

# **Studiengang Werkstoffwissenschaften**

Vorlesung

Keramische Werkstoffe II  
- Funktionskeramik -  
SS 2010

# Stichwortverzeichnis

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 1.1 Struktur (*räumliche Anordnung von Ionen / Atomen / Molekülen in Keramiken*)

- ***strukturbestimmende Größen (Konfiguration minimaler freier Enthalpie):***

- ***Kräfte:***

- elektrostatisch (Ladung) z.B. Oxide
- Kovalenz z.B. Silikate
- Wasserstoffbrücken
- van der Waals

- ***Größenverhältnisse: > Packung***

verhältnismäßig konstant in verschiedenen Verbindungen  
(bei gleicher Koordinationszahl, Ladung)

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- *strukturbestimmende Größen (Konfiguration minimaler freier Enthalpie):*
  - *Konzept von Ionenradien:*
    - z.B. Shannon & Prewitt (1969) Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides Acta Cryst **B 25**, 925-46
    - überarbeitet: Acta Cryst **B 26**, 1046-8 (1970)
  - praktikable Näherung !
  - Nomenklatur:  $r_j$
  - Koordinationszahl

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- **Einflüsse auf Ionenradien:**
  - **Einfluß der Ordnungszahl  $Z$  auf  $r$ :**
    - $Sr^{2+}$ :  $Z = 38$ ,  $r_6 = 116 \text{ pm}$
    - $Ca^{2+}$ :  $Z = 20$ ,  $r_6 = 100 \text{ pm}$
  - **Ordnungszahl  $Z > 56$ : Lanthanidenkontraktion:**
    - $Nb^{5+}$ :  $Z = 41$ ,  $r_6 = 64 \text{ pm}$
    - $Ta^{5+}$ :  $Z = 73$ ,  $r_6 = 64 \text{ pm}$
  - **Einfluß der Koordinationszahl auf  $r$ :**
    - $Ca^{2+}$ :  $r_6 = 100 \text{ pm}$ ,  $r_8 = 112 \text{ pm}$ ,  $r_{12} = 135 \text{ pm}$
  - **Einfluß der Ladung:**
    - $Pb^{4+}$ :  $r_6 = 78 \text{ pm}$
    - $Pb^{2+}$ :  $r_6 = 118 \text{ pm}$
  - **$d$ -Elektronen (möglicherweise ungepaart)**
  - **high spin  $\rightarrow$  Erhöhung des Ionenradius**
    - $Co^{3+} h$ :  $r_6 = 65 \text{ pm}$
    - $Co^{3+} l$ :  $r_6 = 55 \text{ pm}$

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## ***5 empirische Regeln nach Pauling:***

### ***1. Regel: Kationen-Koordinations-Polyheder, lokal:***

#### ***Kationen umgeben von Anionen-Koordinationspolyheder***

- Abstand entspricht der Summe der Ionenradien
- formuliert für Anion, weil diese meist größer sind als Kationen

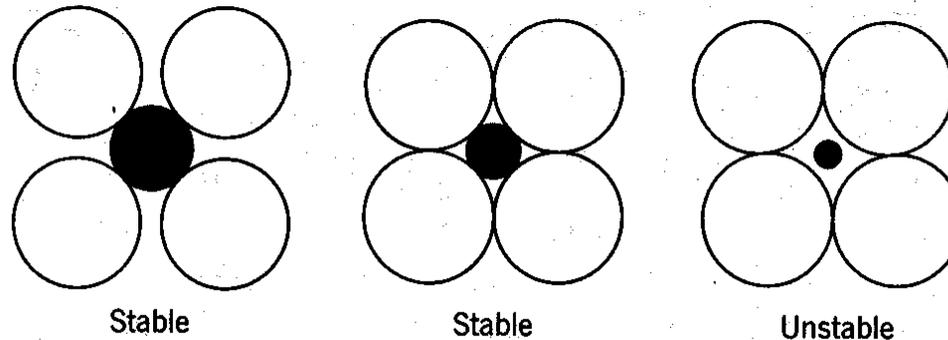
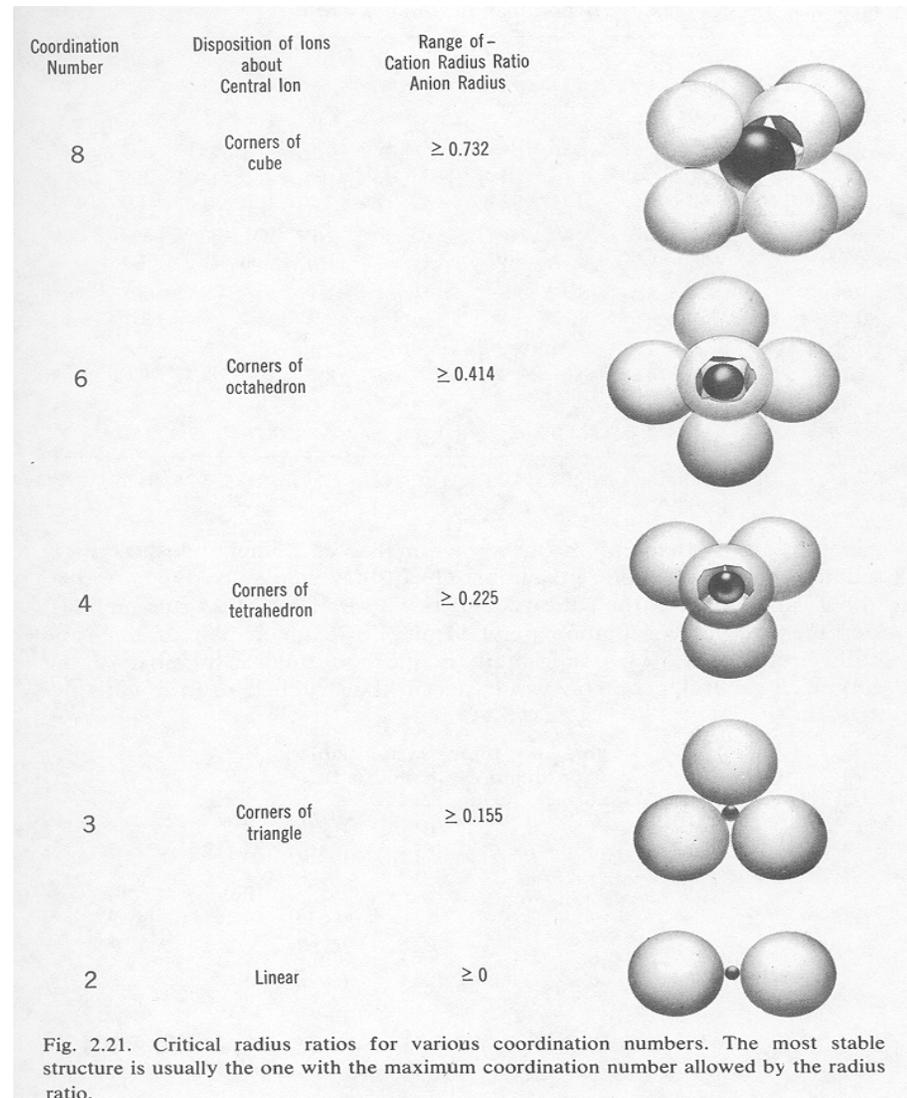


Fig. 2.20. Stable and unstable coordination configurations.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- **kritische Ionenradienverhältnisse für bestimmte Koordinationspolyheder**
  - **Koordinationsobergrenze für bestimmtes Radienverhältnis**



# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 2. Regel: Lokale Elektroneutralität

- Bindungsstärke  $S$  (Kation  $i$  zu Anion  $j$ ):
  - formale Kationenladung / Koordinationszahl  $KZ_i$
  - unabhängig von Art des Anions, Struktur
  - Beispiel:  $Al^{3+}$  in  $Al_2O_3$ :  $S = 1/2$
- Regel formuliert für Anion:
  - $\sum S_{ij} =$  formale Ladung des Anions  $j$
  - Beispiel Spinel: jeder Sauerstoff ist von einem  $Mg^{2+}$  ( $S = 2/4$ ) und 3  $Al^{3+}$  ( $S=3/6$ ) umgeben

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 3. Regel: Verknüpfung der Koordinationspolyeder

- Eckenverknüpfung bevorzugt (minimiert Kationenabstoßung)
- Ecken > Kanten > Flächenverknüpfung

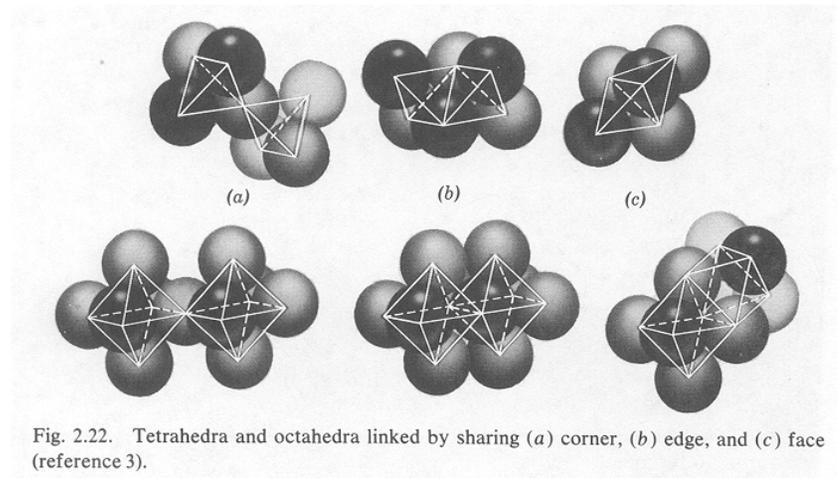


Fig. 2.22. Tetrahedra and octahedra linked by sharing (a) corner, (b) edge, and (c) face (reference 3).

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## ***4. Regel: Verknüpfung der Koordinationspolyheder (Spezialfall)***

- Insbesondere bei hoher Kationenladung und geringer Koordination (häufig!!!) gilt Regel 3 besonders

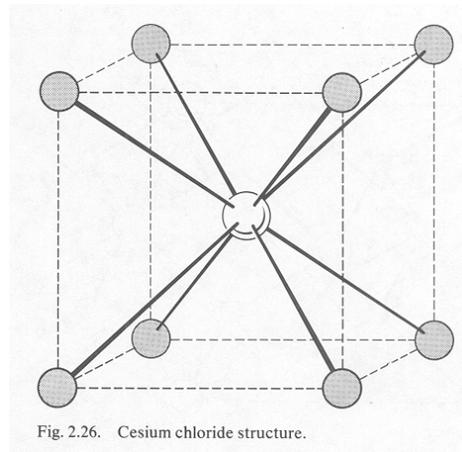
## ***5. Regel: Verschiedenheit der Grundbausteine***

- Anzahl verschiedener Grundbausteine minimal (erhöht Wahrscheinlichkeit effektiver Packungsmöglichkeiten)

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## *Struktur von Oxiden:*

- mögliche Auffassung:
  - Packung von O
  - Kationen auf Zwischengitter oder O substituierend
- z.B. **O kubisch primitiv**



CsCl-Struktur

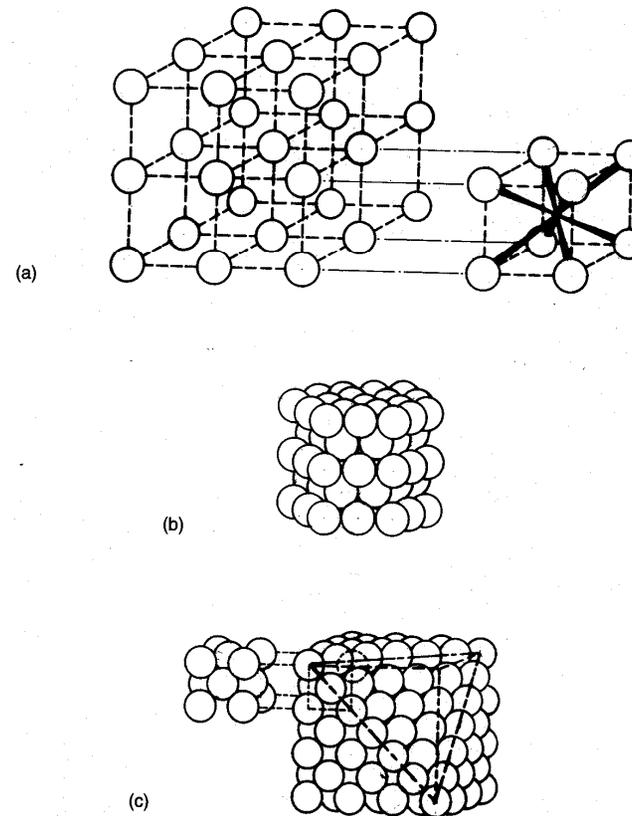
- $r_6 = 140 \text{ pm}$  ( $\text{O}^{2-}$ )       $\text{Th}^{4+}: r_8 = 106 \text{ pm}$  (1/2 Fluoritstruktur)
- $r_8 = 103 \text{ pm}$                        $\text{Zr}^{4+}: r_8 = 84 \text{ pm}$  (monoklin verzerrt, KZ  $\sim 7$ )

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- O kubisch oder hexagonal dichtest gepackt  
(Schichtlagen: a,b,c a,b mit  $ab = bc$ )

THE ARRANGEMENT OF IONS IN CERAMICS

15



**Fig. 2.1** Packing of ions: (a) simple cubic packing showing an interstice with eightfold coordination; (b) hexagonal close packing; (c) cubic close packing showing a face-centred cubic cell.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- **O kubisch oder hexagonal dichtest gepackt**  
(Schichtlagen: a,b,c a,b mit ab = bc)
- **Zwischengitter:**
  - ter.:  $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}:0,225$  (32 pm)  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  (Kovalenz!)
  - okt.:  $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}:0,414$  (58 pm)
- **Monooxide (MgO, NiO):**
  - alle Oktaederlücken besetzt,  $\text{O}^{2-}$  aufgeweitet (kubisch)
- **Dioxide (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>)**
  - 1/2 der Oktaederlücken besetzt,  $\text{O}^{2-}$  hexagonal
- **a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund)**
  - 2/3 Oktaederlücken,  $\text{O}^{2-}$  hexagonal

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- **Spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )**
  - $\text{Mg}^{2+}$ : 1/8 tetraedrisch,  $\text{Al}^{3+}$ : 1/2 oktaedrisch ;  $\text{O}^{2-}$  kubisch
  - $\text{Ni}^{2+} \text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  inverser Spinel !
  - 1/4 okt. (1/4 okt, 1/8 tetr) >  $\text{Ni Fe}^{\text{okt}} \text{Fe}^{\text{tetr}} \text{O}_4$  (size, repulsion)
- **Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ )**
  - Ca (Sr, Ba) ersetzt  $\text{O}^{2-}$
  - Ti besetzt alle Oktaederlücken

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- Oft Darstellung als Anordnung von Strukturelementen (Polyeder) klarer
  - **Perowskit:**
    - kubische Anordnung eckenverknüpfter  $\text{MO}_6$ -Oktaeder,
    - Zwischengitterplatz mit  $\text{M}^{2+}$  besetzt
  - **Rutil:**
    - Ketten kantenverknüpfter  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder, die ihrerseits über Ecken verknüpft sind
  - **$\text{BaTiO}_3$  hexagonal:**
    - $\text{BaO}_6$  hexagonal dicht gepackt, Ti in Oktaederlücke
  - oder:**
    - Schichten aus Paaren flächenverknüpfter  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder und Schichten eckenverknüpfter  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder



# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

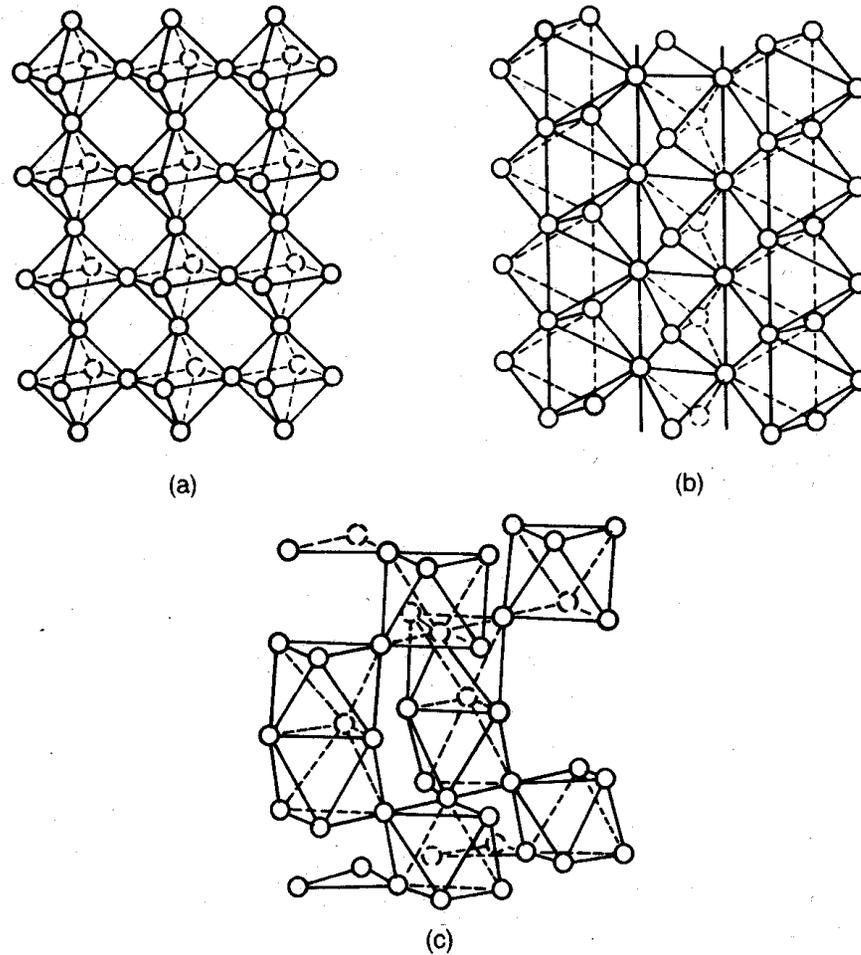


Fig. 2.2  $\text{MO}_6$  octahedra arrangements in (a) perovskite-type structures, (b)  $\text{TiO}_2$  and (c) hexagonal  $\text{BaTiO}_3$ .

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- **Substitutionen**

- Konzept von Ionenradien, Oxidationsstufe oft hilfreich

- (Grenzen: Kovalenz (besonders bei Beteiligung von d-Elektronen))*

- z.B. gleiche Größe und gleiche Ladung → Substitution (Struktur gleich, aber Änderung in Gitterkonstante)

- Diagonalbeziehung (Faustregel)

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- **Silikate**

- starke Kovalenz der Si-O Bindung →  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{4-}$  Grundbaustein
- **Beispiele:**
  - *Orthosilikate*
  - *Kettensilikate*
  - *Bandsilikate*
  - *Schichtsilikate*
- Silikate neigen zur Glasbildung
- Gerüst eckenverknüpfter  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder (Netzwerk)
- Alkali- und Erdalkalitionen (Netzwerkswandler, nicht verbrückender Sauerstoff)
- **beachte:** Unterschiede zu Boratgläsern ( $\text{BO}_3$  und  $\text{BO}_4$  Grundbausteine)
- **typisch:**
  - weiten Zusammensetzungsbereich
  - keine kristallographischen Ebenen (Spaltflächen)
- **Spezialfälle:**
  - metallische Gläser
  - Glaskeramik

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- **andere wichtige Oxid-Strukturen:**
  - Kochsalz, Wurtzit, Zinkblende, Ilmenit
- **Saubere Betrachtungsweise:**
  - Kräfte: Quantenchemische Berechnung  
der elektronischen Struktur  
*Hellmann-Feynman Näherung*
  - Strukturbeschreibung: Asymmetrische Einheit  
Symmetrieoperationen  
(Raumgruppe)

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 1.2 *Strukturumwandlungen*

- oft nur kleine Änderungen der Ionenpositionen
- Eigenschaftsänderungen
- Volumenänderung (oft anisotrop) > Stress > Risse
- freie Enthalpie minimal für stabile Phase:  
$$dG = -SdT + Vdp \rightarrow S = -(dG/dT)_p$$

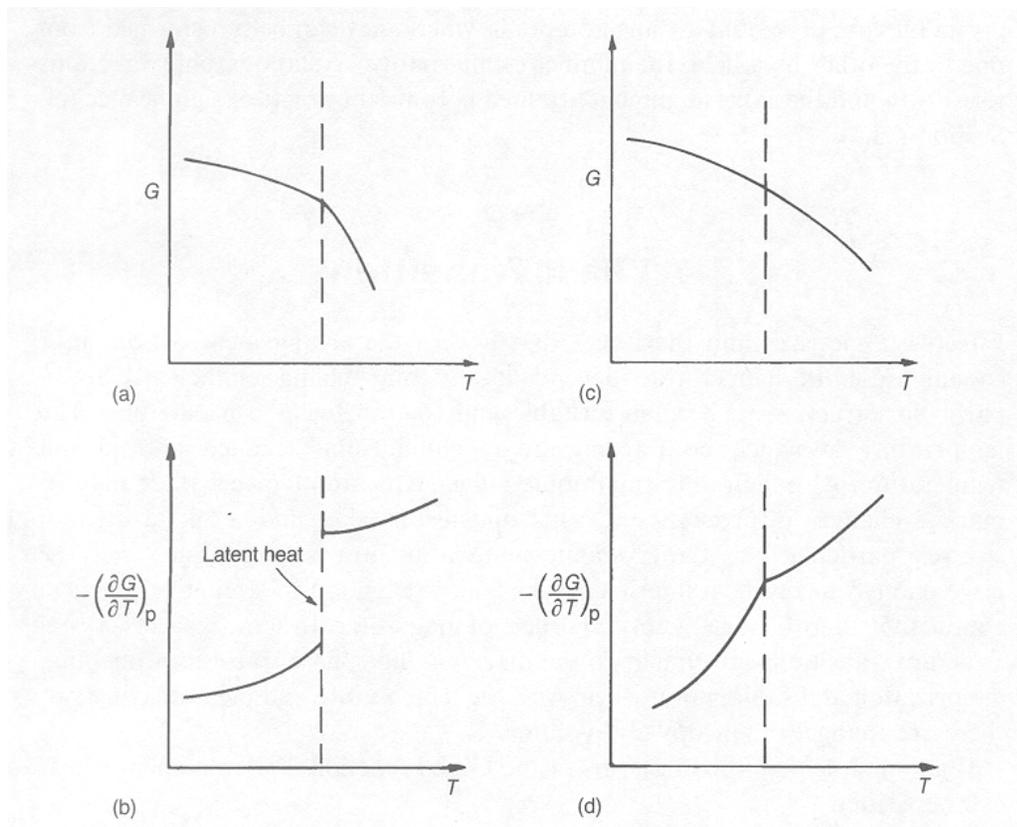
### Phasenumwandlung **1. Ordnung:**

- Diskontinuität in 1. Ableitung von  $G(T)$
- Entropieänderung bei konstanter Temperatur
- latente Wärme

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

Phasenumwandlung **2. Ordnung**:

- 1. Ableitung stetig; 2. Ableitung unstetig



Beispiele wichtiger Strukturumwandlungen:

- ferroelektrisch/paraelektrisch (Strukturumwandlung)
- ferromagnetisch/magnetisch fehlgeordnet (geringe Änderung der Gitterkonstanten)

Fig. 2.4 Free-energy changes at transitions: (a) first-order transition; (b) change in  $S$  at constant  $T$  and, consequently, latent heat; (c) second-order transition; (d) continuous change in entropy and so no latent heat (discontinuity in  $\partial^2 G / \partial T^2$ ).

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 1.3 Defekte "Abweichung von Idealkristall,,

- **Abweichungen von ganzzahliger Stöchiometrie:**

Beispiele:

- **Umladung** ( $\text{Mn}^{4+} > \text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-} > \text{O}^-$ ; kann als  $e'$  oder  $h^*$  aufgefasst werden)
  - $\text{MnO}_{2-\delta}$ : hat immer einen O-Unterschub (Sauerstoffleerstellen kompensiert durch  $\text{Mn}^{3+}$ )
- **Bildung von Leerstellen**
  - $\text{FeO}_{1+\delta}$ : O-Überschub (kompensiert durch Kationenleerstellen)
- **Löslichkeit** (gemischte Besetzung von Positionen)
  - $\text{LiNbO}_3$ :
    - $\text{Li}^+/\text{Nb}^{5+}$  kann variieren bis  $\text{Li}_{0.94}\text{Nb}_{1.012}\text{O}_3$  (keine Sauerstoffleerstellen oder Löcher)
  - kann aufgefaßt werden als Löslichkeit von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in  $\text{LiNbO}_3$

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 1.3 Defekte

- **Punktdefekte (Gleichgewichtsdefekte)**
  - *Abweichung vom Idealkristall in einer Position inkl. der Relaxationen in der Umgebung*
- **Notation (Kröger-Vink)**

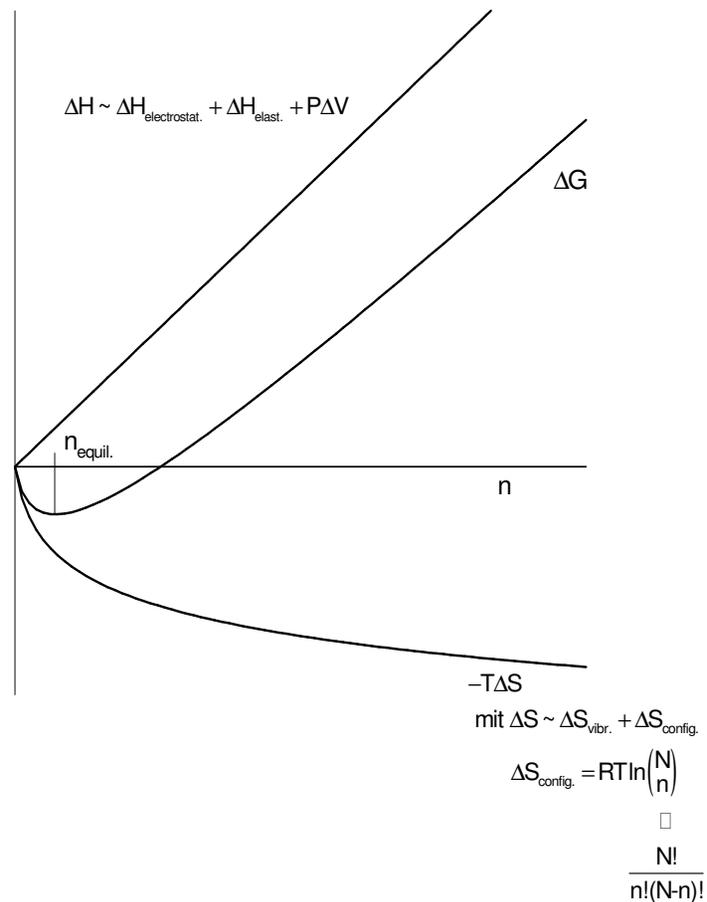
Teilchen       $Y_{Zr}'$       Ladung ( $\cdot$ , /, x)  
Position (z.B. i)

Beispiele:  $Ag_i^{\square}$ ,  $V_O^{\square\square}$ ,  $h^{\square}$ ,  $e'$

**Warum gibt es intrinsische Defekte?**  
*entstehen spontan im reinen Stoff*

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

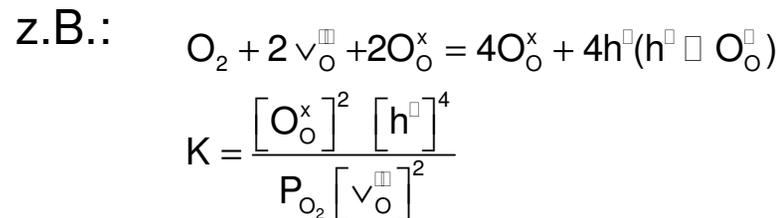
- Thermodynamik der Defektbildung (Defektbildungsreaktion)



Defekten kann ein chemisches Potential zugeordnet werden  $(dG/dn_i) = \mu_i$

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

→ damit können defektchemische Gleichungen formuliert werden, für die das Massenwirkungsgesetz gilt (wird üblicherweise für Aktivitäten formuliert, die mit dem chemischen Potential in folgender Weise zusammenhängen:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ )



derartige Gleichungen können nur formuliert werden, wenn folgendes gilt:

- gleiche Ladung auf beiden Seiten
- gleiche Anzahl von Positionen auf beiden Seiten
- gleiche Anzahl jeder Species auf beiden Seiten

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

→ Wichtig: in einem Gesamtsystem müssen die Gleichgewichtsbedingungen aller auftretenden defektchemischen Reaktionen ( $K_i$ ) erfüllt sein.

