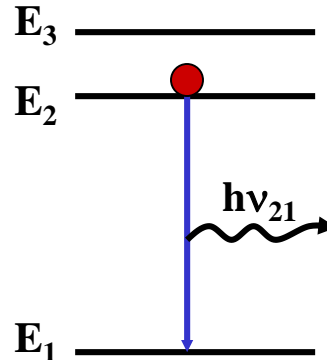
Absorption und Emission

Licht interagiert also mit den Elektronen der Atome. Durch die Wechselwirkung eines Lichtquants mit einem Elektron kann dieses absorbiert oder verstärkt werden. Entscheidend ist der Energiezustand des Elektrons.

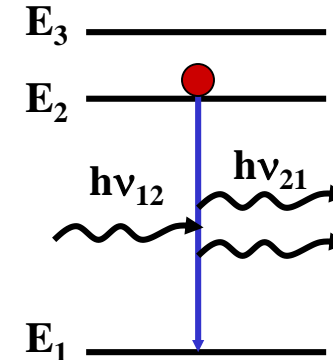
Absorption



spontane Emission
(Lumineszenz)



stimulierte Emission
(Lumineszenzverstärkung)



Umwandlung von Strahlung oder andere Energieformen in sichtbares Licht oder UV-Strahlung wird als Lumineszenz bezeichnet

2.5 Optische Eigenschaften

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Laser)

Kurze Geschichte der Lasertechnologie

- 1917** theoretische Grundlagen (A. Einstein, D)
- 1954** erster Mikrowellenlaser: Maser (C. H. Townes, USA)
- 1960** erste gepulste Lasertätigkeit in Rubin-Festkörperlaser nachgewiesen (T.H. Maiman, USA), US Patent 2,929,922 durch Bell Labs
- 1961** erster Nd-Glas-Laser und erste medizinische Laserbehandlung
- 1962** N. Holonyak, jr., GE publiziert Arbeit zur roten Ga(As,P) Laserdiode
- 1964** erster cw CO₂-Laser
- 1966** erster durchstimmbarer Farbstofflaser, der mit einem Rubinlaser gepumpt wird
- 1965** erster Einsatz des Lasers zum Bohren von Diamant (Herziger, D)
- 1969** erste Bearbeitungsanlage zum Bohren von Uhrensteinen (Herziger, D)
- 1978** erste Laserschneidanlage in einem Unternehmen
- 1995** erster Hochleistungsdiode-laser zum Härten
- 2002** erster Hochleistungsfaserlaser zum Schweißen
- 2016** (In,Ga)N Diodenlaser mit 50% Effizienz (Soraa, CA, USA)

Anmerkung: Laserstrahlung ist die Energieform mit dem höchstmöglichen “Ordnungsgrad” bzw. der “minimalen Entropie” sowie der “höchsten Kohärenz”

2.5 Optische Eigenschaften

Materialien für Festkörperlaser

1. Aktives Medium

- Einkristalle oder transparente Keramiken

Oxide: Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, BeAl_2O_4 , YAlO_3 , YVO_4 , GdVO_4 , CaWO_4 , KYW_2O_8

Fluoride: MgF_2 , CaF_2 , BaY_2F_8 , LiCaAlF_6 , LiYF_4 , KY_3F_{10}

- Gläser: Phosphate und Silikate
- Das Wirtsmaterial muss sehr gute optische, mechanische und thermische Eigenschaften besitzen (Welche?)

2. Dotierungen

- Übergangsmetallionen

Cr^{3+} (z.B. im Rubinlaser), Ti^{3+} (z.B. im Titan-Saphirlaser), U^{3+}

- Ionen der seltenen Erden (Lanthanoidionen)

Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}

- Dichte der laseraktiven Dotierungen: 10^{19} cm^{-3} (höher als bei Gaslasern: $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)
→ höhere Leistungsdichten möglich

2.5 Optische Eigenschaften

Der Rubinlaser ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$)

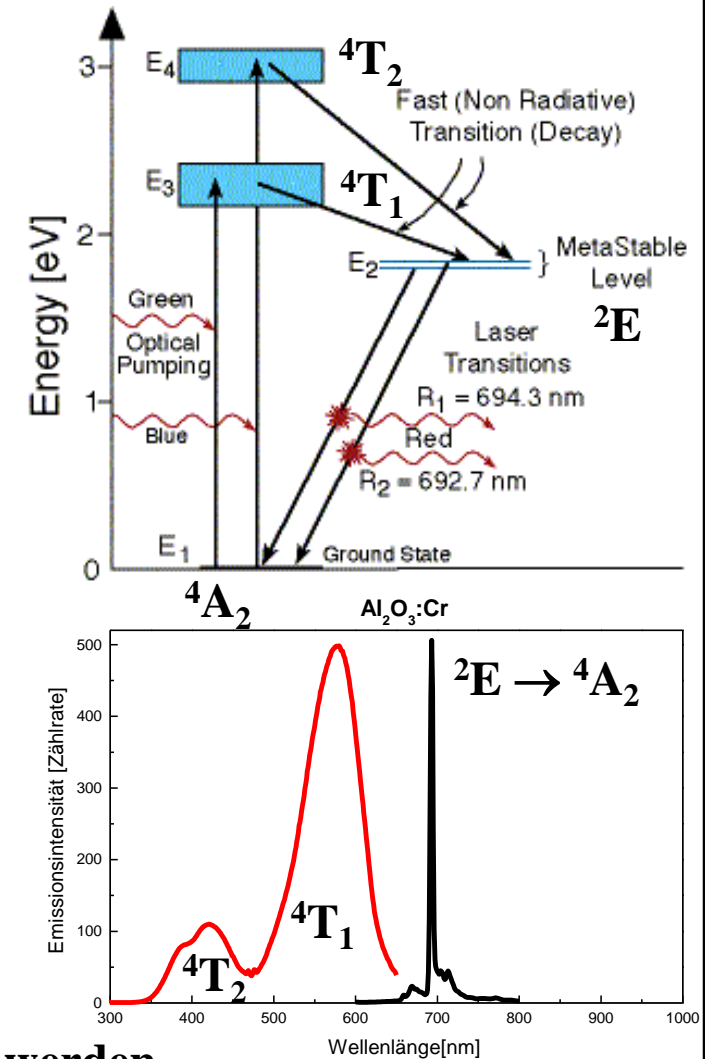
Durch Blitzlichtlampenanregung im blauen und grünen Spektralbereich erfolgt die Anregung des Cr^{3+} $[\text{Ar}]3d^3$ (Pumpen)

Die Lebensdauer der 4F_J Zustände ist sehr kurz, wobei durch Spin-Bahn-Kopplung Relaxation in das metastabile 2E -Niveau stattfindet (ISC)

Die Besetzung des 2E -Niveaus nimmt zu bis Besetzungsinversion vorliegt

Weitere Einstrahlung eines Photons führt zur stimulierten Emission und zur vollständigen Entleerung des 2E -Zustandes

3-Niveau-Laser: Mehr als 50% der Atome müssen angeregt werden, damit es zu einer Besetzungsinversion und Lichtverstärkung kommt



2.5 Optische Eigenschaften

Der YAG:Nd Laser ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$)

Wichtigster kommerzieller Festkörper-LASER

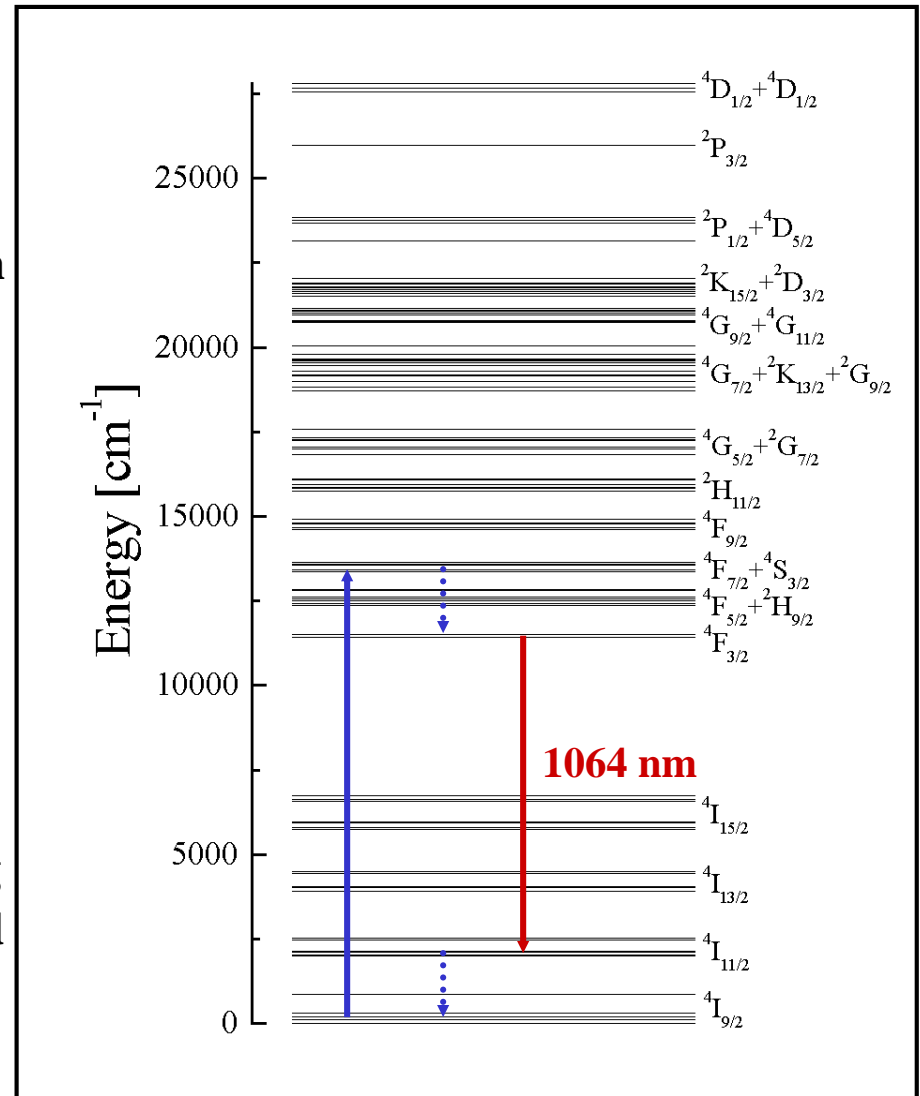
Anregung durch Dioden oder durch Blitzlampen

4-Niveau-LASER

Aufspaltung der $2S+1L_J$ Multipletts in Stark-Niveaus durch das starke Kristallfeld im YAG

Nd^{3+} : $[\text{Xe}]4f^3$

Allerdings ist die Aufspaltung relativ klein, da die 4f-Elektronen durch die äußeren, vollständig besetzten Schalen ($5s^2$ und $5p^6$) abgeschirmt sind
 $\sim 200 - 240 \text{ cm}^{-1}$



2.5 Optische Eigenschaften

Der YAG:Nd Laser ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$)

Stark-Aufspaltung des Übergangs $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ des Nd^{3+} in Granaten des Typs LnAG durch die Art der Besetzung der dodekaedrischen Lage beeinflussbar

LuAG:Ce,Nd

YAG:Nd

YAG:Ce,Nd

203 cm^{-1}

230 cm^{-1}

235 cm^{-1}

Physikalische Ursache

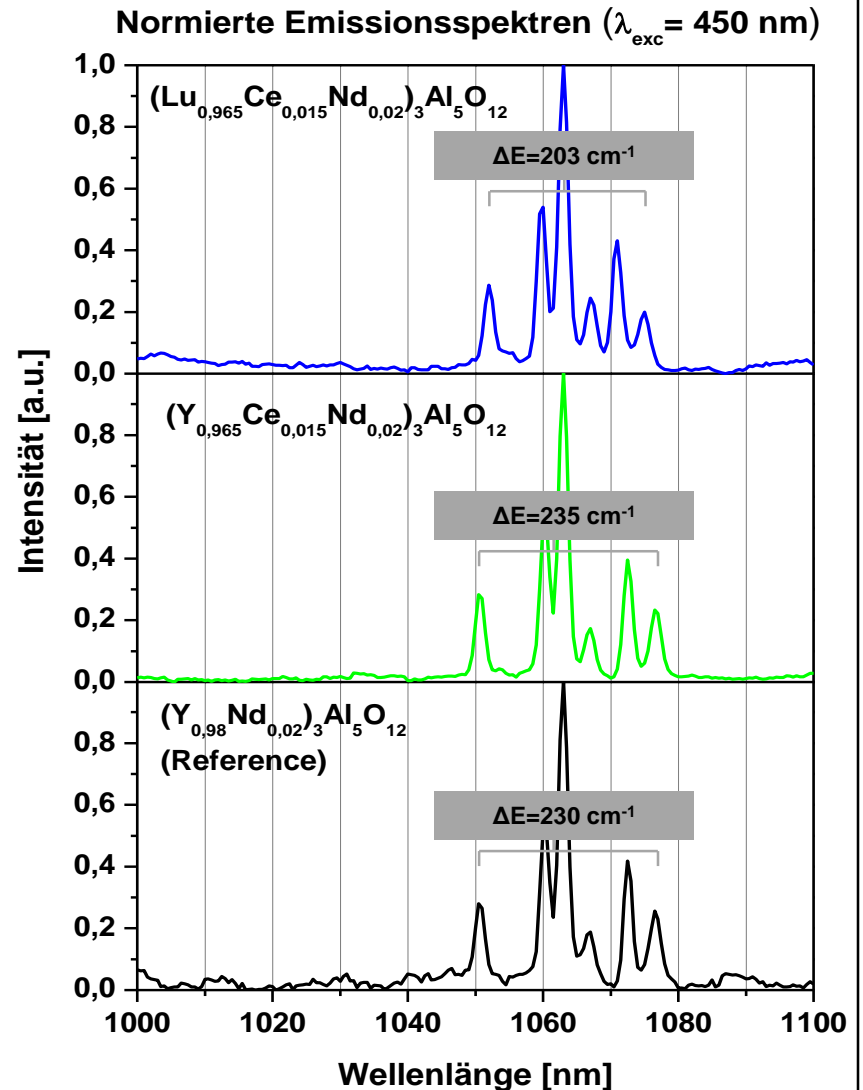
Kristallfeldaufspaltung

= f(Koordinationszahl, Symmetrie,

Ionenladungsdichte, Kation-Anion-Abstand, etc.)

Ionenradius (Lanthanoidenkontraktion)

$\text{Lu}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$



2.5 Optische Eigenschaften

Leuchtdioden, Licht emittierende Dioden, engl.: Light Emitting Diodes (LEDs)

LED sind optoelektronische Bauelemente mit pn-Übergängen, bestehend aus Materialien, deren Energielücken sichtbarer Strahlung entsprechen \Rightarrow III/V-Halbleiter (II/VI-Halbleiter)

Al, Ga, In + N, P, As, Sb

(Al,Ga)N

(Ga,In)N

(Al,Ga)P

(Al,Ga,In)P

(Al,Ga)As

GaAs

Anwendungen

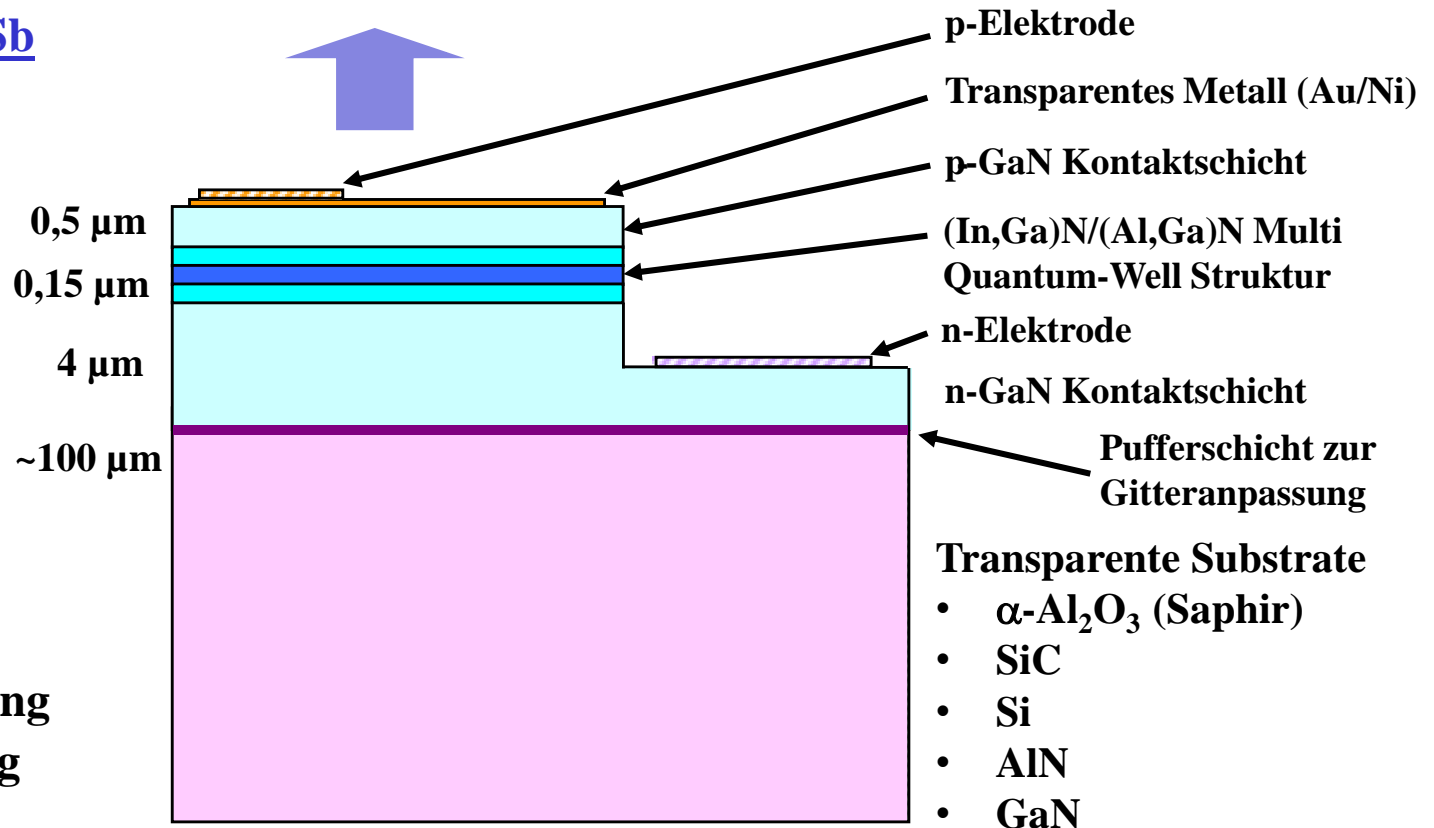
Signalbeleuchtung

Werbebeleuchtung

Hintergrundbeleuchtung

Innenraumbeleuchtung

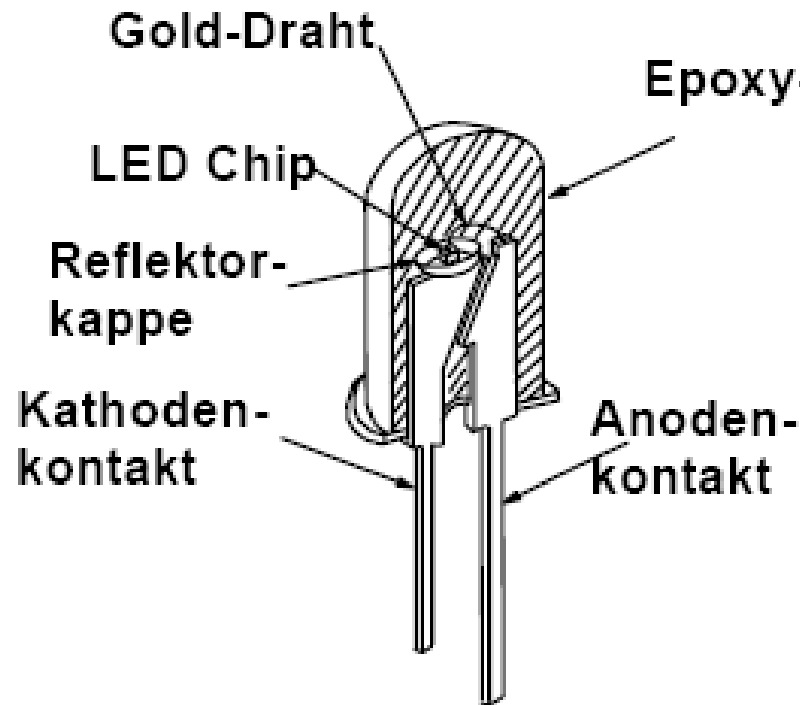
Straßenbeleuchtung



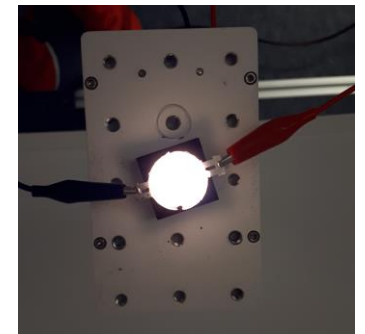
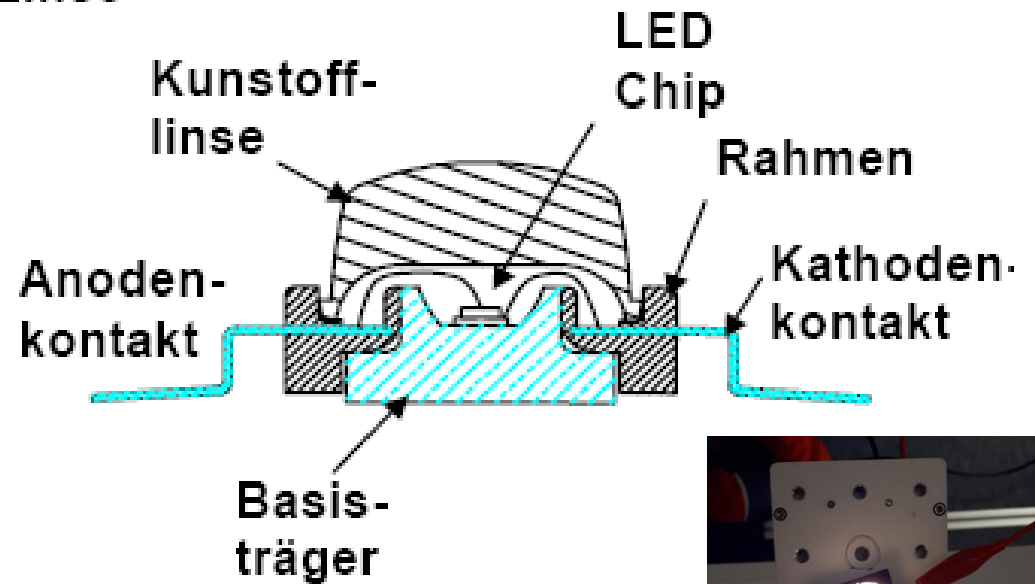
2.5 Optische Eigenschaften

Leuchtdioden, Licht emittierende Dioden, engl.: Light Emitting Diodes (LEDs)

Standard 5 mm LED



Hochleistungs-LED



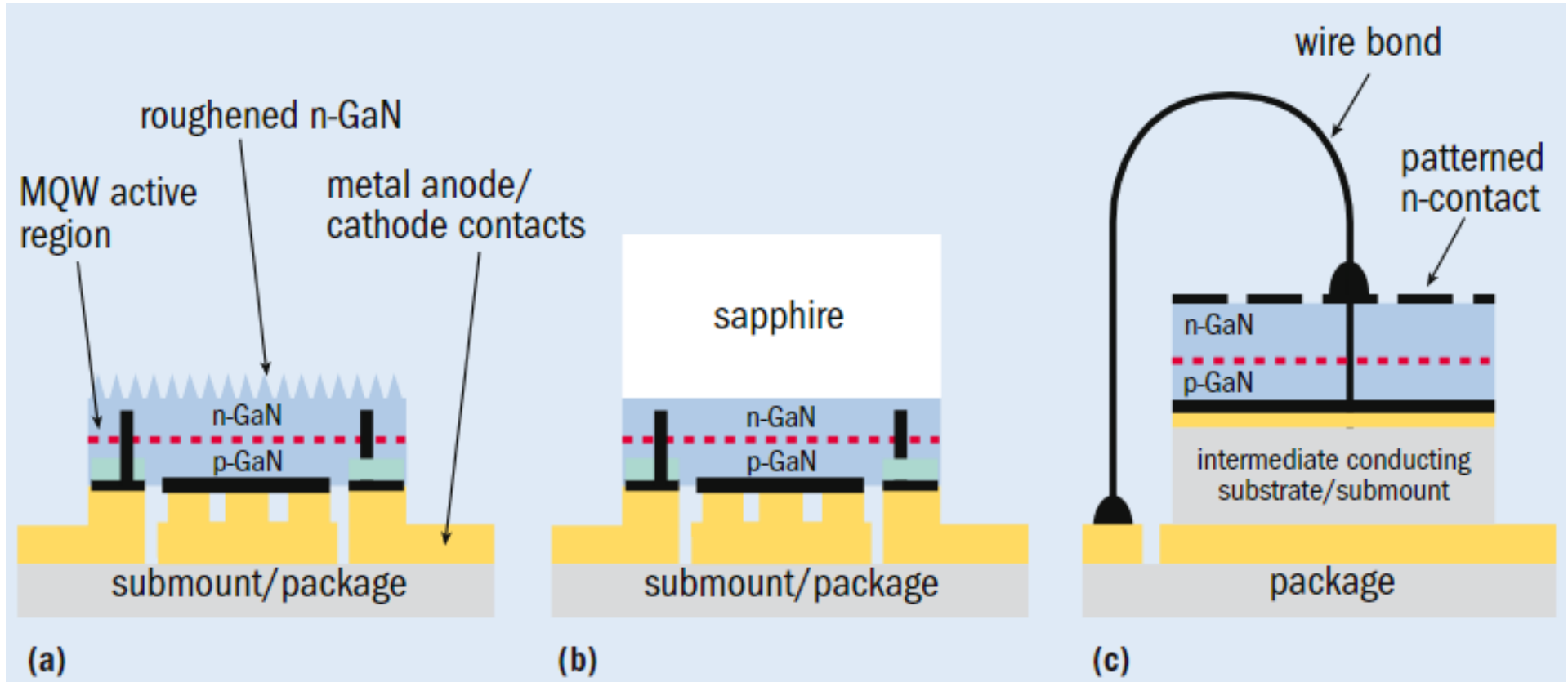
2.5 Optische Eigenschaften

Leuchtdioden, Licht emittierende Dioden, engl.: Light Emitting Diodes (LEDs)