**Darüber hinaus gilt für die Summe aller Reaktionen:**

- Elektroneutralität (Ausnahme: Grenzfläche)
- Positionskonstant (auch wenn diese nicht besetzt ist)

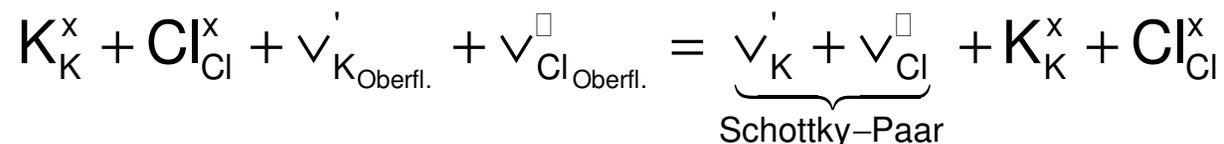
Manchmal können Teilsysteme definiert werden, für die dieses bereits gilt (konservatives Ensemble)

**Beispiele von Fehlordnungstypen:**

- Frenkel:



- Schottky:



# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- **Frenkel/Schottky-Defekte:**

→ ausgehend von obigen Fehlstellengleichungen ergeben sich mit

$$\Delta G^\circ = -kT \ln K$$

oder

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{k} - \frac{\Delta H^\circ}{kT}$$

folgende genäherte Defektkonzentrationen:

$$n_F \approx (N/N')^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Bild.}}}{2kT}\right)$$

$$n_S \approx N \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Bild.}}}{2kT}\right)$$

N: Anzahl reg. Gitterplätze

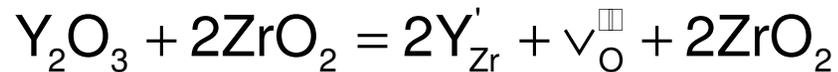
N': Anzahl Zwischengitterplätze

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

**Extrinsische Defekte entstehen durch "Dotieren" (Lösen eines Fremdstoffes)**

- *Konzentration unabhängig von Temperatur*

z.B.:



durch hohe Y-Konzentration ist die Sauerstoffleerstellenkonzentration fixiert

**Versetzungen und höherdimensionale Defekte**

- *entstehen nicht spontan, sondern z.B. durch Beanspruchung oder Frustration*  
→ **keine entropische Stabilisierung !!!**

z.B. Versetzung (gerade Aneinanderreihung von Punktdefekten) in kub. Gitter:

- $\Delta S_{\text{config.}} \sim -k \ln 3$  (unabhängig von n)
- $\Delta H \sim n \Delta H_{\text{punktdefekt}}$

beachte:

- auch um Versetzungen kann Elektroneutralitätsbedingung verletzt sein !!!

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 1.4 Leitfähigkeit ( $\sigma$ )

- Betrag der Leitfähigkeit:  
Isolatoren > Halbleiter > metallische Leiter > Supraleiter
- Art der Ladungsträger: elektronische Leiter, Ionenleiter
- Dimension:  $(\Omega \text{ cm})^{-1}$  oder  $\text{S cm}^{-1}$
- Volumen:
- Ohmsches Gesetz:
- $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  ( $\mathbf{j}, \mathbf{E}$  : Vektoren)
- $\sigma$ : Tensor zweiter Stufe (in isotropen Materialien ein Skalar)

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

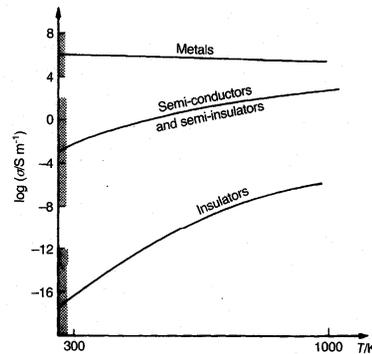


Fig. 2.6 Conductivities of the various classes of material: shading indicates the range of values at room temperature.

Table 2.3 Conductivity characteristics of the various classes of material

Material class	Example	Conductivity level	$d\sigma/dT$	Carrier type
Metals	Ag, Cu	High	Small, negative	Electrons
Semiconductors	Si, Ge	Intermediate	Large, positive	Electrons
Semi-insulators	ZrO <sub>2</sub>	Intermediate	Large, positive	Ions or electrons
Insulators	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Very low	Very large, positive	Ions or electrons; frequently 'mixed'

Table 2.4 Electrical quantities introduced so far

Quantity	Symbol	Unit
Electric charge	$Q$	coulomb (C)
Electric field	$E$	volt per metre ( $\text{Vm}^{-1}$ )
Current density	$j$	ampere per square metre ( $\text{Am}^{-2}$ )
Mobility	$u$	drift velocity/electric field ( $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
Conductivity	$\sigma$	siemen per metre ( $\text{Sm}^{-1}$ )
Resistivity	$\rho$	reciprocal conductivity ( $\Omega\text{m}$ )
Conductance	$G$	siemen (S)
Resistance	$R$	ohm ( $\Omega$ )

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## Leitfähigkeitstypen:

### *1. Bandleitfähigkeit (elektronisch):*

Elektronen im Potential einzelner Atome > diskrete Zustände getrennt von verbotenen Zonen

keine Beweglichkeit möglich, da  $e^-$  keine Energie aufnehmen können (aus E-Feld).

hoch liegende Energieniveaus werden von allen Atomen gebildet (Potentialkasten wird so gross, wie der Kristall selber)

- Bildung von Bändern (endlich ausgedehnte Bereiche mit gewisser Zustandsdichte)
- wenn Bänder teilweise gefüllt, dann Energieaufnahme an der Oberkante möglich
- Bandleitfähigkeit

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

Besetzung des Leitfähigkeitsbandes bei kleinen Atomabständen:

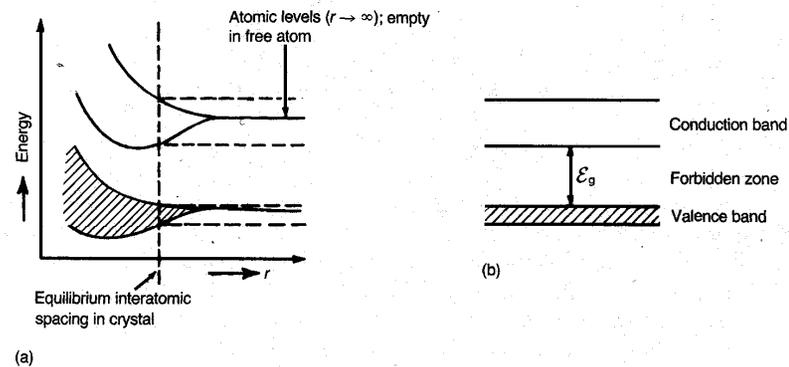
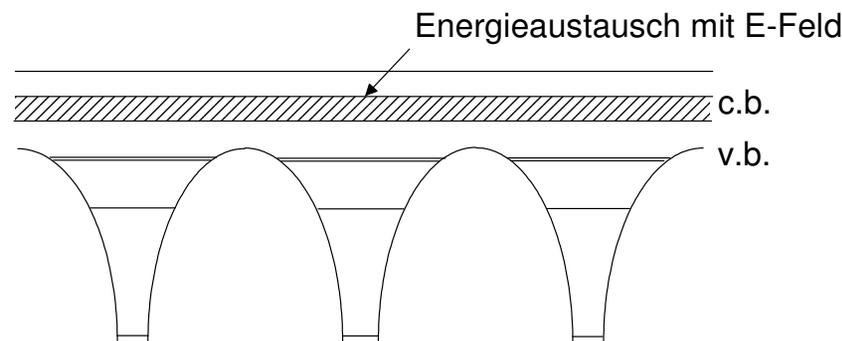


Fig. 2.7 (a) Atomic levels having identical energies merging to a broad band of levels differing slightly in energy as free atoms condense to form a crystal; (b) band structure at equilibrium interatomic spacing in a crystal.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

Bandschema eines Metalls:



- Leitungsbandelektronen werden an Phononen gestreut (Bänder werden durch Gitterschwingungen temporär unterbrochen)
- Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur (oberhalb ca. 200 °C meist linear)
- die hohe Leitfähigkeit der meisten Oxide zeigt aber einen positiven Temperaturkoeffizienten (z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- metallische Leitfähigkeit sehr selten (z.B.  $\text{LaTiO}_3$ )
- die meisten ionischen Oxide und nichtpolaren (kovalenten) Verbindungen (z.B. Si) sind entweder Isolatoren oder Halbleiter

Bandschema:

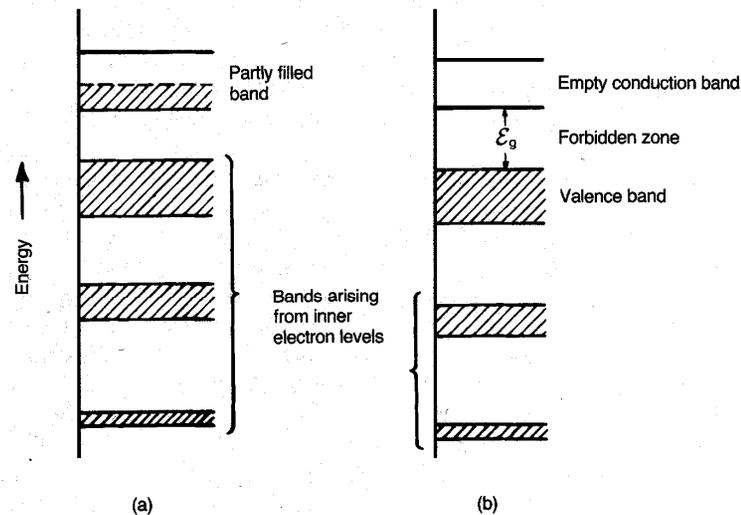


Fig. 2.8 Schematic electron energy band structures for (a) a metallic crystal and (b) a semiconducting or insulating crystal.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## *Intrinsischer Fall:*

- keine Leitfähigkeit bei  $T = 0$ 
  - aber Anregung von Valenzelektronen ins Leitfähigkeitsband bei endlichen Temperaturen
- *beachte: Bänder in Polymeren zwischen den Makromolekülen unterbrochen*

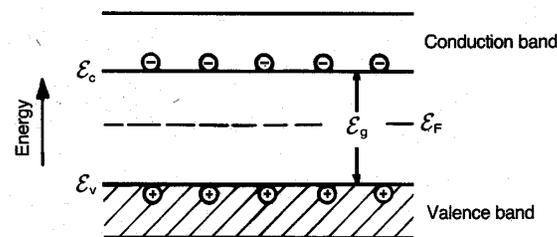


Fig. 2.9 Band structure with electrons promoted from the valence to the conduction band.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

Die Anzahl der Leitungselektronen  $n_i$  und Löcher  $p_i$  ergibt sich zu:

$$n_i = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_{\text{top}}} z(\varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon$$

wobei  $z(\varepsilon) d\varepsilon$ : Zustandsdichte

$$F(\varepsilon) = \left\{ \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right) + 1 \right\}^{-1}$$

Fermi-Dirac Funktion

näherungsweise ergibt sich:

$$n_{e'} = N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{kT}\right)$$

$$n_{h'} = N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_v}{kT}\right)$$

N: effective Zustandsdichte

mit  $n_{e'} = n_{h'}$

$$\varepsilon_F \approx \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2}$$

d.h. Fermi-Niveau liegt etwa in der Mitte der Bandlücke

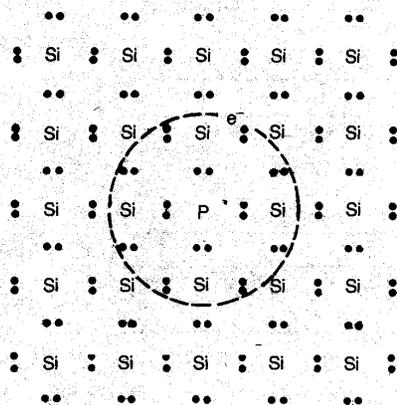
# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

Da Elektronen/Loch-Beweglichkeiten wenig T-abhängig ( $T^{-1.5} - T^{-2.5}$ ) sind, ist die Leitfähigkeit von Halbleitern in etwa proportional der Konzentration der thermisch erzeugten Elektronen / Loch- Paaren (Exitonen):

$$\sigma \sim \exp\left(\frac{-\epsilon_g}{2kT}\right)$$

## *Dotierung (extrinsischer Fall)*

- Halbleiter, z.B. Donordotierung  $P_{Si}^* + e^-$



P hat geschlossene Elektronenhülle, aber eine positive Ladung  $\rightarrow$  Elektron ähnlich einem H-Elektron im Grundzustand

Fig. 2.10 Planar representation of a silicon crystal doped with  $P^{5+}$  giving rise to a  $P_{Si}$  defect.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- Energie  $\sim m_e e^4 / 32 \pi^2 (\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \hbar$
- (effektive Elektronenmasse  $\sim 0.2$  e-Masse,  $\epsilon_r = 12$  !!!)
- ca. 0,01 eV Bindungsenergie

außerdem:

- n-Dotierung verringert Konz. der Löcher und umgekehrt
- $e^- + h^* = \text{nil}$
- $[e] [h] = K(T)$   
mit  $K(T) = K' \exp(-e_g/kt)$

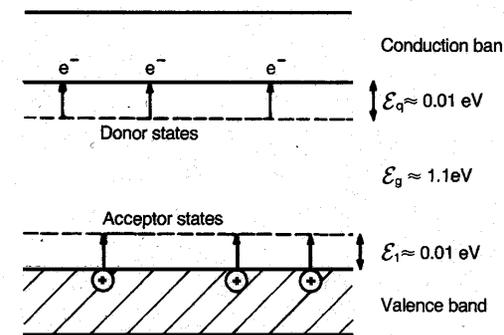


Fig. 2.11 Effect of n- and p-type doping on the band structure of a semiconductor (e.g. silicon).

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 2. Hüpfleitfähigkeit (hopping)

*Elektronische Leitfähigkeit von Oxiden*

- durch Donor- oder Akzeptordotierung
- oder durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks

*Erzeugung von Elektronen:*

- $O_o = \frac{1}{2} O_2 + V_o + 2 e'$
- mit  $[e] = [V_o]$  ergibt sich
- $[e] \sim p_{O_2}^{-1/6}$

*Erzeugung von Löchern:*

- $O_2 + 2V_o = O_o + 4h$
- $[h] \sim p_{O_2}^{1/4}$

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

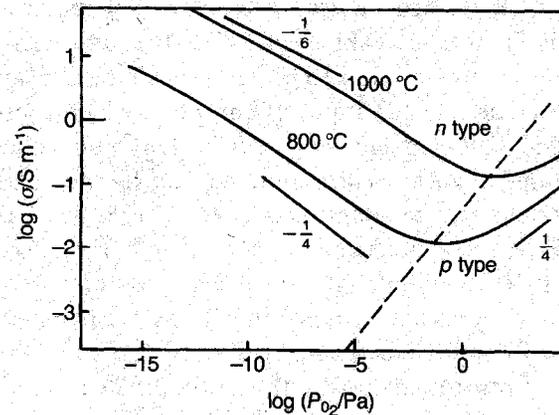


Fig. 2.12 Conductivity of undoped  $\text{BaTiO}_3$  as a function of  $p_{\text{O}_2}$  and  $T$  (adapted from Smyth [4]).

Beachte:

Bildung elektronischer Defekte konkurriert mit Bildung ionischer Defekte, z.B. Kationen oder Sauerstoffleerstellen

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- Elektronen meist mit reduzierbaren Kationen assoziiert (z.B.  $Ti^{4+} > Ti^{3+}$ )
- Löcher oft mit Sauerstoff ( $h$ ,  $O_o$  entspricht  $O_o^x$ )
- Bei Dotierung (extrinsischer Fall) ist Konz. T-unabhängig, aber die Beweglichkeit ist thermisch aktiviert  
*(meist Polaronenleitfähigkeit > thermisch aktivierte Gitteranpassung)*
- *beachte:*  
*bei Bandleitfähigkeit ist dies umgekehrt*  
*(in Bandleitfähigkeit ist Ladungsträgerkonzentration aktiviert)*

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 3. Ionenleitfähigkeit

### *Beweglichkeit geladener Defekte (z.B. Vo)*

- bei struktureller Fehlordnung oder Dotierung ist deren Konz. T-unabhängig (z.B. Y:ZrO<sub>2</sub>)
- intrinsische Fehlordnung kann aber auch T-abhängig sein (z.B. PbF<sub>2</sub>)
- Beweglichkeit immer thermisch aktiviert:

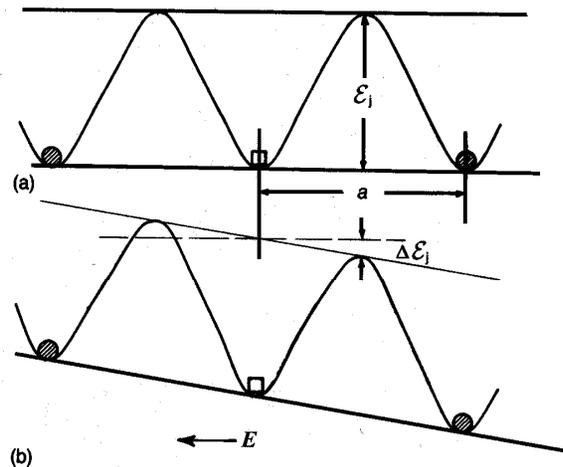


Fig. 2.17 Energy barriers to ionic transport in a crystal (a) in the absence of a field and (b) with applied field  $E$ .

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

Unterschiedliche Wahrscheinlichkeit für Vorwärts- und Rückwärtssprung:

$$\frac{\Delta v}{v} = 1 - \exp\left(\frac{-ze_0\Delta\Psi}{kT}\right)$$

$\Delta\Psi$  klein  $\rightarrow$  linearisieren:

$$\sigma \sim \frac{\Delta v}{\Delta\Psi} = \frac{vze_0}{kT} \quad (\text{Ohm'sches Gesetz})$$

beachte:  $v$  thermisch aktiviert

$$\sigma \sim v_0 a^2 z_i c_i \exp\left(\frac{\Delta S_{m_i}}{k}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)$$

Zusammenhang zwischen Defektdiffusion und Defektbeweglichkeit  $u_i$

( $\sigma_i = c_i z e u_i$ ):

$$U_i = \frac{ze_0 F^2}{RT} D_{\sigma_i}$$

**Nernst-Einstein Beziehung**

beachte:

gilt nur bei gleichen Korrelationen für Diffusion und Beweglichkeit (z.B. „random walk“)

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

Übergang von extrinsischer zu intrinsischer Leitfähigkeit:

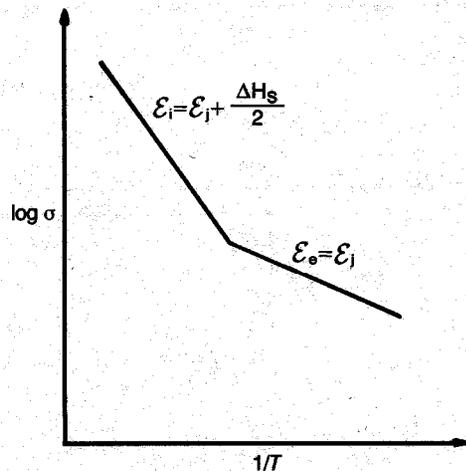


Fig. 2.18 Extrinsic and intrinsic regimes in the  $\log \sigma$  versus  $1/T$  relation.

**Schottky Barrieren:** nicht lineare Leitfähigkeit

Voraussetzung:

Fermienergie  $\epsilon_F$  ist **konstant in einem System**  
(auch an Oberflächen und Grenzflächen)

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- $eF$  (Physik) für Elektronen entspricht dem elektrochemischen Potential für Ionen oder Defekten
- $m + zF\Psi$  (Elektrochemie)

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- Kontakt zwischen Metall und n-Halbleiter:

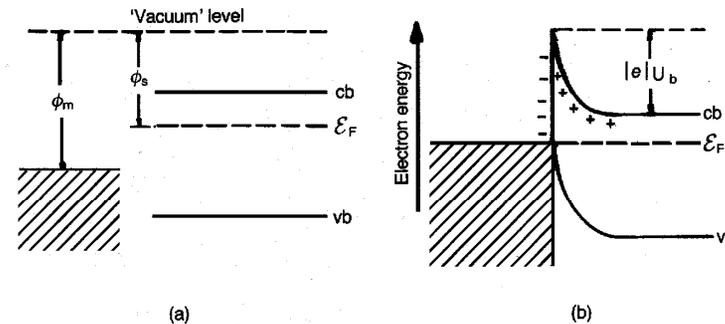


Fig. 2.19 Metal-n-type semiconductor junction ( $\phi_m > \phi_s$ ) (cb, bottom of the conduction band; vb, top of the valence band;  $\mathcal{E}_F$ , Fermi energy): (a) before contact and (b) after contact.

beachte:

hohe Zustandsdichte im Metall, geringere Zustandsdichte im Halbleiter  
(im Gleichgewicht transferieren viele Elektronen mit geringer Rate vom Metall  
in den Halbleiter – die Barriere ist für diese Richtung höher,  
als für den Übergang in das Metall aus dem Halbleiter)

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

Beim Anlegen einer Spannung steigt der Strom (Halbleiter > Metall) exponentiell (Absenkung der Schottky-barriere). Für entgegengesetzte Spannung steigt die Barriere, so dass kein Strom fließt:

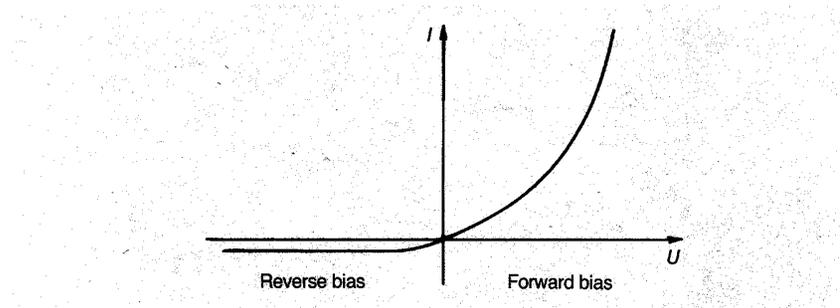


Fig. 2.20 Current-voltage characteristic for a metal-semiconductor rectifying junction.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## 1.5 Polarisation

- statische Polarisierbarkeit
- lokale Ladungsverschiebungen (räumlich begrenzt im Gegensatz zur Leitfähigkeit)
- Polarisierbarkeit  $\alpha$  (in  $\text{\AA}^3$ ):
- $p = \alpha E$  (Dipolmoment induziert durch E-Feld)
- für verschiedene Ionen (nach R.D. Shannon)

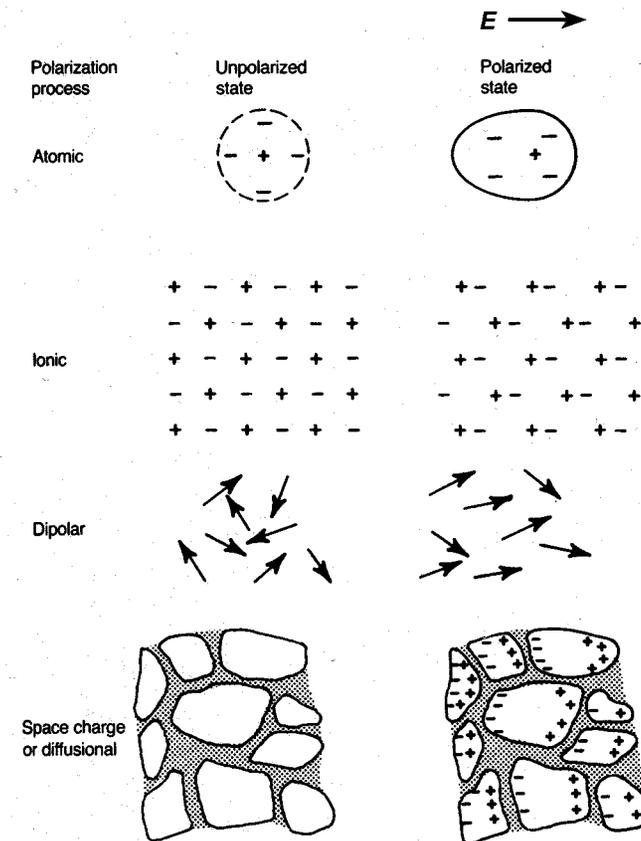


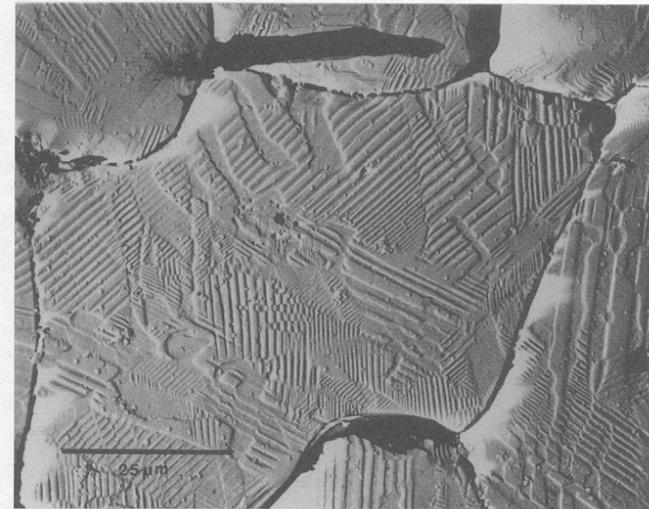
Fig. 2.25 Various polarization processes.



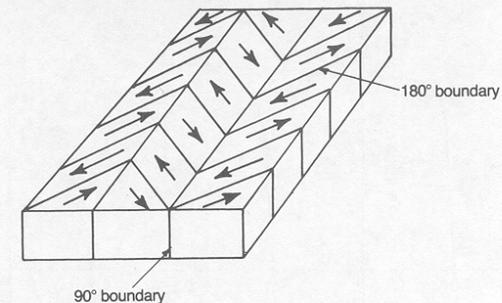
# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## Spezialfall: Ferroelektrizität

- spontane Polarisierung als Resultat ferroelektrischer Kopplung (bei Übergang in ferroelektrische Phase)
- Zerfall des Kristalls in polare Domänen (Parameter: strukturelle Domänen vorgebildet, Minimierung von Spannungen, „Nukleation“ und Wachstum der Domäne)



(a)



(b)

Fig. 2.45 (a) Polished and etched surface of unpoled ceramic; (b) schematic diagram of 180° and 90° domains in barium titanate.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- Umorientierung der remanenten Polarisation nur in hohen Feldern möglich:
- Am Curie-Punkt (ferroelektrische Phasenumwandlung zeigt er ein Maximum)
- Oberhalb von  $T_c$  gilt Curie-Weiss Gesetz für  $\epsilon_r$ :

$$\epsilon_r = A / (T - T_c)$$

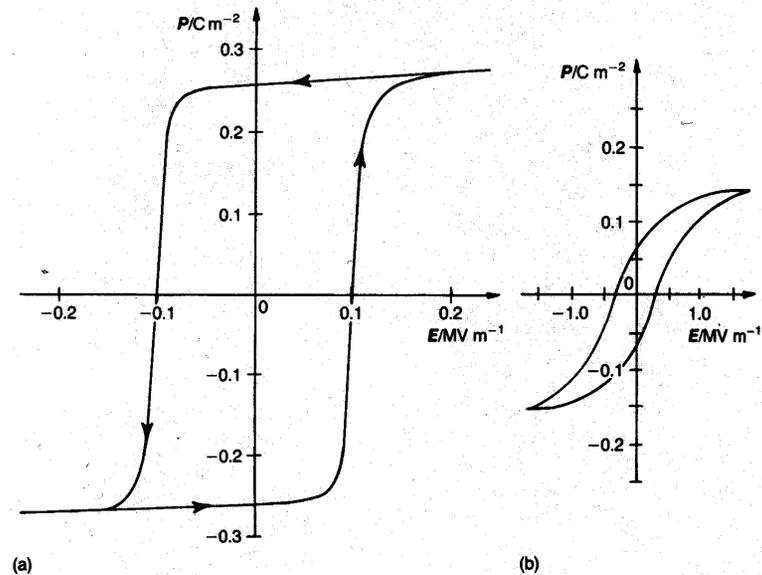


Fig. 2.46 Hysteresis loops for (a) a single-domain single crystal of  $\text{BaTiO}_3$  and (b)  $\text{BaTiO}_3$  ceramic.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

## • *Polarisation in Wechselfeldern*

→ dielektrischer Verlust:

- mit Ausnahme der elektronischen Polarisation treten immer Verluste auf (innere „Reibung“  $\gamma$  führt zu Verlusten und dem Auftreten von typischen Relaxationsfrequenzen)
- Bewegungsgleichung eines geladenen Teilchens im Wechselfeld (Amplitude  $E_0$ , Frequenz  $\omega$ ):

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2x = QE_0 \exp(j\omega t)$$

→ Debye - Verhalten:

$$\epsilon'_\omega - \epsilon'_\infty = \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\epsilon''_\omega = (\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

mit  $\tau$ : Relaxations - Frequenz

$$\omega: 2\pi\nu$$

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- beachte:  
Verluste äußern sich als Auftreten einer von  $90^\circ$  verschiedenen Phasenverschiebung von I gegenüber U ( $\tan \delta$ )

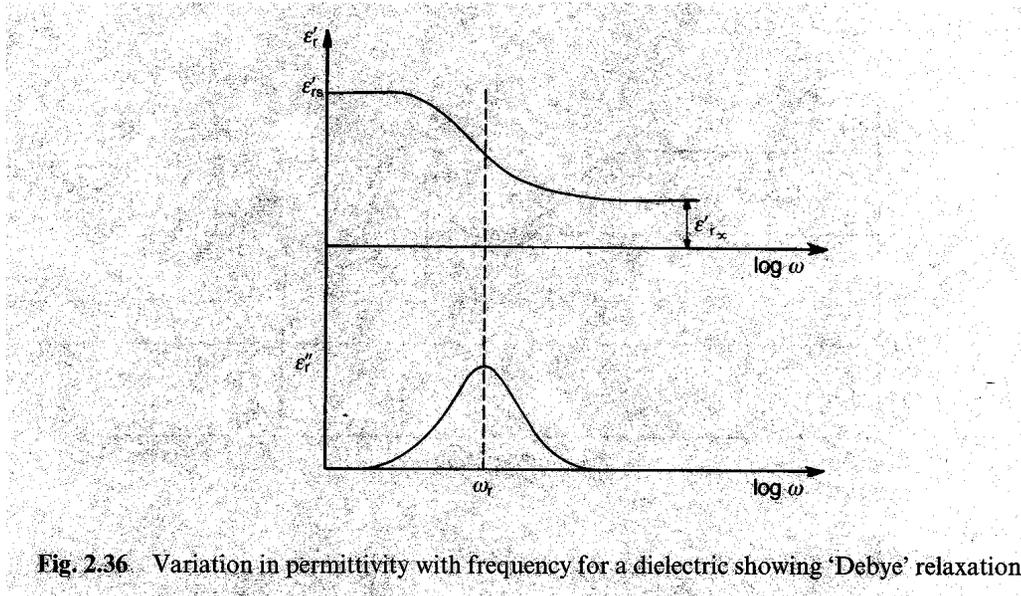
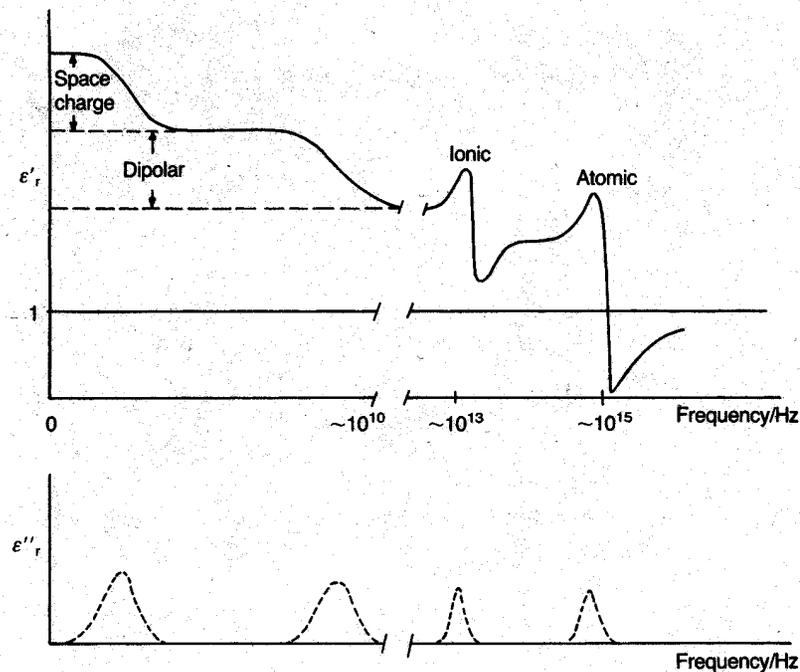


Fig. 2.36 Variation in permittivity with frequency for a dielectric showing 'Debye' relaxation.

# 1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)

- Schematische Darstellung von  $\epsilon'_{\omega}$  und  $\epsilon''_{\omega}$  für ein hypothetisches Material als Funktion von  $n = \omega/2\pi$  :



**Fig. 2.38** Variation of  $\epsilon'_r$  and  $\epsilon''_r$  with frequency. Space charge and dipolar polarizations are relaxation processes and are strongly temperature dependent; ionic and electronic polarizations are resonance processes and sensibly temperature independent. Over critical frequency ranges energy dissipation is a maximum as shown by peaks in  $\epsilon''_r(\omega)$ .

# **1. Einleitende Bemerkungen, einige Grundlagen (Wiederholung)**

# **7. Optische und elektrooptische Eigenschaften**

- Grundlagen
- Materialien
- Anwendungen

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

- Fenster, Linsen, Prismen, Filter.....
- Porzellane, Emailen.....
  - als "Phosphore" (z.B. weiße LD), Bildschirme (Displays))
- Lichtschutzeinrichtung, Lichtmodulatoren, Stereosichtsysteme ( $\Delta n(E)$ )

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

## *Grundlagen*

- optische Eigenschaften Spezialfall dielektrischer Eigenschaften (Reaktion auf elektromagnetische Strahlung im Bereich optischer Wellenlängen (IR > VIS > UV)).

## Ursache: verschiebbare Ladungen

- Änderung der **Wellengeschwindigkeit** und **Intensität**
- Beschreibung mit komplexem Brechungsindex, wobei:

$n^{*2} = \kappa^*$  komplexe dielektrische Konstante  $\kappa' + i \kappa''$ , wobei:

$n^* = n - ik$  (n: **Brechungsindex**, k: **Absorptionsindex**)

$\kappa' = \epsilon' / \epsilon_0$  relative dielektrische Konstante

$\kappa''$  relativer dielektrische Verlust

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

- Dielektrika verhältnismäßig transparent im VIS
- Absorptionskante (elektronische VB → CB Übergänge) im UV
- Gitterschwingungen im IR

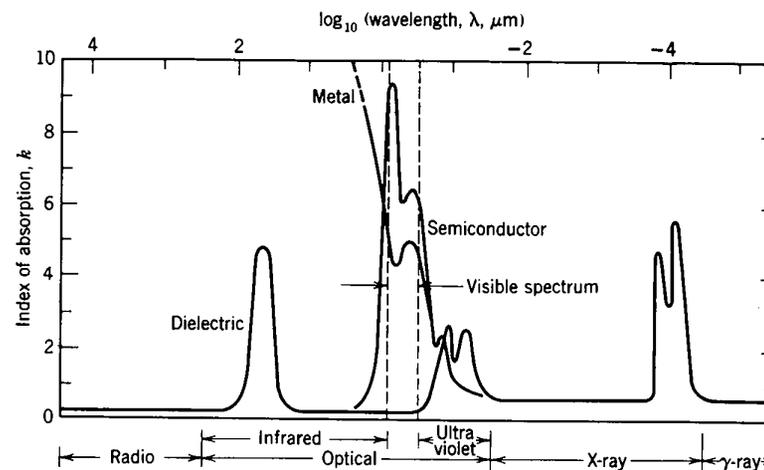


Fig. 13.1. Frequency variation of the index of absorption for metals, semiconductors, and dielectrics.

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

- Große Bandlücke (D Elektronegativität), schwache Bindungen, hohe Atommassen
- großer Transparenzbereich

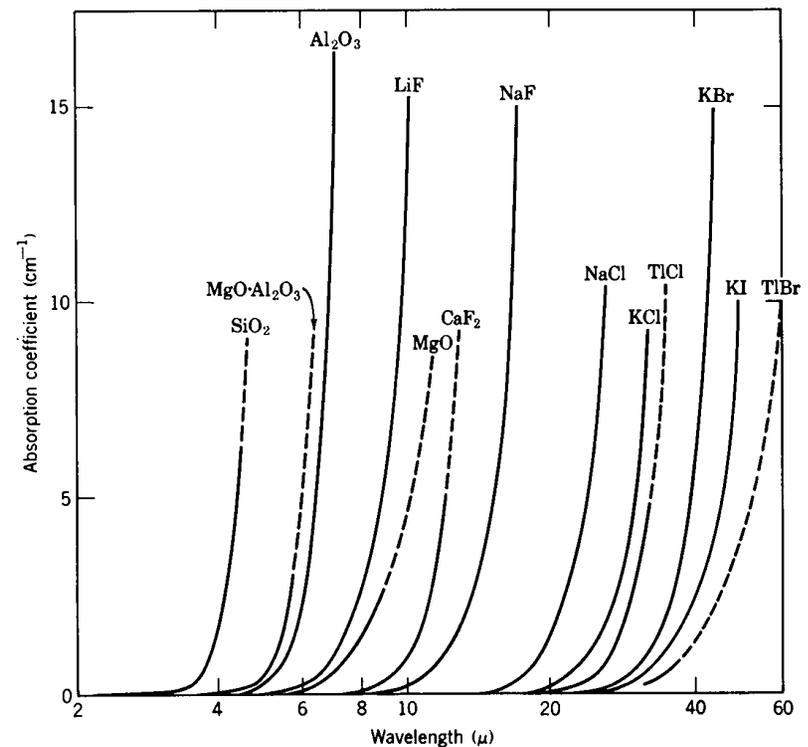


Fig. 13.2. Infrared absorption edges of ionic crystals.

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

## Brechungsindex und Dispersion

- $n = v(\text{Vacuum})/v(\text{Material})$
- nimmt normalerweise mit der Wellenlänge  $\lambda$  ab (geringe Phasenverschiebung für  $\lambda > \lambda_{\text{reso}}$ ):

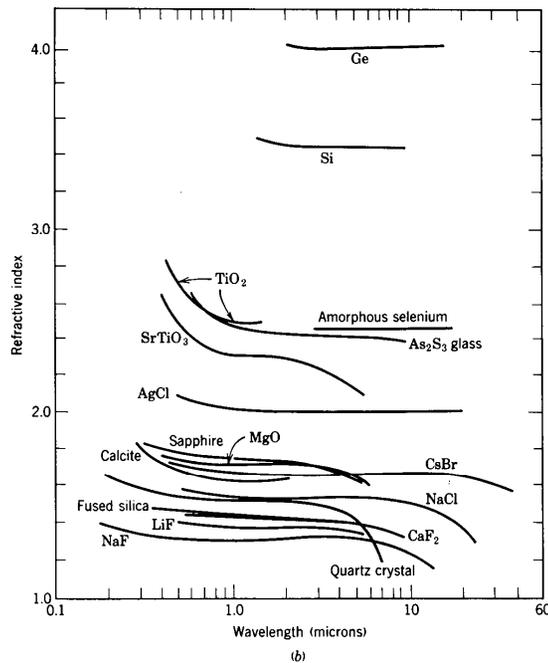


Fig. 13.3 (Continued). (b) Change in refractive index with wavelength for several crystals and glasses.

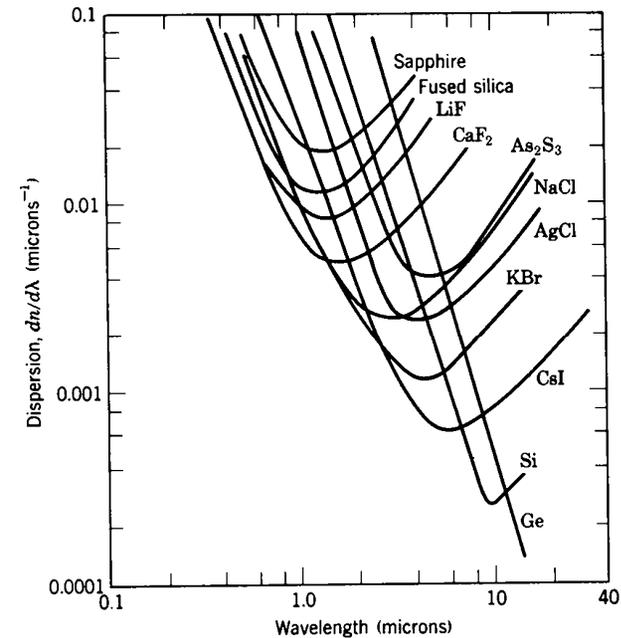


Fig. 13.4. Dispersion as a function of wavelength for several ceramics shown in Fig. 13.3b.

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

- anomale Dispersion im Bereich von spezifischen Absorptionen

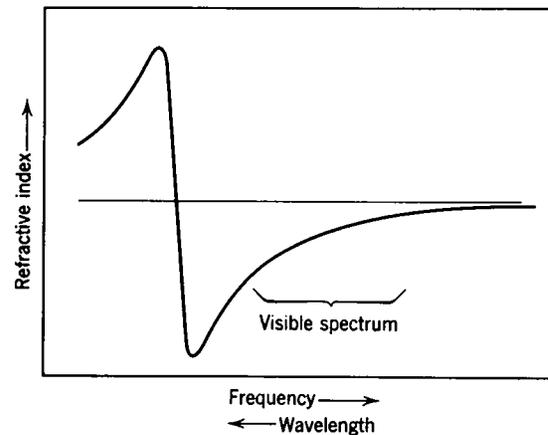


Fig. 13.11. Normal and anomalous dispersion of the refractive index.

optische Eigenschaften ( $n^*(\lambda)$ ) bestimmen:  
**Reflektion, Beugung, Absorption, Streuung**  
(wenn  $n^*$  ortsabhängig, heterogene Systeme)

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

Reflexion und Beugung:

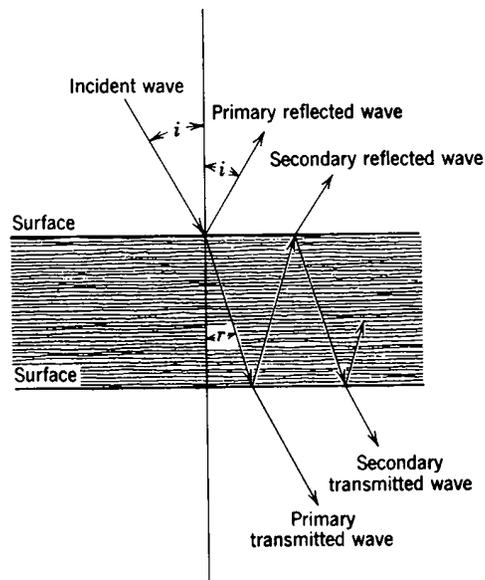


Fig. 13.5. Reflection and transmission of light by a sheet of material.

Reflexion und Streuung (Glanz):

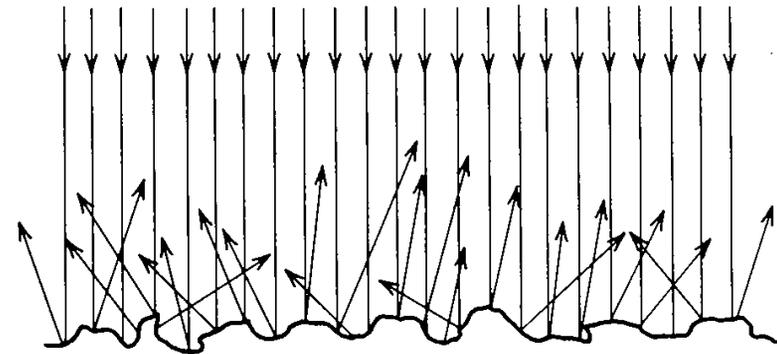
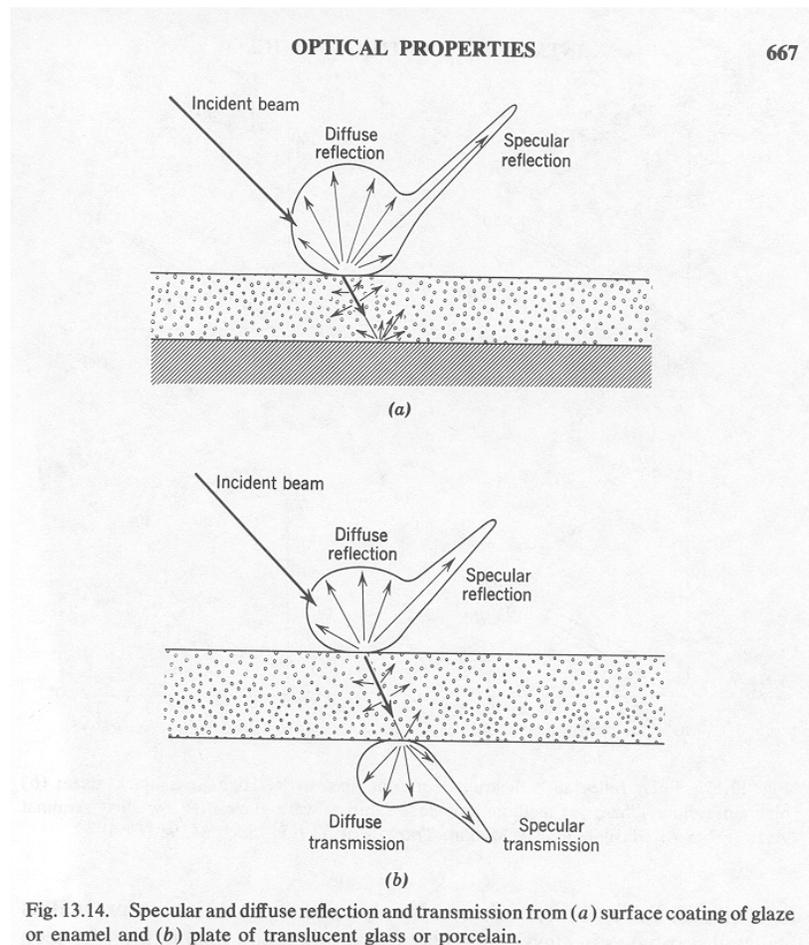


Fig. 13.13. Reflections from a rough surface.

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

## Reflexion und Transmission



# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

Werte für  
Brechungsindizes:

662

INTRODUCTION TO CERAMICS

Table 13.3. Refractive Indices of Some Glasses and Crystals

	Average Refractive Index	Birefringence
Glass composition:		
From orthoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )	1.51	
From albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )	1.49	
From nepheline syenite	1.50	
Silica glass, $\text{SiO}_2$	1.458	
Vycor glass (96% $\text{SiO}_2$ )	1.458	
Soda-lime-silica glass	1.51–1.52	
Borosilicate (Pyrex) glass	1.47	
Dense flint optical glasses	1.6–1.7	
Arsenic trisulfide glass, $\text{As}_2\text{S}_3$	2.66	
Crystals:		
Silicon chloride, $\text{SiCl}_4$	1.412	
Lithium fluoride, $\text{LiF}$	1.392	
Sodium fluoride, $\text{NaF}$	1.326	
Calcium fluoride, $\text{CaF}_2$	1.434	
Corundum, $\text{Al}_2\text{O}_3$	1.76	0.008
Periclase, $\text{MgO}$	1.74	
Quartz, $\text{SiO}_2$	1.55	0.009
Spinel, $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	1.72	
Zircon, $\text{ZrSiO}_4$	1.95	0.055
Orthoclase, $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	1.525	0.007
Albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1.529	0.008
Anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1.585	0.008
Sillimanite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1.65	0.021
Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1.64	0.010
Rutile, $\text{TiO}_2$	2.71	0.287
Silicon carbide, $\text{SiC}$	2.68	0.043
Litharge, $\text{PbO}$	2.61	
Galena, $\text{PbS}$	3.912	
Calcite, $\text{CaCO}_3$	1.65	0.17
Silicon, $\text{Si}$	3.49	
Cadmium telluride, $\text{CdTe}$	2.74	
Cadmium sulfide, $\text{CdS}$	2.50	
Strontium titanate, $\text{SrTiO}_3$	2.49	
Lithium niobate, $\text{LiNbO}_3$	2.31	
Yttrium oxide, $\text{Y}_2\text{O}_3$	1.92	
Zinc selenide, $\text{ZnSe}$	2.62	
Barium titanate, $\text{BaTiO}_3$	2.40	

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

## Brechungsindizes und Dispersion

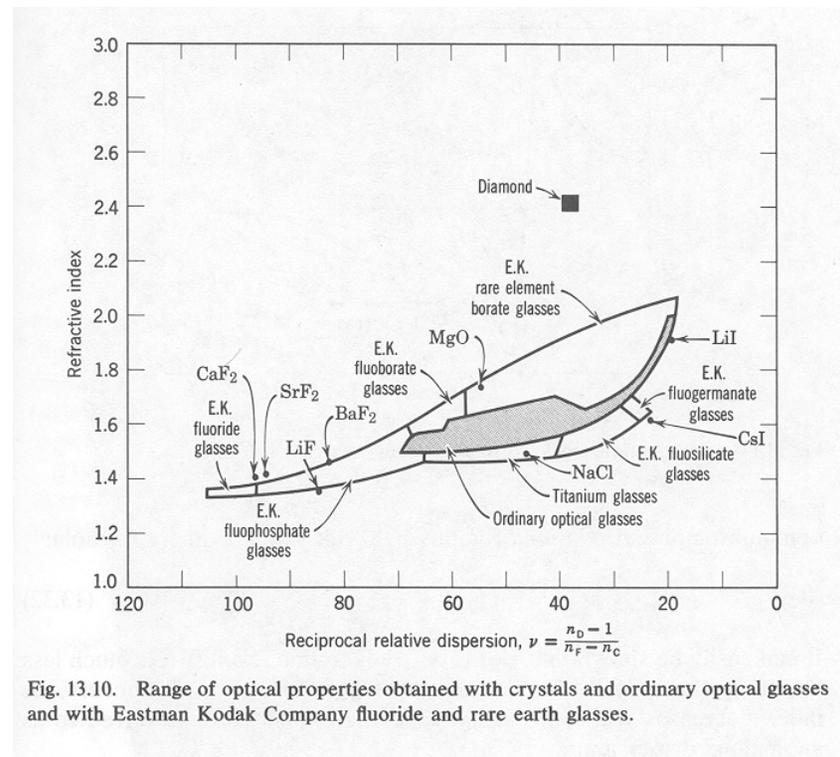


Fig. 13.10. Range of optical properties obtained with crystals and ordinary optical glasses and with Eastman Kodak Company fluoride and rare earth glasses.

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

## Absorption (Beer-Lambert Gleichung)

- elektronische Übergänge (d/d, Defekte (z.B. F-Zentren), p Übergänge (org. dys))

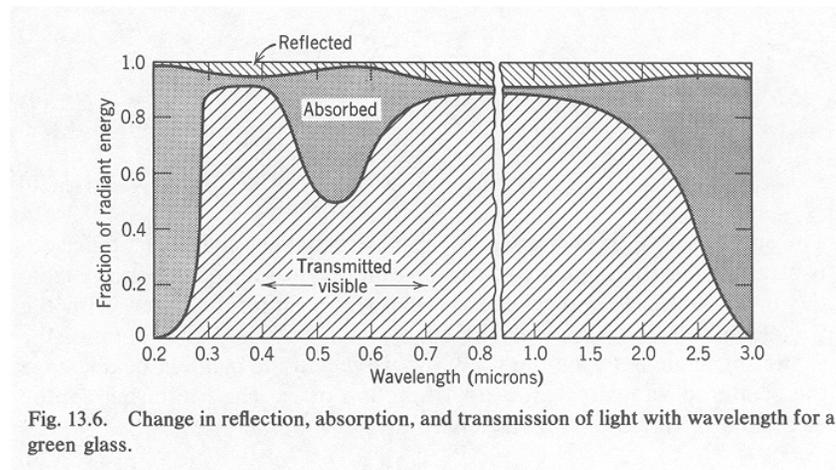


Fig. 13.6. Change in reflection, absorption, and transmission of light with wavelength for a green glass.

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

## *Phosphore*

- Phosphoreszenz (langsam), Fluoreszenz(schnell):
  - strahlende Relaxation elektronisch angeregter Zustände
- meist stark abhängig von Verunreinigungen (Defekten):
  - Aktivator, Coaktivator, "Vergifter"
- oft Übergänge von Verunreinigungen oder Rekombination von Exitonen (Elektronen/Loch-Paare)
- Hautanwendung in Lampen, Kathodenstrahlröhren und Displays

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

**Table 13.8. Phosphors for Cathode-Ray Tubes**

Phosphor Material	Color of Emission	Decay Time (to 10%)	Uses
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn	YG; λ <sub>m</sub> = 530 nm	2 · 45 · 10 <sup>-2</sup> sec	Radar, oscillography
CaSiO <sub>3</sub> :Pb, Mn	O; λ <sub>m</sub> = 610 nm	4 · 6 · 10 <sup>-2</sup> sec	Radar, because of long persistence
(Zn, Be)SiO <sub>4</sub> :Mn	W; λ <sub>m</sub> = 543 and 610 nm	1 · 3 · 10 <sup>-2</sup> sec	Projection TV
(Ca, Mg)SiO <sub>4</sub> :Ti	λ <sub>m</sub> = 427 nm	5 · 5 · 10 <sup>-3</sup> sec	Integrating phosphor for low-repetition-rate displays
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn, As	G; λ <sub>m</sub> = 525 nm	1 · 5 · 10 <sup>-1</sup> sec	
Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Ce	BP; λ <sub>m</sub> = 335 nm	1 · 2 · 10 <sup>-7</sup> sec	Flying-spot scanner tubes, photography
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Mn	R; λ <sub>m</sub> = 640 nm	2 · 7 · 10 <sup>-2</sup> sec	Old standard red for color TV
ZnO	UV; λ <sub>m</sub> = 390 nm G; λ <sub>m</sub> = 500 nm	≤ 5 · 10 <sup>-8</sup> sec 2 · 8 · 10 <sup>-6</sup> sec	Flying-spot scanners, photography
ZnO	G; λ <sub>m</sub> = 510 nm	1 · 5 · 10 <sup>-6</sup> sec	Flying-spot scanners
YVO <sub>4</sub> :Eu	OR; λ <sub>m</sub> = 618 nm	9 · 10 <sup>-3</sup> sec	Color TV

R—red, O—orange, Y—yellow, G—green, B—blue, P—purple, W—white.  
Source. Reference 11.

**Table 13.7. Lamp Phosphors**

Matrix	Activators	Color of Emission	Comments
Calcium tungstate, CaWO <sub>4</sub>	· · · Pb	Deep Blue Pale blue	Mainly in blue lamps
Barium disilicate, BaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Pb	UV peak at 350 nm	For long UV emission
Zinc orthosilicate, Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mn	Green	Mainly in green lamps
Calcium metasilicate, CaSiO <sub>3</sub>	Pb, Mn	Yellow to orange	In "deluxe" color lamps
Cadmium borate, Cd <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Mn	Orange-red	Mainly in red lamps
Barium pyrophosphate	Ti	Blue-white	
Strontium pyrophosphate	Sn	Blue	Main group of lamp phosphors; also strontium halophosphates
Calcium halophosphate, Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Cl, F)	Sb, Mn	Blue to orange and white	
Strontium orthophosphate (containing Zn or Mg), (Sr, Zn) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Sn	Orange	
Magnesium arsenate, Mg <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	Mn	Red	In "deluxe" color lamps; emission attributed to Mn <sup>4+</sup>
Magnesium fluorogermanate 3MgO·MgF <sub>2</sub> ·GeO <sub>2</sub>	Mn	Red	Comment as for strontium orthophosphate; emission attributed to Mn <sup>4+</sup>
Yttrium vanadate, YVO <sub>4</sub>	Eu	Red	Color correction in high-pressure lamps
Magnesium Gallate MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (aluminium-substituted)	Mn	Green	Photoprinting

Source. Reference 11.