Thin Film Flip Chip

Flip Chip

Vertical Thin Film Chip

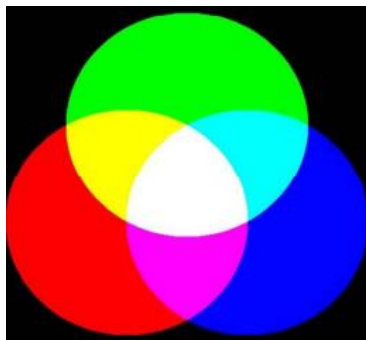
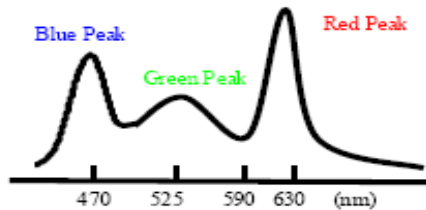
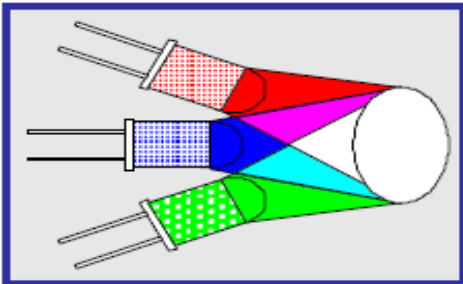


Quelle: https://www.lumileds.com/uploads/52/NA0307_01-pdf (06.11.2019)

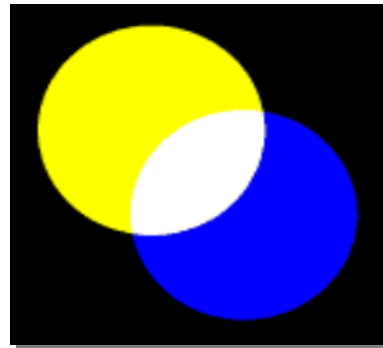
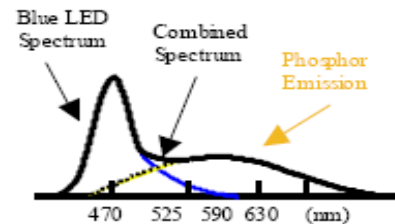
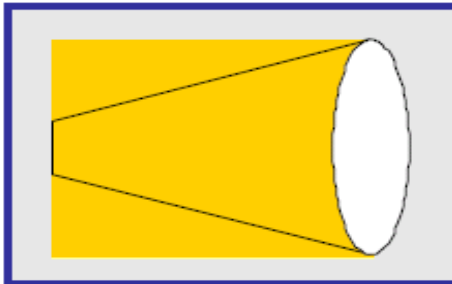
2.5 Optische Eigenschaften

Leuchtdioden, Licht emittierende Dioden, engl.: Light Emitting Diodes (LEDs)

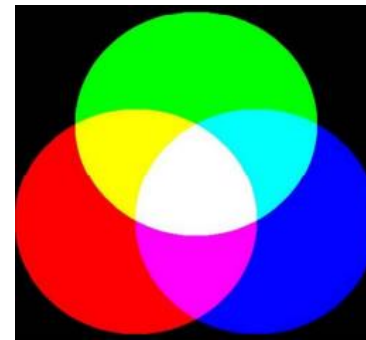
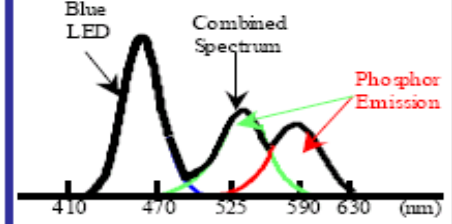
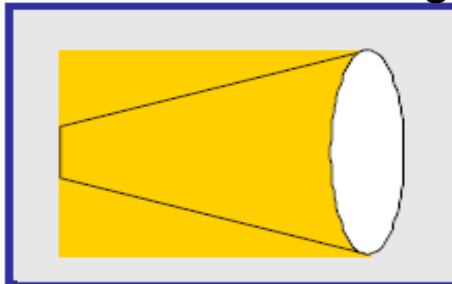
1. Rot + Grüne + Blaue LEDs



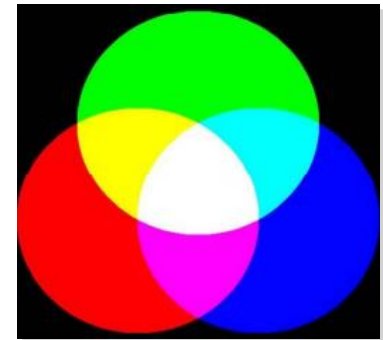
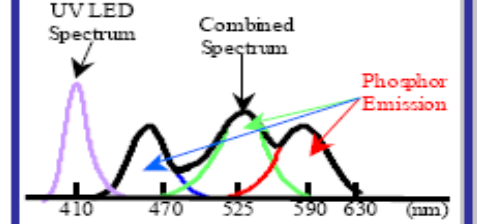
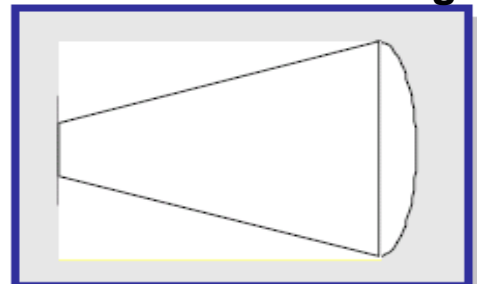
2. Blaue LED + gelber Leuchtstoff



3. Blaue LED + RG Leuchtstoffmischung



4. UV LED + RGB Leuchtstoffmischung



2.5 Optische Eigenschaften

Leuchtdioden, Licht emittierende Dioden, engl.: Light Emitting Diodes (LEDs)

1. Multichip LED Lampen

Schmalbandemitter

- $\lambda_{1/2} = 30 \text{ nm}$
- Alle Farben zugänglich

Theoretisches Maximum

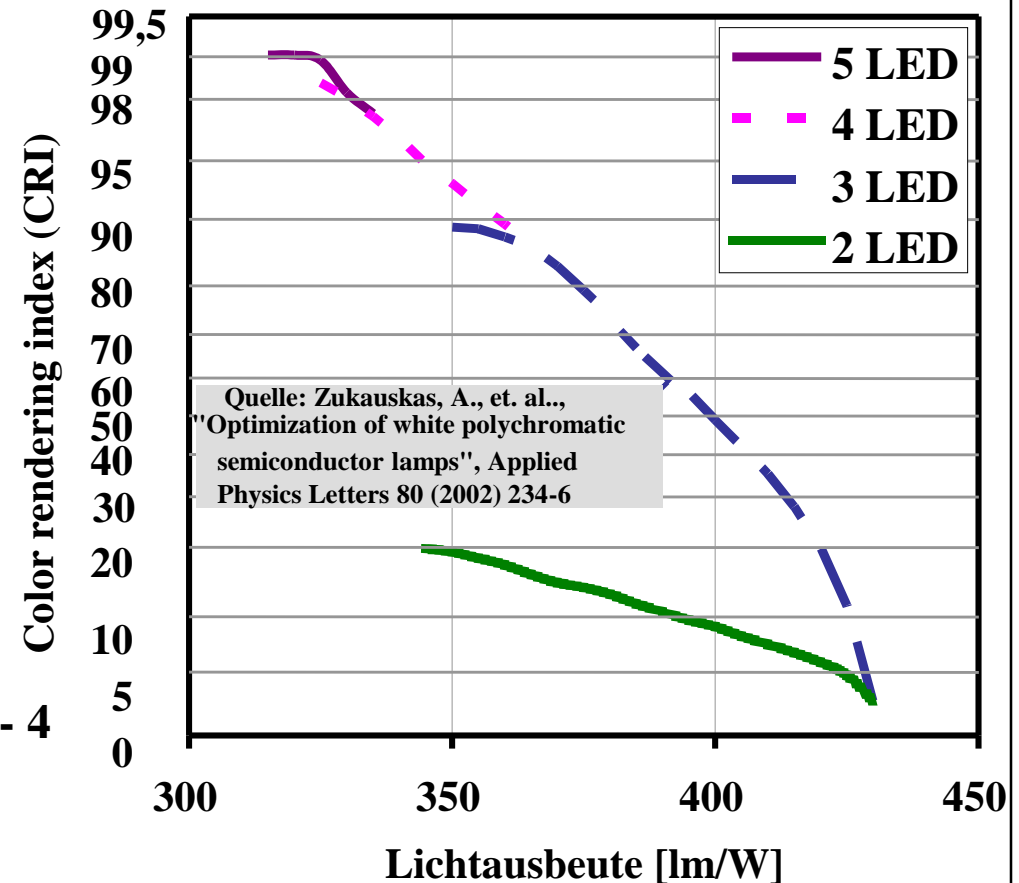
- 430 lm/W bei
- Farbtemperatur = 4870 K
- Farbwiedergabe = 3

Erreichbare Werte

- ~ 350 lm/W für Farbwiedergabe 90, n = 3 - 4
- ~ 320 lm/W für Farbwiedergabe 99, n = 5

Probleme

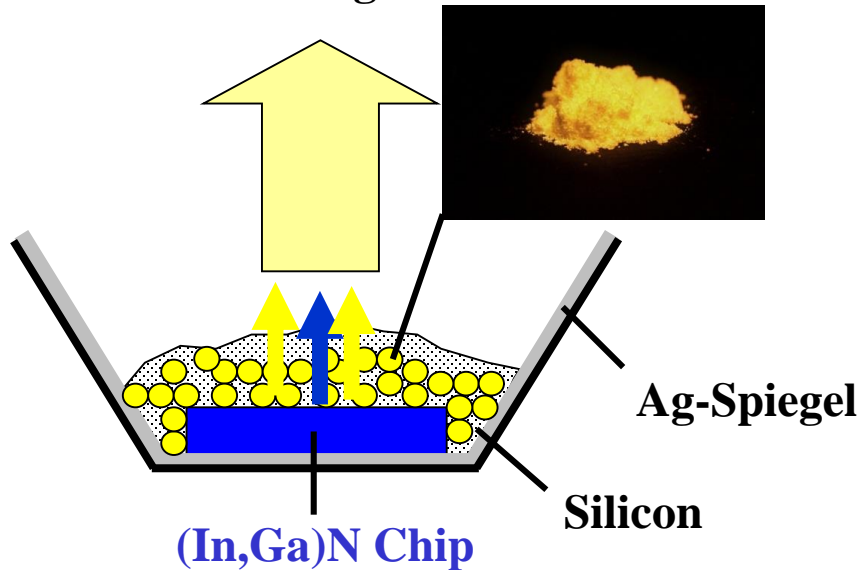
- Thermische Löschung und Sättigung der Halbleiteremission
- LED Effizienz: **Red** und **blau** hoch, **grün** und **gelb** nur moderat → Lumineszenzkonverter



2.5 Optische Eigenschaften

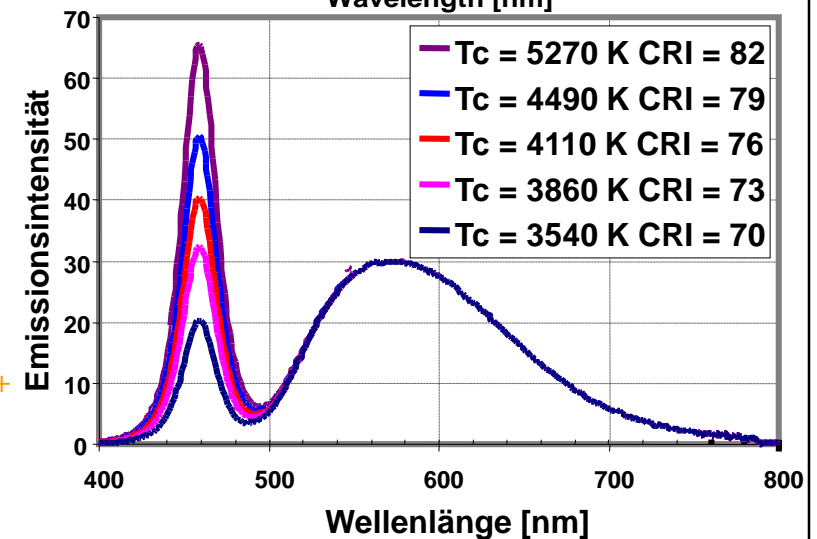
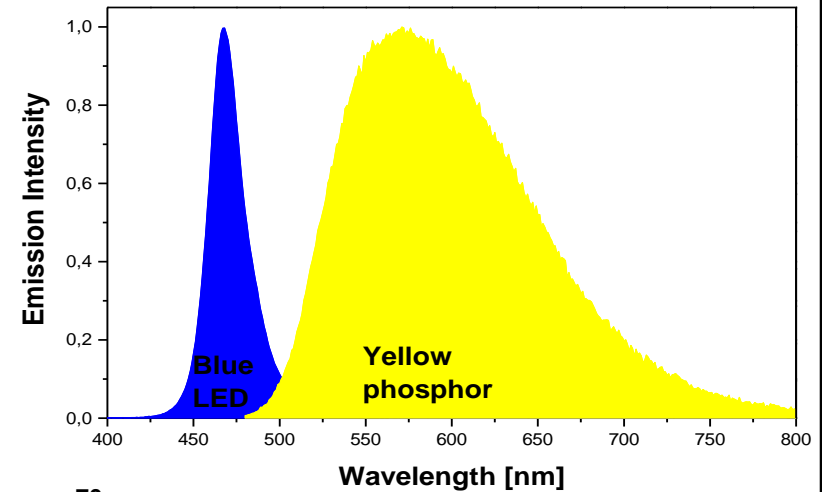
Leuchtdioden, Licht emittierende Dioden, engl.: Light Emitting Diodes (LEDs)

2. Blaue LED und gelber Leuchtstoff



Komponenten und Resultate

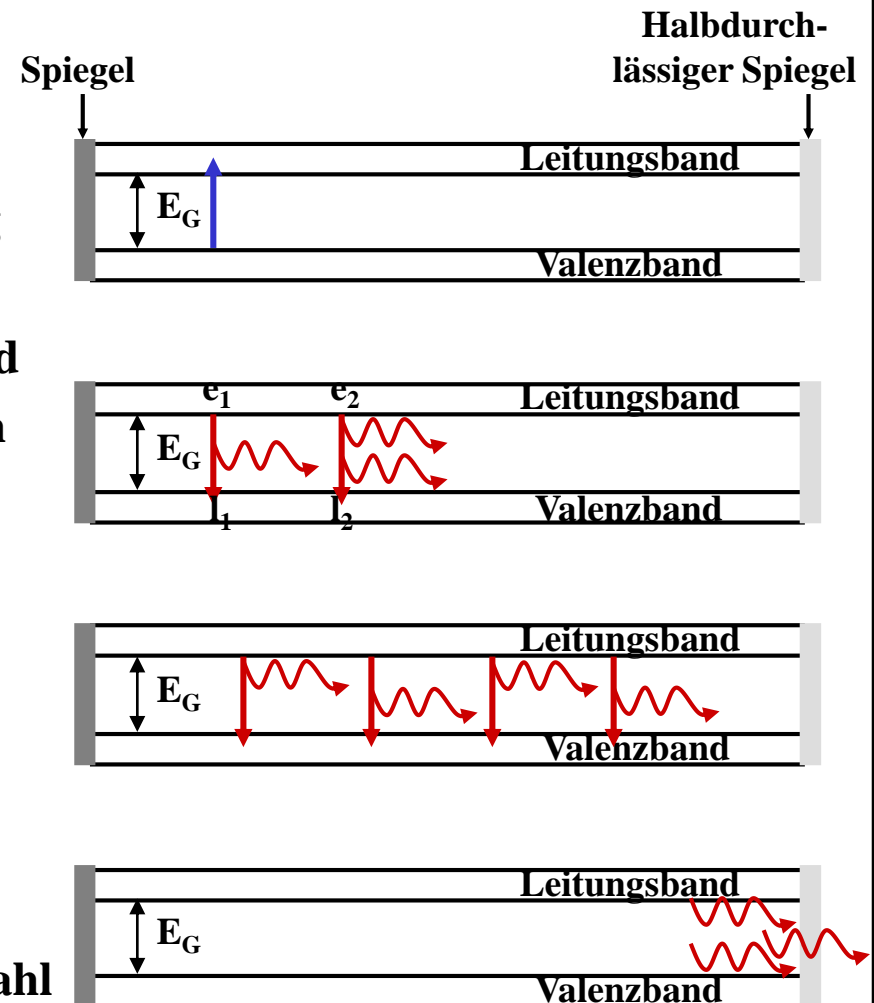
- Blaue LED (In,Ga)N Halbleiter 465 nm
- Leuchtstoffe Granate $(Y,Gd,Tb)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$
ortho-Silikate: $(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$
- Lichtausbeute 300 lm/W, Energieeffizienz > 80%!
- Farbwiedergabe 70-80, Farbtemperatur > 5000 K



2.5 Optische Eigenschaften

Halbleiterlaser oder Laserdioden

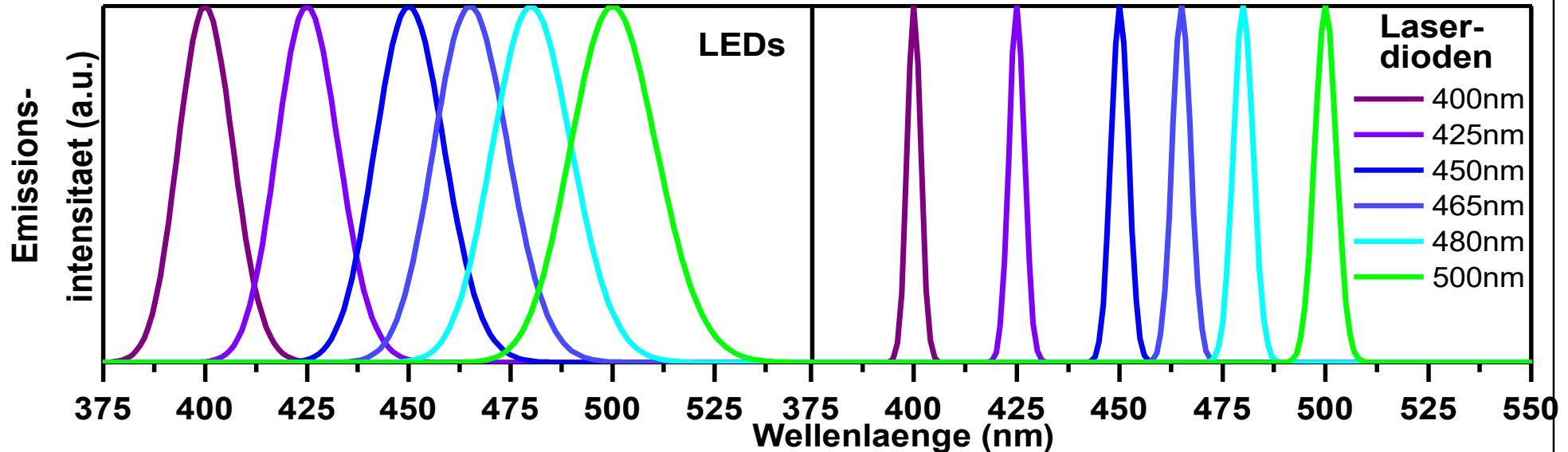
1. Anregung von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband durch eine anliegende Spannung
2. Elektron e_1 rekombiniert mit einem Loch l_1 und erzeugt ein Photon, das die Rekombination von Elektron e_2 mit einem Loch l_2 unter Emission eines 2. Photons stimuliert
3. Fortlaufende Stimulierung weiterer Emission durch reflektierte Photonen in der Diode
4. Am halbdurchlässigen Spiegel verlässt ein Teil der Photonen den aktiven Bereich als Laserstrahl



→ Resonator führt zur spektralen Fokussierung

2.5 Optische Eigenschaften

LEDs und Laserdioden: Typen



„LED Plattform“

- 465 nm LEDs **Beleuchtung**
- 410 nm LEDs **Vollkonversion**
- 365 nm LEDs **Schwarzlicht**
- 265 nm LEDs **Desinfektion**

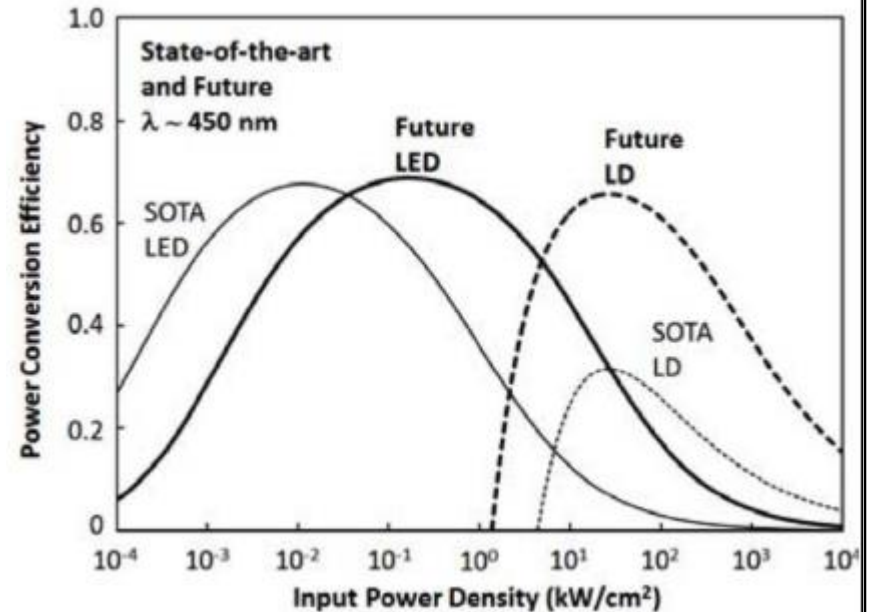
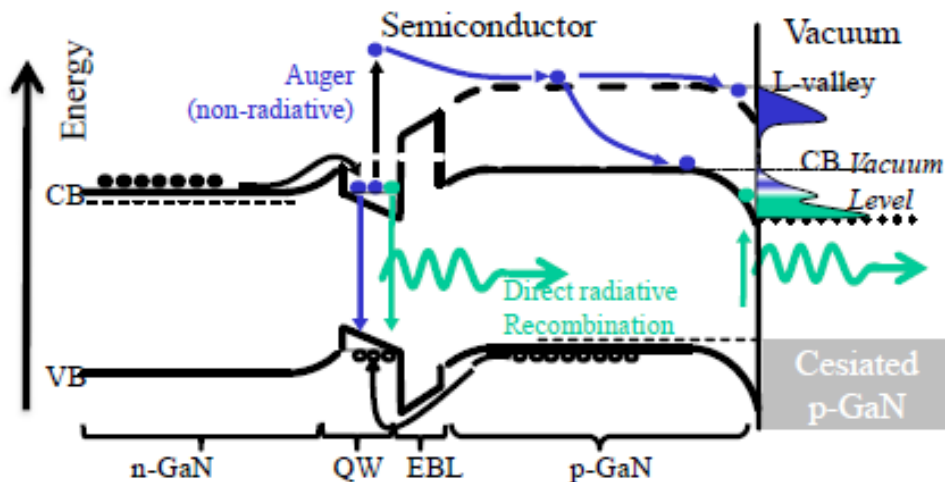
„Laserdioden Plattform“

- 940 nm** **Fernbedienungen**
- 785 nm** **CD**
- 655 nm** **DVD**
- 405 nm** **Blue ray DVD**

2.5 Optische Eigenschaften

LEDs und Laserdioden: Sättigung

Bei hohen Stromdichten wird durch den Augereffekt eine Sättigung der Elektrolumineszenz (engl.: Droop) beobachtet



Durch die stimulierte Emission in Laserdioden wird Sättigung erst bei deutlich höheren Stromdichten beobachtet: Wall plug efficiency (WPE) bis zu 70%!)

Lit.: Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 177406 , Phys. Stat. Solidi C 11 (2014) 674

2.5 Optische Eigenschaften

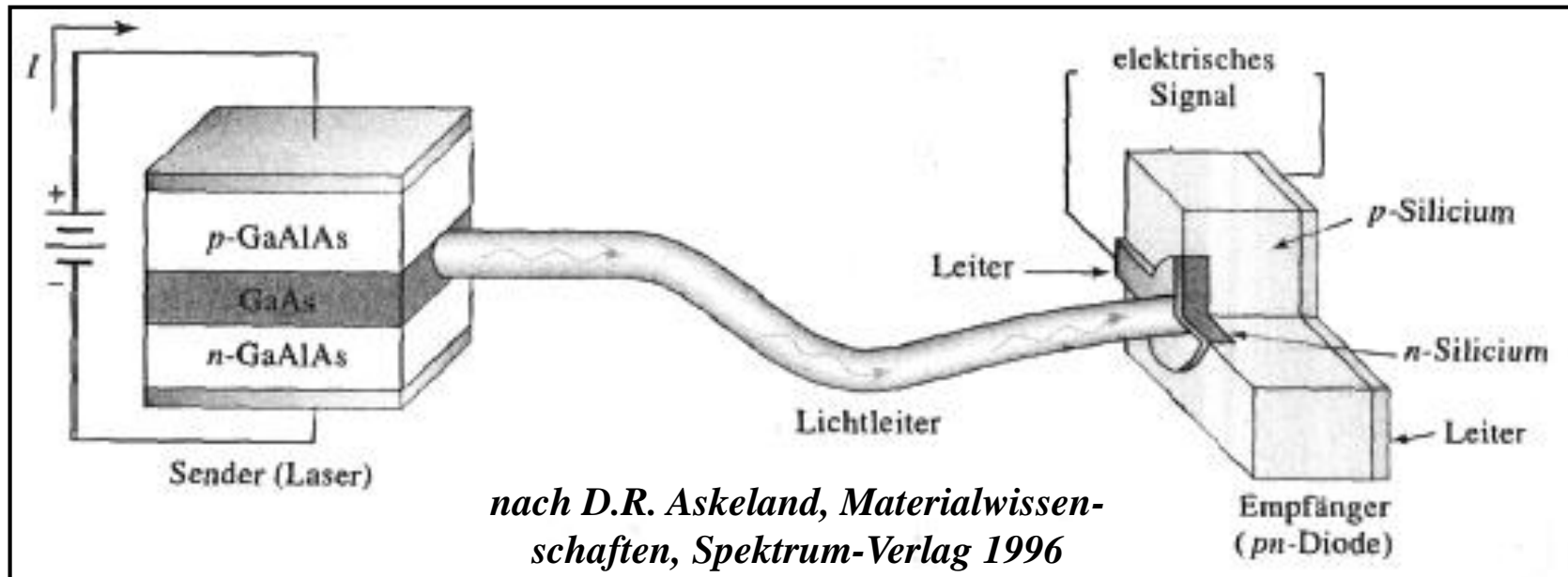
Lichtleitsysteme zur Informationsübertragung

Signalерzeugung

Einem Laserstrahl werden Informationen aufgeprägt, indem man mittels der angeregten Spannung die Strahlintensität moduliert. Der modulierte Laserstrahl gelangt in den Lichtleiter und wird darüber zum Empfänger geleitet.

Signalempfang

Die Funktionsweise des Empfängers beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Bei anliegender Spannung fließt ein Strom der proportional zur einfallenden Strahlungsintensität ist und der weiter verstärkt wird.