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

## *LASER Kristalle*

- durch Strahlung stimulierte Lumineszenz, wobei stimulierendes und erzeugtes Licht gleiche Wellenlänge haben.
- erfordert mehr als zwei elektronische Zustände (notwendung zur Erzeugung **invertierter Besetzung**. In 2 Niveausystemen wird durch Bestrahlung lediglich "Gleichbesetzung" erreicht, Übergang ins thermische Gleichgewicht erfolgt dann nicht spontan).
- Anregung meist durch Blitz-Lampe
- 3-Niveau LASER (Endzustand entspricht dem Grundzustand)
- 4-Niveau LASER

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

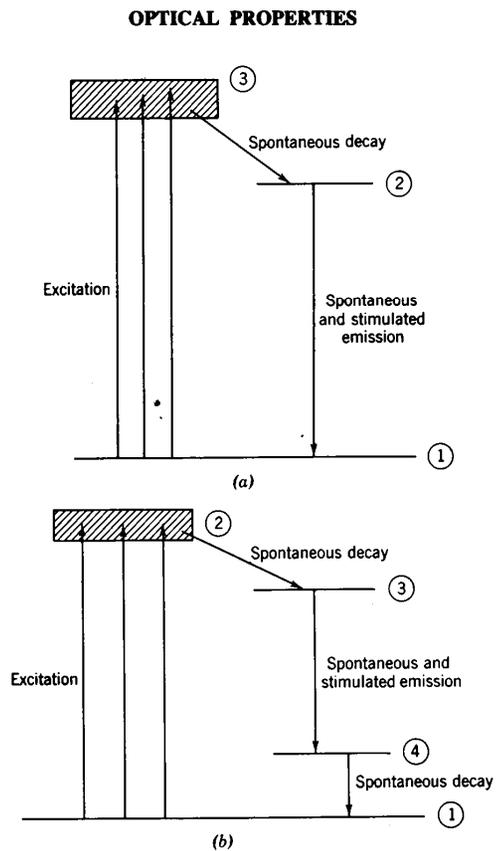


Fig. 13.26. Simplified energy-level diagrams for (a) a three-level and (b) a four-level lasing system.

693

z.B. Rubin-LASER (0.05 % Cr in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):  
 3-Niveau-System (beachte: angeregte Zustände  
 sehr breit verteilt, hohe Zustandsdichte)  
 stimulierte Emission aus Zustand 2  
 z.B. ND-YAG LASER ( $\text{Nd: Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )

4-Niveau-System

(zur Unterscheidung beachte:

in Halbleiter-LASERn erfolgt Anregung

(Erzeugen von Exzitonen)

durch Anlegen einer Spannung

an einen p/n Übergang)

LASER heute besonders wichtig

in Informationsübertragung mit **Lichtleitern**

Gläser mit geringem optischen Verlust und

variierbarem Brechungsindex

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

- **Veränderung optischer Eigenschaften**  
(durch Spannung, elektr. Feld, magn. Feld)
- **elektrooptischer Effekt**  
siehe Schaumburg p 467-502: Erklärung?
- **Phänomen und Materialien:**  
Unterschiedliches Verhalten zu Ferroelektrika, die Curie-Weiss Gesetz zeigen (z.B. BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>)  
$$\varepsilon = \text{const.} / (T - T_c)$$
- Elektrooptische Materialien zeigen beim Abkühlen der paraelektrischen Phase hingegen eine diffuse Phasenumwandlung:  
$$\varepsilon^{-1} = \varepsilon_{\text{max}}^{-1} (1 + \text{const.} \cdot (T - T_c)^{-2})$$
  
→ keine spontane Polarisierung !!!
- Bei Temperaturen  $T > T_t > T_c$  kann jedoch eine Phasenumwandlung in die ferroelektrische Phase elektrisch ausgelöst werden (*elektrisch schaltbarer Phasenübergang*)
- beachte: mit der Ferroelektrizität entsteht auch **Doppelbrechung** !

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

Es handelt sich immer um Mischkristalle:

- aus dem System  $(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (interessanten Zusammensetzung in der **Nähe eines Tripelpunktes**)
- $(\text{Pb}, \text{Ba})((\text{Me}^{3+}, \text{Me}^{2+})\text{Me}^{5+})\text{O}_3$  z.B.  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5} \text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$
- Auf A Platz akzeptordotiert (Kationenleerstellen)  
z.B.  $(\text{Pb}_{1-1,5x} \text{La}_x)(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$   
**PLZT** (4 koexistierende Phasen)
- Zusammensetzungen liegen nahe an Phasengrenzen (im p,T Diagramm)
- E als zuzügliche Zustandsvariable erzeugt weiteren Freiheitsgrad !!!

# 7. Optische und elektrooptische Eigenschaften

## Polarisationsverhalten

- Neukurve, DK?
- 52?
- 53?

## einige Anwendungen

- Lichtschutzeinrichtung (Googles)
- Lichtmodulatoren
- Stereosichtsysteme
- Bildschirmsysteme

# 8. Literatur

# **3. Elektrische Isolatoren und gewöhnliche Dielektrika**

## **Elektrische Isolatoren (3.1 -3.3)**

- **Hochspannungsisolatoren**
- **Elektroniksubstrate**
- **Radiofrequenz- und Mikrowellenfenster**

## **Dielektrika (3.4 – 3.7)**

- **Mikrowellen-Dielektrika**
- **Kondensator-Dielektrika**
- **Isolierschichten und Dielektrika in integrierten Schaltungen**
- **Raumladungs-Elektrete**

# Definitionen

- **Klasse I Dielektrika:**
  - Keramiken mit relativ niederen oder mittleren dielektrischen Konstanten (<15, 15 -100) sowie niedrigen Verlustfaktoren ( $\tan \delta < 0.003$ )
- **Klasse II Dielektrika:**
  - Keramiken mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante (>1000), basierend auf einem ferroelektrischen Grundmaterial
- **Klasse III Dielektrika:**
  - Sperrschichtkeramiken

### 3.1 Hochspannungsisolatoren

Keramische Stoffe enthalten normalerweise keine frei beweglichen Elektronen als Ladungsträger. Der Energieabstand von Leitungs- und Valenzband ist groß ( $> 4 \text{ eV}$ )

Beeinträchtigung der Isolationswirkung durch

- elektrischen Durchschlag. Zulässige Betriebsbedingungen:  $< 1/3 E_D$
- Polarisations-Leitung bei hochfrequenter Wechselspannung
- Ionenmigration bei Gleichspannung, v. a. bei höheren Temperaturen:

<b>Spezifischer Widerstand</b>	<b>RT</b>	<b>1000 °C</b>
Steatit-Porzellan	$>10^{14}$	$>10^{14}$
SiO <sub>2</sub> (Quarzglas)	$>10^{14}$	$>10^{14}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, BeO	$10^{14} \Omega \text{ cm}$	$10^7\text{-}10^8 \Omega \text{ cm}$
BN	$10^{11}\text{-}10^{13}$	$10^5$
ZrO <sub>2</sub>	$10^{10}$	50

Nur SiO<sub>2</sub> (Quarzglas) und Porzellan sind also auch bei hoher Temperatur gute Isolatoren.

### **Anforderungen an Hochspannungsisolatoren:**

Durchschlagfest bis 1000kV AC (380 kV-Freileitung) / einige MV DC

Beständig gegen Atmosphäre, Licht, Wind, Regen, Schnee, Frost

Hohe Lebensdauer (für Eisenbahn-Fahrstrom, 10 kV AC: > 30 a)

Werkstoffe:

Cristobalit-Porzellan (15-40% SiO<sub>2</sub>); Steatitporzellan; Tonerdeporzellan:  
kochfest, gut formbar, einfach zu sintern

### **Anforderungen an Zündkerzen:**

Durchschlagfest bis 10-25 kV;

Beständig gegen hohe Temperatur, Überdruck, Luft-Gas-Gemisch

Werkstoff:

90-96% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO)

Sinteradditive ausgewählt für hohe Durchschlagfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit,  
Gefüge optimiert für Thermoschock-Beständigkeit

### **Anforderungen für die Vakuumtechnik, Ofentechnik, Physical Vapor Deposition-Anlagen:**

Exzellente Isolatoreigenschaften, sehr hohe Thermoschockbeständigkeit,

Temperaturbeständigkeit je nach Atmosphäre bis 2200 °C, Hochvakuum-Kompatibilität

Werkstoff:

h-BN

### **Überspannungsableiter:**

Einsatz als Blitzschutz in Telekommunikationsgeräten, etc., in Stückzahlen von 10<sup>9</sup> a<sup>-1</sup>

Werkstoffkombination:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Siebdruckverfahren metallisiert; Einbrennen der Metallschicht (Mo, W)  
nach dem Sintern, zum Schluss stromlos vernickeln

# Elektrischer Durchbruch

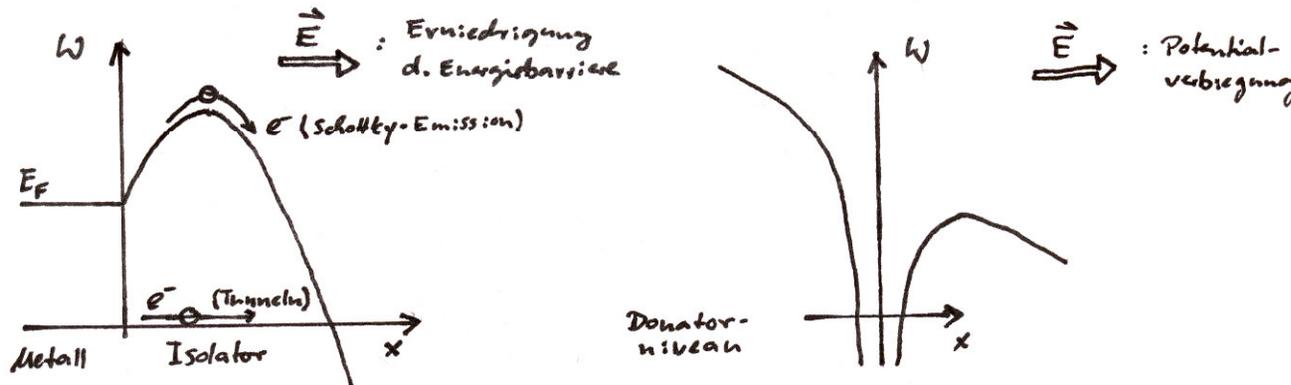
Elektrische Feldstärke = Spannungsabfall/ Distanz,  $E = U/d$

„Intrinsische“ Durchbruchfeldstärke bei guten Isolatoren: ca.  $10^5 \text{ V mm}^{-1}$

## Intrinsisch

**Lawinendurchbruch:** thermisch aktivierte Elektronenemission aus Grenzflächen oder Fehlstellen

- an Metall-Isolator-/  
Metall-Vakuum-Grenzflächen: Schottky-Emission,  
Fowler-Nordheim-Tunneln
- Im Volumen des Isolators: Emission aus Donatorfehlstellen nach Verbiegung des Potentialwalles im angelegten elektrischen Feld



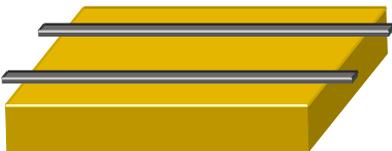
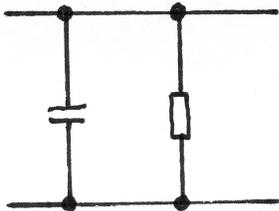
- Ladungslawine,  
Phononenanregung und Stossionisation,  
Temperaturerhöhung und thermisch bedingte Widerstandsabnahme

## Extrinsisch

**Entladungsdurchbruch** an ausgedehnten Defekten im Material (Inhomogenitäten, Poren, Körnern)

Feldstärkeüberhöhung → lokaler Durchschlag mit Plasmabildung,  
Temperaturspitzen, -gradienten  
Thermomechanisches Versagen

## Dielektrische Verluste in Wechselstromkreisen



Wirkleistung:

$$P(t) = u(t) \cdot I(t)$$

$$u(t) = u_0 \sin \omega t$$

$$I_R(t) = \frac{u_0}{R} \sin \omega t$$

$$I_C(t) = \frac{du}{dt} C = \omega C u_0 \cos \omega t$$

→

$$I(t) = I_0 (\sin \omega t + \delta)$$

$$\tan \delta = \omega RC.$$

## Dielektrische Eigenschaften der Materie

Dielektrika Nichtleiter, insbesondere solche mit hoher elektrischer Polarisierbarkeit  $P$  der gebundenen elektrischen Ladungen, d.h. mit hoher relativer Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$

$$P = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 E \quad \epsilon_0: \text{Vakuum-Dielektrizitätskonstante, } E: \text{elektrische Feldstärke}$$

Elektrische Polarisation beruht auf induzierter Ladungsverschiebung:

$$P = N p \quad p: \text{elementare Dipolmomente, } N: \text{Anzahl}$$

<u>Zahlenwerte</u>	<u><math>\epsilon_r</math></u>	bei $T = 298 \text{ K}$ , $\nu = 10^6 \text{ Hz}$
Diamant, $\text{SiO}_2$	4	
Porzellan	6	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10	
$\text{TiO}_2$	100	
$\text{BaTiO}_3$	14200	

## Porzellan

- Porzellan: vollständig dichtes Material, dessen Gefüge aus einer Glasphase, Quarz und Mullitnadeln ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) besteht  
Klassischer Versatz: > 40 % Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
0-40 % Quarz  
20-25 % Feldspat ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) als Flussmittel

- Spezielle Elektroporzellane:

Steatitporzellan: Ersatz von  $\text{K}_2\text{O}$  durch Erdalkalioxid, bzw. von Feldspat durch Steatit ( $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  
Stand der Technik ist der Einsatz von Bariumsteatit wegen besserer mechanischer und elektrischer Eigenschaften.

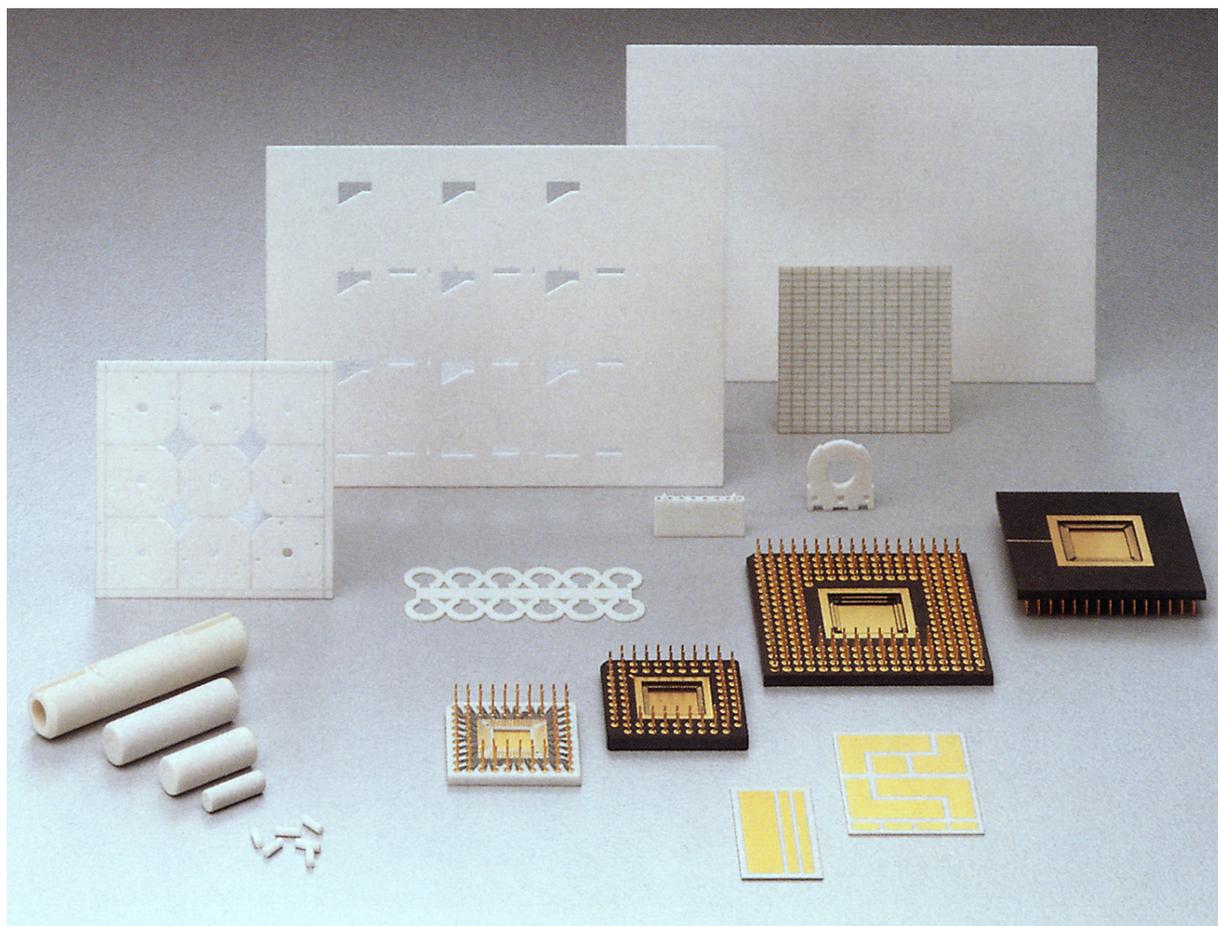
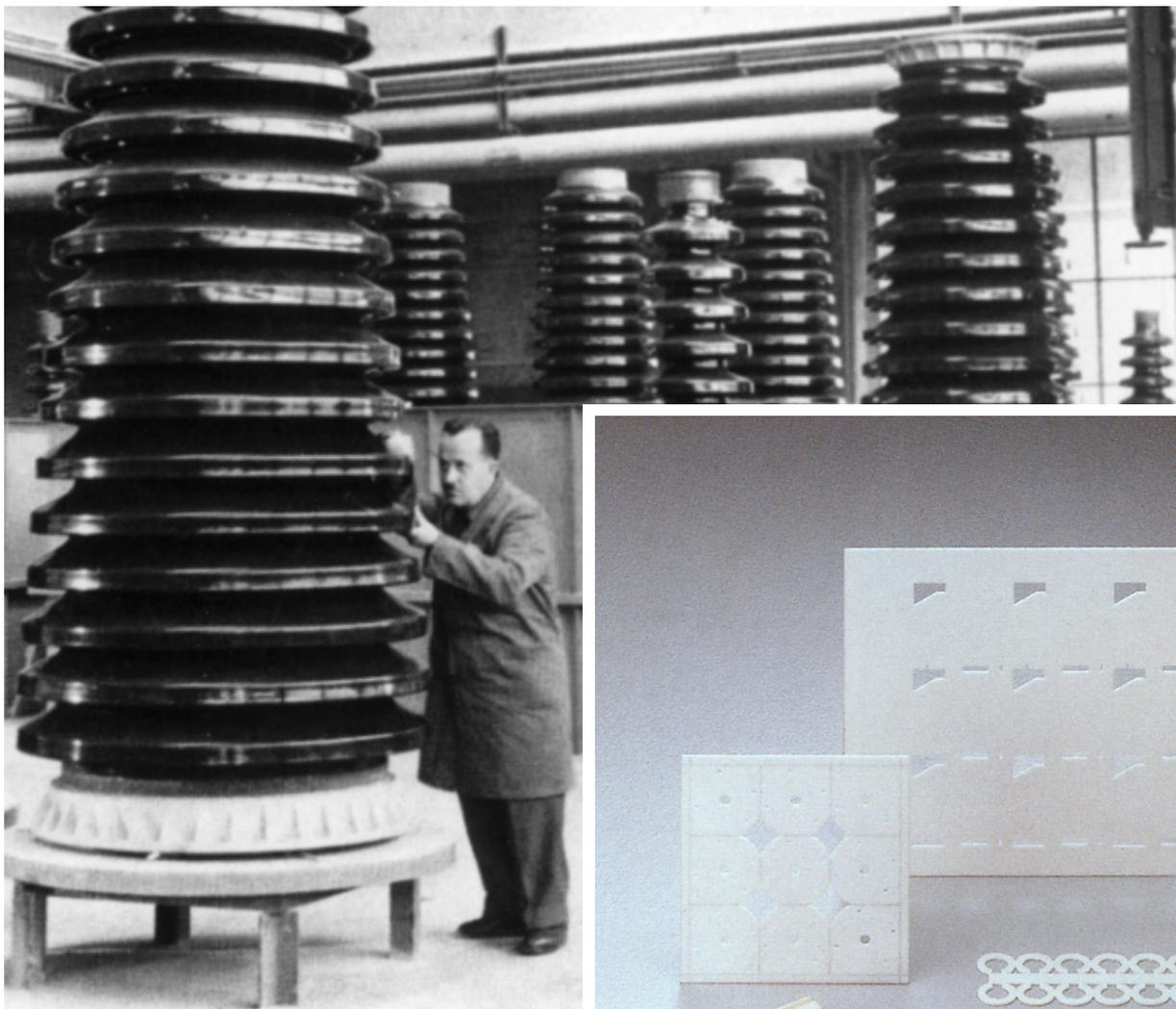
Tonerdeporzellan: Ersatz von Kaolinit durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ("wasserfrei").

- Herstellung von Porzellan-Isolatorkörpern:

Vermahlen der Ausgangsstoffe, Massebereitung, Extrusion, Grünbearbeitung (Kopierfräse)  
Hängender oder stehender Brand, Sinterkörper bis 1.20 m × 5 m

Brenntemperatur: Weichporzellan (hoch  $\text{K}_2\text{O}$ -haltig) bei 1200-1300 °C,  
Hartporzellane bei 1380-1460 °C

Glasur: Abdeckung von Oberflächenfehlern (→ Festigkeit);  
Schmutz- u. wasserabweisende Eigenschaften (→ gegen Kriechströme)  
Zuletzt Split-Glasur: gibt Halt für Verankerungen



## 3.2 Elektroniksubstrate

Leiterplatten, Bauteilgehäuse (Leistungshalbleiter-/ IC-Gehäuse, Hybrid-/ Multichip-Module)

**Anforderungen** hohes  $\lambda$ , hohes  $\rho_{el}$ , niedriges  $\delta$ , hohe Durchschlagfestigkeit; chem. Stabilität, niedriger Na-Gehalt; min. Radioaktivität ("Softerrors": bitweiser Datenverlust d.  $\alpha$ -Zerfall); ebene Oberfläche ohne Nachbearbeitung, mechanische Festigkeit, Thermoschockbeständigkeit; Metallisierbarkeit, evtl. Vakuumbeständigkeit,...

### Werkstoffe und Eigenschaften

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** ( $\lambda = 20-30$  W/mK): erfüllt fast alle mechanischen und elektrischen Anforderungen

**AlN** ( $\lambda = 170-280$  W/mK): hohe Wärmeableitung für Leistungselektronik

nicht BeO ( $\lambda = 300$  W/mK), SiC: BeO ( $\lambda = 270$  W/mK): Toxizität; Rohstoffpreis

**Glaskeramik**, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u.a.: Mehrschichtsubstrate in LTCC\*-Technologie: Sintern und Einbrennen der Metallisierung in einem Schritt bei  $T \leq 1000$  °C

nicht SiO<sub>2</sub> (Quarzgut\*\*):  $\alpha = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $\lambda = 1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ; Bruchzähigkeit; Herstellungstemperatur

Eigenschaft		Anforderung	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN
Rel. Dielektrizitätskonstante	$\epsilon_r$	niedrig	8.5-10.5	8.5-9
Dielektrische Verluste	$\tan \delta$ (bei 1 MHz)	niedrig	Keramik: $1.2 \cdot 10^{-4}-10^{-3}$ Saphir: $2.3 \cdot 10^{-5}$	
Spezifischer Widerstand	[ $10^5 \Omega\text{m}$ ]	hoch	Keramik: 3.3-6.7 Saphir: > 1000	0.56
Durchbruchfeldstärke	[kV/mm]	hoch	> 20-45 (RT) > 5 (500 °C)	
Wärmedehnung	$\alpha$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	angepasst an Si (4)	8.5 problematisch	4 gut

## Herstellung

### Formgebung

Leiterplatten:	Foliengießen -- Geometrie (40-100 µm Dicke)
Mehrschicht-Leiterplatten:	Foliengießen, metallisieren und laminieren -- geringerer Platzbedarf
Bauteilgehäuse:	Trockenpressen -- Preis

### Sintern

(vgl. Vorlesung Keramische Werkstoffe I - Strukturkeramik (F. Aldinger))

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : bei 1500-1700 °C
- an Luft (0-0.1 MPa),
  - in  $\text{H}_2$  (hohe Gefügequalität),
  - nicht in Vakuum (zu teuer),
  - nicht in Ar,  $\text{N}_2$ , Formiergas (Poren lassen sich nicht eliminieren)

mit geringen Mengen von Additiven:  
Festphasensintern (~300 ppm MgO)  
oder Flüssigphasensintern (CaO,  $\text{SiO}_2$ )

AlN: Flüssigphasensintern bei 1600-1850 °C unter  $\text{N}_2$ -Überdruck,  
um thermische Zersetzung von AlN zu verhindern (rel. teuer)

Additive: 5-10 Vol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder  $\text{YF}_3$ , CaO

Glaskeramik, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -CaO- $\text{B}_2\text{O}_3$ :

Heißpressen\* im plastischen Zustand bei Temperaturen  $\leq 1000$  °C (rel. teuer)

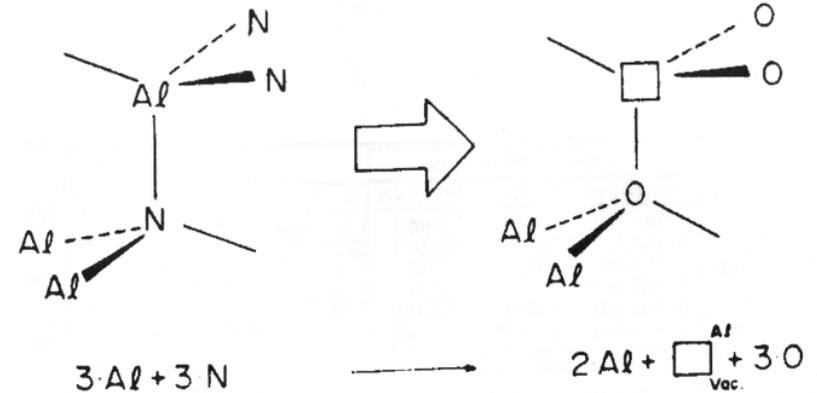
## Materialdaten: elektrische Isolatoren

	$\rho_{el, max.}$ (RT) [ $\Omega$ cm]	$\rho_{el, max.}$ (1000 °C) [ $\Omega$ cm]	$\tan \delta$ (1 MHz) [ $10^{-5}$ ]	$\epsilon_r$	$\lambda$ [W/mK]	$\alpha$ [ $10^{-6}/K$ ]	$E_D$ (RT) [kV/mm]	SEK (10 keV)
Elektroporzellan SiO <sub>2</sub> (Quarzglas)	>10 <sup>14</sup> >10 <sup>14</sup>				1.4	0.5		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Einkrist.)	>10 <sup>14</sup>		2.3	9-10.2		9.0   8.3⊥		4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (96-99 %)	>10 <sup>14</sup>	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>	4-50	8.5-10.5	20-30	7.2-8.5	15-45	1.6
BeO	10 <sup>14</sup>	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>	35	6.6	300	6.4	10	
MgO	10 <sup>14</sup>	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>	30	9.6	25-50	13.6		
Diamant	10 <sup>12</sup>				≤2000	1.0		
a-SiC:BeO				≤270				
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 <sup>12</sup>				20-120			
AlN (Einkrist.)					320	4.0		
AlN (95-98 %)	10 <sup>11</sup> -10 <sup>13</sup>		30-50	8.3-9	170-270	3.4-4.6	10-15	0.8
h-BN	10 <sup>12</sup> -10 <sup>14</sup>	10 <sup>5</sup>		7.0	50	3.8-4.3		
ZrO <sub>2</sub>	10 <sup>10</sup>	50			1.5-2.5	8		