2.5 Optische Eigenschaften

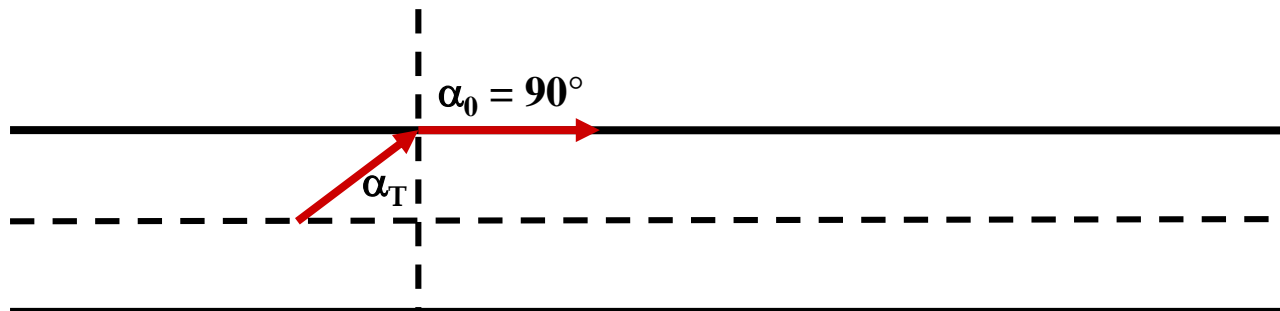
Lichtleitsysteme zur Informationsübertragung

Die Lichtleitung in Gläsern beruht auf der Totalreflexion von Licht, d.h. einem Effekt, der sich aus der Snellius-Gleichung ableiten lässt:

$$n_0 \cdot \sin \alpha_0 = n_1 \cdot \sin \alpha_1$$

Totalreflexion tritt beim Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium auf, wenn der Grenzwinkel α_T überschritten wird

Grenzwinkel: $\alpha_1 = \arcsin(n_0/n_1)$ $n_0 \sim 1,0$ für Luft, $n_1 \sim 1,5$ für Normalglas
Luft/Glas: $\alpha_T = \arcsin(1/n_1) = \arcsin(1/1,5) = 41,8^\circ$
Maximaler Eintrittswinkel in die Faser = $90^\circ - \alpha_T = 48,2^\circ$



$90^\circ - \alpha_T$ steigt also mit steigendem Brechungsindex des lichtleitenden Mediums!

2.5 Optische Eigenschaften

Materialien für Lichtleitfasern

1. **Effiziente Lichtleitung über große Entfernungen erfordert geringe Dämpfung des optischen Signals:**
 - kein Intensitätsverlust durch seitliche Abstrahlung
 - möglichst hohe Transparenz des lichtleitenden Mediums bei der Übertragungswellenlänge
2. **Geringe Signalverzerrung lässt sich mit Gradienten-Lichtleitfasern erzielen:**
 - Faser, dessen Brechungsindex vom Kern zum Mantel hin kontinuierlich abnimmt

Natriumsilicatglas ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$) ist im für optische Übertragung wichtigen Wellenlängenbereich zwischen 0,8 und 1,8 μm sehr transparent, aber die Absorption durch Verunreinigungen (im ppm-Bereich)

- Fe, Co, Cr, Ni, V, Cu
- H_2O als OH-Gruppen (inkl. Oberschwingungen)

und Streuung durch Einschlüsse

- Gasblasen
- Kristallite

führen zur Dämpfung des optischen Signals.

Erniedrigung des Brechungsindex

Zusatz von B_2O_3 oder Fluoriden

Erhöhung des Brechungsindex

Zusatz von P_2O_5 , GeO_2 oder PbO

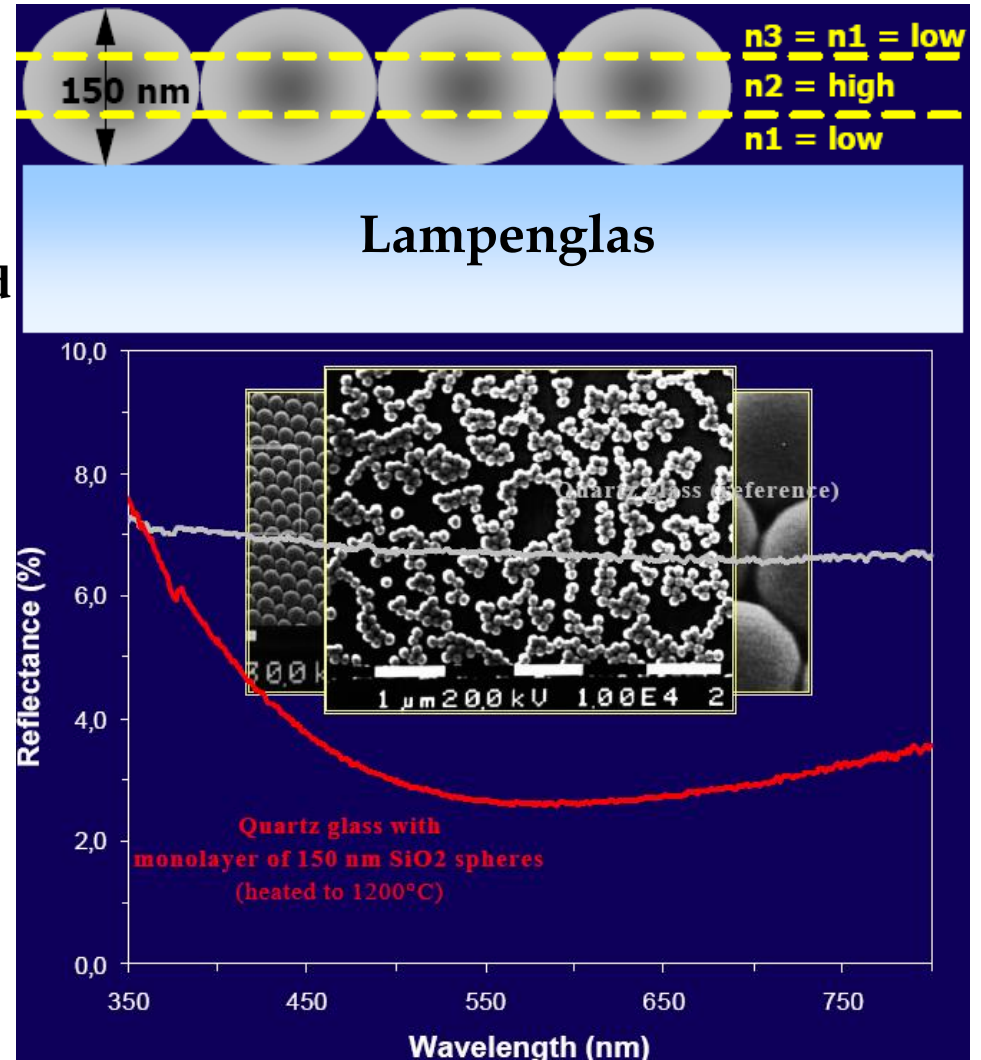
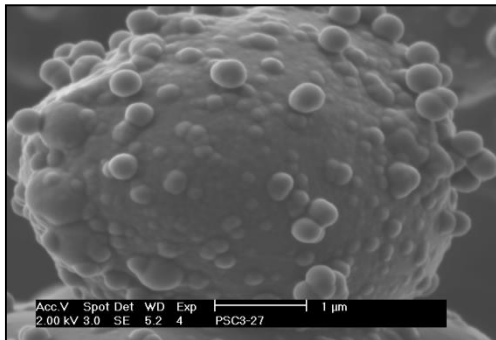
2.5 Optische Eigenschaften

Interferenzschichten

- ⇒ Anti-Reflexionsschichten zur Erhöhung der Lichtaus- und einkopplung
- Schichtenfolge aus hoch- und niedrigbrechenden Materialien, z.B. abwechselnd SiO_2 und TiO_2

“Mottenaugeneffekt”

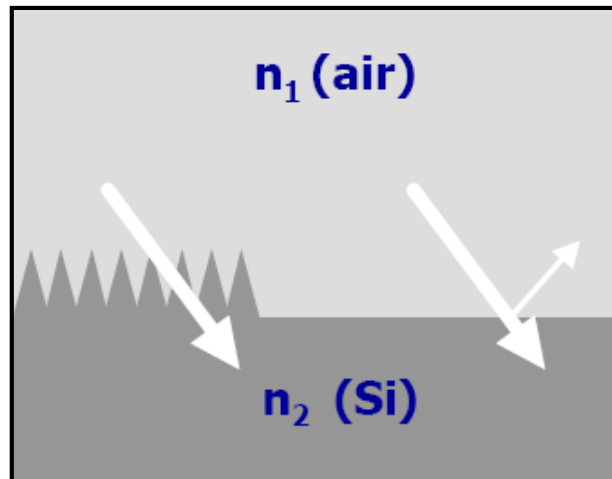
(Ca,Sr)S:Eu mit SiO_2
 $n(\text{SrS}) \sim 2,1$, $n(\text{SiO}_2) \sim 1,5$



2.5 Optische Eigenschaften

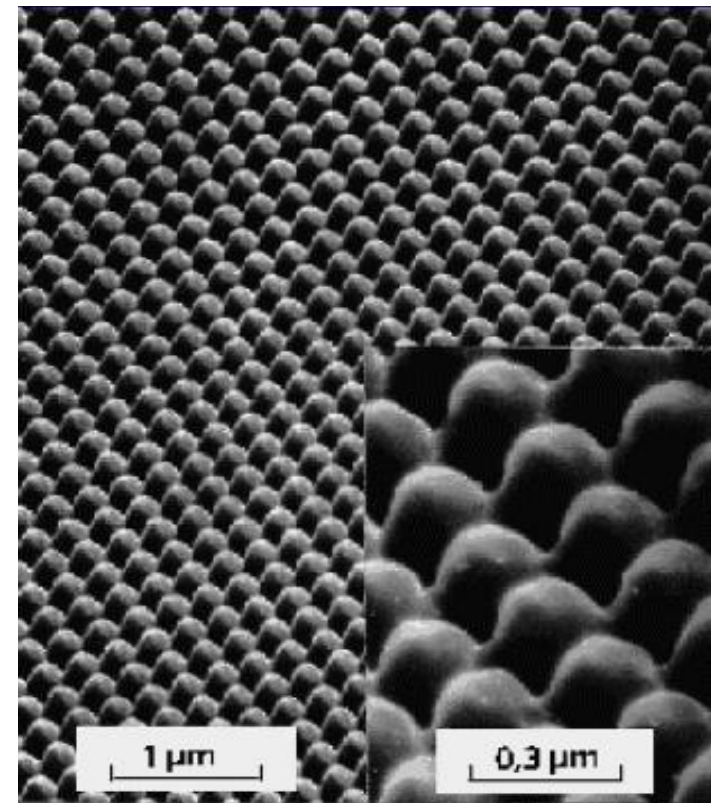
Interferenzschichten

- ⇒ Mottenaugenbeschichtungen zur Verbesserung der Lichteinkopplung
- ⇒ Solarzellen mit erhöhter Effizienz



Periodische Oberflächenstruktur
(*Spektrum der Wissenschaft, August 1997, 20*)

Fraunhofer Institute Würzburg und Freiburg



2.6 Katalytische Eigenschaften

Homogene und heterogene Katalyse

Homogene Katalyse: Reaktanden und Katalysator liegen in der gleichen Phase vor

Heterogene Katalyse: Reaktanden und Katalysator liegen in verschiedenen Phasen vor

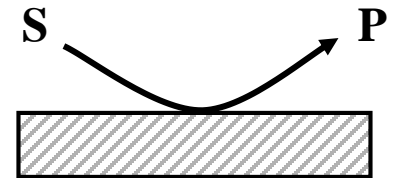
⇒ Wechselwirkung an Oberflächen, z.B. bei Gasreaktionen oder Reaktionen in Lösungen

Physisorption: 20 – 50 kJ/mol

Chemisorption: einige 100 kJ/mol

Einsatzgebiete heterogener katalytischer Materialien

- Selektive Synthese organischer und anorganischer Verbindungen, z.B. NH_3 oder SO_3
- Abgasaufbereitung
- Wasseraufbereitung (Ab-, Prozess-, Trinkwasser)
- Solarzellen (Grätzel-Zelle)



2.6 Katalytische Eigenschaften

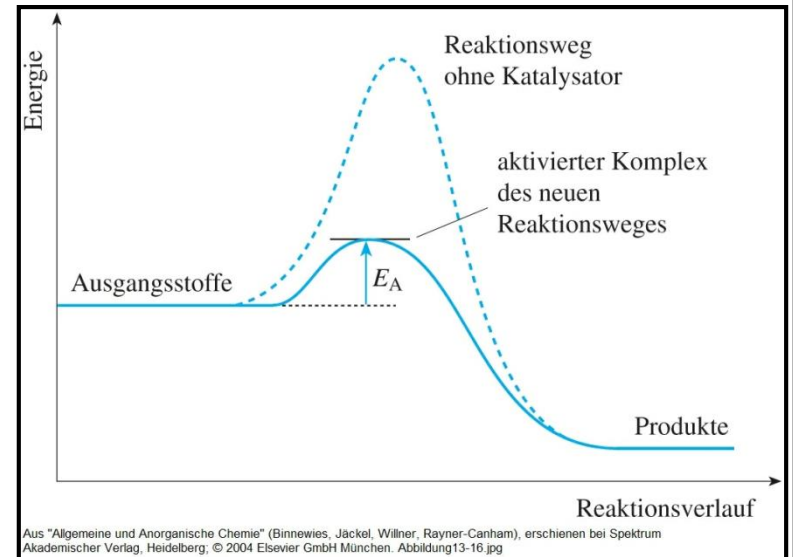
Materialien für die heterogene Katalyse

Wirkung

1. Absenkung der Aktivierungsenergie
2. Lokalisierung der Reaktanden (Edukte) durch Adsorption an der Oberfläche

Anforderungen

- Hohe Selektivität, z. B. Zeolithe
- Hohe Reaktivität, z. B. Übergangsmetalle → Metalle der Pt-Gruppe
- Hohe spezifische Oberfläche
 - Einphasige Katalysatoren
 - Nanopartikel
 - Zeolithe und Tonminerale
 - Mehrphasenkatalysator
 - Pt auf γ -Al₂O₃ oder MgO: Elektronendonatoren
 - Pt auf Kieselgel SiO₂ oder ZrO₂: Elektronenakzeptoren
- Hinreichende Stabilität bzw. Lebensdauer (Katalysezyklen)
⇒ Vermeidung der Gegenwart von Katalysatorgiften, z.B. Schwefel



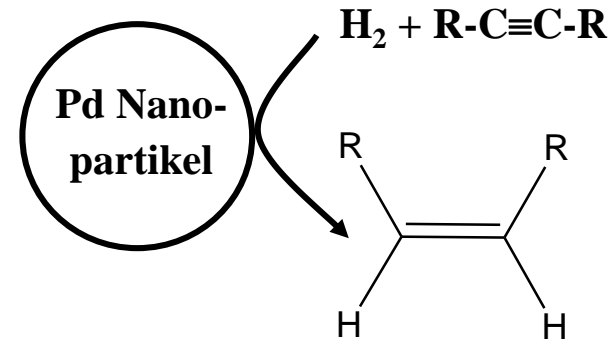
2.6 Katalytische Eigenschaften

Synthese organischer und anorganischer Verbindungen

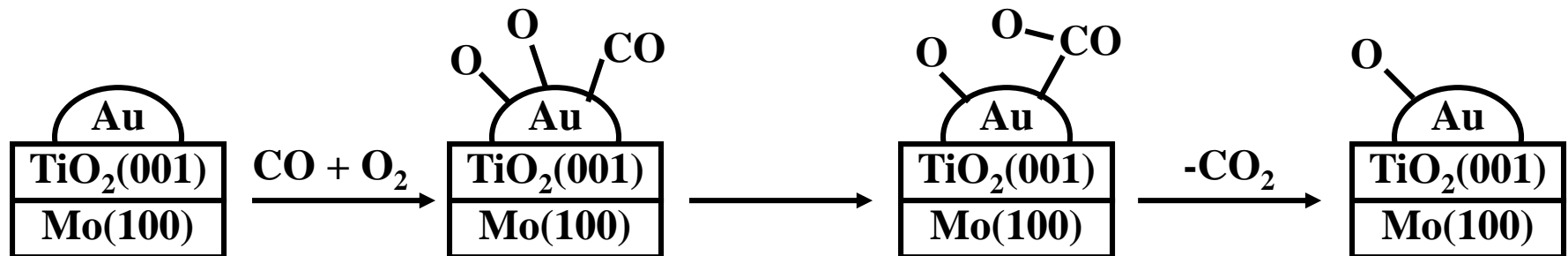
1. (Stereoselektive) Hydrierungen



(2-Hexin)



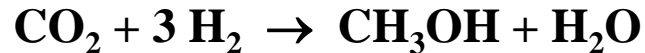
2. Oxidationsreaktionen



2.6 Katalytische Eigenschaften

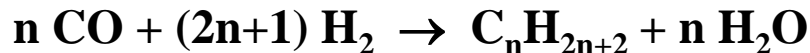
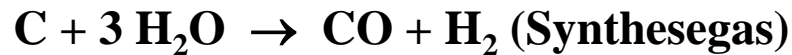
Synthese organischer und anorganischer Verbindungen

3. Methanol-Synthese



⇒ Reduktion von C ⇒ Elektropositive Katalysatoren ⇒ NiO, CuO, ZnO

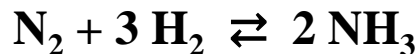
4. Kohleverflüssigung: Fischer-Tropsch-Synthese (1923)



⇒ Reduktion von C ⇒ Stark elektropositive Katalysatoren ⇒ Fe, Co

⇒ Schwefel- und Stickstofffreie Kohlenwasserstoffe

5. NH₃-Synthese: Haber-Bosch-Verfahren (1913)



⇒ Reduktion von N₂ ⇒ stark elektropositive Katalysatoren ⇒ Fe mit K₂O (elektronischer Promotor)

Bildung von Eisennitrid Fe≡N an der Oberfläche

Anlage zur NH₃-Produktion



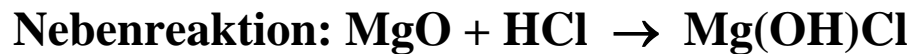
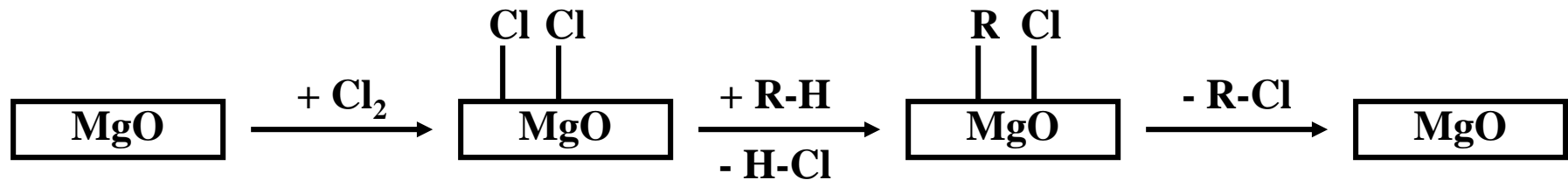
2.6 Katalytische Eigenschaften

Synthese organischer und anorganischer Verbindungen

6. Chlorierung von Alkanen

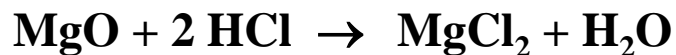


Aktivierung der Cl_2 Moleküle durch Polarisierung \Rightarrow Elektronenreiche Katalysatoren
 \Rightarrow MgO-Katalysator



7. Dechlorierung organischer Verbindungen

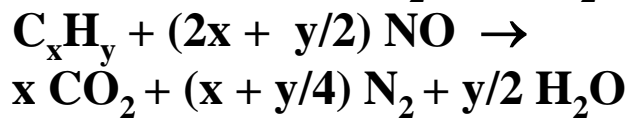
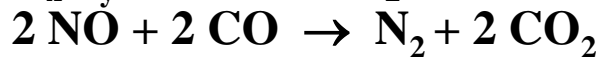
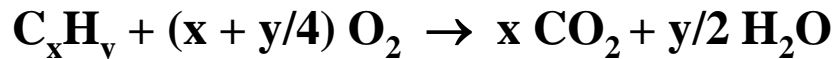
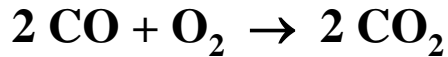
Aktivierung der R-Cl Bindung \Rightarrow MgO-Katalysator



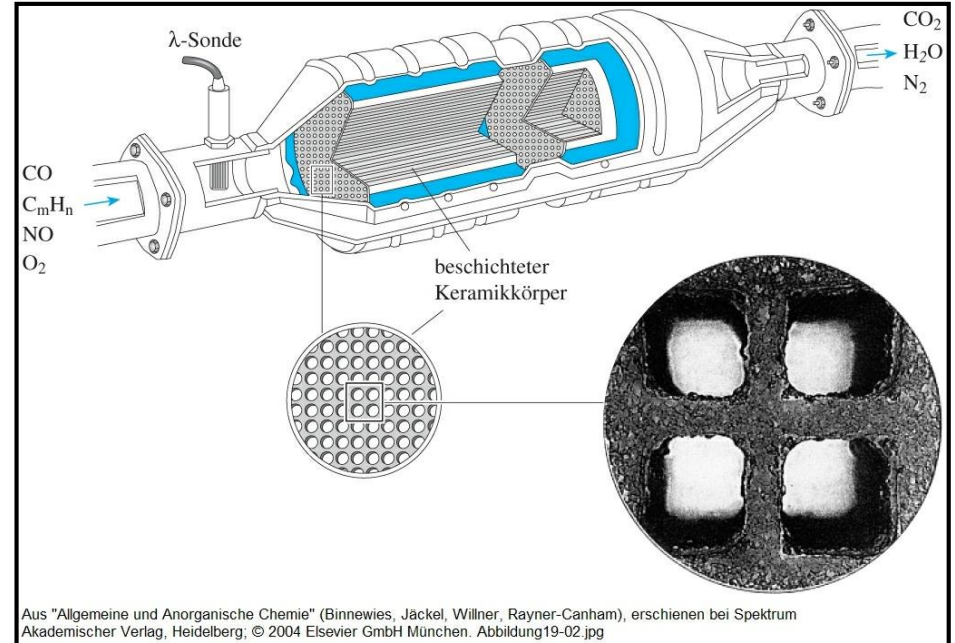
2.6 Katalytische Eigenschaften

Abgasaufbereitung

Autokatal.: Pd/Pt-Pigment auf Keramikkörper



Sauerstoffregulation durch $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$



Selective Catalytic Reduction (SCR)-Katalysatoren (FeVO_4 auf Keramikträger)

a) $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$ (Thermolyse von Harnstoff zu Ammoniak und Isocyansäure)

b) $6 \text{NO} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow 5 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $6 \text{NO}_2 + 8 \text{NH}_3 \rightarrow 7 \text{N}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$

Rußreduktion in Dieselabgasen (Regenerationsadditive)

1. Partikelfilter

2. Optimale Motorsteuerung \Rightarrow Verwendung von Regenerationsadditiven wie CeO_2 (oder Fe_2O_3): $\text{C} + 2 \text{CeO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Ce}_2\text{O}_3$

2.6 Katalytische Eigenschaften

Wasseraufbereitung

Keimfreies Wasser \Rightarrow Cl_2 , Cl_2O , O_3 , UV-A + Kat., UV-C (240 - 280 nm)

- Abwasser
- Prozesswasser
- Trinkwasser



Ultrareines Wasser \Rightarrow VUV (180 - 190 nm) ~ „Bandkante“ von H_2O

- Halbleiterindustrie

Weltmarkt für Wasser (2023: 294 Mrd. €, 2030: 487 Mrd. €, i.e. CAGR ~ 7.5%)

	1998/1999 [Mrd. €]	2005 [Mrd. €]	Steigerung [%]
Trinkwasser	37	63,5	72
Abwasser	90,5	122,5	35
Prozesswasser	5,5	9,5	72
Übrige Anwendungen	15	23,5	57
Gesamtmarkt	148	219	48

2.6 Katalytische Eigenschaften

Wasseraufbereitung mit UV-A Strahlung und Katalysator

⇒ Pigmente mit geringer Bandlücke: TiO_2 , ZnO , ZnS , In_2O_3 , $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , CaTiO_3 , Nb_2O_5 , SiC , SnO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5

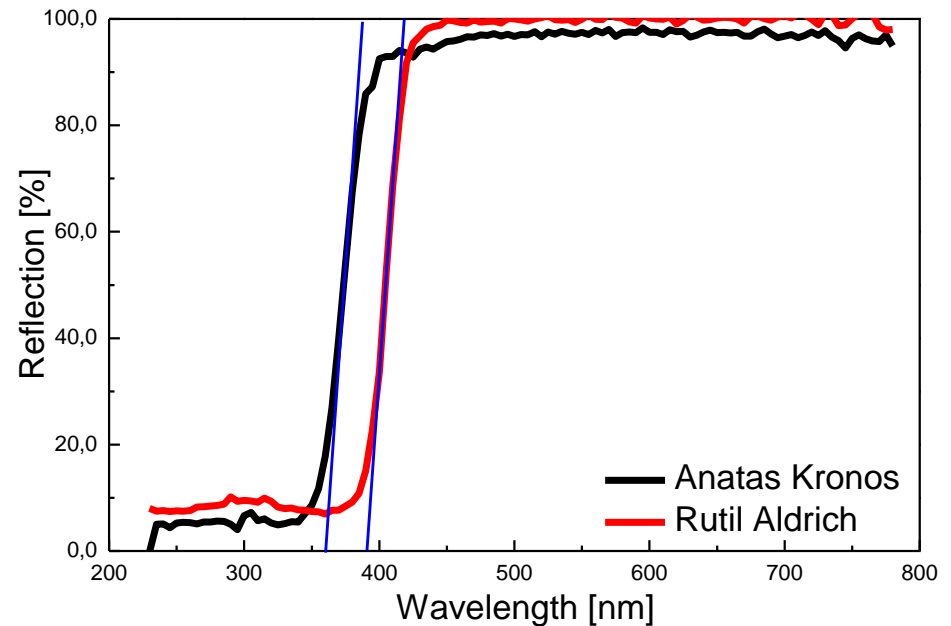
Modifikation	E_g [eV]	E_g [nm]	n
Anatas	3,5	360	2,55
Rutil	3,2	390	2,79