## Wärmeleitfähigkeit von AlN

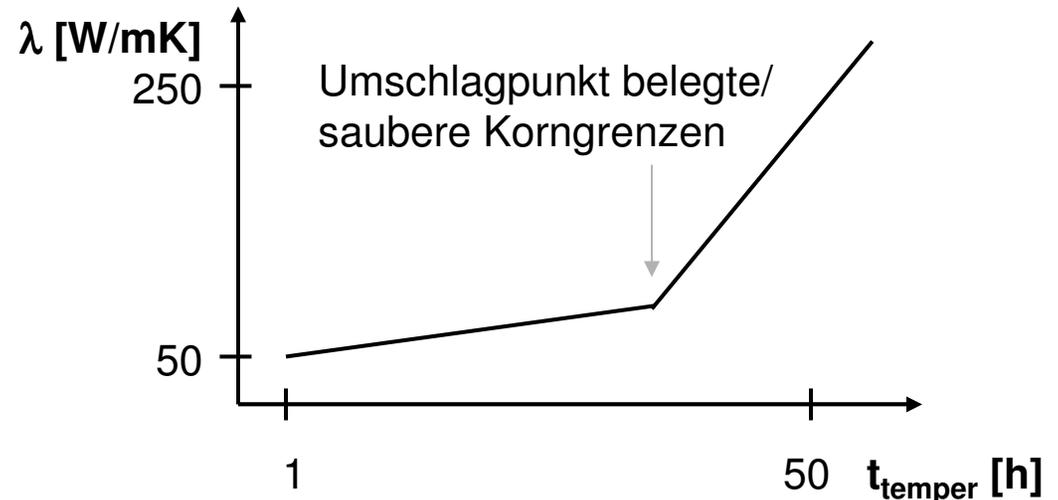
AlN-Pulver enthält 0.8-2 Masse-% Sauerstoff;  
 AlN-Gitter löst bis zu 4 Masse-% Sauerstoff  
 unter Bildung von Defektclustern  
 (flächenhafte Anordnung bei hoher  
 Konzentration → Stapelfehler →  
 „AlON-Polytypen“) → Al-Leerstellen  

$$3/2 \text{ O}_2 + 2\text{AlN} \Leftrightarrow 3 \text{ O}_{\text{N}} + 2\text{Al}_{\text{Al}} + \text{V}_{\text{Al}} + \text{N}_2$$



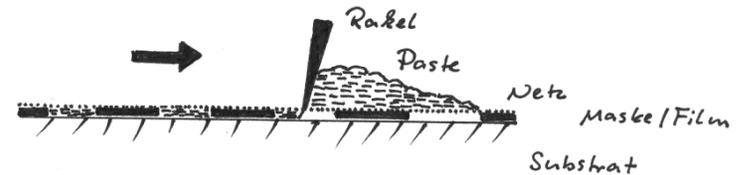
## Sintertechnik

1. Bildung von  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  („YAG“) aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Additiv und „gelöstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ “ entzieht dem Gitter Sauerstoff → geringere Phononenstreuung,  $\lambda$  steigt an
2. Flüssigphase (nach dem Abkühlen als Glasphase an Korngrenzen) kann durch längeres Tempern an reduzierender Atmosphäre (Sinterofen mit Graphitheizung!) in die Kornzwickele verdrängt bzw. ganz entfernt werden → „saubere“ AlN-AlN-Korngr.,  $\lambda$  steigt nochmals deutlich an



## Substratmetallisierung, Dickschichttechnik

- Substrate im Grünzustand (LTCC-Technologie) oder im gesinterten Zustand
- Maskierung; min. Strukturbreite (Stand 2004): 70  $\mu\text{m}$
- Aufbringen einer Paste durch Siebdruck (i.d.R. alkoholische Suspension der Metall- oder Oxidpulver, mit organ. Hilfsstoffen zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften)
- Verfestigung durch Verdampfen des Lösungsmittels



Leiterbahnen (Substratoberfläche) +  
Durchmetallisierung ("Via-Interconnects"): 3D-Verdrahtung/ Wärmeableitung

Eine gewisse Oberflächenrauigkeit ist notwendig, damit sich die Metallisierungsschicht beim Einbrennen nicht ablöst → Konflikt im Hinblick auf Miniaturisierung

- Co-sintern mit der Keramik (LTCC) oder Einbrennen bei bereits gesinterten Substraten

Werkstoffe:	Mo, W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -kompatible Brenntemperaturen und thermische Ausdehnungskoeffizienten - für Elektroden, die i.d.R. nachträglich stromlos vernickelt werden
	Ag-Pd	Gemisch legiert beim Einbrennen - für Leiterbahnen; gute Benetzung, lötbar
	Ag	Brenntemperatur kompatibel zum LTCC-Prozess (~ 900 °C) Nachteil: Reaktion mit H <sub>2</sub> S
	PdO, RuO <sub>2</sub>	Widerstandsschichten

Nicht geeignet: Au (zu teuer), Cu (diffundiert), Ni, Al (nicht lötbar)

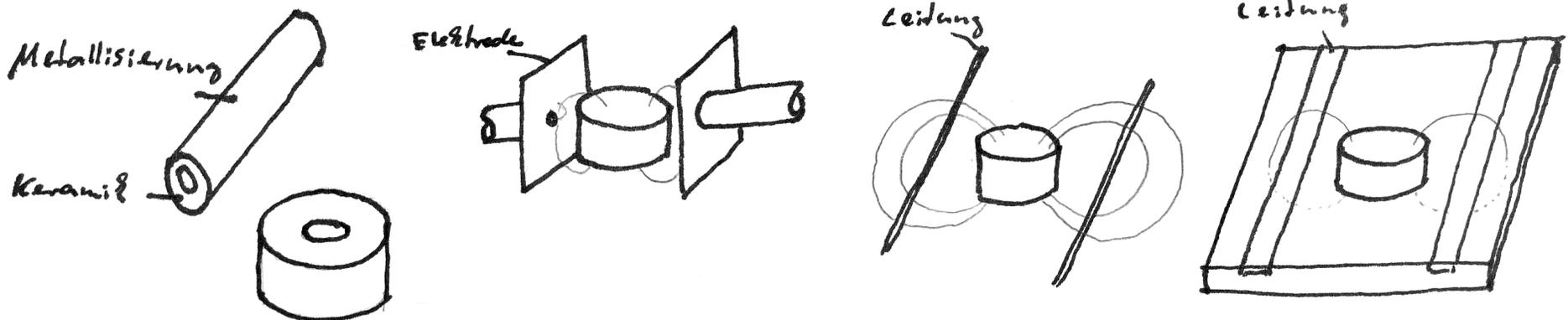
### 3.3 Radiofrequenz- und Mikrowellenfenster

Beispiele: Radome, Leistungseinkopplung in Teilchenbeschleuniger und Plasmen

- Anforderungen:
- ähnlich wie Elektroniksubstrate;  
geringe dielektrische Verluste (Energiedissipation),  
hohe Wärmeleitfähigkeit, mechanische Eigenschaften  
(wg. hoher thermisch induzierter Spannungen)
  - Vakuumfestigkeit, Metallisierbarkeit  
(vakuumdichte Metall-Keramik-Verbindungen)
  - geringer Sekundärelektronenemissionskoeffizient (Schädigung durch  
Elektronenbombardement) -- bei 10 keV: Saphir-Einkristall: 3.6  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik: 1.8  
AlN-Keramik: 0.7

### 3.4 Mikrowellen-Dielektrika

- Elektromagnetische Wellen mit Frequenzen zwischen 0.3...30 GHz (Wellenlänge in Luft 100...1 cm) werden in Hohlleitern / Hohlraumresonatoren geführt.
- Erhöhung der Dielektrizitätskonstante auf  $\epsilon$  bringt eine Verringerung der linearen Abmessungen auf  $1/\sqrt{\epsilon}$  bzw. des Volumens auf  $1/\sqrt{\epsilon^3}$ .
- **Anwendungen:** Wellenleiter; Frequenzerzeugung (Oszillatoren); Frequenzfilter (v. a. in Mobiltelefonen, Sendeanlagen)
- **Weitere Anforderungen:** kleine dielektrische Verluste bei Radio- und Mikrowellenfrequenzen, Temperaturunabhängigkeit (Anmerkung: deshalb keine Ferroelektrika).
- Materialien: komplexe Oxide wie  
 $\text{Ba}_{6-x}\text{R}_{8+2/3x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $\epsilon = 80 \dots 90$ ),  
 $\text{Ag}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$  ( $\epsilon = 400 \dots 420$ ,  $\tan \delta = 7 \dots 18 \cdot 10^{-4}$  bei 2 GHz)
- Bauformen:



### 3.5 Kondensator-Dielektrika

- Plattenkondensator:  $C = \epsilon \epsilon_0 A/d$ ; Kapazität  $C = Q/U$ ;  
Ladung  $Q$ , el. Spannung  $U$ ,  
Plattenfläche  $A$ , Plattenabstand  $d$

#### Kondensatoren mit niedriger Dielektrizitätskonstante (NDK, "Typ I")

- **Anforderungen:** hoher Isolationswiderstand, Spannungsfestigkeit, geringe Frequenz-, Feldstärke- und Temperaturabhängigkeit von  $C$ , Alterungsbeständigkeit ( $\Delta C < \pm 0.2\%$  in 5 Jahren)  
Anm.: deshalb sind ferroelektrische Dielektrika ungeeignet  
Kompatibilität mit Pd-Ag-Elektroden  
Temperaturkoeffizient der Kapazität:  $T_K = 1/C(\vartheta) dC(\vartheta)/d\vartheta$ ; Temperatur  $\vartheta$   
(wichtig: Materialien über Temperaturkoeffizient definiert (N150))

- **Materialien: („NPO-Spezifikation“):**

	$T_K$	$\epsilon$	$\tan \delta$
TiO <sub>2</sub>	< 0		
MgO-TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	(-95...+10) · 10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>	110...22	
BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	< +10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	bis 40;	≈ 10 <sup>-4</sup>

ähnlich:

(Ba, La, Nd)-Titanat, (Sn,Zr) TiO<sub>4</sub>, SrTiO<sub>3</sub>

- Bauformen:

früher metallisierte Scheiben/ Röhrrchen, heute Vielschichtkondensatoren

## Vielschichttechnologie

Klassisch: Foliengießen (40-100  $\mu\text{m}$ ); Siebdruck-Metallisierung ( $\geq 5 \mu\text{m}$ ); Laminieren;  
Ausbrennen und Einbrennen der Metallisierung (Mo-Basis-Legierungen)

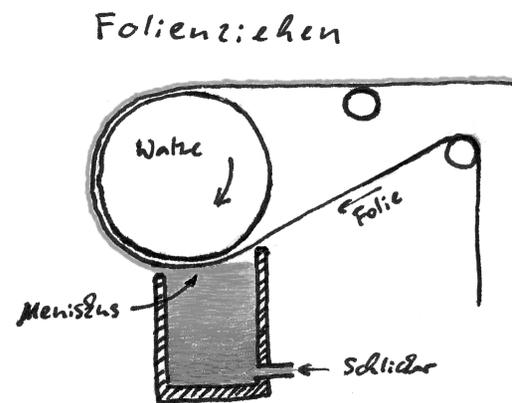
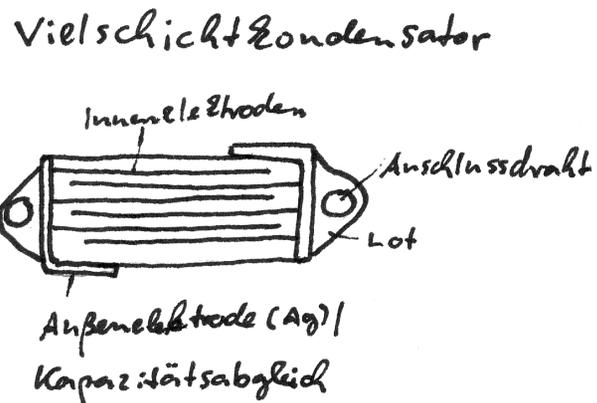
Keramiksuspensionen mit Feststoffgehalt  $> 50 \%$ , deshalb Sinterschwindung  $< 20\%$

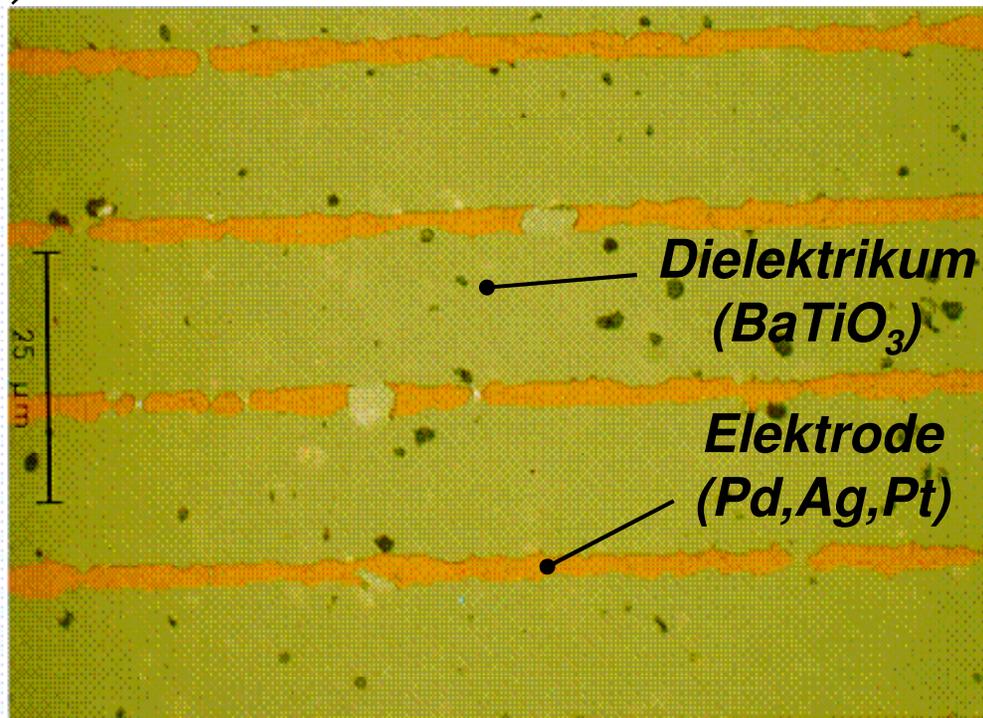
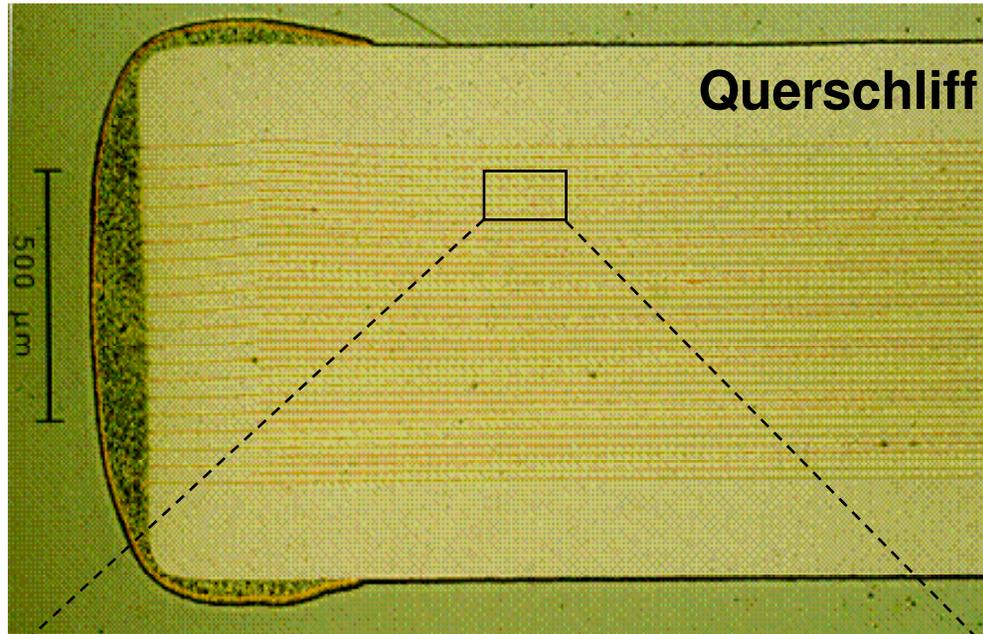
**Beispiel:** Lösungsmittel Butanon, Dispergator, Binder Methylcellulose

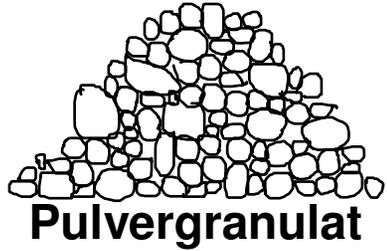
→ Trend zu wässrigen Systemen aus Umweltschutz-, Sicherheits- und Kostengründen

Sintern evtl. unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre (Defektgleichgewicht, Isolationseigenschaften:  
Einstellung definierter  $\text{O}_2$ -Partialdrücke durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der Sinteratmosphäre)

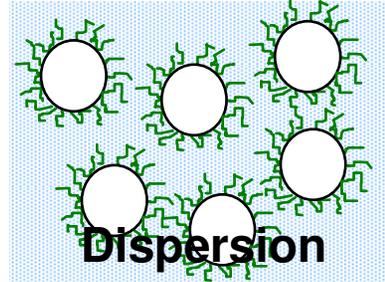
Modern: Kapazitätssteigerung durch dünnere Schichten (z. Zt. ca. 15  $\mu\text{m}$ ) → Folienziehen  
Alternative Metallisierungstechnik: **Sintern mit Graphit-Innenelektroden**;  
Abbrennen und Druckinfiltration der Hohlräume im Vakuum mit flüssigem Pb



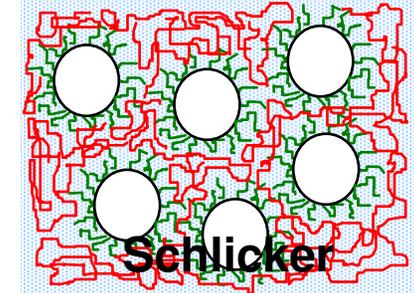




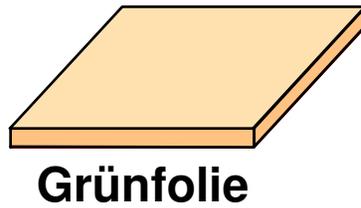
**Dispersionsmedium  
Dispergator**



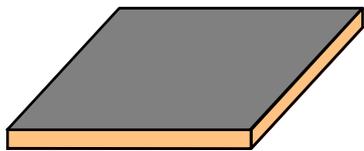
**Prozesshilfsstoffe:  
Binder, Weichmacher ...**



**Folienziehen  
Trocknen**



**Siebdruck mit  
Metallpaste**



**Stapeln, Laminieren,  
Schneiden, Ausbrennen  
Sintern**



### 3.6 Isolierschichten und Dielektrika in integrierten Schaltungen

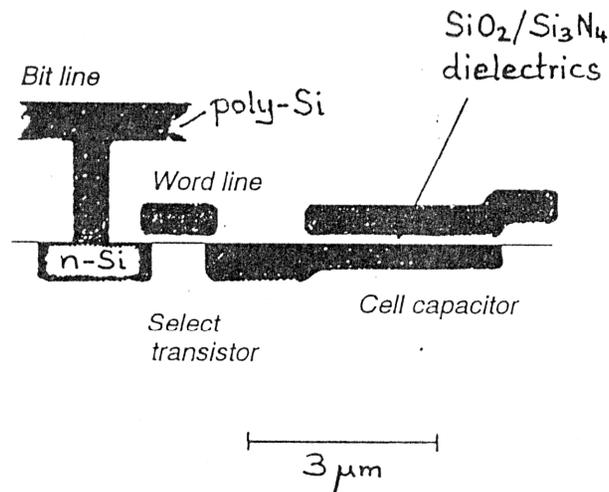
Standard-Dielektrikum zur Si-Technologie:  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon = 5-7$ )

Hochintegration erfordert Filmdicken unter 10 nm und deshalb ein Material, das defektärmer als  $\text{SiO}_2$  ist (Fowler-Nordheim-Tunneln, elektr. Durchbruch)

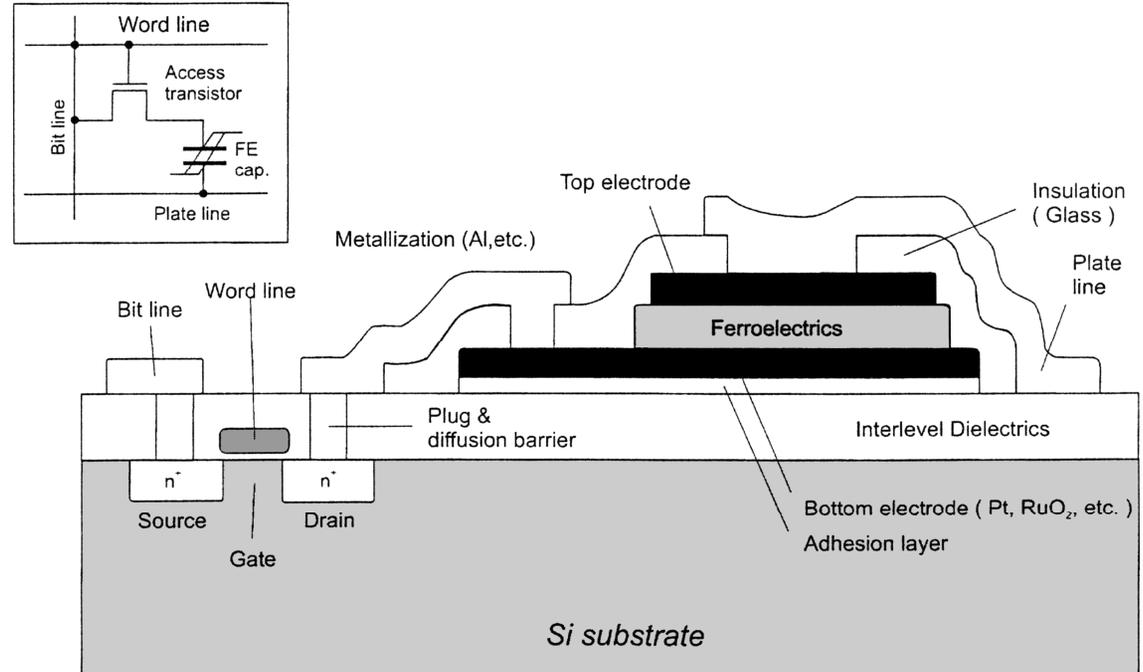
Lösung: ONO-Mehrschicht-Dielektrikum ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Dreifachschicht)

Alternative Dielektrika mit höherer Permittivität:  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\epsilon = 25$

### Dielektrische Schichten in DRAM-Speicherzellen



DRAM cell with a planar cell capacitor



## Design-Problem:

Hoher Platzbedarf des Kondensators in DRAM-Speicherbausteinen:

- minimale Kapazität 30 fF pro Bit, entsprechend  $10^{-13}$  C el. Ladung
- bei  $\epsilon = 5-7$ ,  $d = 5$  nm folgt ein Platzbedarf von  $A = (2 \mu\text{m})^2$

Real capacitor area  
 $A \approx (2 \mu\text{m})^2$

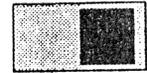
$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

thickness  
 $d \approx 5 \text{ nm}$

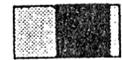
Si dioxide/nitride (ONO)  
 $\epsilon_r \approx 5 \dots 7$

Memory cell size and cell capacitor area

1 Mb DRAM



4 Mb DRAM



16 Mb DRAM



64 Mb DRAM



256 Mb DRAM



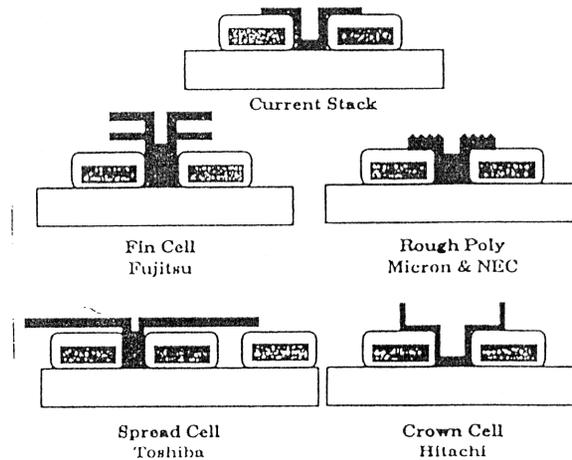
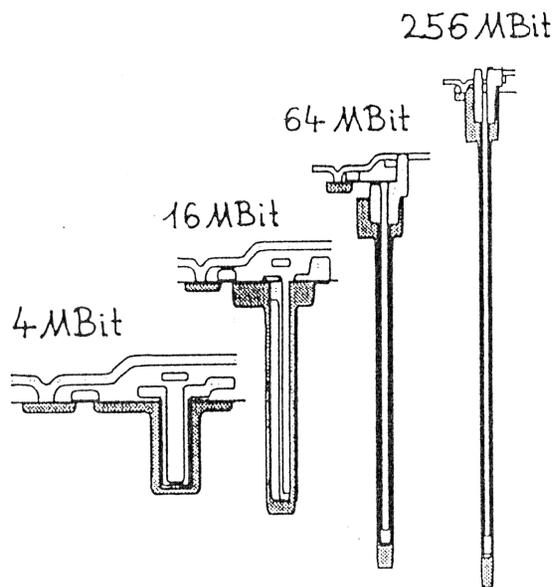
1 Gb DRAM



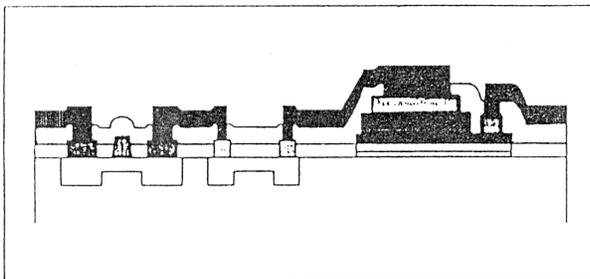
→ Grenze für die Mikrointegration

## Lösungsansätze:

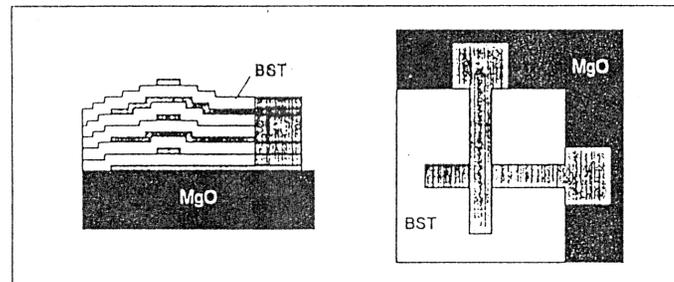
- nicht-planares Schaltungslayout, „Trench-, Stack-Design“
- integrierte Vielschichtkondensatoren
- FERAM-Speicherbausteine;  
ferroelektrische Dielektrika mit wesentlich höherem  $\epsilon$ , z. B.  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ ,  $\epsilon = 1000$   
(siehe aber Kap. 2: Stichworte Temperaturkonstanz von  $\epsilon$ , dielektrische Verluste und Alterung)



Integrated Monolayer Capacitor



Integrated Thin Film Multilayer Capacitor



## Dünnschichttechnik

Schichtdicken  $\leq 1$  (5)  $\mu\text{m}$ ;

In manchen Anwendungen Verstärkung durch stromloses Vernickeln  
(Nachteil beim galvanischen Vernickeln: alle Leiterbahnen müssen kontaktiert werden)

Substrat: hohe Oberflächenqualität (Ebenheit); Si-Wafer, Glas, Kunststoff  
Keramik:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99 % statt 96 % wie im Falle der Dickschichttechnik  
(wenig Sinterhilfsmittel  $\rightarrow$  höhere Sintertemperatur  $\rightarrow$  teuer)

Methoden:

- Abscheidung aus der Gasphase (PVD / CVD),
- Gasreaktionen an Oberflächen (z. B. Aufwachsen thermischer Oxidfilme, Plasmanitrieren),
- Abscheidung aus der Flüssigphase (Sol-Gel-Verfahren, Beschichtung per Dip- oder Spincoating; elektrochemische Abscheidung)
  
- Ätzmethoden (nasschemisch, mit Ionenstrahlen)
- Lithographie (Elektronen-, Ionen-, Röntgenstrahlen)

## PVD-Methoden

Gemeinsamkeit: gerade Flugbahn der Atome → Schattenwurf

Filmmorphologie: polykristallin, oft mit kolumnarem Gefüge

Verdampfen (thermisches Verdampfen, Elektronenstrahl-Verdampfen);

Sonderfall Molekularstrahl-Epitaxie

### Laserablation

- Plasmabildung; bei Oxiden:  $O^+$ ,  $M^+$ ,  $MO^+$  mit  $E_{kin} = 1..5 \text{ eV}$  → nichtthermischer Prozess  
→ simultane Ablation von Komponenten mit sehr unterschiedlichem Dampfdruck möglich.
- Schwierigkeit: Tröpfchenbildung (70-90 Masse-%).

### Sputtern

Ionisation eines Inertgases (1-100 Pa Ar, He) durch Gasentladung (200-500 V=)

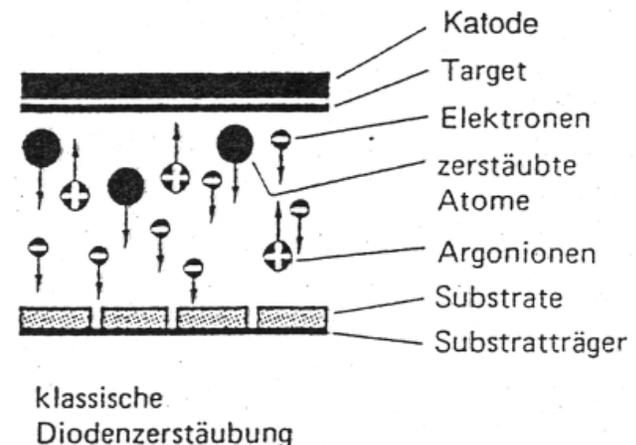
→ Beschleunigung der Ionen aus dem Plasma auf ein Target aus dem zu zerstäubenden Material

→ herausgeschlagene Atome thermalisieren durch Stöße mit Gasatomen

→ (teilweise ungerichtete) Beschichtung des Substrates

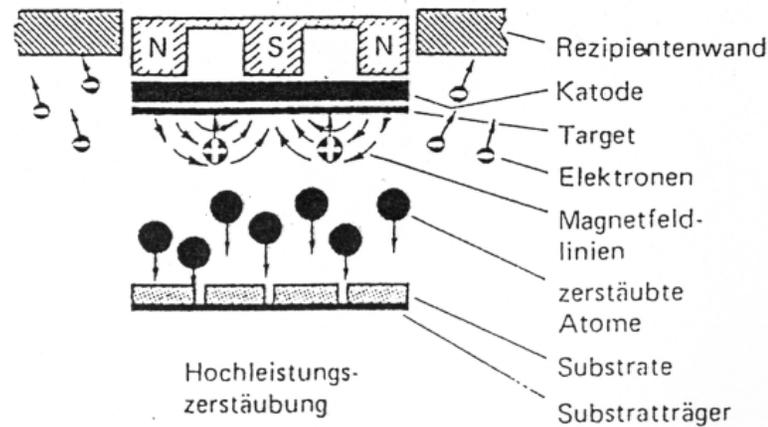
- Vorteile: hohe Ausbeute  
(Sputterrate > Verdampfungsrate),  
größerer Materialvorrat (Target);  
nichtthermischer Prozess →  
chemische Verbindungen

- Für Nichtleiter ungeeignet (Aufladung  
von Target / Substrat)



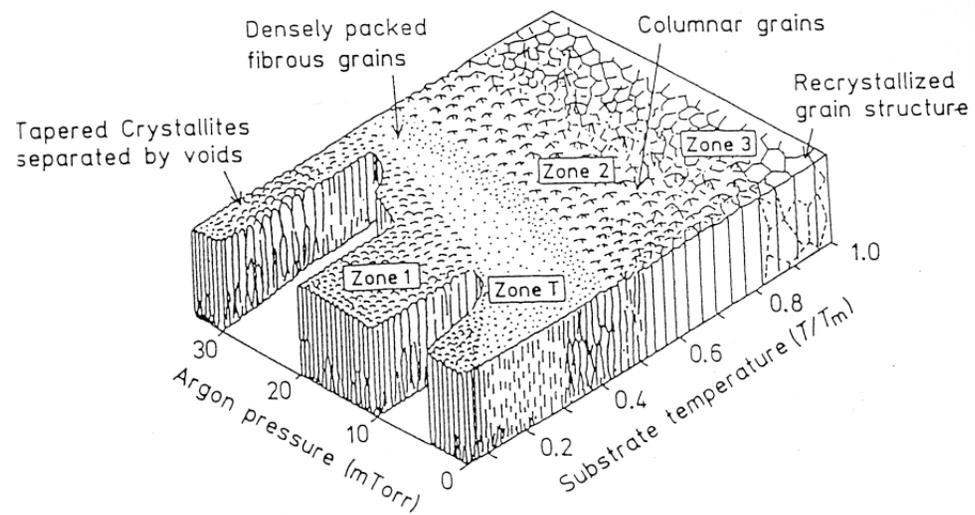
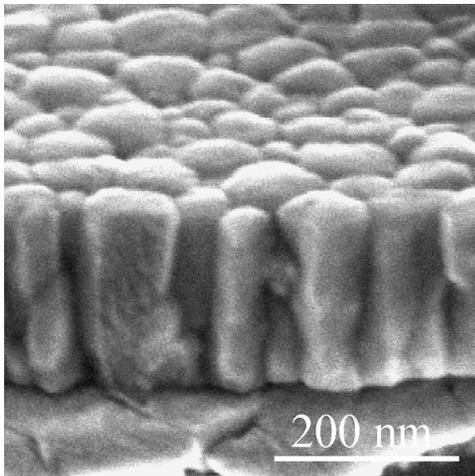
Varianten: - Radiofrequenz-Sputtern: für Nichtleiter geeignet

- Reaktivsputtern: 10-100 %  $O_2$  oder  $N_2$  im Sputtergas, Reaktionen auf der Target- und Substratoberfläche. Negative Ionen im Plasma  $\rightarrow$  Rückspütern reduziert die Sputterrate
- Magnetron-Sputtern; Magnetfeld in der Umgebung des Targets  $\rightarrow$  Elektronen fliegen auf Spiralbahnen  $\rightarrow$  Ionisierung mit  $\approx 10$ -fach höherer Effizienz  $\rightarrow$  höhere Sputterraten



### Film-Mikrostrukturen:

Zone 2



### 3.7 Raumladungs-Elektrete

- Feldinduzierte remanente Polarisierung eines Festkörpers:
  - i. A. allmähliche Depolarisation durch elektrische Leitfähigkeit, speziell Oberflächenleitfähigkeit.Unterschied zum Permanentmagneten: es gibt keine magn. Ladungsträger
- Zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für permanent elektrisch polarisierte Festkörper:  
in Kondensatormikrofonen für leistungslose Erzeugung von Vorspannungen,  
Bauelement zur Elektronenstrahlablenkung, Luftfilter, Strahlungsdosimeter
- Materialien, die ein langfristiges Immobilisieren elektrischer Ladungen erlauben:  
SiO<sub>2</sub>; thermisch oxidierte SiO<sub>2</sub>-Schichten auf Si-Substrat;  
CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Dreifachschichten; Polymere (Teflon, PET, u. a.)
- Herstellung: Laden in Korona-Entladungen / im Elektronenstrahl bei erhöhter Temperatur,  
bei Feldstärken nahe der Durchbruchfeldstärke und „Einfrieren“ durch Abkühlen  
(SiO<sub>2</sub>-basierte Elektrete: Entladung bei Erwärmung auf 150...200 bzw. 300...500 °C)
- Mechanismus: Ladungsspeicherung in energetisch flachen Oberflächen-Defektzuständen  
von SiO<sub>2</sub> (geometrisch: ≈ 50 nm unter der Materialoberfläche),  
bzw. in energetisch tiefen Defekten der SiO<sub>2</sub>-Si-Grenzfläche.  
Ladungsdichte wird bestimmt durch die Anzahl der verfügbaren „Traps“; Beispiel Teflon:  
 $6.4 \cdot 10^{14}$  geladene Defekte pro cm<sup>-3</sup> → Ladungsdichte: 100 C m<sup>-3</sup>.

- Für die **Alterungsbeständigkeit** ist entscheidend, dass Si-OH-Gruppen möglichst effektiv von der Oberfläche und aus dem Volumen entfernt werden (Leitfähigkeit); dies spricht für thermisches Oxidieren von Si und **gegen CVD von SiO<sub>2</sub> als Herstellungsmethode**.  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Trilayer haben besonders gute Oberflächeneigenschaften
- Einschränkung: kleinräumige Ladungsmodulationen (< 4 mm<sup>2</sup>) sind nicht möglich

# Dielektrische Materialien mit hoher Polarisierbarkeit

## 3.8 Elektrostriktiver, piezoelektrischer, pyroelektrischer und ferroelektrischer Effekt: gemeinsame Grundlagen

### a. Dielektrische Polarisation (alle nichtleitenden Materialien)

$$\mathbf{P}_{el} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E} ;$$

$\varepsilon_0$ : Vakuum-Dielektrizitätskonstante oder Vakuum-Permittivität

$\chi$ : elektrische Suszeptibilität;

$\chi = \varepsilon - 1 = \text{const.}$  für *linear* polarisierbare Materialien,

$\chi = \chi(\mathbf{E})$  für *nichtlinear* polarisierbare Materialien

$\varepsilon$ : *Dielektrizitätskonstante* oder *elektrische Permittivität*

– durch Polarisation lokale Feldstärkeüberhöhung im Material:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \beta \cdot \mathbf{P}/\varepsilon_0 ;$$

Kopplungskoeffizient  $\beta \approx 2 \cdot 10^{-3}$

(vgl. die viel stärkere Kopplung zwischen magnetischem Moment und magnetischer Feldstärke)

– dielektrischer Verschiebungsvektor  $\mathbf{D}$ :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = (\chi+1) \varepsilon_0 \mathbf{E} ; \quad \text{im linearen Fall (für } \mathbf{P} \gg \varepsilon_0 \mathbf{E} \Rightarrow \mathbf{D} \approx \mathbf{P}), \text{ bzw.}$$

$$\varepsilon = \partial D / \partial E | T$$

im allgemeinen Fall

### b. Elektrostriktion (alle *kristallinen* nichtleitenden Materialien)

Kopplung zwischen angelegter elektrischer Feldstärke  $\mathbf{E}$  und mechanischer Dehnung  $\mathbf{S}$  gemäß

$$\mathbf{S} \propto \mathbf{E}^2$$

c. Piezoelektrischer Effekt (*unter besonderen kristallografischen Voraussetzungen*)

- Ladungstrennung bei Anlegen einer mechanischen Spannung längs einer polaren Kristallachse;
- Kopplung zwischen angelegter elektrischer Feldstärke  $\mathbf{E}$  und mechanischer Dehnung  $\mathbf{S}$  gemäß  $\mathbf{S} \propto \mathbf{E}$  (vgl. Elektrostriktion:  $\mathbf{S} \propto \mathbf{E}^2$ )

$$\mathbf{P}_{pi} = \mathbf{d} \sigma_m ; \quad \mathbf{d} : \text{piezoelektrischer Kopplungstensor}$$

- daneben: inverser piezoelektrischer Effekt

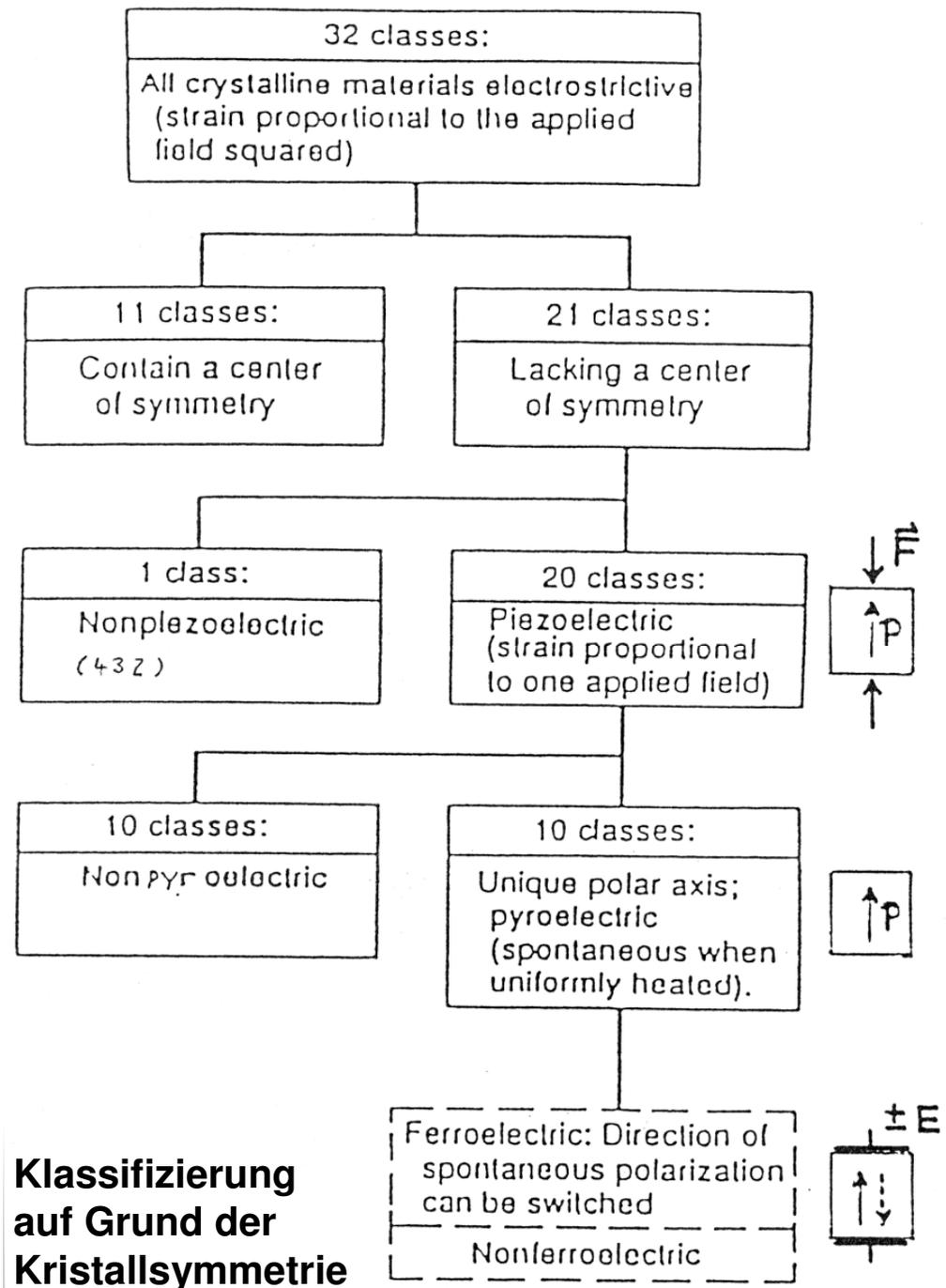
d. Pyroelektrischer Effekt

Spontane elektrische Polarisation bei uniformer Erwärmung eines Kristalls

$$\mathbf{P}_{py} = \mathbf{p}_{py} \Delta T ; \quad \mathbf{p}_{py} : \text{Polarisierbarkeitsvektor}$$

e. Ferroelektrischer Effekt

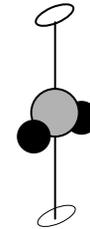
Wie pyroelektrischer Effekt; zusätzlich kann durch Umpolen des äußeren Feldes die Richtung der spontanen Polarisation umgekehrt werden



### 32 Kristallklassen (*Punktgruppen*)

„Drehachsen sind *polar*, wenn ihre Eigenschaften in Richtung und Gegenrichtung ungleichwertig sind“

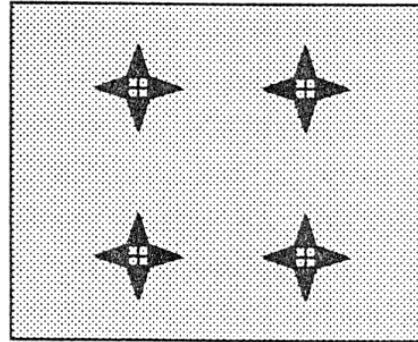
(... wenn bei einer 180°-Drehung des Kristallkörpers um eine zur polaren Achse senkrecht stehende Achse der Kristall nicht mit der ursprünglichen Anordnung zur Deckung kommt)



# Strukturmodell für Piezo-, Pyro- und Ferroelektrika

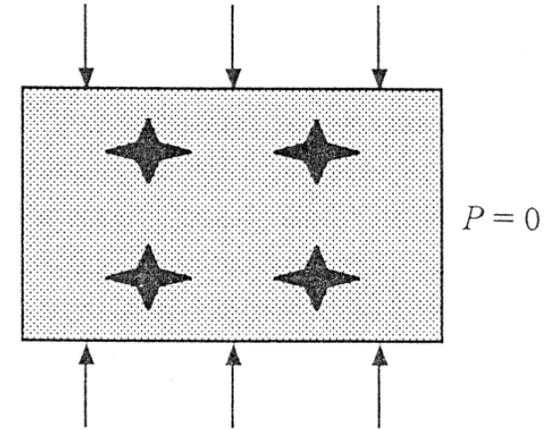
Elementare Dipole: Elektronenorbitale

(a) Unverspannter zentrosymmetrischer Kristall



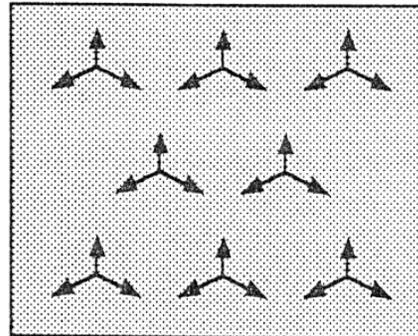
(a)

(b) Verzerrung führt nicht zu elektrischer Polarisation



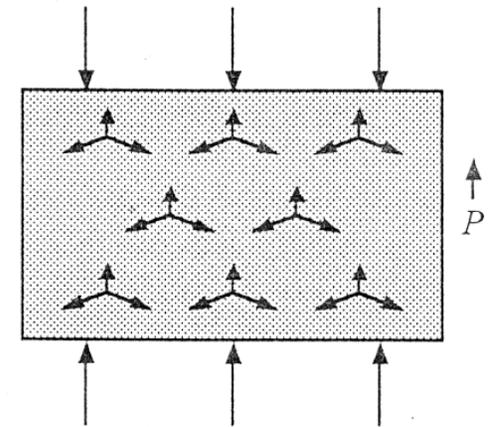
(b)

(c) Unverspannter nicht zentrosymmetr. Kristall - keine remanente Polarisation



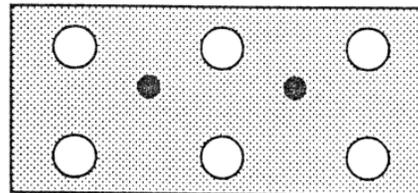
(c)

(d) Verzerrung führt zu elektrischer Polarisation (Piezoelektrikum)



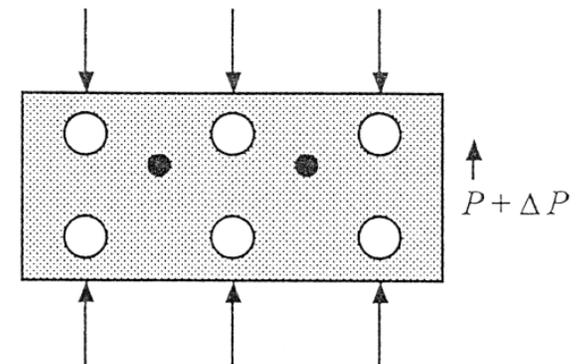
(d)

(e) Polarer Kristall: permanentes Dipolmoment auch im unverspannten Fall (Ferroelektrikum)



(e)

(f) Verzerrung führt zur Änderung der Polarisation um  $\Delta P$



(f)

### 3.9 Ferroelektrischer Effekt

#### 3.9.1 Grundlagen

- Ferroelektrizität bei Oxiden, Komplexsalzen, Polymeren
- Oxide: Ferroelektrizität vor allem bei Titanaten und in Verbindungen mit Perowskitstruktur; prototypischer Vertreter:  $\text{BaTiO}_3$

J. Valasek, 1921:  
Ferroelektrizität von  
Seignettesalz

Charakteristische ferroelektrische Substanzen:

Gruppe	Substanz	Symmetrie		$T_C$ in K	$\Theta$ in K	$C_\epsilon$ in $10^3$ K	$P_s/V$ in $10^{-2} \text{Cm}^{-2}$	$\epsilon(0)$ bei $T = T_C$
		$T < T_C$	$T > T_C$					
1	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^a$	monokl.	orthorh.	297	298	1,5	0,25 <sup>f</sup>	3000
	$\text{KH}_2\text{PO}_4^b$	orthorh.	tetrag.	123	121,1	3,3	4,7	50000
	$\text{KD}_2\text{PO}_4$	orthorh.	tetrag.	215	214,3	3,8	5,5	30 000
	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	orthorh.	tetrag.	96,3	92	3,3	$\cong 5$	60 000
	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^c$		monokl.	266	266	0,5	$> 0,65$	$> 10 000$
	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}^d$ $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4^e$	monokl.	kub.	169	120	1,2	1,3	50
2	$\text{NaNO}_2$	orthorh.	orthorh.	437	435	4,7	8	
	$\text{BaTiO}_3$	tetrag.	kub.	401 <sup>g</sup>	388 <sup>g</sup>	150	26	14 200
	$\text{PbTiO}_3$ $\text{KNbO}_3$	tetrag. tetrag.	kub. kub.	763 708	633	110 240	$> 50$ 30	9 300 4 400
4	$\text{LiNbO}_3$	trigon.	trigon.	1483			50	$> 200$
	$\text{YMnO}_3$	hexag.	hexag.	913			5,5	
5	HCl	orthorh.	kub.	116,8				17,5
6	GeTe	rhomb.	kub.	673				

<sup>a</sup> NaK-Tartrat (Seignette- oder Rochelle-Satz). <sup>b</sup> K-dihydrogenphosphat, abgekürzt KDP. <sup>c</sup> Colemanit.  
<sup>d</sup> Methylammoniumaluminium-Alaun. <sup>e</sup> Triglyzinsulfat. <sup>f</sup> Maximalwert zwischen  $T_C$  und einem Umwandlungspunkt bei  $T_1 = 255$  K. <sup>g</sup> Extrem reiner Kristall, gewöhnlich liegen die Werte  $\sim 10$  K tiefer.

## Perowskite,

$ABO_3$ , neigen in Abhängigkeit von den Kationen A, B zur Polymorphie:

Hochtemperaturmodifikation: kubisch

Niedertemperaturmodifikationen: niedrigere Symmetrie

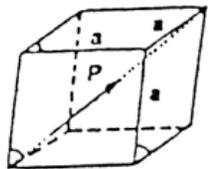
Existenzbereich der Perowskitstruktur  $A^{[12]}B^{[6]}O_3$ :

$$(R_A + R_O) / (R_B + R_O) = \sqrt{2} t \quad \text{mit Toleranzfaktor } 0,8 \leq t \leq 1,1$$

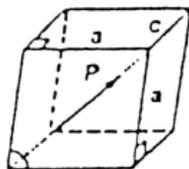
Phasenumwandlung kubisch  $\rightarrow$  tetragonal bei  $BaTiO_3$ :  $T_C \approx 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $SrTiO_3$ :  $T_C \approx RT$

Weitere Umwandlungen zu niedrigerer Symmetrie können sich bei tieferen Temperaturen anschließen

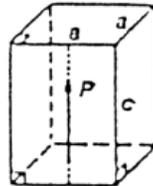
rhomboedrisch



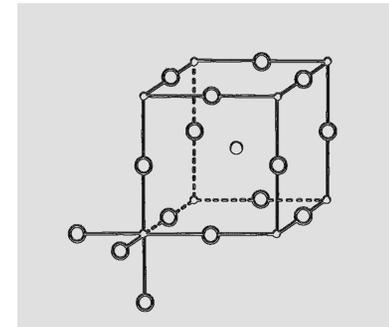
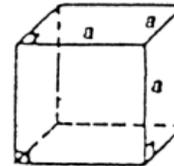
monoklin



tetragonal

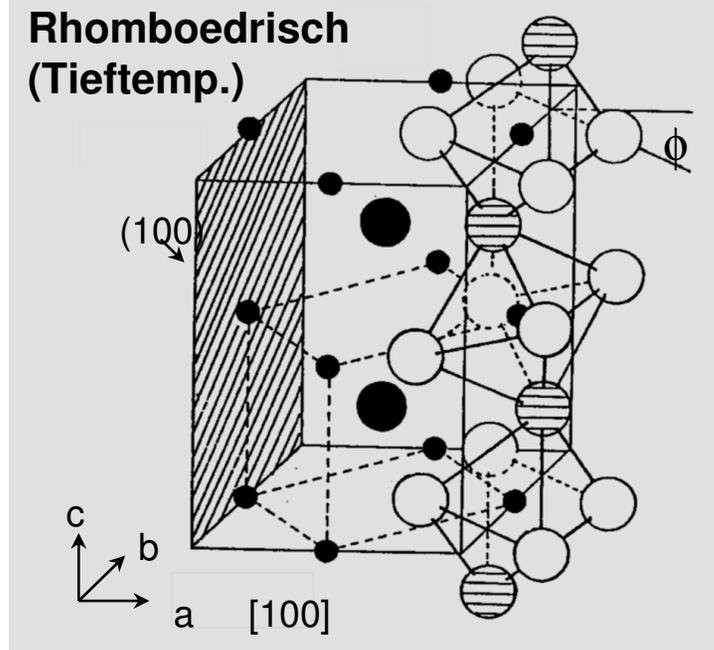
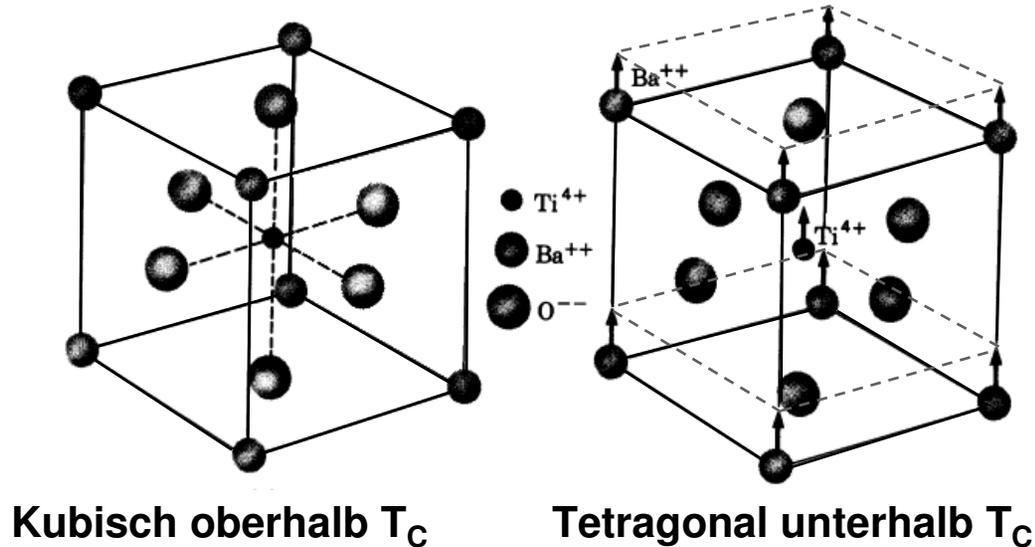


kubisch



## Ursache der Ferroelektrizität bei Perowskiten:

- mittlere Elektronegativitätsdifferenz,  $1.7 < \Delta EN < 2.2 \rightarrow$  *Mischbindungszustände*  
In Kristallstrukturen mit dicht gepackten Untergittern sind dann die Bindungswinkel für die kovalenten Bindungsanteile “falsch”
- $Ti^{4+}$ -Ionen im Symmetriezentrum von  $TiO_6$ -Koordinationsoktaedern sind hoch polarisierbar; in der kubischen Perowskitstruktur heben sich die Dipolmomente der Ti-O-Bindungen (im zeitlichen Mittel) paarweise auf
- Unterhalb von  $T_C$  bewegt sich Ti aus dem Symmetriezentrum heraus; Verschiebung in Richtung einer Ti-O-Bindung, z. B. nach “oben”; Relaxieren der  $Ba^{2+}$ -Eckionen nach innen und oben
- Wechselwirkung der  $Ti^{4+}$ -Ionen untereinander: Kopplung über Ti-O-Ketten in Polarisationsrichtung  
→ kollektives Verhalten → spontane Polarisation → *displaziver Phasenübergang*.  
→ Bedingung für Auftreten *ferroischer* Effekte: bei der Optimierung der Bindungslängen und -winkel entsteht eine gegenseitige Ladungsverschiebung