1. UV-Absorption (Schutzpigment)

⇒ Anwendung von Rutil oder ZnO
Sonnenschutzcremes, Polymere, Fassaden

2. Photochemie

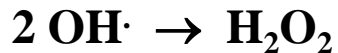
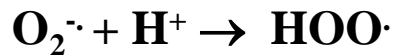
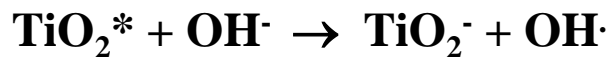
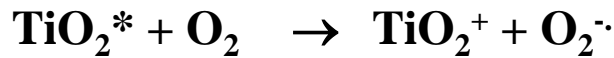
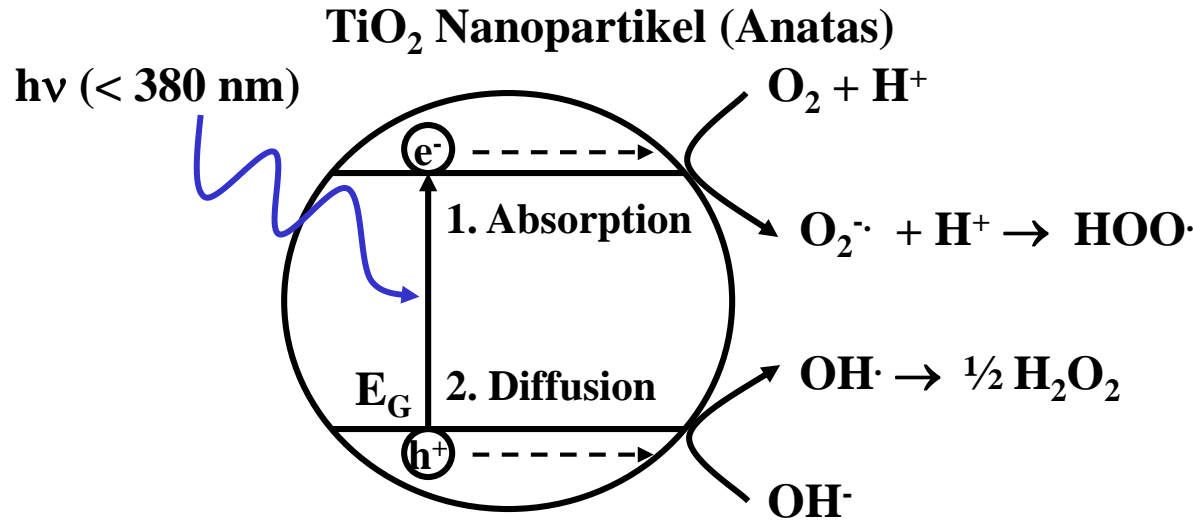
⇒ Anwendung von Anatas



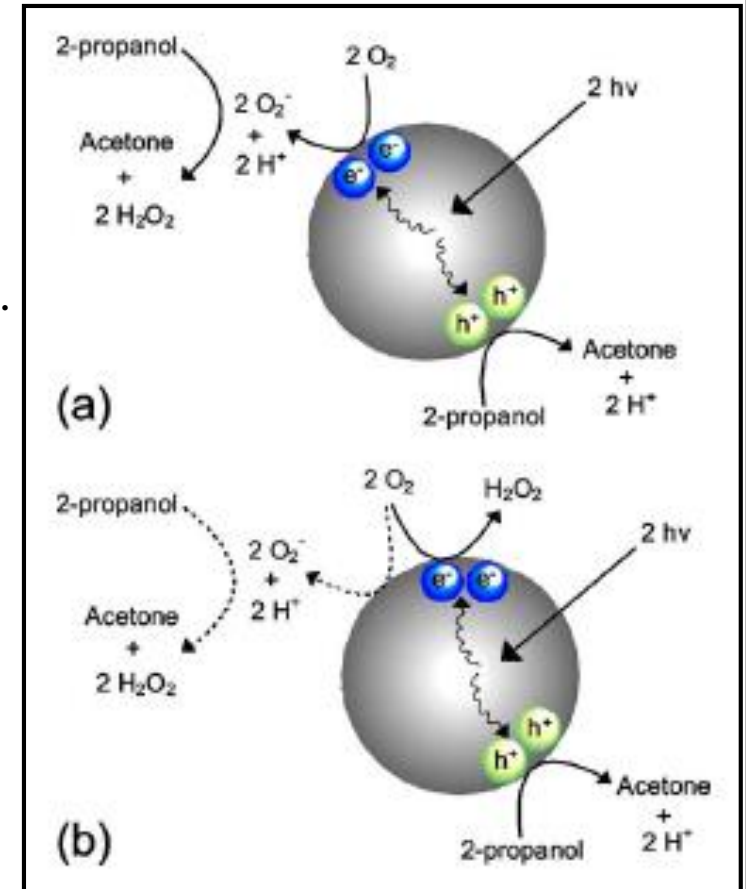
Oxidativer Abbau organischer Verbindungen in Wasser oder Luft sowie an Oberflächen

2.6 Katalytische Eigenschaften

Wasseraufbereitung mit UV-A Strahlung und Katalysator

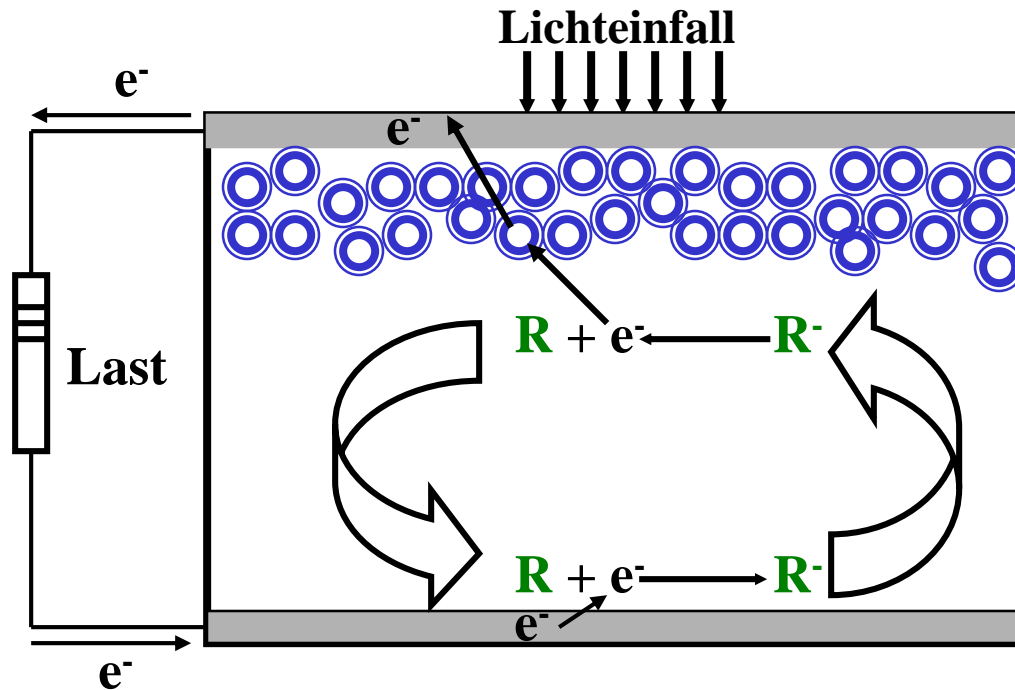


⇒ Aktuelle Forschung: Dotierung zur Sensibilisierung für den sichtbaren Bereich



2.6 Katalytische Eigenschaften

Solarzellen (Grätzel-Zellen)



Glassubstrat mit $\text{SnO}_2\text{:F}$ (0,5 μm)

TiO_2 -Nanopartikel Membran
(5 - 10 μm)

Elektrolytlösung mit **Redoxmediator**
(Wasser oder organische LM)

Glassubstrat mit $\text{SnO}_2\text{:F}$ (0,5 μm)
und Pt-Beschichtung (2 μm)

TiO_2 ist der (ideale) Katalysator für die Ladungstrennung!

2.6 Katalytische Eigenschaften

Solarzellen (Grätzel-Zellen)

1. Photosensibilisierung durch Farbstoffe (Standard: Ru²⁺-Komplexe)

Hoher Wirkungsgrad erfordert starke Absorption von Licht mit einer Wellenlänge < 1100 nm (> 1,1 eV) ⇒ Anregung von erlaubten elektronischen Übergängen:

- organische Verbindungen

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

Anthocyane, Carotinoide, Chlorophylle, Coumarine, Porphyrine

(ausgedehnte π -Elektronensysteme)

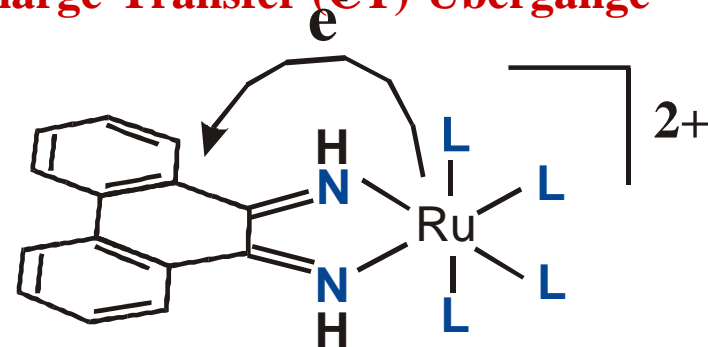
- Koordinationsverbindungen

Charge-Transfer (CT)-Übergänge

Ligand-Metall (LMCT)



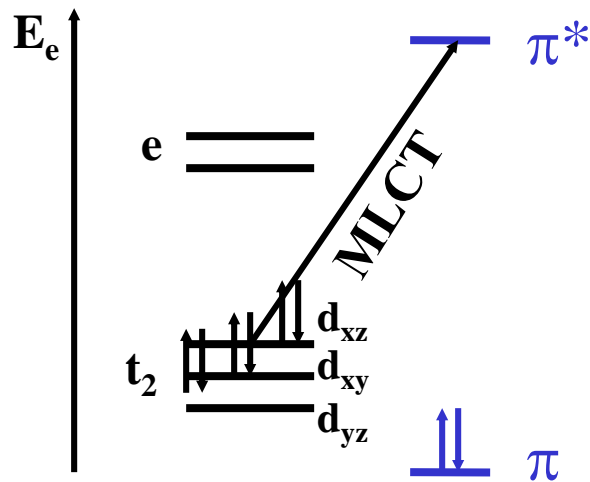
Metall-Ligand (MLCT)



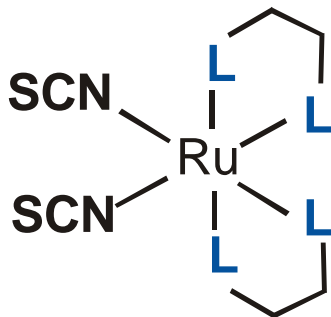
2.6 Katalytische Eigenschaften

Solarzellen (Grätzel-Zellen)

1. Photosensibilisierung durch Farbstoffe



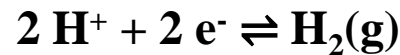
Ru²⁺ Ligand L



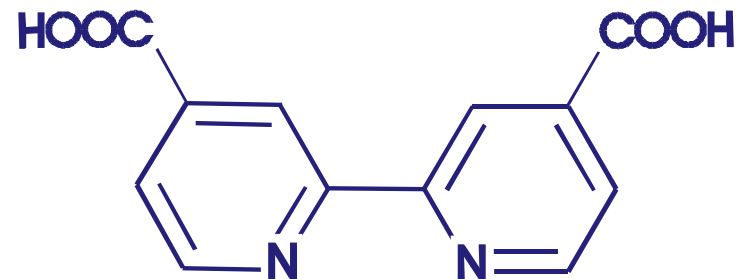
Komplex	MLCT [nm]	E ⁰ _{Ru²⁺/Ru³⁺} [V vs NHE]
[RuL ₂ Cl ₂]	534	+0,80
[RuL ₂ (NCS) ₂]	534*	+1,09
[RuL ₂ (CN) ₂]	493	+1,40

*Die Absorptionskante liegt bei 800 nm (1,6 eV)

vs NHE = gegen die Normalwasserstoffelektrode:



L = 2,2'-Bipyridin-4,4'-Dicarbonsäure

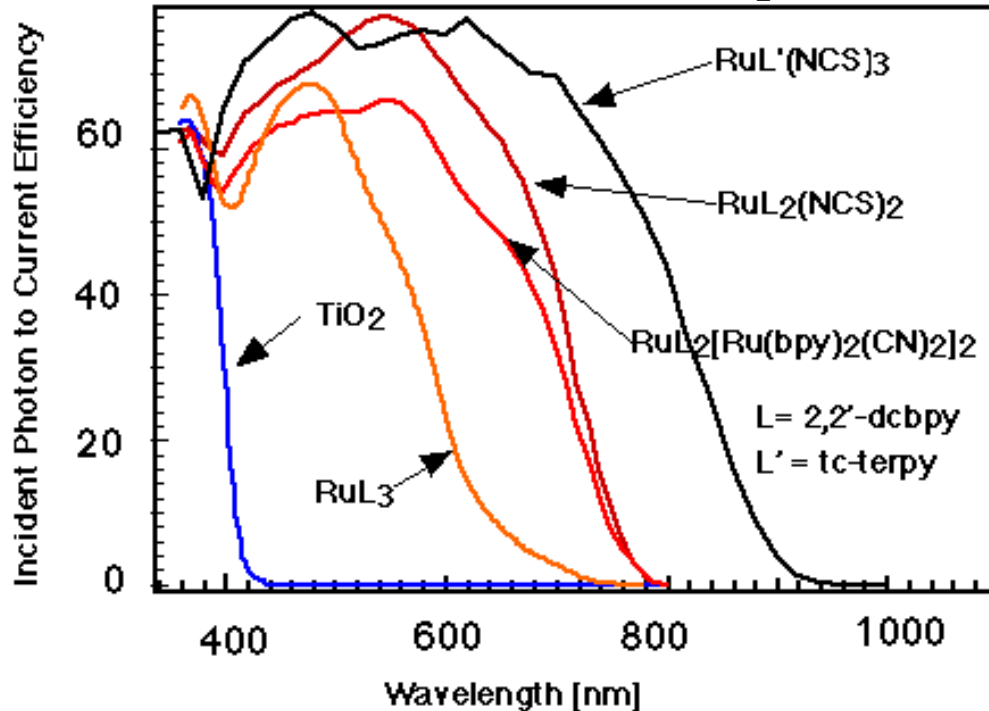


2.6 Katalytische Eigenschaften

Solarzellen (Grätzel-Zellen)

1. Photosensibilisierung durch Farbstoffe

Absorptionsspektren von TiO_2 und oktaedrischen Ru^{2+} -Komplexen



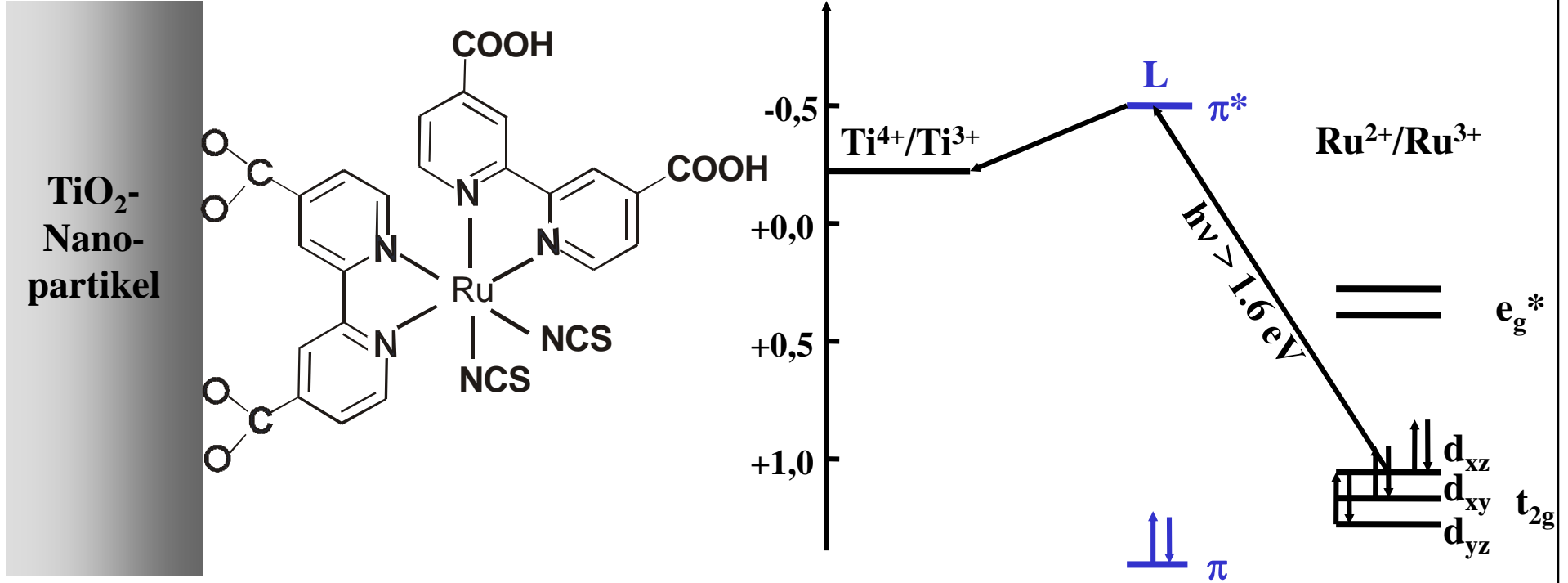
Vorteile von Ru^{2+} -Chelatkomplexen

- Reversibles $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ Redoxpaar
- Low-spin Elektronenkonfiguration (antibindende Orbitale sind nicht besetzt)
- Chelateffekt (Entropieeffekt)
⇒ kinetisch sehr stabil (langsame Ligandenaustauschreaktionen)
- Erlaubter MLCT Übergang bei relativ niedriger Energie
⇒ intensive Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich

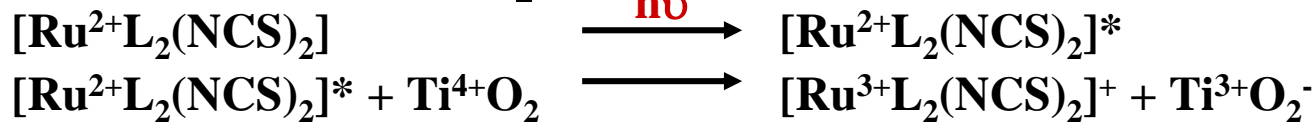
2.6 Katalytische Eigenschaften

Solarzellen (Grätzel-Zellen)

2. Ladungsinjektion in TiO₂



Photoreduktion von TiO₂



2.6 Katalytische Eigenschaften

Solarzellen (Grätzel-Zellen)

2. Ladungsinjektion in TiO₂

Effizienz der Ladungsinjektion

$$\phi_{inj} = k_{inj}/(\tau^{-1} + k_{inj})$$

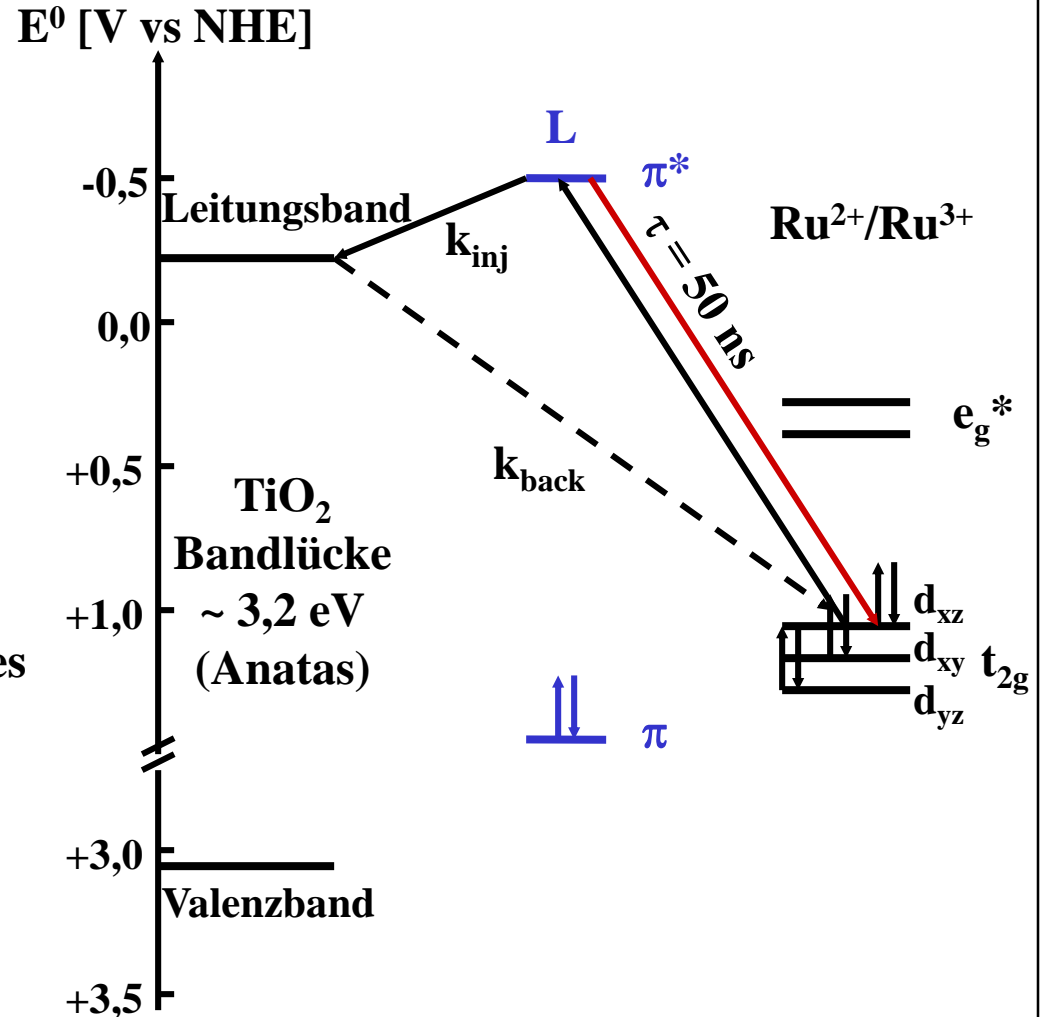
mit

$$k_{inj} = \text{Rate der Ladungsinjektion} > 1,4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = \text{Lebensdauer des MLCT-Zustandes} = 50 \text{ ns (Fluoreszenz)}$$

$$\Rightarrow \phi_{inj} > 99,9\%$$

$$k_{inj}/k_{back} > 10^3$$



2.6 Katalytische Eigenschaften

Solarzellen (Grätzel-Zellen)

3. Ladungstrennung

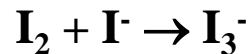
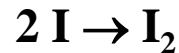
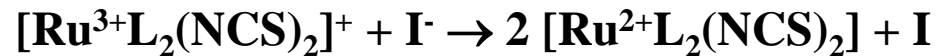
Ein mobiles Redoxsystem gelöst in dem Elektrolyten sorgt für die Ladungstrennung

Gegenelektrode

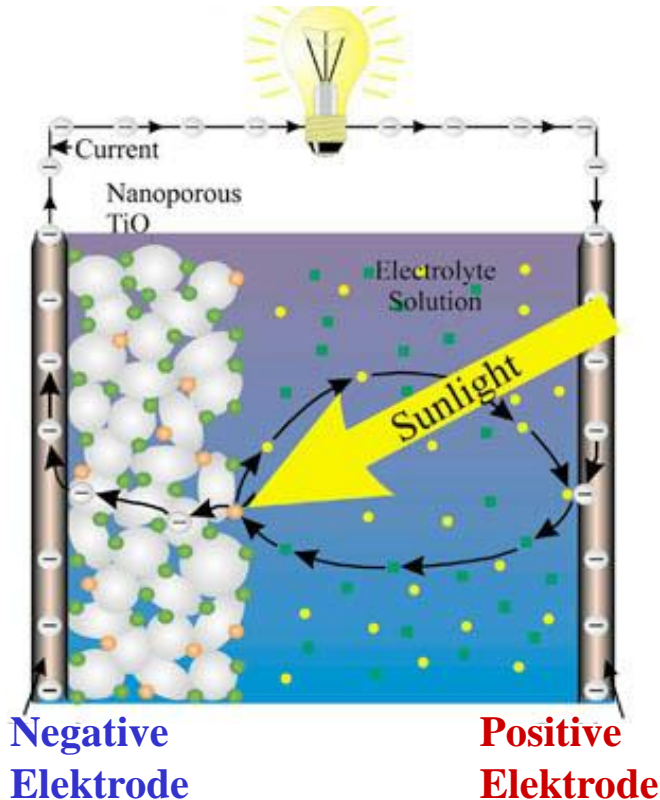
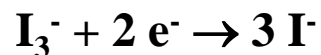


$$E^0 = +0,536 \text{ V vs NHE}$$

Reaktion an der **negativen Elektrode**



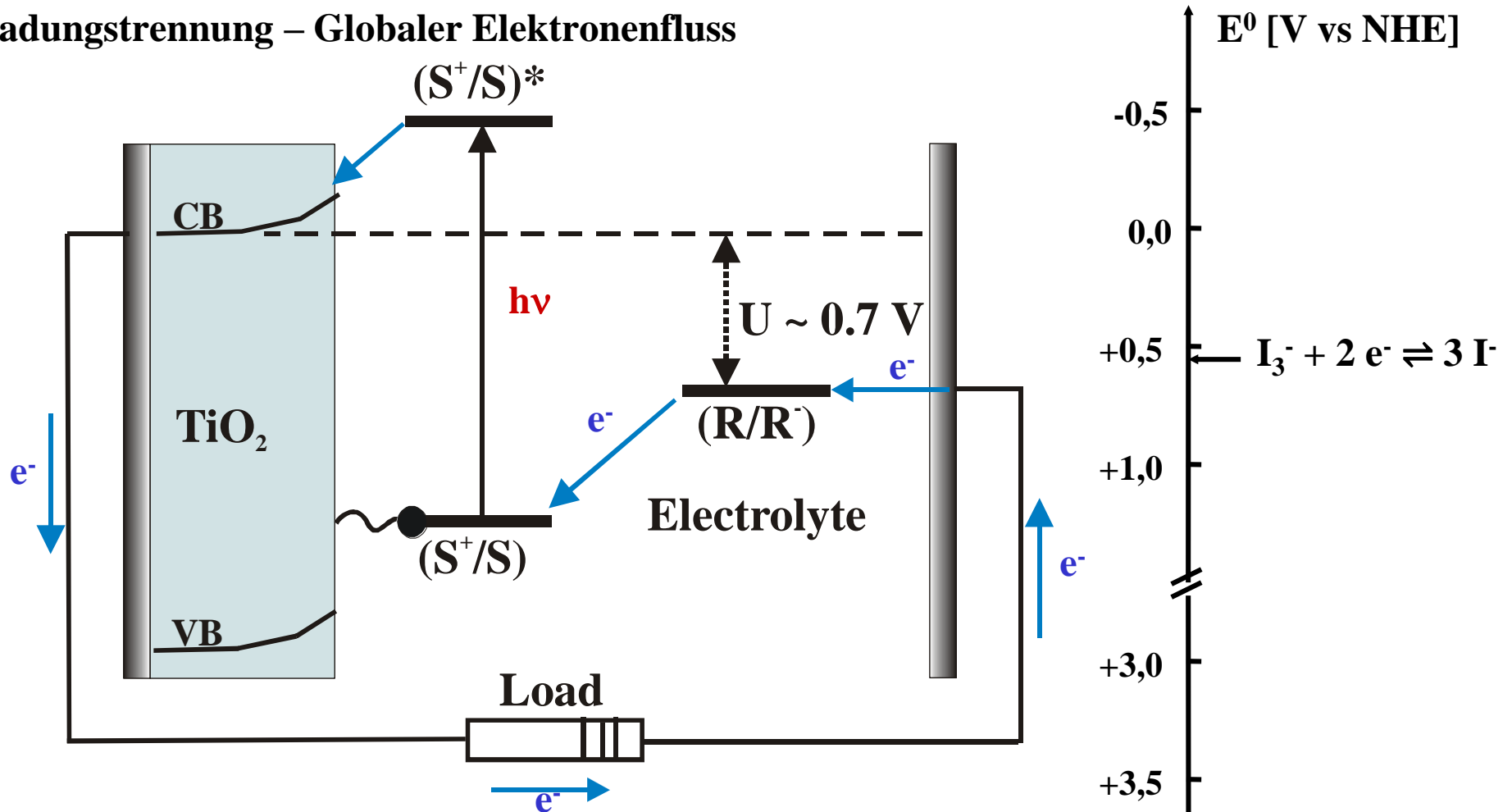
Reaktion an der **positiven Elektrode**



2.6 Katalytische Eigenschaften

Solarzellen (Grätzel-Zellen)

3. Ladungstrennung – Globaler Elektronenfluss



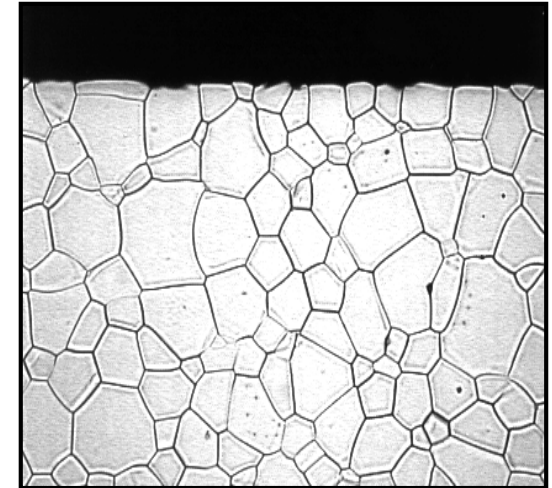
3.1 Keramische Materialien

Definition und Klassifikation

Unter **Keramiken** versteht man feste Stoffe, die weder metallisch, intermetallisch oder organisch sind, und welche aus einem Gefüge einer oder mehrerer Phasen (kristallin oder glasartig) bestehen.