# Phasenübergänge zwischen para- und ferroelektrischem Zustand lassen sich beschreiben:

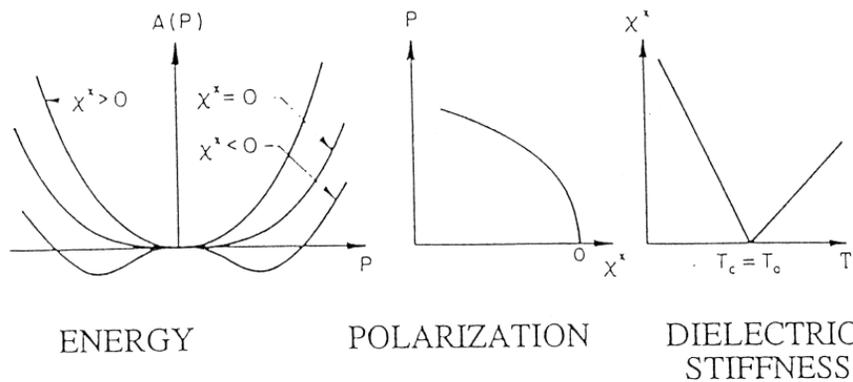
## 1. Phänomenologisch-thermodynamisch

im Rahmen der *Landau-Theorie*

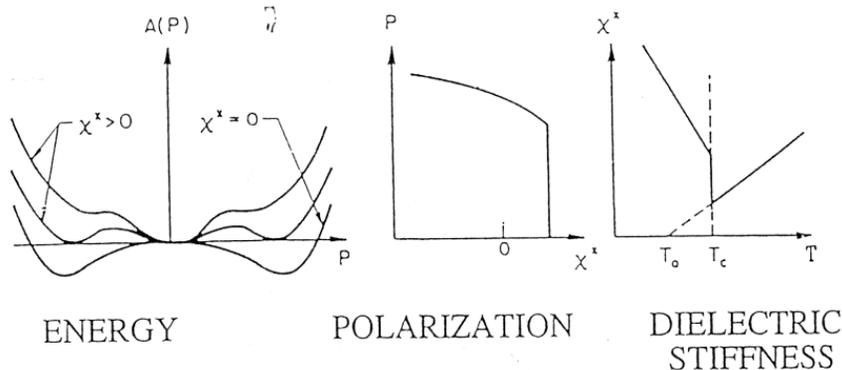
- Polarisationsabhängige freie Enthalpie;
- Bei Annäherung an  $T_C$  von hoher Temperatur her zunehmend anharmonischer ("weicher") Bindungscharakter;

$\Delta G$  wird zu einer Doppelminimum-Funktion

SECOND ORDER



FIRST ORDER

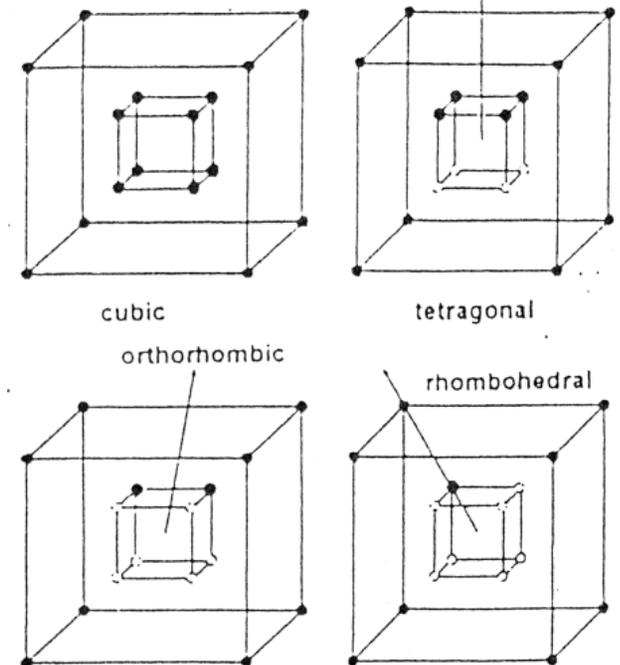


## 2. Atomistisch im Rahmen eines „Acht-Platz-“ *Ordnungs-/ Unordnungs-Modelles*

- Oberhalb  $T_C$  ist  $Ti^{4+}$  nicht zentriert, sondern springt zwischen 8 möglichen Positionen (Tetraederlücken) mit Sprungfrequenzen im GHz-Bereich

Experimenteller Nachweis: Neutronenstreuung / Ansteigen von  $\tan(\delta)$  bei Frequenzen über 100 MHz

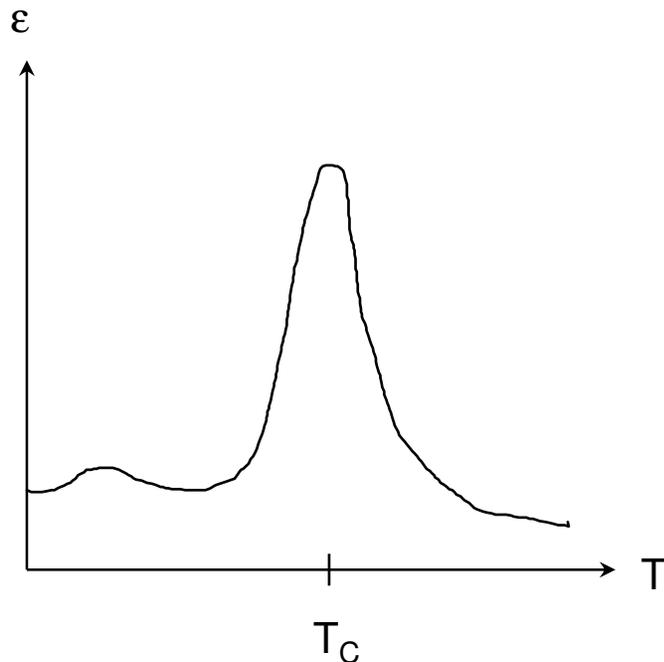
- Bei den Phasenübergängen (kubisch  $\rightarrow$  tetragonal  $\rightarrow$  monoklin  $\rightarrow$  rhomboedrisch) frieren diese Positionen sukzessive aus, d. h. es werden nur noch 4, 2 und 1 Position eingenommen



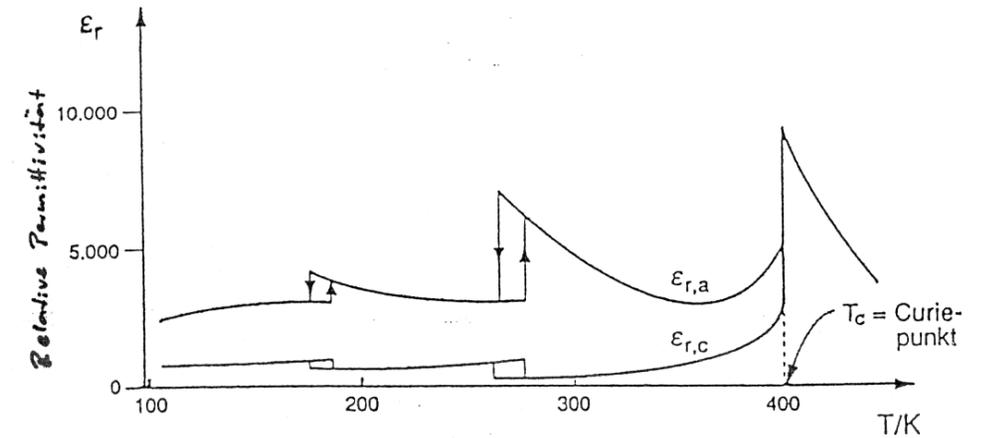
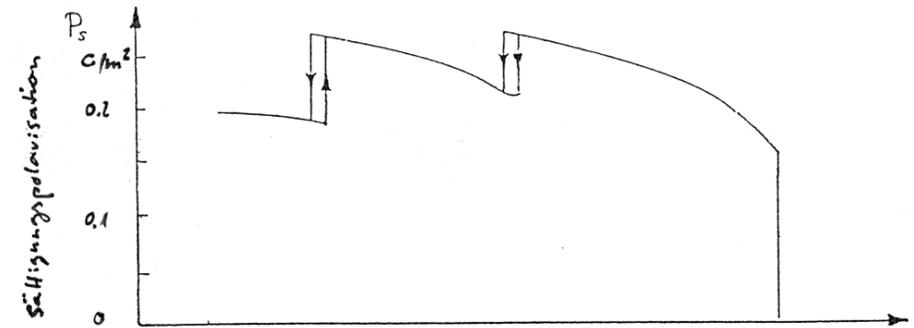
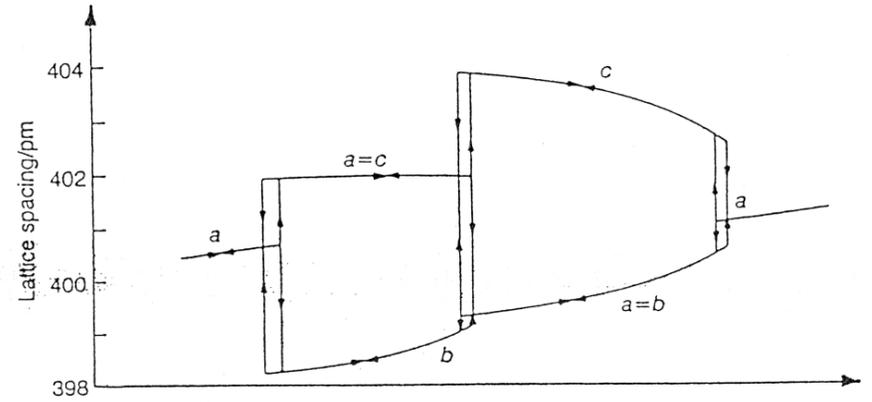
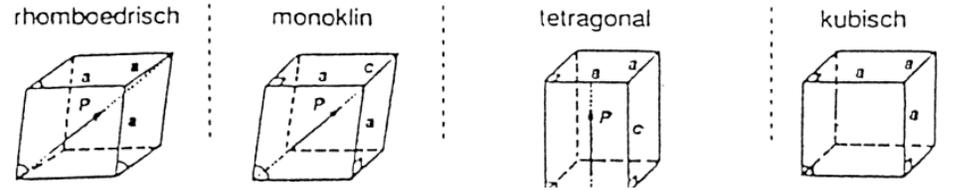
## Verhalten oberhalb der kritischen Temperatur $T_C$

- Die ferroelektrische Polarisation verschwindet; der Kristall ist im *paraelektrischen Zustand* und folgt einem *Curie-Weiss-Gesetz*,  $\chi_{el} = C/(T-T_C)$
- $T_C$  kann (muss aber nicht) mit einem Phasenübergang 1. Ordnung zusammenfallen
- Am ferroelektrischen Phasenübergang zeigt die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  ein ausgeprägtes Maximum

- $\epsilon_r$ , die Sättigungspolarisation  $P_S$  und die Gitterparameter weisen für Ordnungsphänomene typische Hystereseeffekte auf



# Einfluss der Phasenumwandlungen auf Materialeigenschaften (Beispiel: BaTiO<sub>3</sub>)



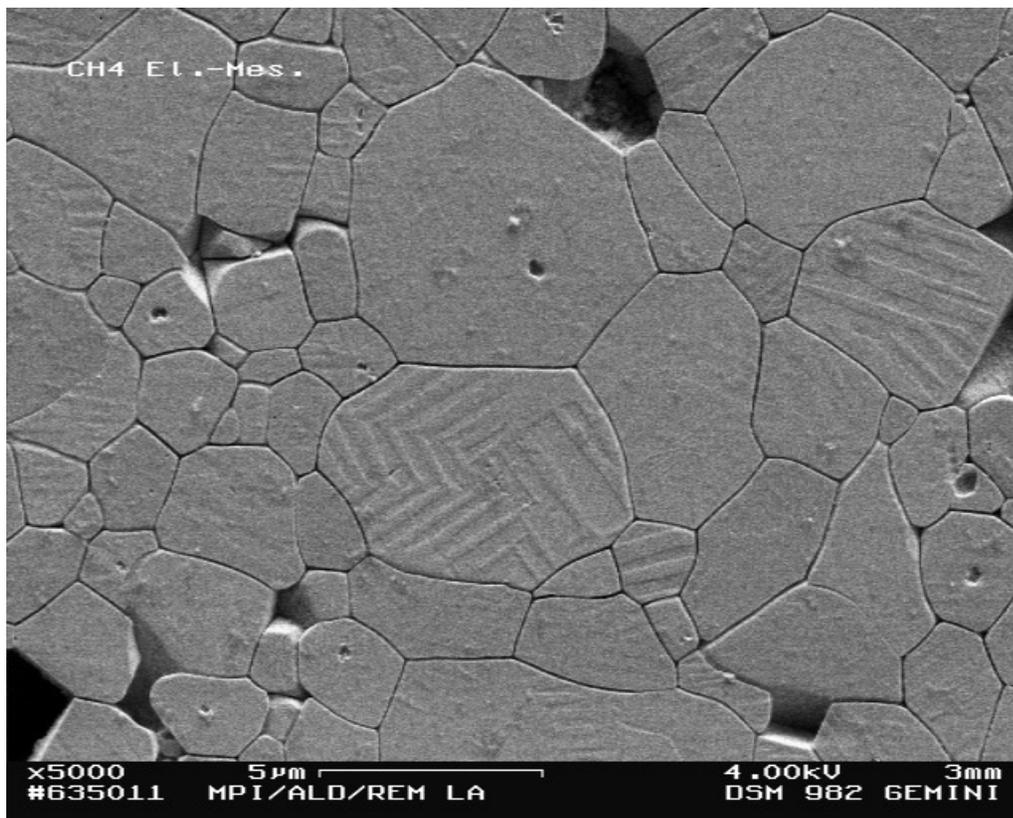
## Domänenstruktur

Unterhalb  $T_C$  organisiert sich die spontane Polarisation zu räumlich ausgedehnten Bereichen homogener Polarisation (*Domänen*). Zwischen benachbarten Domänen ändert sich die Polarisationsrichtung.

Wenn  $\mu$  das elementare Dipolmoment und  $N$  die Anzahl der Dipole bezeichnet, dann ist die *Sättigungspolarisation* bei erzwungener paralleler Ausrichtung aller Domänen (in einem starken äußeren Feld)  $P_S = N \mu$

Mikroskopisch sind zwei Arten von Domänen beobachtbar:

90°-Domänen, die ein Fischgräten-Muster bilden, und unregelmäßig angeordnete 180°-Domänen



Die Domänenstruktur läßt sich in Schlibfbildern von BaTiO<sub>3</sub> z. B. durch Ätzen mit HCl + HF sichtbar machen und ist stark gefügeabhängig.

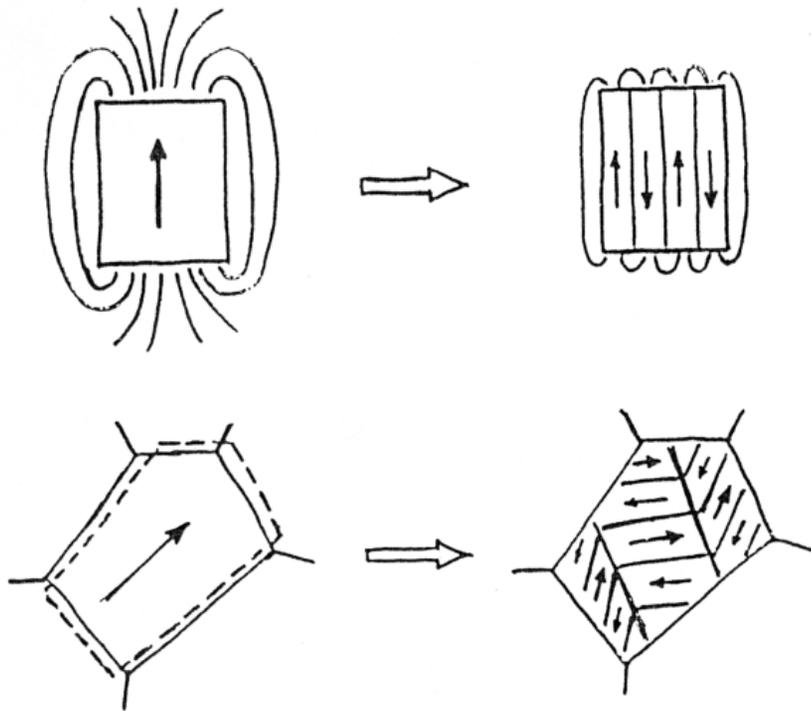
In fein kristallinen Materialien ( $< 1 \mu\text{m}$ ) verschwinden die Domänen, und die Permittivität  $\epsilon_r$  bei Temperaturen unterhalb des Maximums bei  $T_C$  steigt deutlich an – Vergleich mit *Ausdehnung von Raumladungszonen*

## Gründe für die Ausbildung der Domänenstruktur:

- Reduzierung des elektrostatischen Streufeldes ( $\rightarrow$  180° - Domänen),
- Relaxation mechanischer Spannungen, die sich in spontan polarisiertem Material wegen der gleichzeitigen Anwesenheit des piezoelektrischen Effektes aufbauen ( $\rightarrow$  90° - Domänen).

Insgesamt wird die Gesamtenergie minimiert:  $W = W_{\text{streu}} + W_{\text{relax}} + W_{\text{dw}}$ .

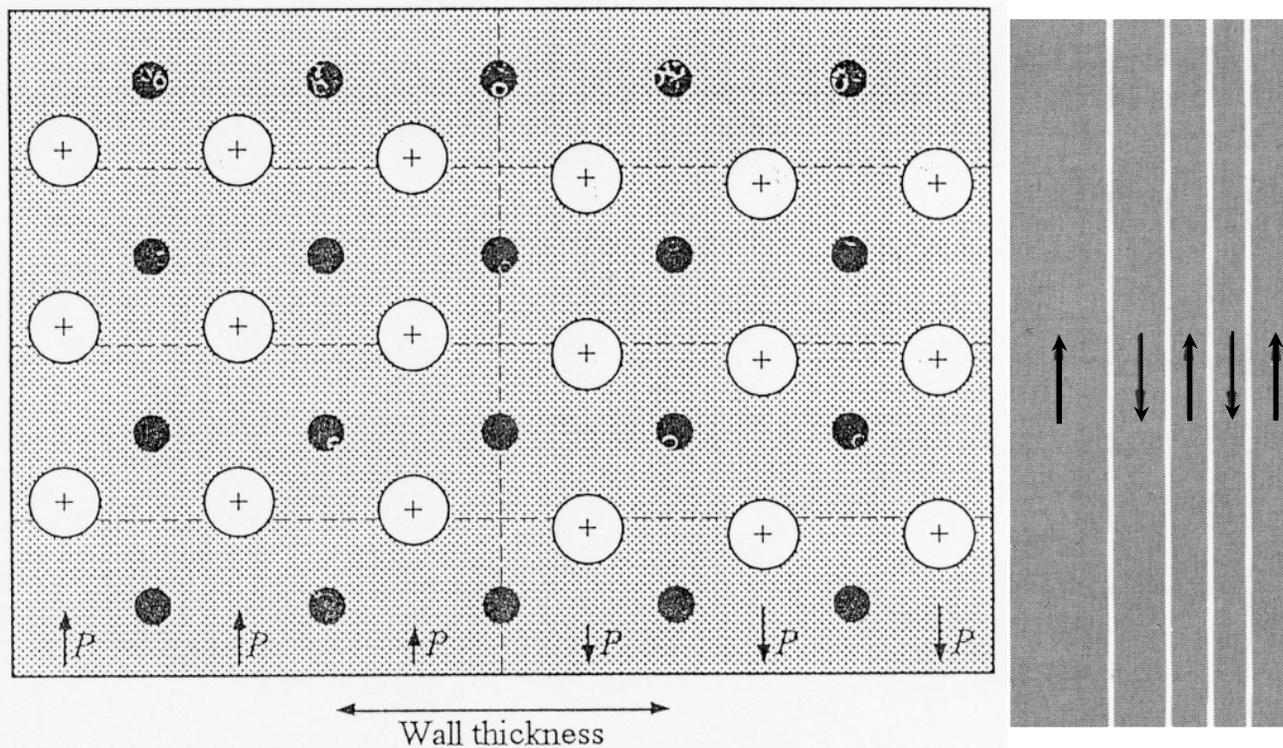
$W_{\text{dw}}$ : Domänenwände  
– atomare Struktur?



## Atomare Struktur der ferroelektrischen Domänen:

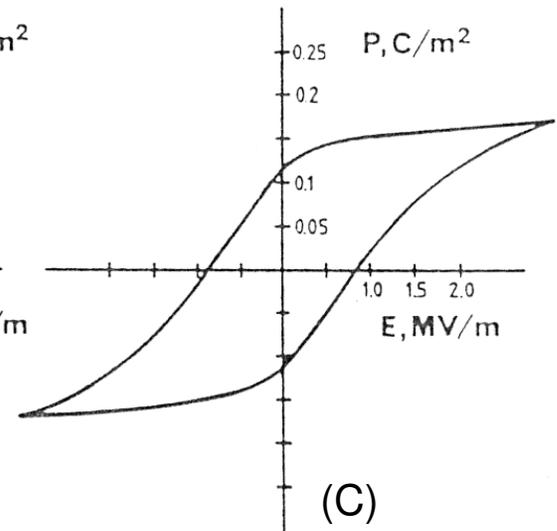
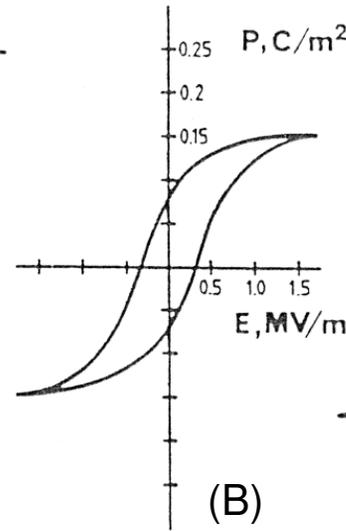
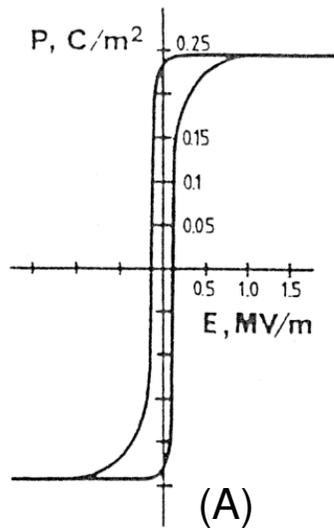
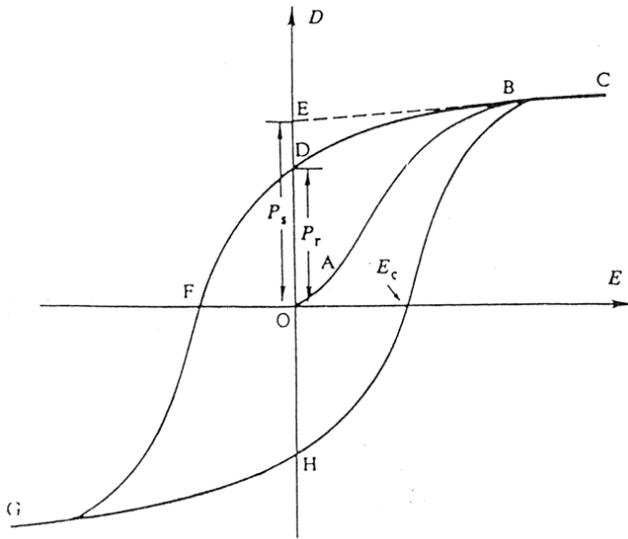
Die Ausrichtungsmöglichkeiten der elementaren Dipole (Orbitale) sind an die Kristallachsen gebunden. Deshalb (und wegen der schwächeren Kopplung zwischen  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{P}$  i. Vgl. zu  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{M}$ ) sind die Domänenwände im Unterschied zum Ferromagnetismus nicht ausgedehnt, sondern die Polarisationsrichtung wechselt abrupt zwischen benachbarten Elementarzellen.

Die hohe räumliche Lokalisierung der Wandenergie  $W_{dw}$  führt dazu, dass die Domänenwände im Vergleich zu magnetischen Domänenwänden weniger beweglich sind.



Ein weiterer Unterschied zum Ferromagnetismus ist, dass normalerweise auch nach der Polarisation im äußeren elektrischen Feld an der Oberfläche ferroelektrischer Festkörper kein Dipolmoment herrscht, weil elektronische (Oberflächen-)Leitfähigkeit für eine Ladungskompensation auf makroskopischer Skala sorgt. Vgl. hierzu Abschnitt 3.7 über *Elektrete*.

Nach Abschalten des äußeren E-Feldes bleibt in Ferroelektrika eine remanente elektrische Polarisation erhalten, d. h. die Domänen nehmen keine statistische Orientierung mehr an. Insgesamt wird im angelegten elektrischen Feld eine Hystereseschleife durchlaufen.