Glaskeramik

Feinkörniges Gefüge aus einer kristallinen und einer Glasphase



Tonkeramik (Silicatkeramik)

Hauptbestandteil: Schichtsilikate \Rightarrow Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

Montmorillonit $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

1. Tongut (porös)
 - a. Irdengut: Töpferwaren
 - b. Steingut: Geschirr, Sanitärwaren
2. Tonzeug (dicht)
 - a. Steinzeug: Fliesen, Sanitärwaren
 - b. Porzellan: Geschirr \Rightarrow Hartporzellan: 50% Kaolinit, 25% Quarz, 25% Feldspat



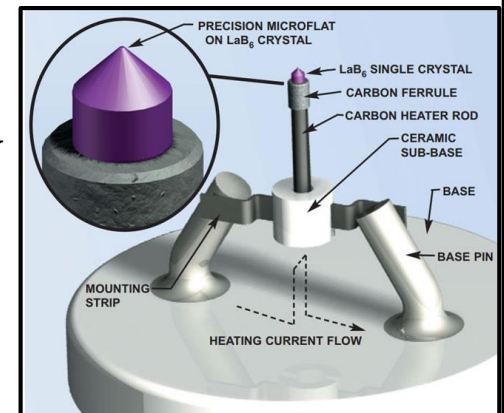
3.1 Keramische Materialien

Definition und Klassifikation

Hochleistungskeramik (Hochtemperatur- und Funktionskeramik)

Chemisch hergestellte, hochreine Oxide, Boride, Carbide, Nitride, Silicide usw. genau definierter Zusammensetzung und Teilchengröße (5 nm – 50 µm), die durch Pressen und Sintern zu kompakten Körpern verarbeitet werden

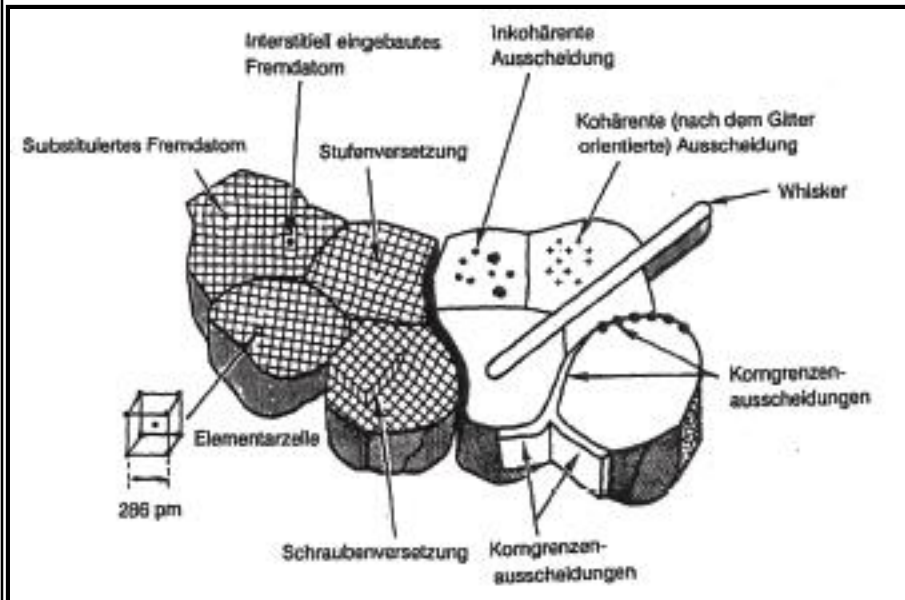
Oxide	Boride	Carbide	Nitride	Silicide
Al_2O_3	TiB_2	SiC	Si_3N_4	MoSi_2
ZrO_2	ZrB_2	B_4C	BN	WSi_2
TiO_2	LaB_6	WC	AlN	
$\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ferrite)	SmB_6	TiC	TiN	
MTiO_3 (Titanate)		HfC	ZrN	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Cuprate)		TaC		
$\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{X}_2\text{O}_3$ (β -Aluminate)		NbC		
mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und $\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$				



3.1 Keramische Materialien

Aufbau

Ganz allgemein bestehen Keramiken aus mehr oder weniger statistisch orientierten, kristallinen Körnern (Kristalliten), amorphen Bereichen und Rissen

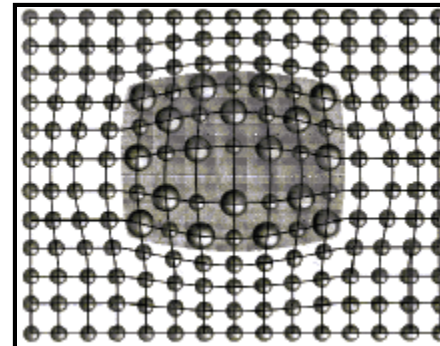


kohärente

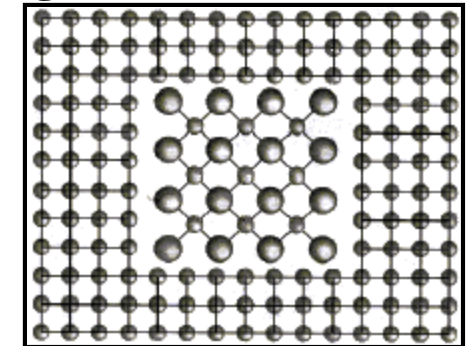
+

inkohärente

Ausscheidungen



Eine kohärente Ausscheidung besitzt die gleiche Struktur wie das Wirtsgitter, aber verzerrt es elastisch



Eine inkohärente Ausscheidung besitzt eine andere Struktur als das Wirtsgitter, aber verzerrt es nicht

Lit.: Göpel/Ziegler, Einführung in die Materialwissenschaften, Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart Leipzig 1996

Lit.: D.R. Askeland, Materialwissenschaften, Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin Oxford, 1996

3.1 Keramische Materialien

Eigenschaften

Aufgrund ihrer ionischen oder kovalenten Verbindungen besitzen keramische Werkstoffe meistens folgende Eigenschaften:

- geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit
- große Härte und Sprödigkeit
- hoher Schmelzpunkt ($> 1500\text{ °C}$)
- hohe chem. und thermische Stabilität
- niedrige Dichte

Material	Dichte [g/cm ³]	Zugfestigkeit [N/mm ²]
Al ₂ O ₃	4,0	210
SiC	3,1	175
Si ₃ N ₄	3,2	560
SiAlON	3,2	420
ZrO ₂	5,8	455

SiAlON = Si_{3-x}Al_xN_{4-x}O_x

Keramiken, bei denen funktionelle und nicht mechanische Eigenschaften im Vordergrund stehen, zeigen allerdings davon abweichende Eigenschaften, wie z.B.

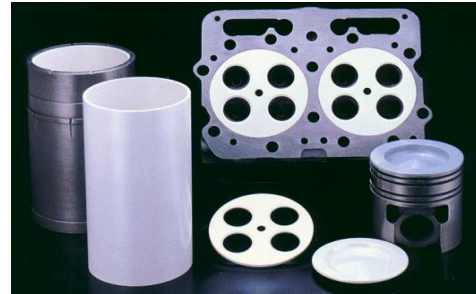
FeO, ZnO	Halbleiter
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	Supraleiter
β-NaAl ₁₁ O ₁₇	Ionenleiter
CrO ₂ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Magnetika
(Pb,La)(Zr,Ti)O ₃	Drucksensoren
MoSi ₂	Heizelemente

3.1 Keramische Materialien

Anwendungen

Härte: Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiAlON

⇒ **Mahl- und Schneidewerkzeuge**



Hoher Schmelzpunkt: Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC

⇒ **Tiegel, Ofenbau, Motoren, Turbinen**



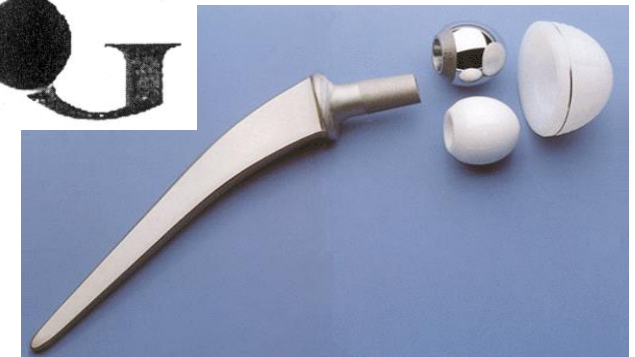
Chemische Stabilität: Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

⇒ **Keramiklampen (CDM), Laser**



Biologische Kompatibilität: TiO_2 , ZrO_2

⇒ **Zahn- und Knochenimplantate**



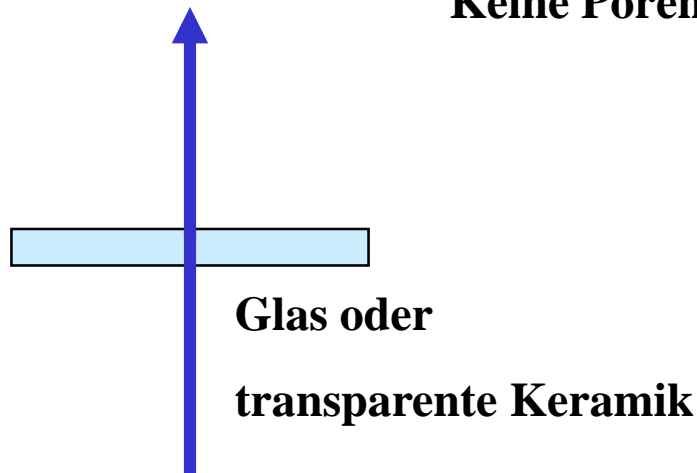
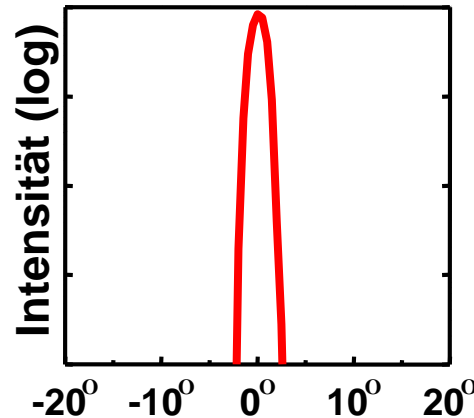
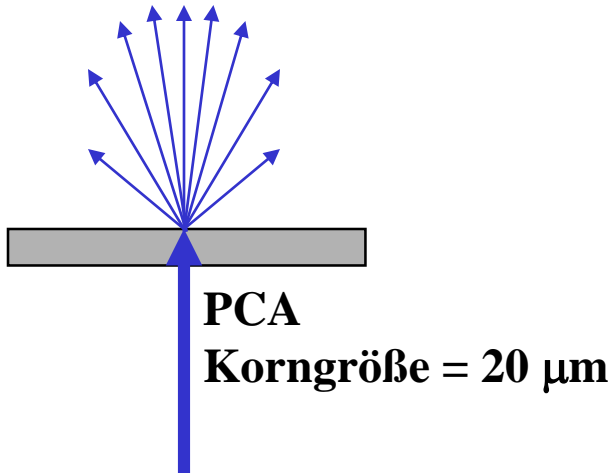
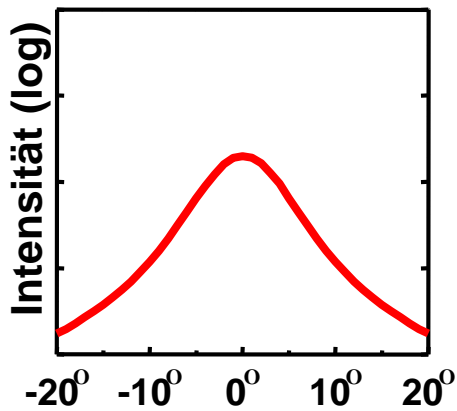
Optische Transparenz: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5

⇒ **LEDs, Szintillatoren, Festkörperlaser**

3.1 Keramische Materialien

Oxidkeramik: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Korund-Strukturtyp (Sauerstoff hcp)

Feuerfeste Materialien, transparente Keramiken \Rightarrow Polykristallines Aluminiumoxid (PCA)



Transluzenz:
Geringe Porendichte

Transparenz:
Nanokristallite
Keine Poren

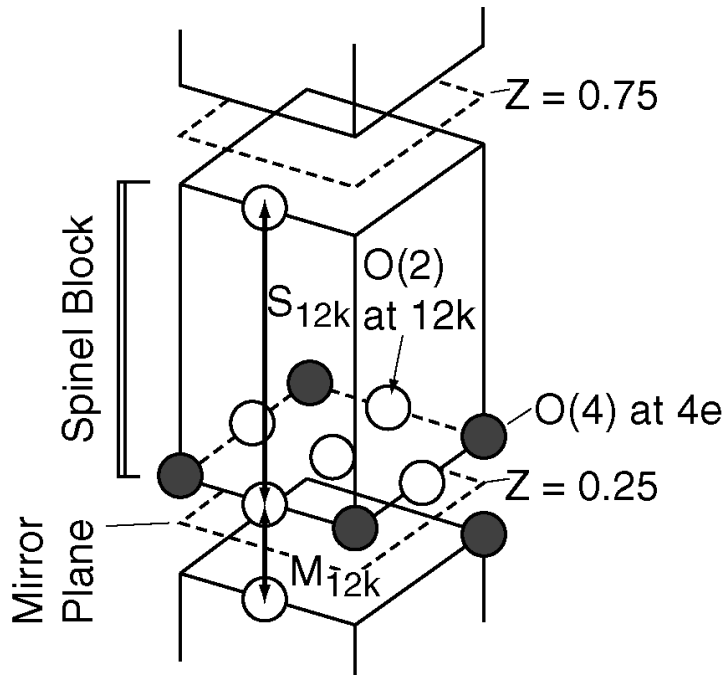


3.1 Keramische Materialien

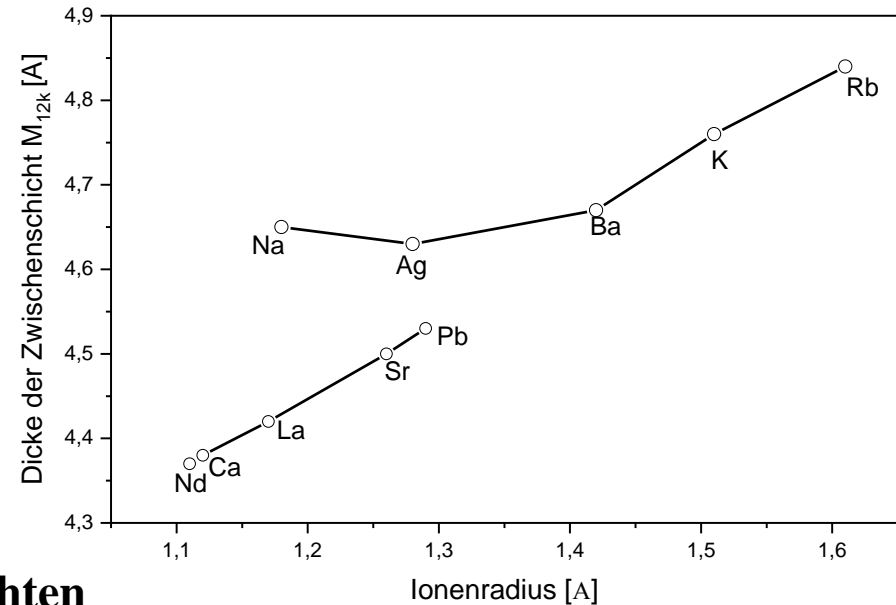
Oxidkeramik: $MO \cdot nX_2O_3$ β -Alumina-Strukturtyp ($NaAl_{11}O_{17}$)

$M = \text{Alkali}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Ga}^+, \text{In}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+$; $X = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$; $5 < n < 11$

⇒ Schichtstruktur bestehend aus Spinellblöcken ($n X_2O_3$) und Zwischenschichten (MO)



β -Alumina Phase bildet sich nur mit großen Kationen M

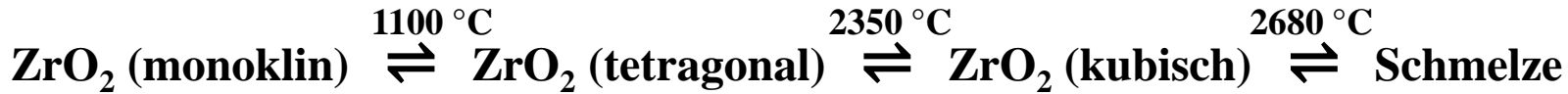


Hohe Ionenleitfähigkeit in den Zwischenschichten

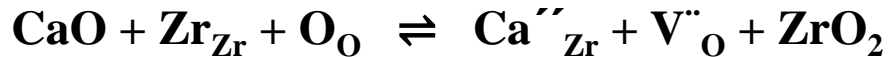
⇒ Festelektrolyte in Brennstoffzellen

3.1 Keramische Materialien

Oxidkeramik: ZrO_2 kubischer Fluorit-Strukturtyp (Sauerstoff ccp)



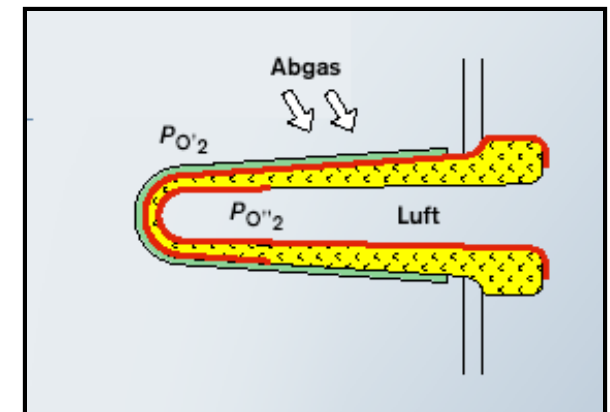
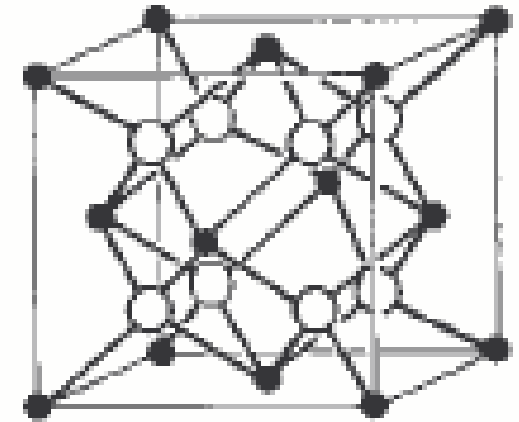
Damit es beim Abkühlen nicht zu einer Phasenumwandlung bei 1100 °C kommt, wird das kubische ZrO_2 durch Zugabe von CaO , MgO oder Y_2O_3 stabilisiert, z.B.



Durch die erzeugten Anionenleerstellen ist dotiertes ZrO_2 ein Festelektrolyt (Anionenleiter)

⇒ Festelektrolyte in Brennstoffzellen

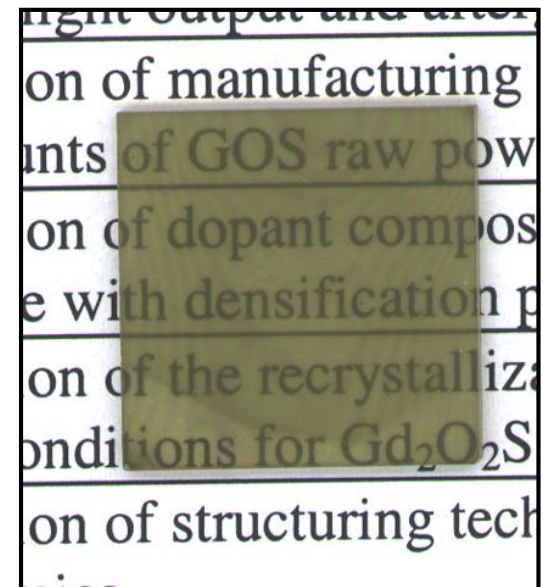
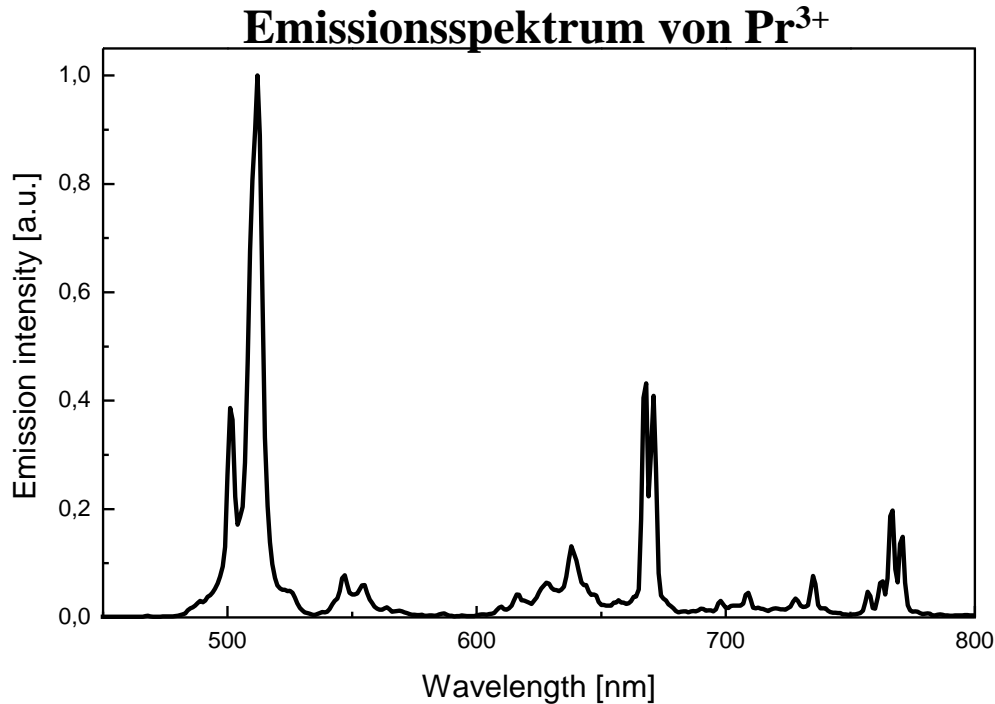
⇒ Galvanische Kette in O_2 -Sensoren (Lambda-Sonde)



3.1 Keramische Materialien

Oxidkeramik: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr},\text{Ce},\text{F}$ (GOS)

Szintillator in Computertomographen (CTs) \Rightarrow Transparente Keramik



Die Herstellung von Keramik ist meist kostengünstiger als das Ziehen von Einkristallen aus einer Schmelze

3.1 Keramische Materialien

Oxidkeramik: $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ und $Y_3Al_5O_{12}:Pr$ (Granate)

z.B. als Szintillator in Positronenemissionstomographen (PETs) \Rightarrow Transparente Keramik

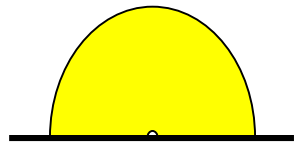
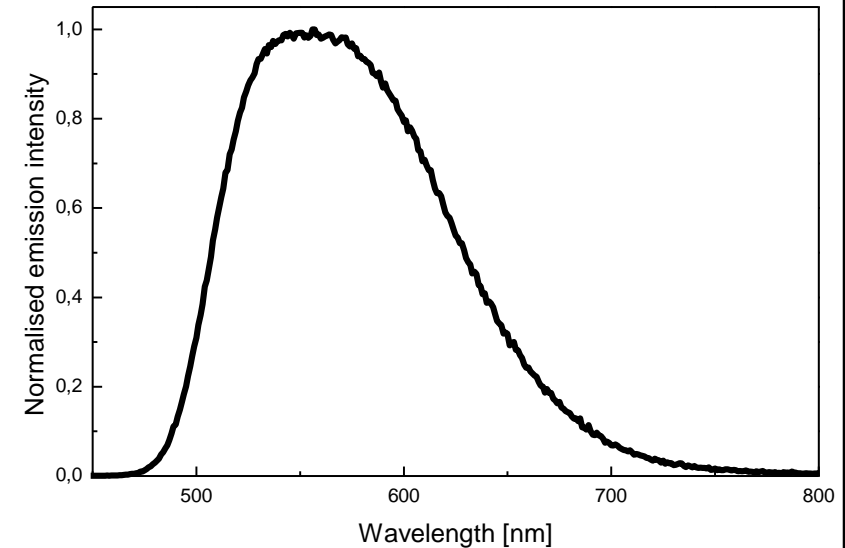
^{18}F -Glucose $\rightarrow e^+$ (Positron) $e^+ + e^- \rightarrow 2 \gamma$ (511 keV)

Szintillator

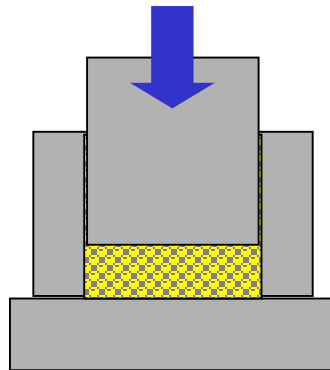
Detektor

511 keV Photon \rightarrow sichtbare Photonen \rightarrow Signal

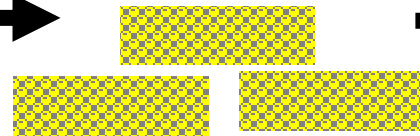
Materialien mit kubischer Kristallstruktur
 \Rightarrow Granate, Sesquioxide



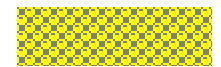
Preparation eines
keramischen Precursors
(Nanopartikel)



Binder/Flussmittelzugabe +
Herstellung
der Grünkörper



Thermische Behandlung:
Binderausbrand + Sintern
(Vakuum)



Schneiden
Polieren



3.1 Keramische Materialien

Oxidkeramik: Granate und Sesquioxide

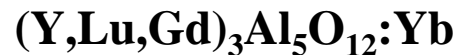
z.B. als optische Komponente in Festkörperlaser (FKL) \Rightarrow Transparente Keramik



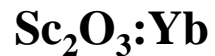
Strahlformungsoptik



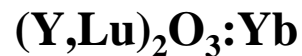
Laser mit einer hohen Pulswiederholrate



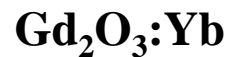
Scheibenlaser + andere FKL



Scheibenlaser + andere FKL



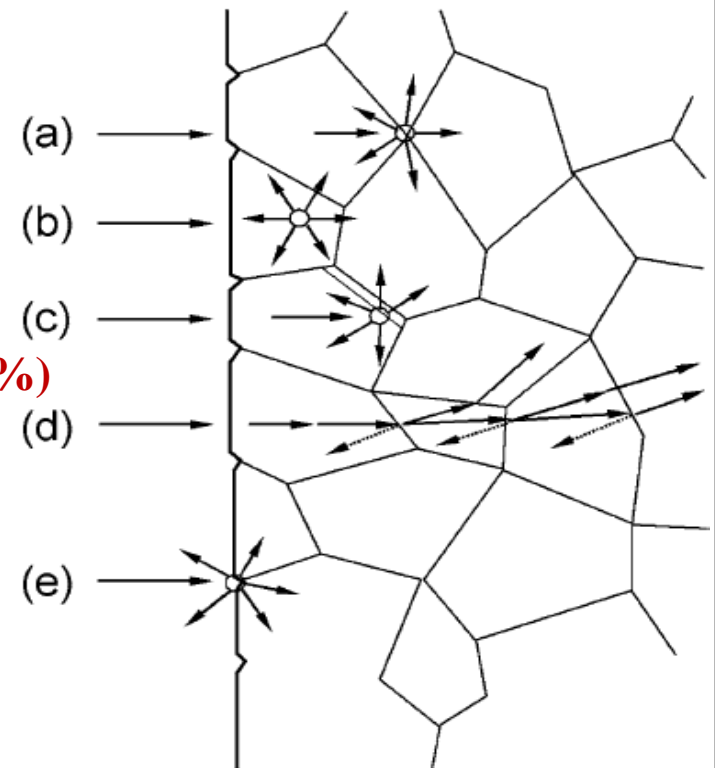
Scheibenlaser + andere FKL



Scheibenlaser + andere FKL

Prozesse, welche die Transmission reduzieren (Ziel: $T > 99\%$)

- Streuung an Partikelgrenzflächen
- Streuung an Poren oder Einschlüssen
- Streuung an Sekundärphasen (Glasphase)
- Reflexion oder Doppelbrechung an Grenzflächen
- Streuung durch Oberflächenrauigkeit



3.1 Keramische Materialien

Transluzente Keramik $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG)

LuAG:Pr, LuAG:Ce

Szintillator

LuAG:Nd

NIR Laser

Kristallsystem: kubisch (Granat)

Schmelzpunkt T_m : 1987 °C

Dichte: 6,72 g/cm³

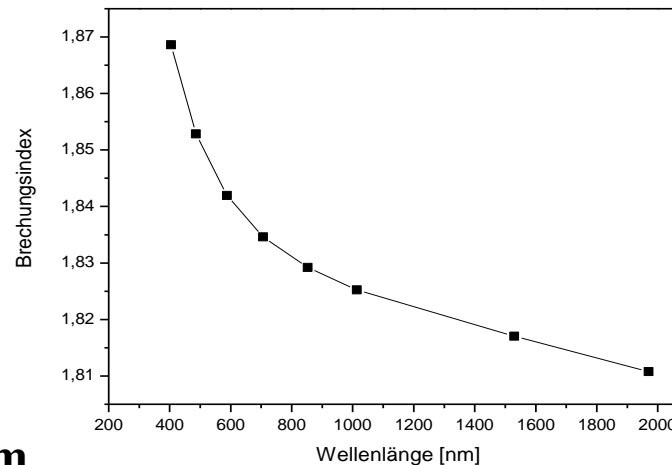
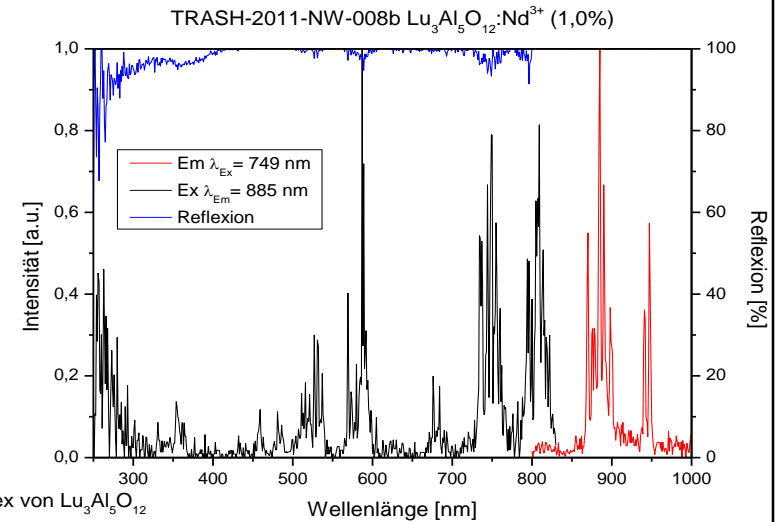
Optische Bandlücke $E_g = 7,3$ eV

Max. Phononenfrequenz: ~ 600 cm⁻¹

Brechungsindex: $n = 1,825$ @ 1014 nm

$T = 1 - R_{\text{total}}$ ($R_{\text{total}} = 2 \cdot R_{\text{reg}}$), wenn $A = 0$

→ Max. Reintransmission = 82,9% bei 1014 nm

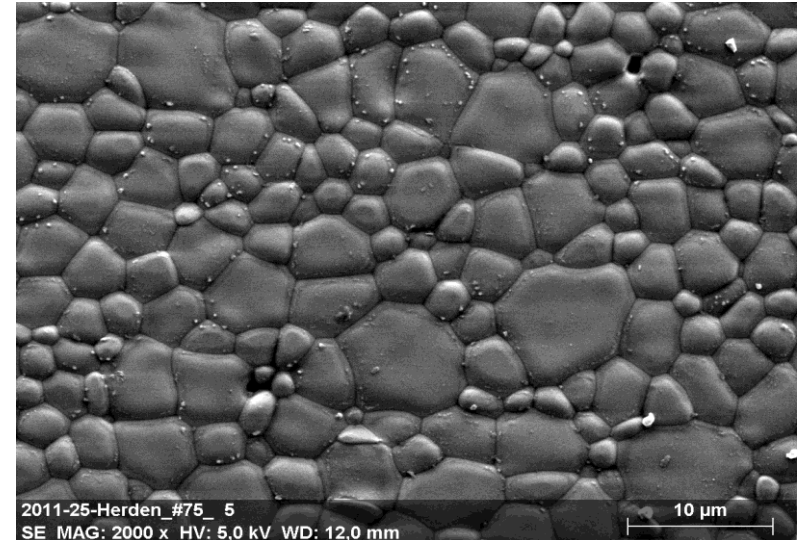
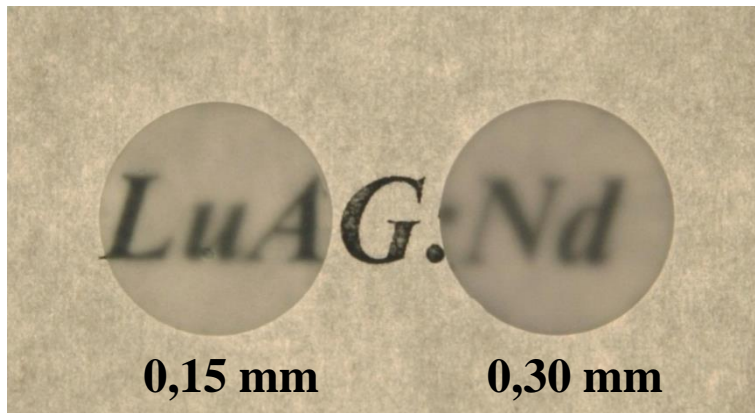
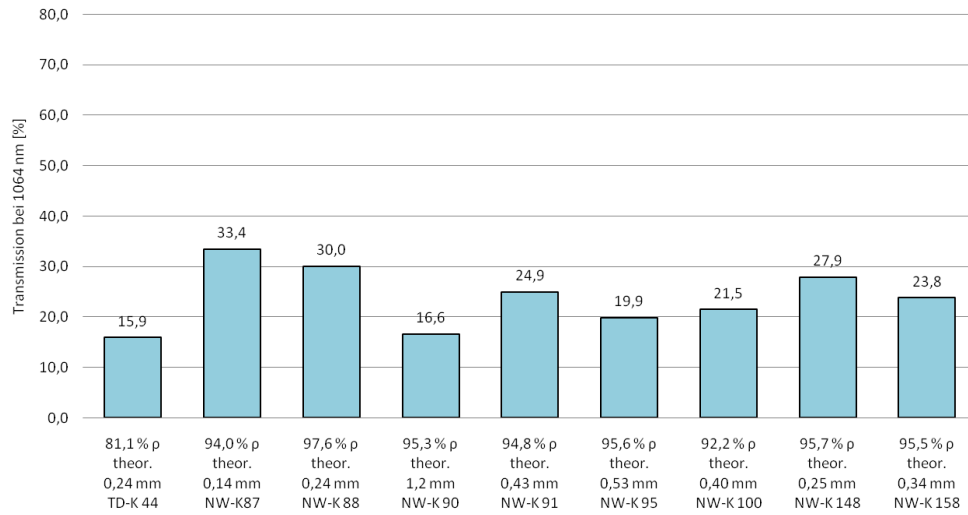


$$R_{\text{reg}} = \frac{(n_1 - n_0)^2}{(n_1 + n_0)^2}$$

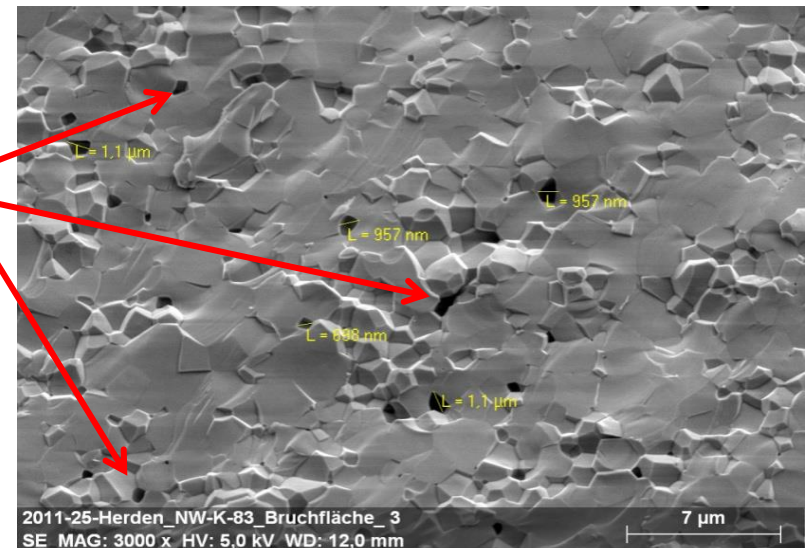
3.1 Keramische Materialien

Transluzente Keramik $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG)

Transmission



Poren



3.2 Gläser und Glaskeramik

Gläser sind amorphe Festkörper, die aus einer Schmelze durch Abkühlung oder Abschreckung ohne merkliche Kristallisation erstarrt sind

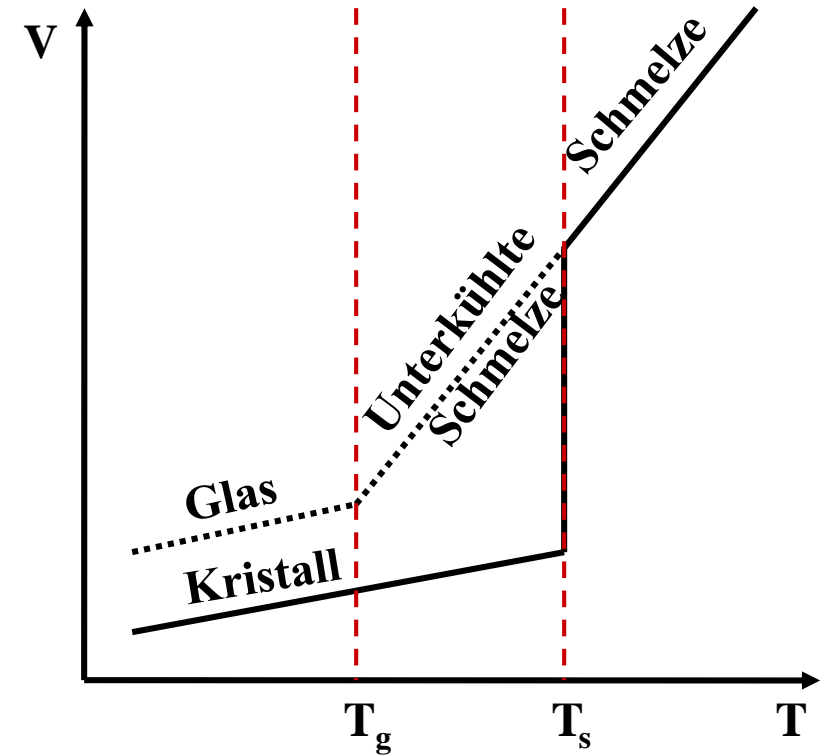
Eigenschaften

- Weite optische Fenster
- Geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit
- Gute Korrosionsbeständigkeit
- Große Sprödigkeit
- $T_g/T_s \sim 2/3$

Einteilung nach dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient α

- Weichgläser $\alpha > 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- Hartgläser $\alpha < 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Temperaturabhängigkeit des Volumens

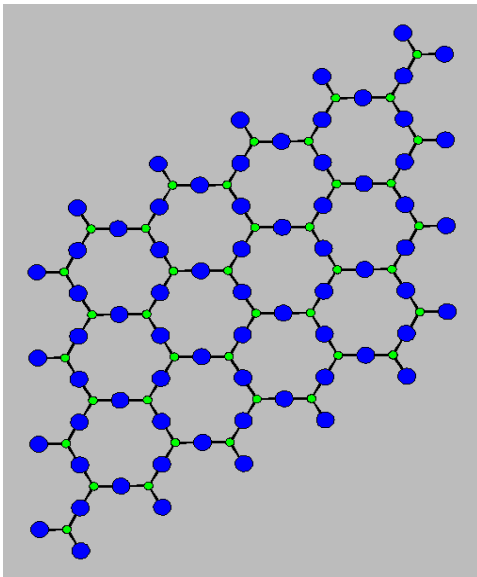


3.2 Gläser und Glaskeramik

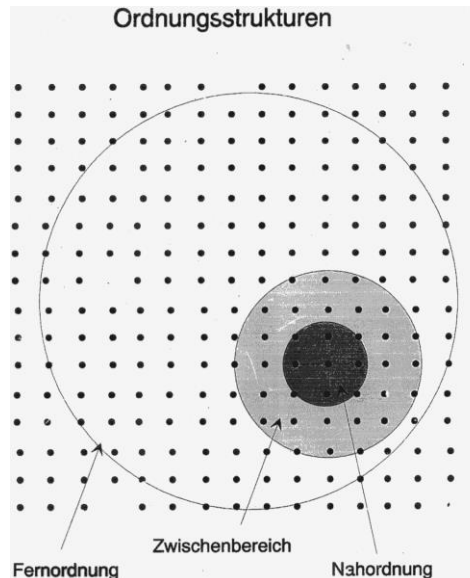
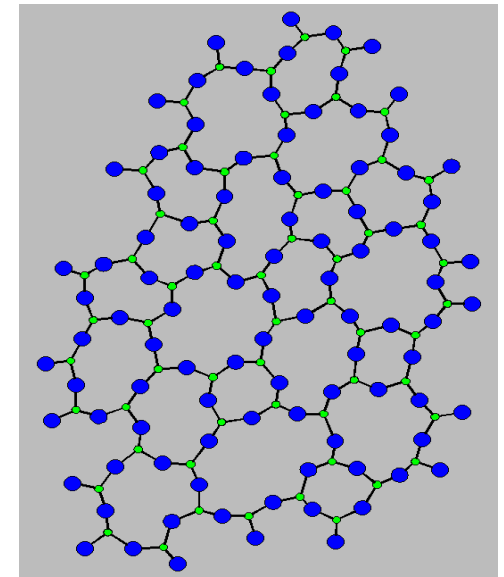
Wie Flüssigkeiten besitzen Gläser eine Nahordnung ($< 0,5$ nm) jedoch keine Fernordnung (> 2 nm) d.h. keine Translationssymmetrie: Verhalten wie Thermoplaste

**Die Grundbausteine eines Glases (Netzwerkbildner) sind denen eines Kristalls sehr ähnlich allerdings ist die Anordnung der Bausteine in einem Glas regelloser als in einem Kristall
Si-O-Abstand in einem SiO_4 -Tetraeder: $1,61 \text{ \AA}$ in α -Quarz, aber $1,62 \text{ \AA}$ in amorphem SiO_2**

kristalliner Festkörper



amorpher Festkörper

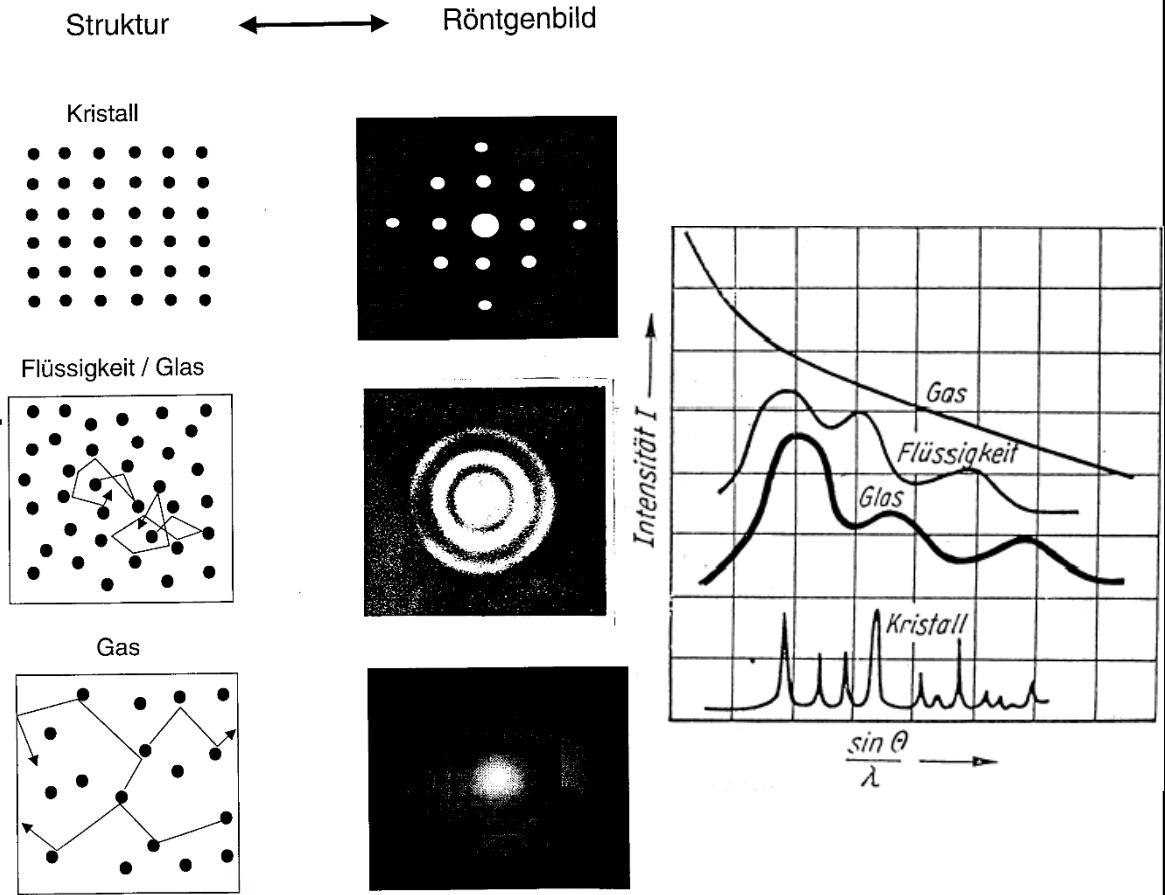


3.2 Gläser und Glaskeramik

Durch Röntgenstreuung lassen sich amorphe Gläser von kristallinen Festkörpern leicht unterscheiden

Im Ordnungsgrad verhalten sich Gläser wie Flüssigkeiten, wobei die fehlende Fernordnung die Ursache der optischen Transparenz und der geringen Photolumineszenzquantenausbeute darin aufgelöster Aktivatorionen ist.

Dotierte Gläser sind als Farbfilter, z.B. für LCD-Bildschirme geeignet, aber nicht als effiziente Leuchtpigmente (→ Beschichtung von Fluoreszenzlichtquellen mit kristallinen Leuchtstoffen).



3.2 Gläser und Glaskeramik

Grundbausteine (Netzwerk- oder Glasbildner)

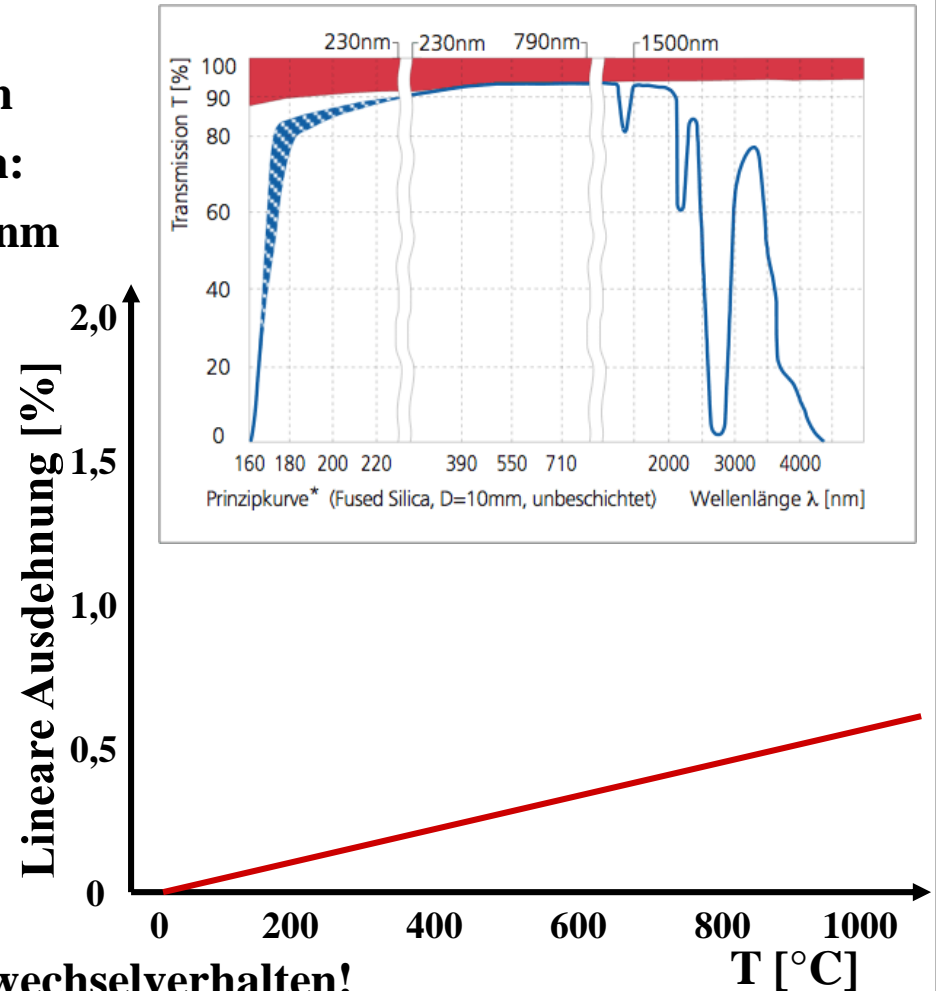
Elemente	C (glasartig), S, Se, P \Rightarrow Allotropie
Oxide („saurer Charakter“)	B₂O₃, SiO₂, P₂O₅, V₂O₅, GeO₂, As₂O₃, Sb₂O₃
Sulfide	As₂S₃, Sb₂S₃, verschiedene Verb. mit Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Si, P
Selenide/Telluride	verschiedene Verbindungen mit Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi
Halogenide	BeF₂, AlF₃, ZnCl₂, ZrF₄-BaF₂-AlF₃, ScF₃-BaF₂-YF₃
Hochpolymere	Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polystyrol (PS)

3.2 Gläser und Glaskeramik

Am häufigsten werden Gläser auf Silikatbasis eingesetzt

Quarz- oder Kieselglas (reines SiO_2) besitzt einen Reihe interessanter physikalischer Eigenschaften:

- hohe optische Transparenz von 180 bis 2000 nm
- hoher Schmelzpunkt: $T_m = 1723 \text{ }^\circ\text{C}$
- thermische Beständigkeit: $T_g = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$
- geringe Dichte: $\rho = 2,201 \text{ g/cm}^3$
- kleiner linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient: $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$



Quarzglas hat somit ein exzellentes Temperaturwechselverhalten!

3.2 Gläser und Glaskeramik

Üblicherweise werden zur Glasherstellung dem **Netzwerkbildner**, z.B. SiO_2 , noch **andere (basische) Oxide als Zwischenionen und Netzwerk- bzw. Glaswandler** zugesetzt

- ⇒ **Erniedrigung der Glasumwandlungstemperatur: T_g**
- ⇒ **Modifikation mechanischer Eigenschaften: Härte, Stabilität, Temperaturwechselfestigkeit**
- ⇒ **Modifikation physikalischer Eigenschaften: Optisches Fenster, Röntgenabsorption, Farbe**

Zwischenionen

- ⇒ MgO , PbO , Al_2O_3 , Y_2O_3 ,
 TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO , BeO

Netzwerkwanlder

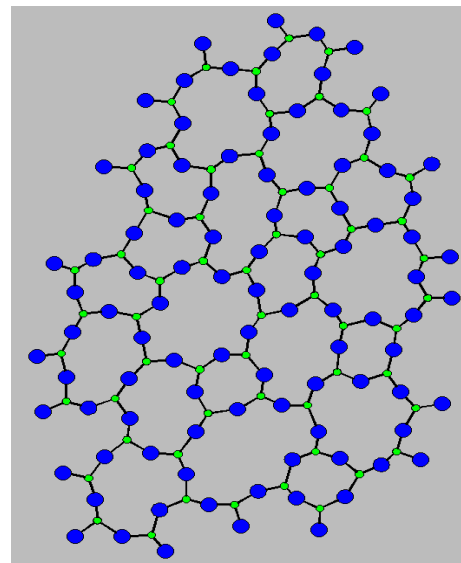
Anorganische Gläser

- ⇒ Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO

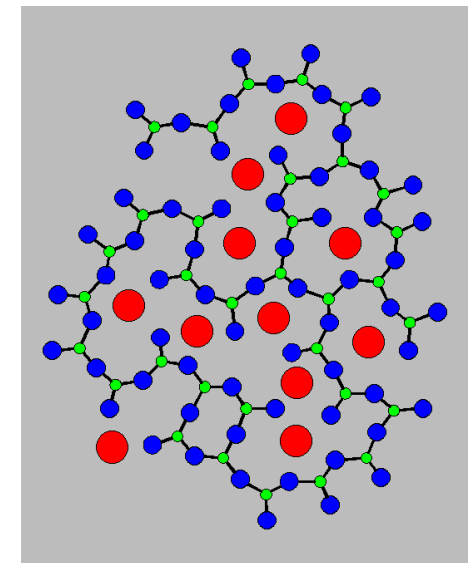
Polymere Gläser

- ⇒ **Weichmacher**, z.B. Phthalsäureester

ohne Netzwerkwanlder



mit Netzwerkwanlder



3.2 Gläser und Glaskeramik

Anwendungen technischer (Silikat)gläser

Behälterglas	Getränkeflaschen, Konservengläser, Verpackungsglas
Flachglas	Gussglas, Tafelglas, Floatglas, Spezialflachglas
Kristallglas	Bleikristallglas, Kristallglas
Wirtschaftsglas	Trinkgläser, Tischzubehör, Dekoration, Geschenkartikel
Gebrauchsglas	Beleuchtungsmittelglas, Leuchtenglas
Spezialglas	Glaskolben, Laborglas, Uhrenglas, Brillenglas, Schaumglas
Veredeltes Flachglas	Isolierglas, Sicherheitsglas, Spiegel, Möbelglas
Verarbeitetes Hohlglas	Laborgeräte, Messgeräte, Ampullen, Glasinstrumente, Isolierbeh.
Mineralfasern	Glaswolle, Steinwolle, Glasgewebe, Glasmatten

3.2 Gläser und Glaskeramik

Zusammensetzung technischer (Silikat)gläser (alle Angaben in Massen-%)

Glasart	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PbO	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
Behälterglas	72		2		10			14	
Flachglas	72		1,5		8,5	3,5		13,5	
Geräte-, Laborglas	80	10	3		1	1		5	
Kathodenstrahlröhre	60		4	11	1,7	1,2	1,3	8	8
Bleikristallglas	60,5		8	24				2,5	2
Kristallglas	76,5		0,3		6			6	11
Optisches Glas	28			70				1	1
Kronglas	72	8,2			1,6	0,5		7,2	10,5
(E-) "Electric" Glas	54	10	14		17,5	4,5			
Quarzglas	100								

3.2 Gläser und Glaskeramik

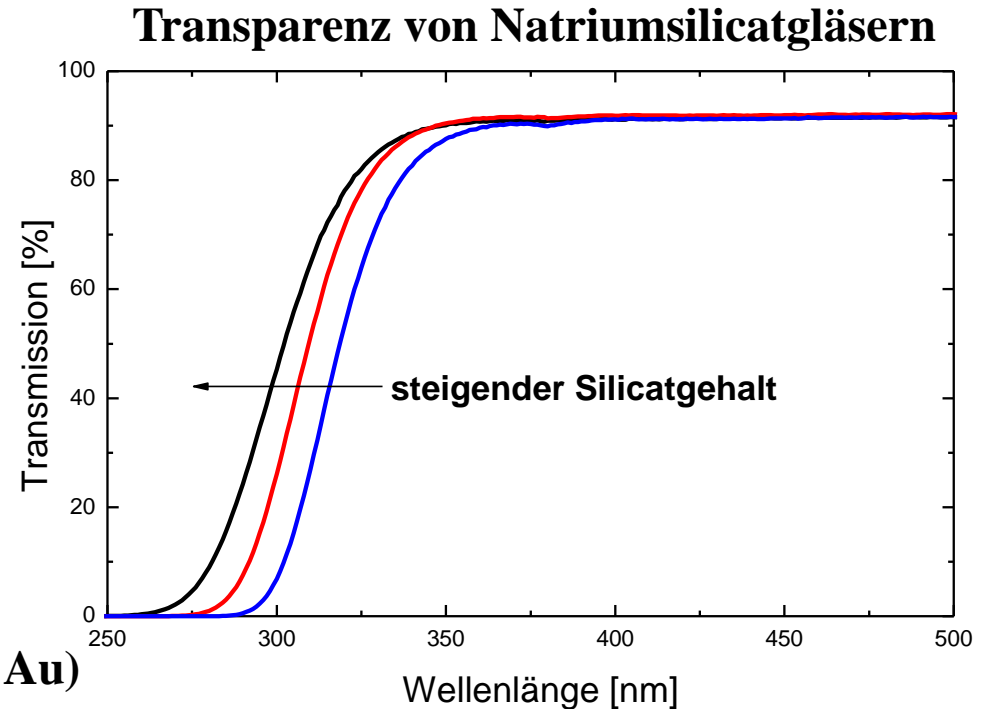
Zusammensetzung und Anwendung von Spezialgläsern

Glasart	Zusammensetzung	Anwendungen
Quarzglas (Kieselglas, Silikatglas)	SiO_2	Optische Fasern UV-transparente Optik Schmelztiegel Halbleitertechnologie UV-Lampen
Fluoridglas	$\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3$, $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$	Infrarotlichtleiter
Chalkogenidglas	AsTe_3 , As_2S_3 , GeSe_2 , GeS_2	IR-transparente Optik
Glasfasern	SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O	Verbindung von Metallen, Keramiken und Gläsern
Lötgläser (Glaslote)	Blei-Borat-Glas	Verstärkung von Polymeren
Glasveredelung	Glasbeschichtungen	Wärmedämmung UV-Schutz Spiegel Filter

3.2 Gläser und Glaskeramik

Modifikation der physikalischen Eigenschaften

- **Erhöhung der Temp.-Wechselfestigkeit**
⇒ **B₂O₃-Zugabe**
- **Erhöhung der UV-Transparenz** →
⇒ **höherer Silicatgehalt**
- **Erhöhung des Brechungsindex**
⇒ **PbO/GeO₂-Zugabe**
- **Erhöhung der Röntgenabsorption**
⇒ **BaO/SrO/PbO-Zugabe**
- **Einfärbung**
⇒ **gefärbte Ionen oder Metallcluster (z.B. Au)**
- **Eintrübung**
⇒ **ZrSiO₄/Ca₃(PO₄)₂-Zugabe**
- **Entspiegelung**
⇒ **Beschichtung mit SiO₂-Nanopartikeln**

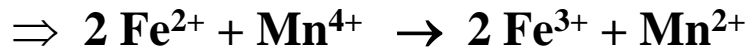


3.2 Gläser und Glaskeramik

Entfärbung von Gläsern

Flachglas und andere technische Gläser (Lampengläser) enthalten häufig geringe Konzentrationen an Fe^{2+} , welche dem Glas einen blau-grünen Farbstich verleihen

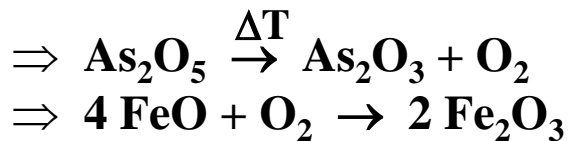
Zugabe von Oxidationsmitteln, wie z.B. MnO_2 (Glasmacherseife)



Problem: Solarisation dieser Gläser durch UV-Licht (Sonnenlicht oder Plasmastrahlung)



Ein alternatives Oxidationsmittel ist As_2O_5 , das sich beim Erhitzen zersetzt



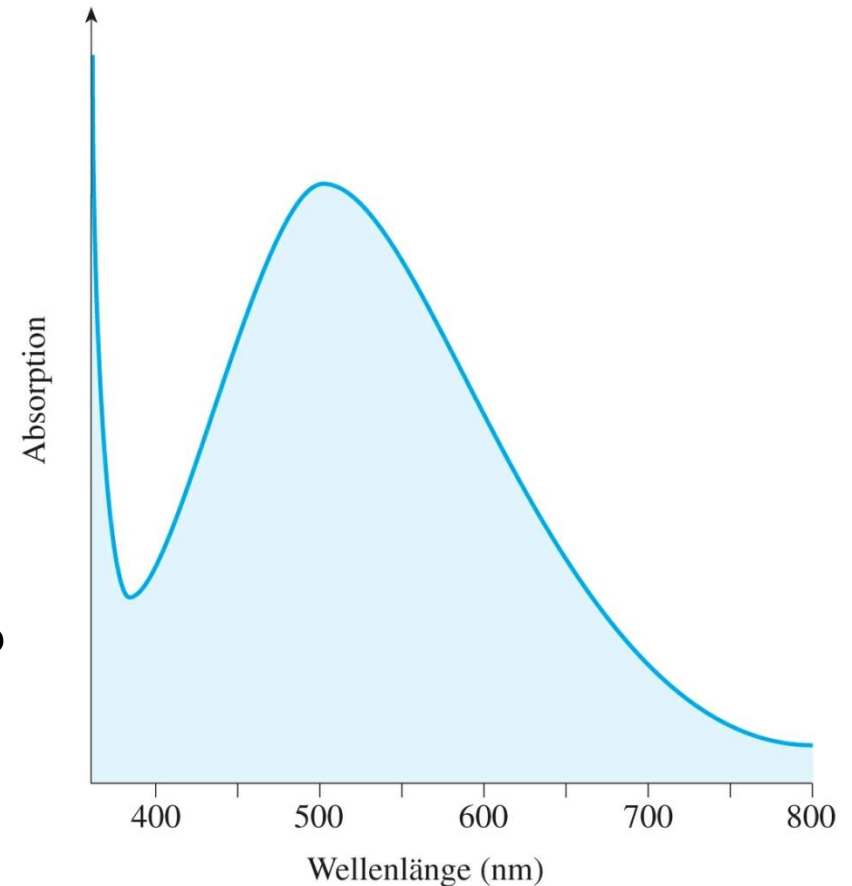
3.2 Gläser und Glaskeramik

Färbung von Gläsern

1. Zugabe von ÜM-Ionen

<u>Ion</u>	<u>Koordinationszahl</u>	<u>Farbe</u>
Ti ³⁺	6	violett
Ti ⁴⁺	6	farblos
V ³⁺	6	grün
V ⁵⁺	4	farblos
Cr ³⁺	6	grün
Cr ⁶⁺	4	gelb
Mn ²⁺	6	farblos
Mn ³⁺	6	violett
Fe ²⁺	4	blau-grün
Fe ³⁺	4, 6	schwach gelb
Co ²⁺	4, 6	blau, violett
Co ³⁺	4	grün
Ni ²⁺	4, 6	blau, gelb
Cu ²⁺	6	blau

Absorptionsspektrum von [Ti(H₂O)₆]³⁺



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung23-19.jpg

3.2 Gläser und Glaskeramik

Färbung von Gläsern

2. Zugabe von Lanthanoid- oder Actinoid-Ionen

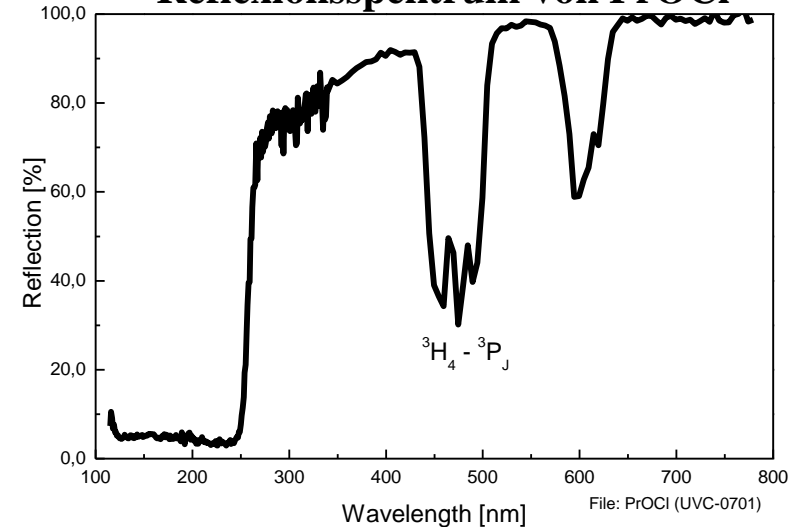
Ion	Koordinationszahl	Farbe
Ce ³⁺	6	farblos
Ce ⁴⁺	6	farblos bis gelb
Pr ³⁺	6	grün
Nd ³⁺	6	violett
UO ₂ ²⁺	6	gelb-grün (fluoresziert)

- Ce³⁺ wird als UV-A Filter in Halogen- und Hg-Hochdruckklampenglas verwendet
- Nd³⁺ wird in Brillen- und in Bildschirmglas zur Kontrasterhöhung eingesetzt

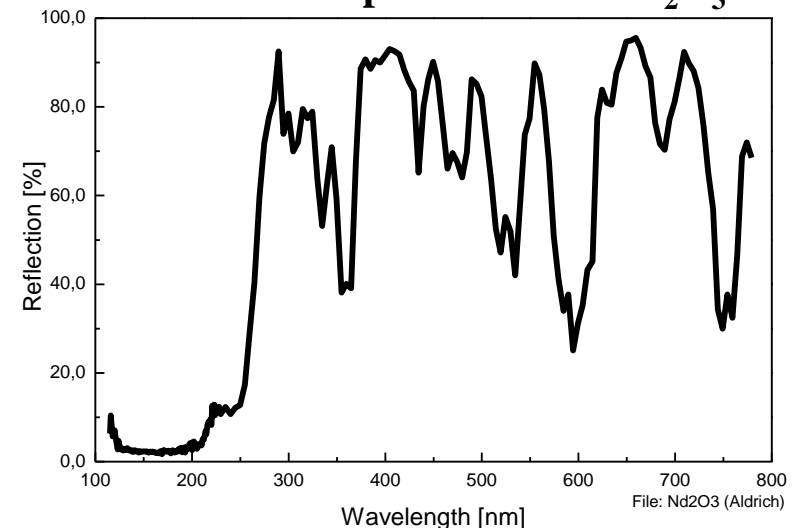
3. Erzeugung von Metallkolloiden (10 – 50 nm)

Rohstoffe: CuCl₂, AgNO₃, AuCl₃
+ Reduktionsmittel: SnCl₂, As₂O₃

Reflexionsspektrum von PrOCl



Reflexionsspektrum von Nd₂O₃



3.2 Gläser und Glaskeramik

Organische Gläser – Eigenschaften, Anwendung und Struktur

Polymethacrylatmethylest. (PMMA) Polycarbonat (PC oder Makrolon)

Eigenschaften

hohe (UV-)Transparenz ($E_g \sim 4,4 \text{ eV}$) hohe Transparenz

hohe Lichtbeständigkeit

hohe Festigkeit und Zähigkeit

Löslichkeit in unpolaren LM

hohe Schlag und Bruchfestigkeit

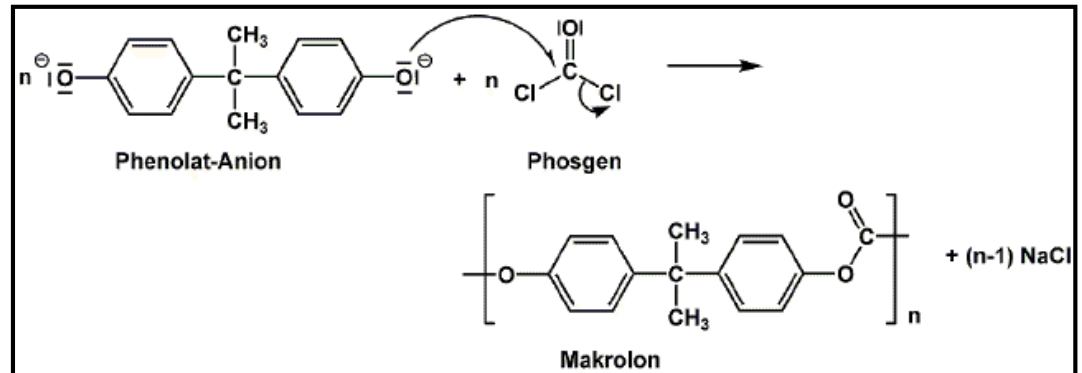
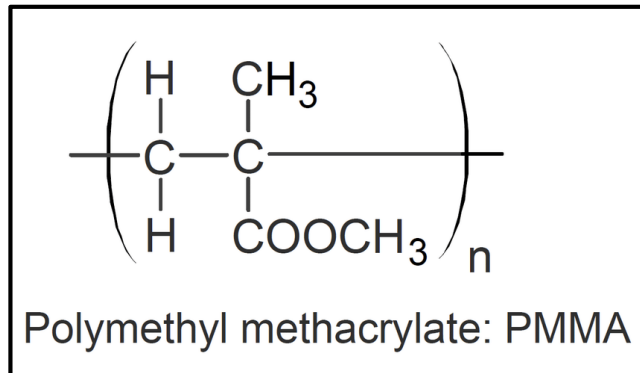
Anwendung

Plexiglasscheiben

Datenträger (CDs und DVDs)

Brillengläser, (Kontakt)linsen

Brillenvisiere



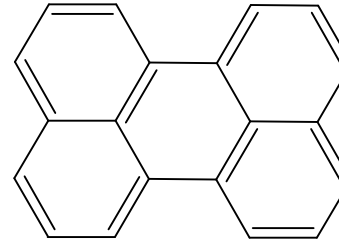
3.2 Gläser und Glaskeramik

Organische Gläser - Dotierungen

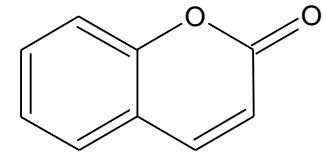
Mit organischen Luminophoren

- Perylenderivate (Lumogen™)
- Coumarinderivate (LASER-Farbstoffe)
- Rhodamine, z.B. Rhodamin B oder 6G
- Fluorescein

Perylen



Coumarin

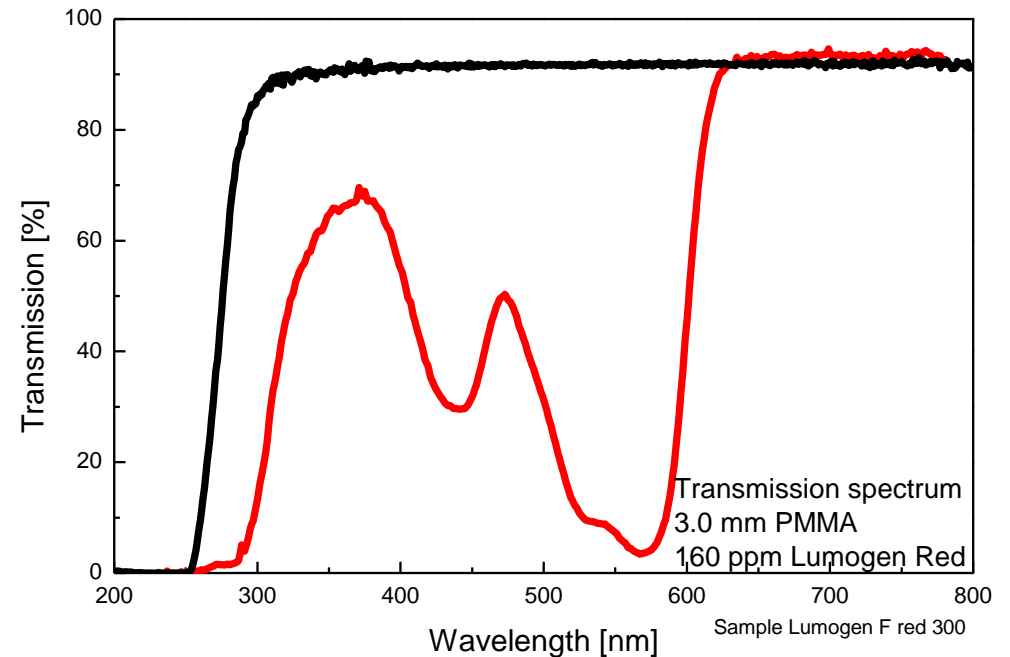


Anwendung

- Designelemente
- Verkehrszeichen
- (Lichtquellen)



Lumogenplatten
Quelle: BASF AG



3.2 Gläser und Glaskeramik

Glastechnologie

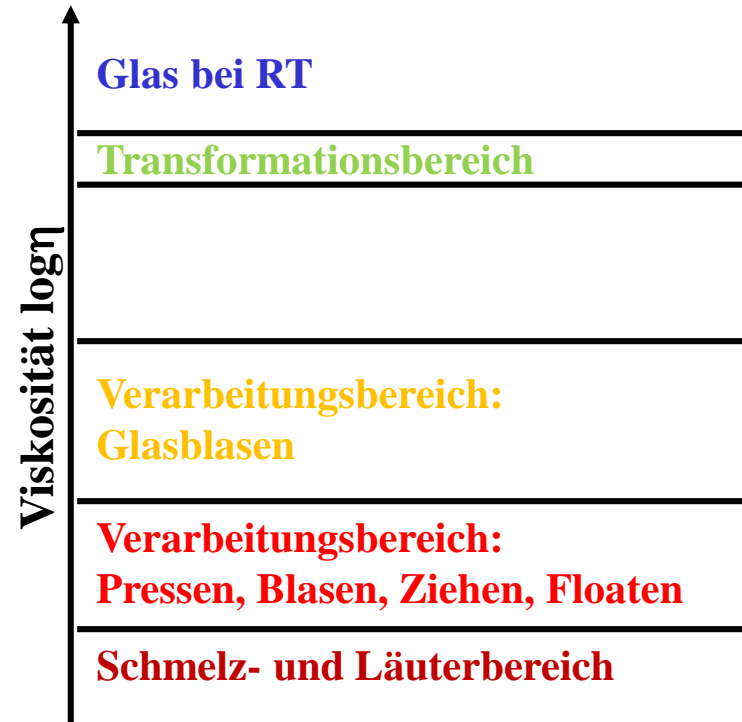
Gläser werden in Temperaturbereichen bearbeitet, in denen ihre Viskosität eine Verformung ohne Zerbrecen zulässt

Die Viskosität einer glasbildenden Schmelze lässt sich durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung beschreiben:

Viskosität [Nm⁻²s]

$$\eta = C \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{k_B (T - T_0)}\right)$$

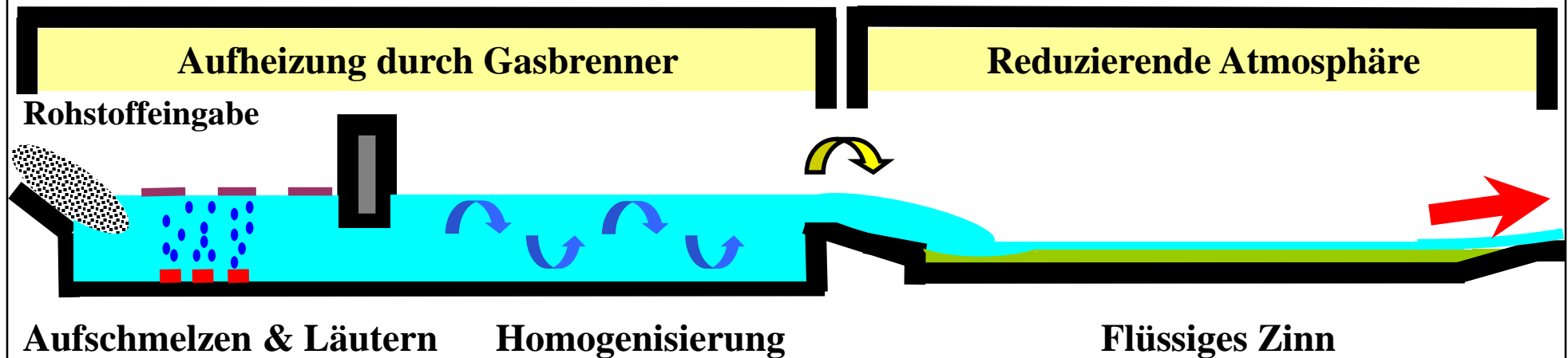
Mit C = präexponentieller Faktor [Nm⁻²s]
 k_B = Boltzmannkonstante [J/K]
 E_η = Aktivierungsenergie [J]
 T = Temperatur [K]
 T_0 = Referenztemperatur [K]



3.2 Gläser und Glaskeramik

Glastechnologie – Schmelzbereich $\eta = 5 - 50 \text{ Nm}^{-2}\text{s}$

- Scheiben und Tafelglas werden aus der Schmelze hergestellt. Als Verfahren werden Walzen zwischen wassergekühlten Rollen und Floaten auf einem Zinnbad angewendet



- Glasfasern werden aus der Schmelze unter Verwendung von Pt-Düsen gezogen
- Zur Herstellung optischer Linsen wird die Glasschmelze in Formen gegossen, die sehr langsam abgekühlt werden, um Risse und Spannungen zu vermeiden

3.2 Gläser und Glaskeramik

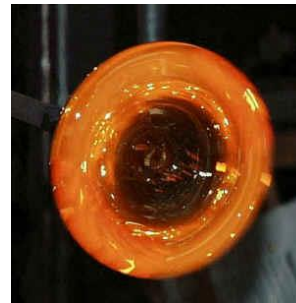
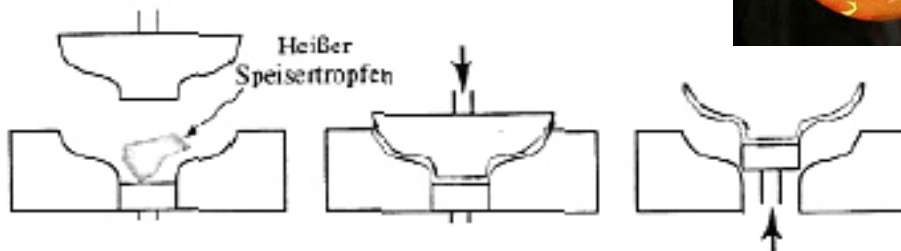
Glastechnologie – Schmelzbereich $\eta = 10^3 - 10^6 \text{ Nm}^{-2}\text{s}$

Glasbehälter oder Glaskolben für Glüh- und Halogenlampen werden durch Pressen, Ziehen oder Blasen hergestellt.

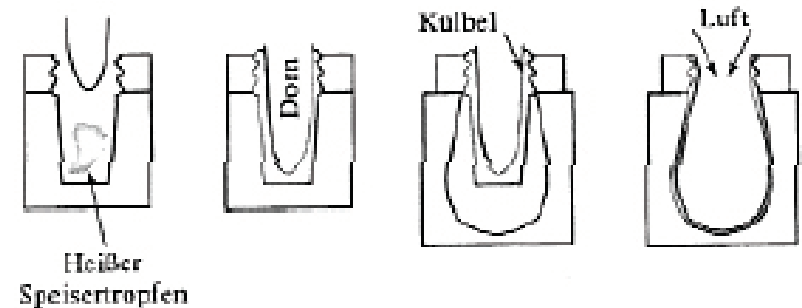
Das Glas befindet sich in einem Temperaturbereich, in dem es verformt werden kann, aber nicht „wegläuft“.

Glasverformungsverfahren

a) Press-Verfahren



b) Press-Blas-Verfahren



Lit.: D.R. Askeland, Materialwissenschaften, Spektrum Verlag GmbH Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996

3.2 Gläser und Glaskeramik

Glastechnologie – Entspannungsbereich $\eta = 10^6 - 10^{12} \text{ Nm}^{-2}\text{s}$

Einige Gläser müssen entspannt (getempert) werden, um die beim Verformen entstandenen inneren Spannungen abzubauen

Einige Gläser werden auch zwecks Entglasung, d.h. zur Ausscheidung kristalliner Bereiche, wärmebehandelt \Rightarrow Glaskeramik

Vorgespanntes Glas entsteht durch Abschrecken von Tafelglas an Luft. Die Oberflächenschicht wird dabei schnell abgekühlt und zieht sich zusammen. Die inneren Schichten werden langsamer abgekühlt. Das so hergestellte Glas besitzt höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber Zugspannungen und Schlagbeanspruchungen

3.2 Gläser und Glaskeramik

Glastechnologie – Abkühlrate

Technik

Abkühlrate [K/s]

Natürliche Konvektion (Luft)

- Spiegelteleskopglas
- Optisches Glas
- Flachglas, Behälterglas

10^{-5}

10^{-4}

$10^{-3} - 10^{-2}$

Erzwungene Konvektion (Ventilation)

1 - 10

Flüssigkeitskühlung

$10^2 - 10^3$

Kühlblock

- Walzen
- Schmelzspinnen

10^5

$10^6 - 10^8$

Verdampfen, Sputtern

10^9



3.2 Gläser und Glaskeramik

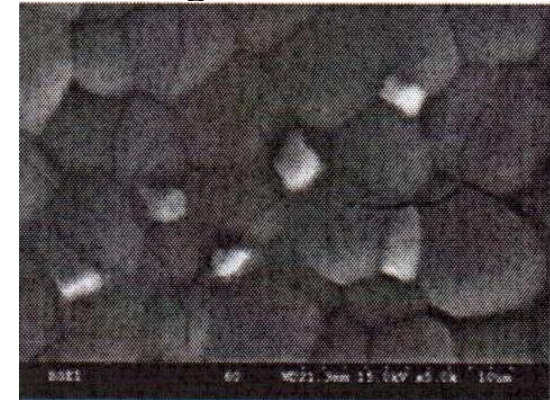
Glaskeramik – Definition und Eigenschaften

Glas	Amorpher Festkörper	Unterkühlte Schmelze
Keramik	Polykristalliner Festkörper	Fest-Fest-Reaktionen von Pulvern
Glaskeramik	Kristallite in einer Glasmatrix	Unterkühlte Schmelze mit Kristallitbildung, z.B. $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LAS) ggf. mit heterog. Keimbildner (TiO_2)

- ⇒ Komplexer Herstellungsprozess
- ⇒ Hochreine Rohstoffe erforderlich
- ⇒ Färbung kompliziert

Eigenschaften

- Geringe oder sogar negative thermische Ausdehnung
- Hohe Temperaturwechselbeständigkeit und hohe dielektrische Durchschlagfestigkeit
- Bestimmte Typen sind maschinenbearbeitbar



Quelle: Synthesis of negative thermal expansion TiO_2 -doped LAS substrates, G.-J. Sheu, 2005

3.2 Gläser und Glaskeramik

Glaskeramik – Herstellung

1 Erschmelzen

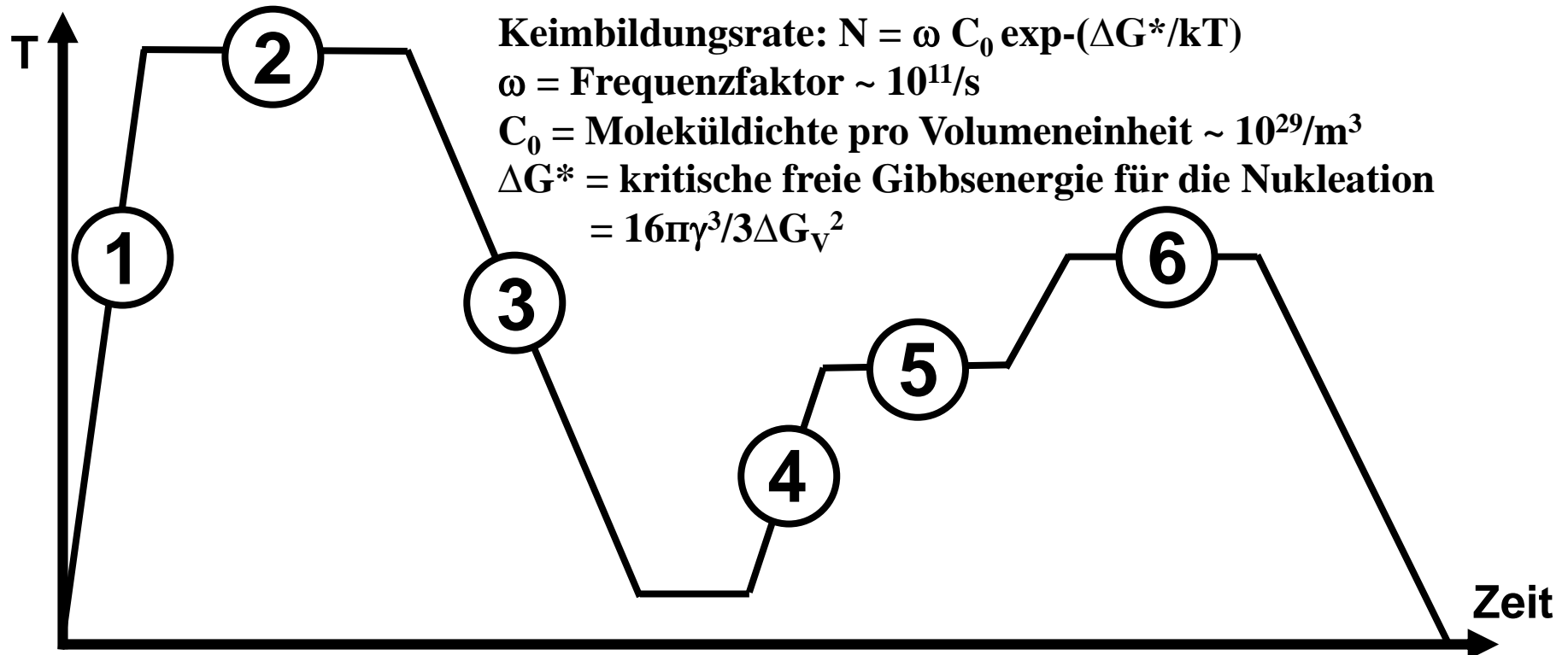
4 Aufheizen

2 Läuterung

5 Keimbildung

3 Erstarren zu Glas

6 Keimwachstum

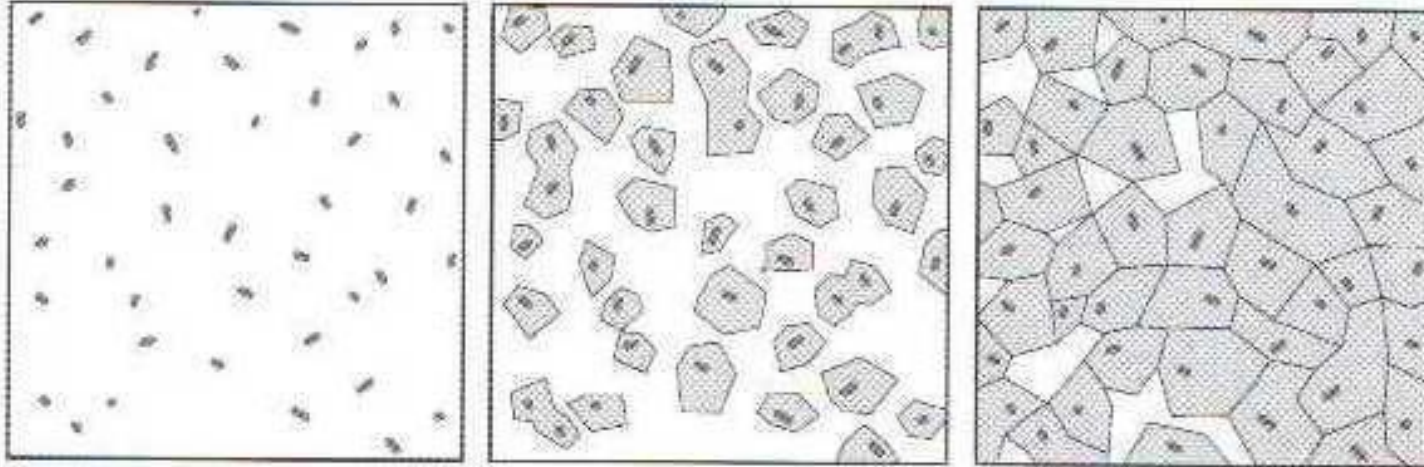


Die Keimbildung kann durch Zusatz von Stoffen, wie TiO_2 oder ZrO_2 , initiiert werden, die als Keimbildungszentren fungieren, oder durch geeignete Wärmebehandlung

3.2 Gläser und Glaskeramik

Glaskeramik - Keimwachstum

Zunahme der kristallinen Anteile ~ Zeit, Temperatur, kristal. Promotoren: Li_3PO_4



Quelle:
Glass Ceramic Technology,
Wolfram Höland and George
Beall, 2002

Niedertemperatur-
nukleation →
Kristallite mit
geringer Größe

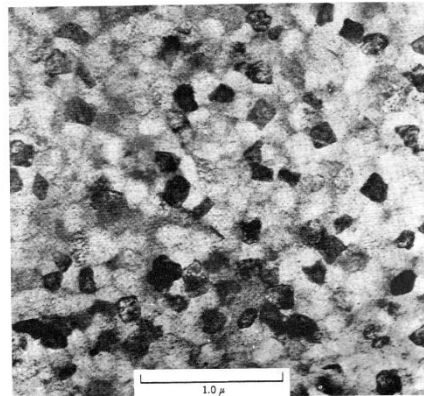


Fig. 5.76 (a) Microstructure in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass ceramic held at 775°C for 2 h. before heating to 975°C for 2 min.

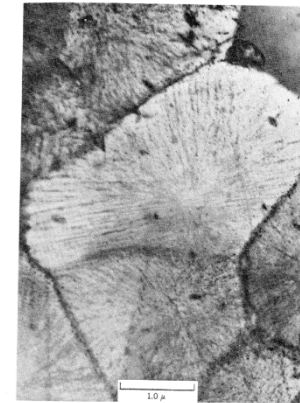


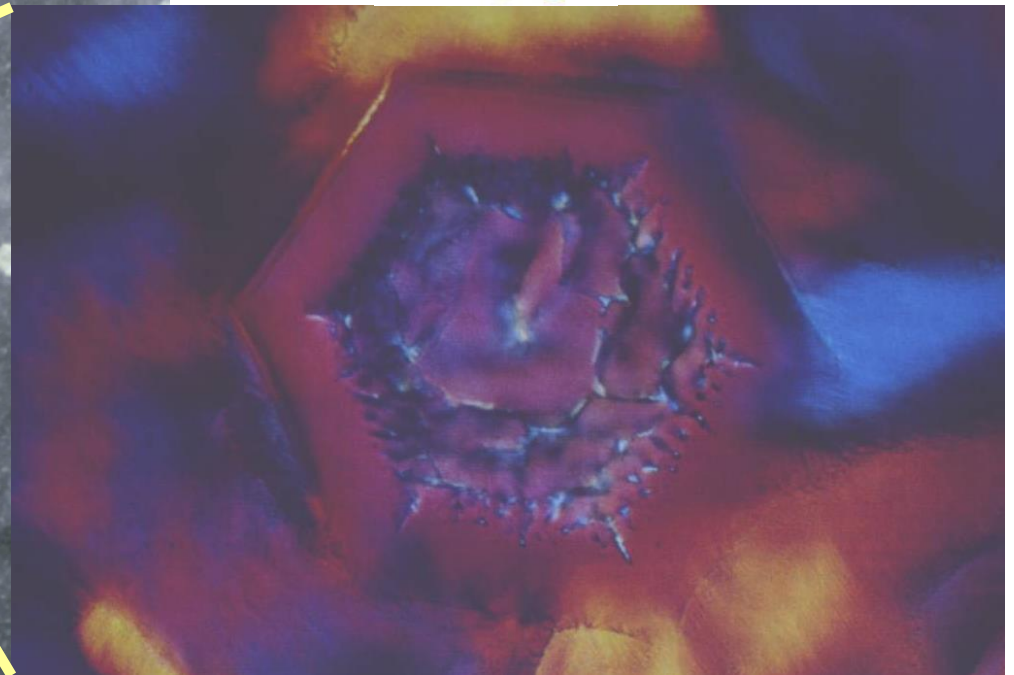
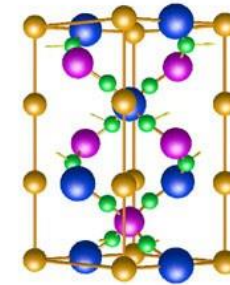
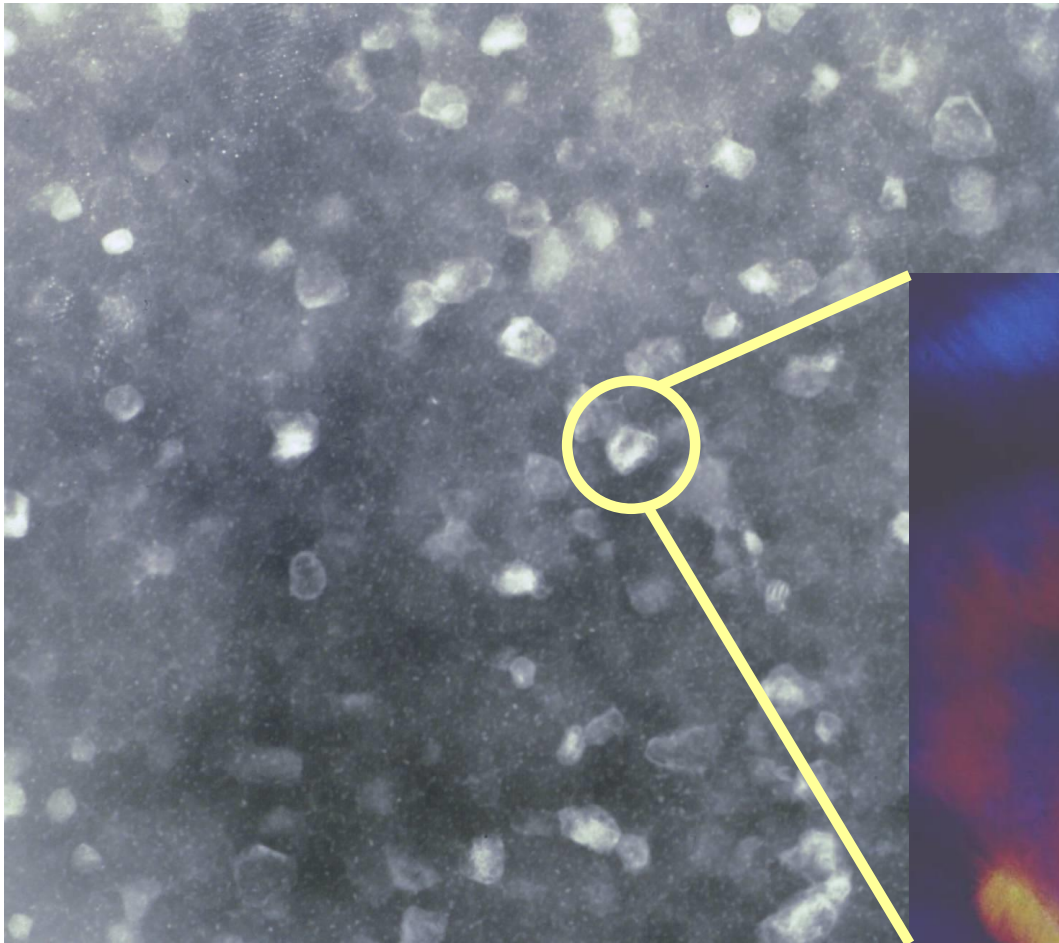
Fig. 5.76 (b) Identical composition heated rapidly to 875°C and held for 25 min. (From P.E. Doherty in R.M. Fulrath and J.A. Pask, Eds., *Ceramic Microstructures*, John Wiley and Sons, New York, 1968, pp. 161-185.)

Kristallisation
bei 875°C liefert
große Kristallite

3.2 Gläser und Glaskeramik

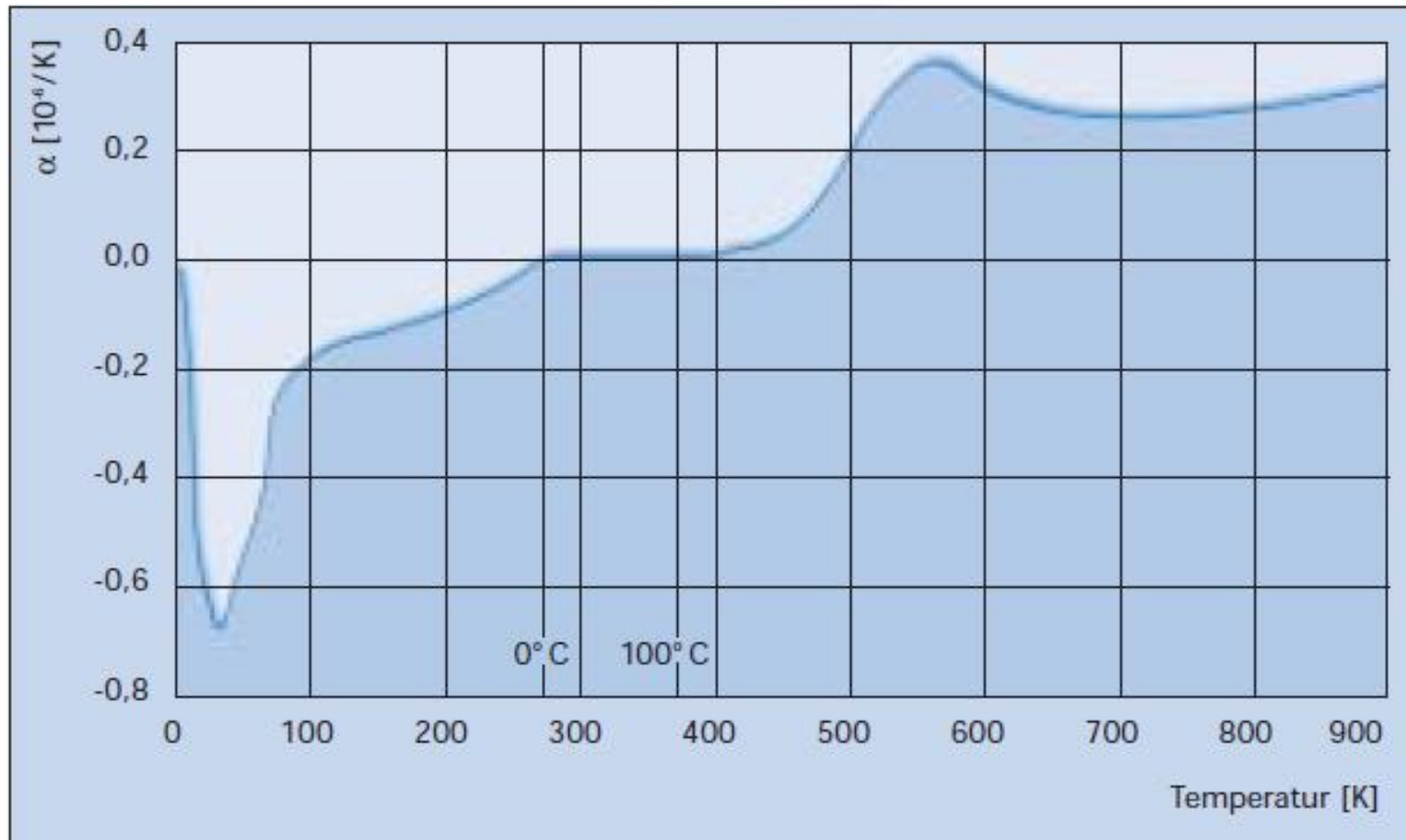
**Glaskeramik: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) mit hexagonalen Kristalliten $\beta\text{-SiO}_2:\text{Li,Al}$
→ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (β -Spodumen): $\alpha \sim 1 \text{ ppm/K}$ → LiAlSiO_4 (β -Eukryptit): $\alpha < 0.1 \text{ ppm/K}$**

(20 - 700 °C)



3.2 Gläser und Glaskeramik

Glaskeramik: Zerodur auf Basis von $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) mit P_2O_5 , MgO und ZnO als Kristallisationshilfe und TiO_2 , ZrO_2 als heterogene Impfkristalle



Quelle: http://www.schott.com/austria/german/download/zerodur_katalog_deutsch_2004.pdf

3.2 Gläser und Glaskeramik

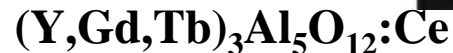
Glaskeramik - Anwendungen

- Spiegelträger großer Spiegelteleskope (VLT, ELT)
- Kochfeldabdeckungen (Ceran™)
- Hitzeschilde in Luft- und Raumfahrt
- Temperaturbeständige Sichtscheiben für Kamine

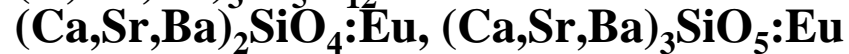


- LED Konverter

Ce³⁺-dotierte Granate



Eu²⁺ dotierte Silikate



Eu²⁺ dotierte Nitride

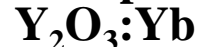


Eu³⁺ dotierte Metallate

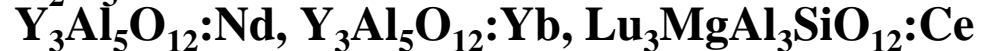


- Lasertechnik: Resonatoren für Festkörperlaser, Matrixbeleuchtung, Laserbeleuchtung

Sesquioxide



Granate



- Ringlasergyroskope (RLG) zur Navigation und Flugbahnstabilisierung von Raketen

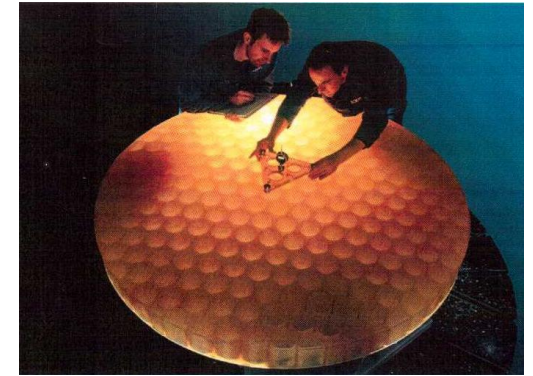
- Dentaltechnik & Photoempfindliche Glaskeramik (Foturan™, Fotoceram™)

3.2 Gläser und Glaskeramik

Glaskeramik: Anwendung als Spiegelträger mit adapt. Optik



Teleskopspiegelfabrikation
bei Schott in Mainz



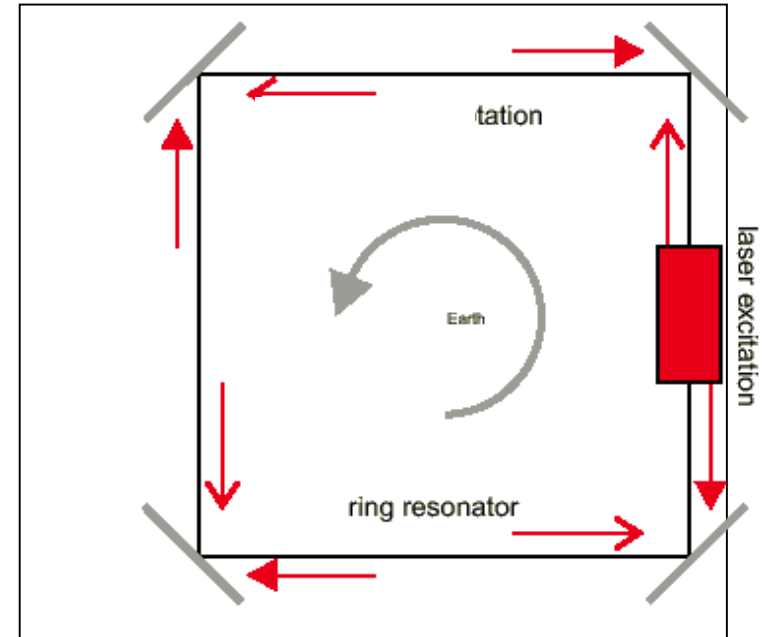
Auf dem Weg zum Cerro Paranal, Chile



Quelle: www.eso.org

3.2 Gläser und Glaskeramik

Glaskeramik: Anwendung in Ring-Laser-Gyroskop (RLG) Optiken „Laserkreisel“



Sagnac Effect

Sagnac-Effekt (Georges Sagnac 1913)

Zwei gegenläufige optische Strahlen ändern in einer Ringstruktur ihre Phase, wenn der Ring rotiert. Es ist somit möglich, aus der Phasenverschiebung die Winkelgeschwindigkeit abzuleiten.