(A) BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall

(B) Grobk. BaTiO<sub>3</sub>-Keramik

(C) (Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>

180°-Wände leicht beweglich

180°-Wände eingeschränkt beweglich

Umpolung haupts. über 90°-Domänen

A→B: Neukurve

$P_s$ : (ferroelektr. Anteil der) Sättigungspolarisation

$P_r$ : remanente Polarisation

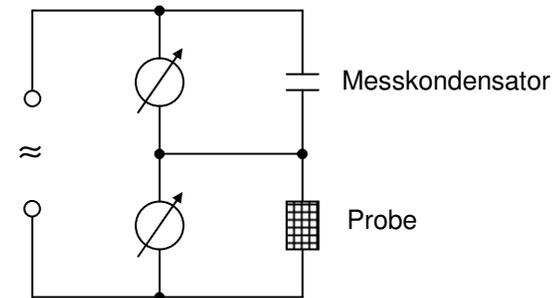
$E_c$ : Koerzitivfeldstärke

Wegen  $\mathbf{P} \gg \epsilon_0 \mathbf{E}$  gilt bei Ferroelektrika  $\mathbf{D} \approx \mathbf{P}$

→ Äquivalenz von P-E- und D-E-Auftragung

Die Form der Hystereseschleife ist material- und frequenzabhängig

Anordnung zur Messung der Hysterese:

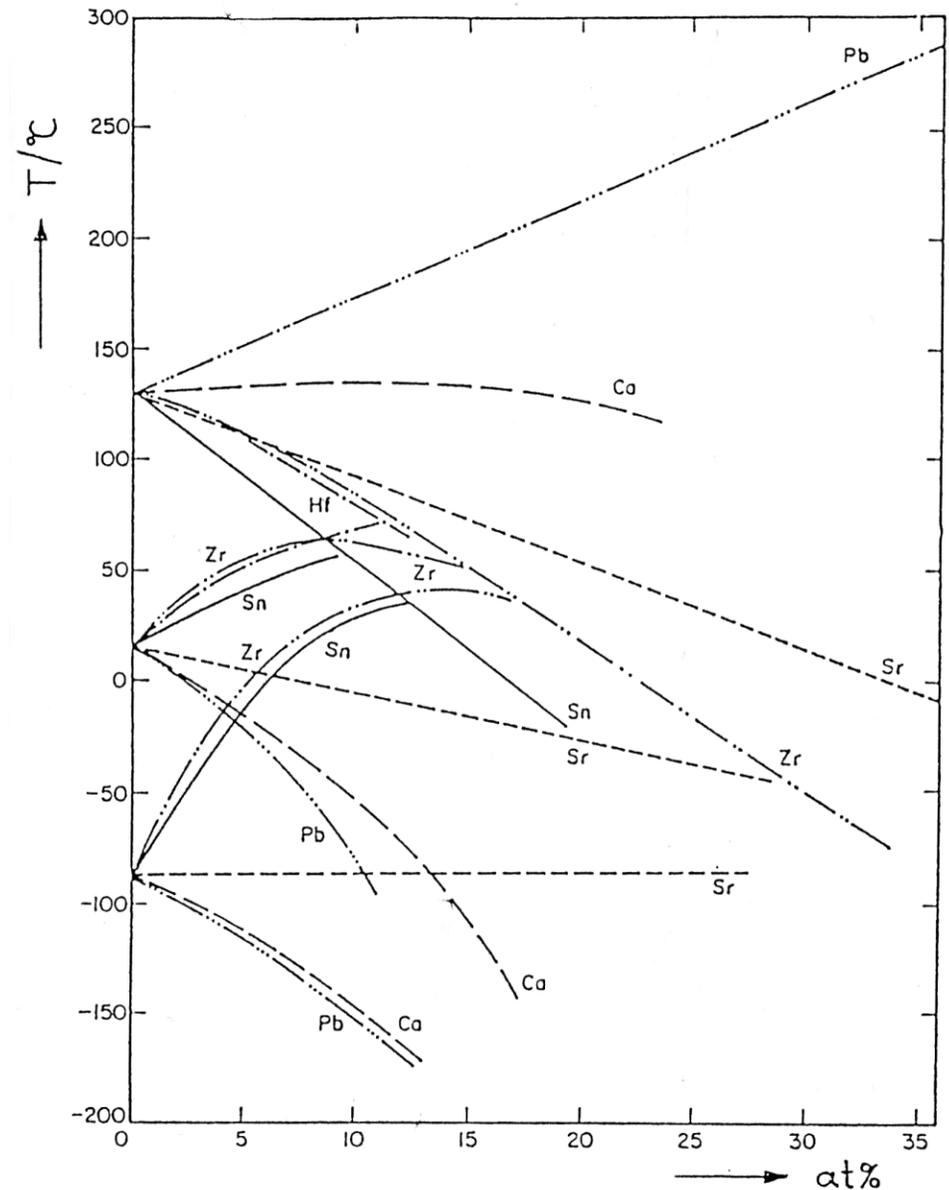
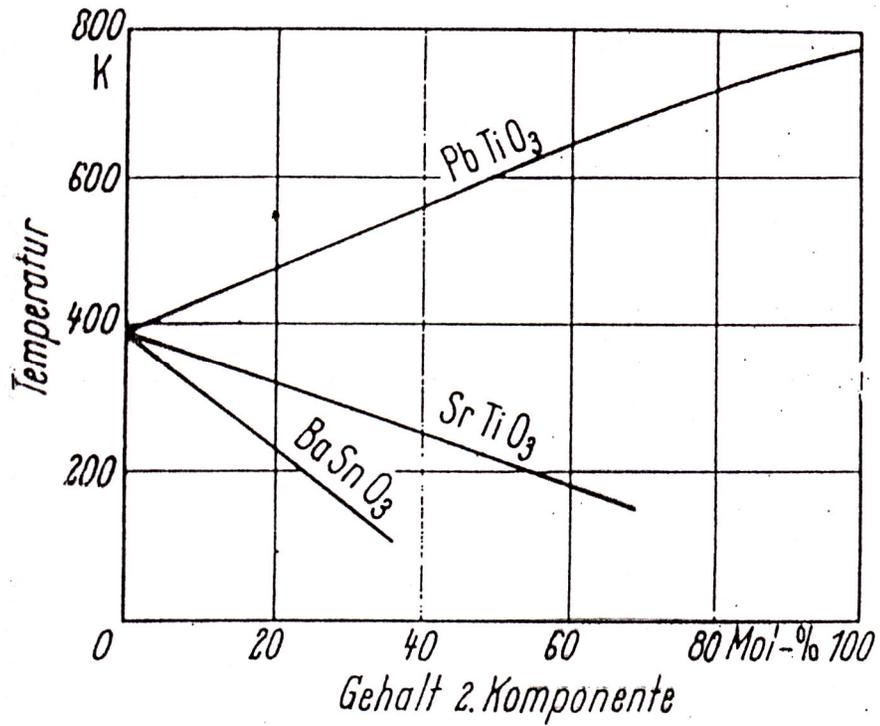


### 3.9.2 Ferroelektrische Kondensator-Dielektrika („TYP II“)

#### Werkstoffherstellung von BaTiO<sub>3</sub>

- Ausgangsstoffe BaO (bzw. BaCO<sub>3</sub>) + TiO<sub>2</sub> ; TiO<sub>2</sub>-Überschuss (z. B. + 0.03 TiO<sub>2</sub>);  
Sintern z. B. bei 1350 °C, 10 h an Luft
- Eutektische Temperatur im System BaO-TiO<sub>2</sub> bei 1320 °C ⇒  
**Festphasensintern bei T<sub>S</sub> < 1320 °C** → feinkörniges Gefüge  
oder  
**Flüssigphasensintern T<sub>S</sub> > 1320 °C** → grobes Gefüge, Riesenkörner, Poren im Korninnern,  
Fremdphasen wie Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>
- Absenken der Sintertemperatur: Eutektikum mit SiO<sub>2</sub> bei 1250 °C  
→ Kompatibilität zu AgPd-Elektrodenmaterialien; (Vgl. Abschnitt 3.2)
- Dotieren mit aliovalenten Kationen (La<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, ...) zur Erreichung feinkörnigerer Gefüge
- Sintern in reduzierender Atmosphäre (niedriger O<sub>2</sub>-Partialdruck) erzeugt O-Leerstellen →  
erhöhte Leitfähigkeit (n-Typ-Halbleitung)
- Dotieren mit niederwertigen Kationen wie Mn<sup>3+</sup> (Akzeptordotierung) stellt die Isolationswirkung  
wieder her → Durch Kombination beider Effekte lassen sich Körner mit leitfähigem Innern und  
isolierender Oberfläche erzeugen (siehe Abschnitt über Sperrschicht-Kondensatoren)
- Dotieren zur Anpassung von T<sub>C</sub> (Sr<sup>2+</sup> → Absenkung, Pb<sup>2+</sup> → Anhebung);  
dadurch Erhöhung von ε<sub>r</sub> bzw. verbesserte Konstanz von ε<sub>r</sub> im Bereich der Anwendungs-  
temperatur

– Dotieren zur Anpassung von  $T_C$  ( $\text{Sr}^{2+} \rightarrow$  Absenkung,  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow$  Anhebung);  
 dadurch Erhöhung von  $\epsilon_r$  bzw. verbesserte Konstanz von  $\epsilon_r$  im Bereich der Anwendungs-  
 temperatur



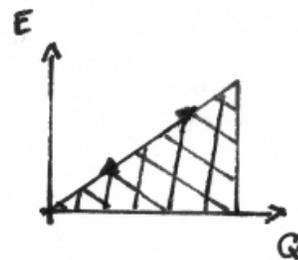
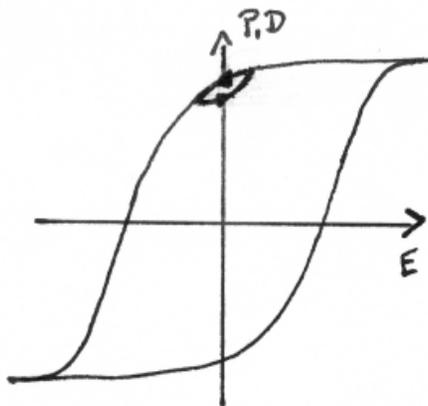
## Anforderungen an Kondensatormaterialien

- hohe Permittivität,  $\epsilon_r$  → o.k.,  $\epsilon_r \approx 10^4$
- geringe Umelektrisierungsverluste → problematisch!
- Alterungsbeständigkeit → problematisch!
- Konstanz von  $\epsilon_r$  im relevanten Temperaturbereich → problematisch!
- Konstanz von  $\epsilon_r$  im relevanten Frequenzbereich → problematisch!

### • Umelektrisierungsverluste:

Anders als beim idealen Kondensator fallen bei ferroelektrischen Kondensatoren Lade- und Entladekurve nicht zusammen: "kleine Hysterese"

→ Umelektrisierungsverluste; die Energie  $A = \oint E dP$  wird durch Domänenprozesse dissipiert

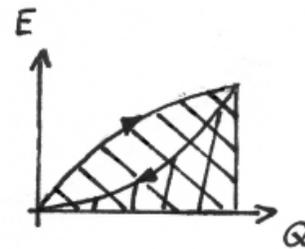


ideal:

$$\tan \delta = 0$$

real, nicht  
ferroelektrisch:

$$\tan \delta \approx 10^{-4}$$



ferroelektrisch:

$$\tan \delta \approx 10^{-2}$$

- Alterung von ferroelektrischen Materialien

Polarisierbarkeit, Permittivität und piezoelektrische Koeffizienten nehmen ab, elastische Steifigkeit und mechanische Schwingfrequenz nehmen zu

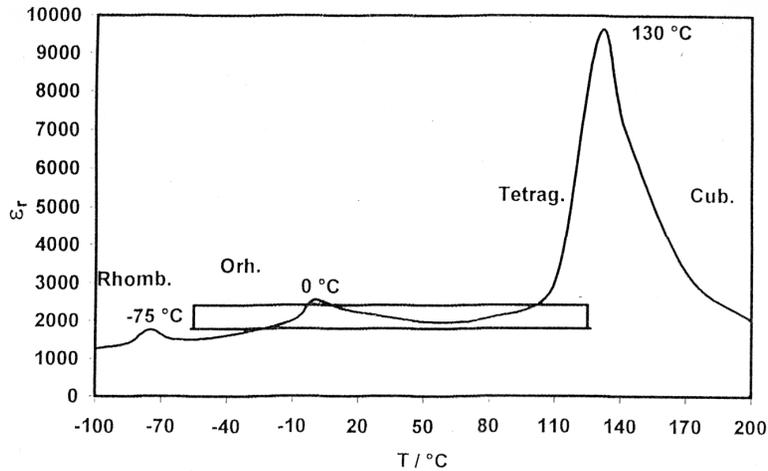
Gründe:

- Verlagerung der Zusätze im Material (Ionenmigration);
- Domänenumschaltprozesse + Kornstruktur → Eigenspannungen → Schädigung

Betriebsdauer von Bauteilen maximal einige Jahre; besonders gravierende Einschränkung für die Hochintegration von ferroelektrischen Kondensatoren in FERAM-Bausteinen mit einigen  $10^9$  Speicherzellen und Taktfrequenzen um  $10^8$  Hz

- Erhöhung von  $\epsilon_r$  gegenüber reinem  $\text{BaTiO}_3$  ( $\epsilon_r = 9000$ ):  
Mischkristalle mit eingebauten Gitterstörungen  
→ max.  $\epsilon_r = 15000$

- Einebnung der scharfen Maxima in der  $\epsilon_r(T)$ -Kurve:



- 1. Mischkristalle mit Konzentrationsgradienten,  
z. B. in  $\text{BaTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$   
→ Verschmieren von  $T_C$

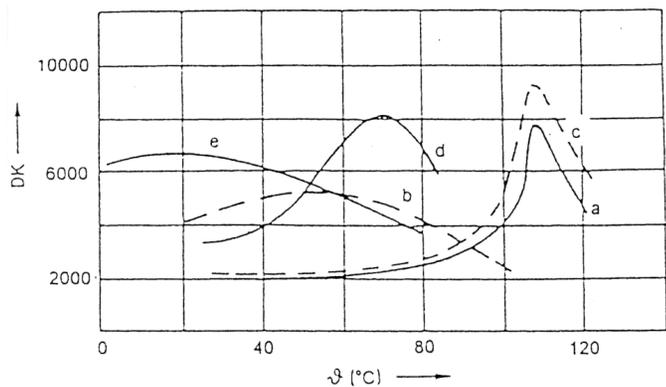
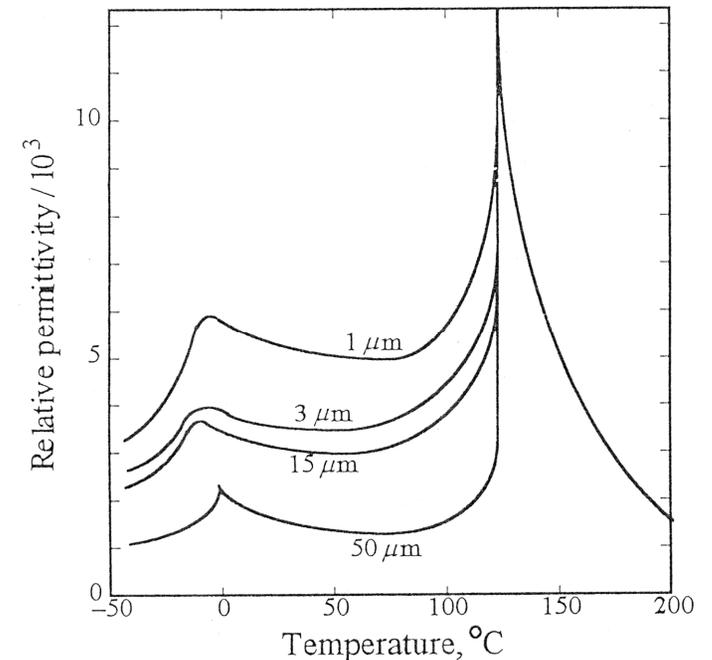


Abb. 3.24. Temperaturabhängigkeit der  $Dk$  einiger Versätze des Systems  $\text{BaTiO}_3 - \text{CaZrO}_3$  mit  $\text{MgO}$ -Zuschlägen [3.35]

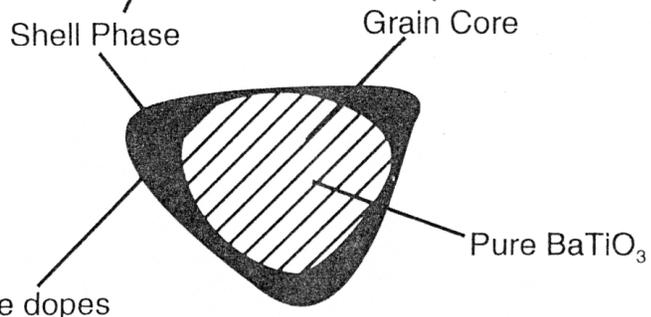
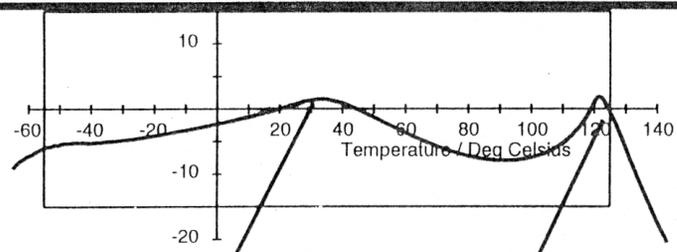
- a) 100%  $\text{BaTiO}_3$
- b)  $\text{BaTiO}_3$  mit 0,5%  $\text{MgO}$
- c) 98%  $\text{BaTiO}_3$ , 2%  $\text{CaZrO}_3$
- d) 98%  $\text{BaTiO}_3$ , 2%  $\text{CaZrO}_3$ , 0,25%  $\text{MgO}$
- e) wie d), aber mit 0,5%  $\text{MgO}$

- 2. Feinkörnige Gefüge ( $0.5-1 \mu\text{m}$ ) durch dotieren mit aliovalenten Kationen wie  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$   
→ Verlust der Domänenstruktur  
→ Erhöhung von  $\epsilon_r$  im Bereich unterhalb von  $T_C$



3. Zweiphasige Materialien mit Kern-Rand-Kornstruktur durch Flüssigphasensintern  
 → Überlagerung verschiedener  $T_C$

Core-Shell Structure Material

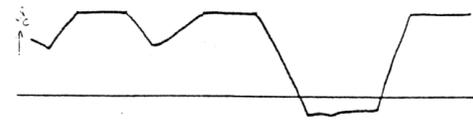
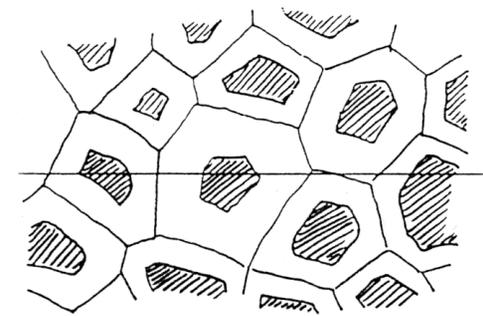
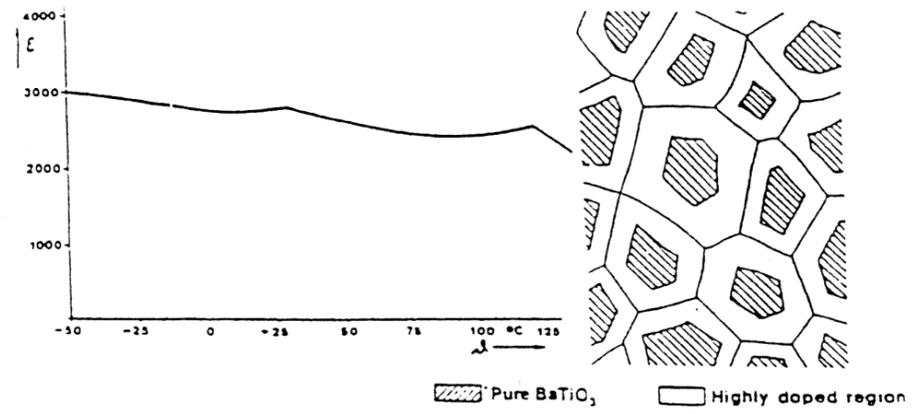


Philips Research Laboratories Aachen

X7R-BME Development

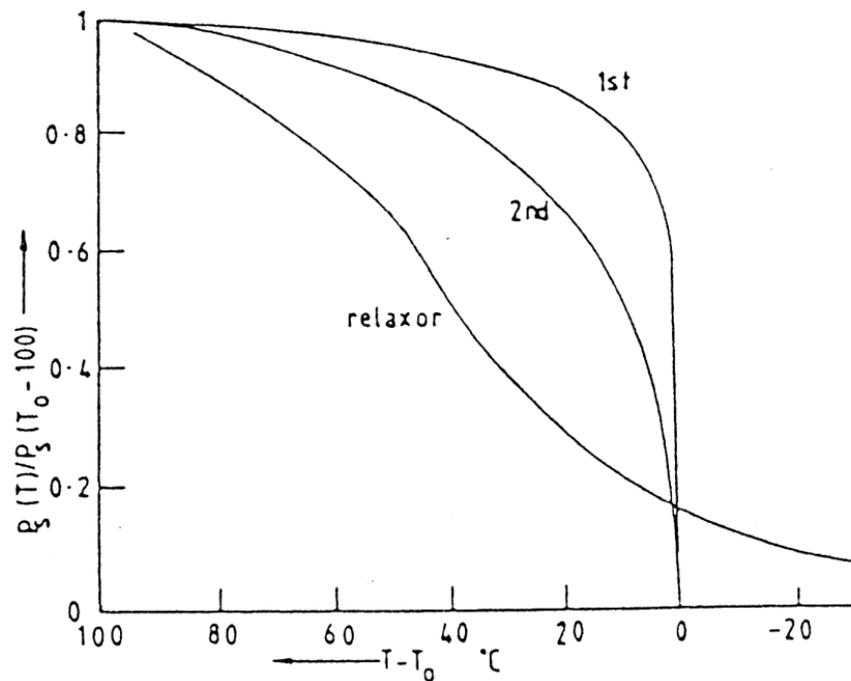


**PHILIPS**



#### 4. Relaxor-Ferroelektrika mit diffusem Phasenübergang

- Spontaner, in Röntgenbeugungsaufnahmen sichtbarer Phasenübergang bei  $T_C$  fehlt
- Phasenübergang kann durch elektrische Felder / mechanische Spannungen induziert werden; bei  $T > T_C$  reversibel, bei  $T < T_C$  irreversibel
- Maximum in  $\epsilon_r$  ist weniger ausgeprägt; in der Regel ist  $T(\text{max. } \epsilon_r) > T_C$
- Materialien mit mittelreichweitiger chemischer Ordnung: Clusterbildung in Mischkristallen, z. B.  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ , und Ordnungs-Unordnungs-Systeme wie  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ .



# Klassifizierung dielektrischer Materialien für Typ II - Kondensatoren

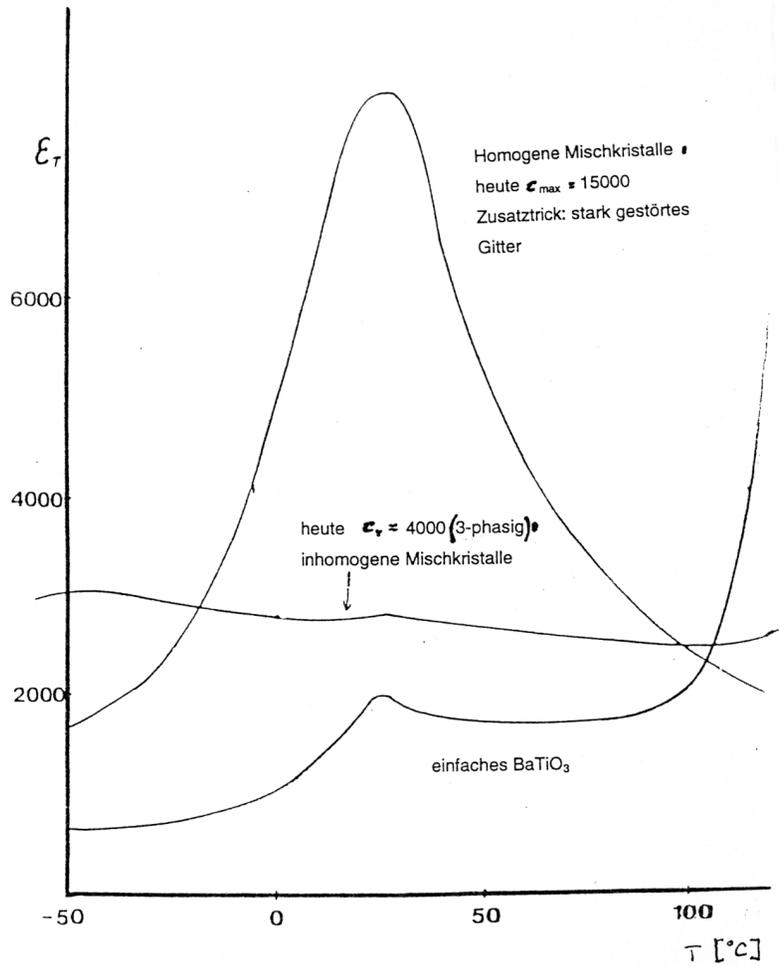
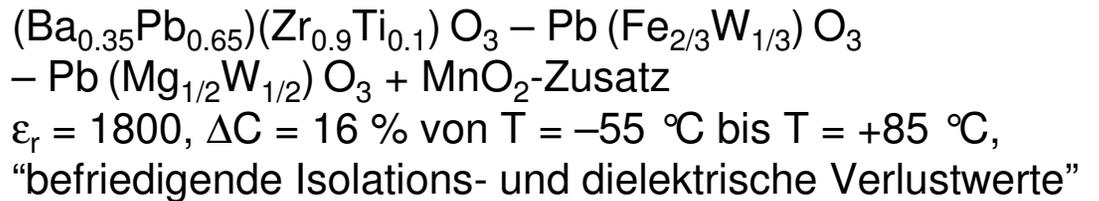
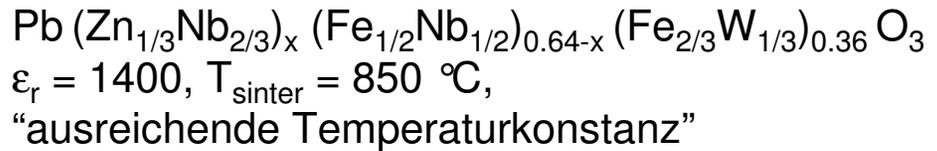


Tabelle 3.3. Anforderungen an den Temperaturgang und die erreichbaren  $D_k$  einiger keramischer Dielektrika vom Typ II nach [3.39]

Typ	Temperaturbereich °C	$\Delta C/C_{25\%}$	$\epsilon_{\min}$ 25°/1 kHz
Y5V	-30 bis +85	+20 -82	12 000 (14 000)
Z5U	10 bis +85	+20 -55	10 000
X7R	-55 bis +125	+15 (+10) -15 (-10)	2 000 (2 600)
X5R	-55 bis +85	+10 -10	2 500

Beispiele für technische Zusammensetzungen (weitgehend empirisch bestimmt):



⇒ starke gegenseitige Beeinflussung der zu optimierenden Kennwerte

## Sperrschicht-Kondensatoren (Typ III - Kondensatoren)

Langes Sintern von  $\text{BaTiO}_3$  in reduzierender Atmosphäre → halbleitend

1. Innere Sperrschichten: schnelles Reoxidieren → Sauerstoffeinbau nur an Korngrenzen, Korninneres bleibt halbleitend; Material bildet ein Netzwerk aus serien- und parallelgeschalteten Mikrokondensatoren mit sehr hoher resultierender Kapazität
2. Äußere Sperrschichten: Einbrennen Cu- und glashaltiger Paste  
→ Substitution von Ti durch Cu an der  $\text{BaTiO}_3$ -Oberfläche  
→ isolierende Grenzfläche;  
Aufnahme von Ti durch das Glas  
→ Leitfähigkeit, leitender Abschluss nach außen.

Nachteil: Volumen bleibt ungenutzt - veraltete Technik

## FERAM-Speicher

- Hohe relative Dielektrizitätskonstante → Reduktion des Platzbedarfs pro Bit in DRAM-Speicherbausteinen (vgl. Abschnitt 3.6)
- Nicht-flüchtige Informationsspeicherung durch remanente Polarisation
- z. Zt. noch Probleme mit der Temperaturabhängigkeit der Kapazität, hohen dielektrischen Verlustfaktoren, Alterungsbeständigkeit bei hohen Schaltfrequenzen

# 2. Keramische Leiter

## ***2.1 Hochtemperatur-Heizelemente***

- $R \sim 0,01 - 1 \Omega \text{ m}$  ( $\sigma = 10^2 - 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ )
- Heizelemente: 0.5 – 2 cm Durchmesser, ca.1m lang
- zum Vergleich: R (Metalle)  $\sim 10^{-7} \Omega \text{ m}$
- andere Geometrien:
- **altes Heizelement zeigen (Bild ?)**
- Vorteil: hohe Temperaturen in Luft (oxidierende Atmosphäre)

# 2. Keramische Leiter

## *Siliziumcarbid (SiC)*

- Hardstoff: in Luft durch  $\text{SiO}_2$  passiviert → bis  $T = 1650^\circ\text{C}$  einsetzbar
- Herstellung über Acheson-Prozess:
  - großer Strom durch Graphit umgeben von Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ )
  - $\text{SiC} + \text{CO}$  werden bei  $T = 2500^\circ\text{C}$  in der Reaktionszone gebildet
  - $\alpha$ -SiC (kubisch, diamantähnlich)  $< 2000^\circ\text{C}$
  - irreversible Umwandlung in  $\beta$ -SiC (hexagonale und rhombohedrische Varianten)
- Eigenschaften:
  - Härte: 9
  - hohe Festigkeit bei hohen Temperaturen
  - hohe thermische Leitfähigkeit
  - geringe thermische Ausdehnung
  - **hohe Leitfähigkeit !!!**

## 2. Keramische Leiter

- Reines SiC fungiert als Halbleiter:
- kub.: Halbleiter (Bandlücke:  $E_g \sim 2,3$  eV), gelblich
- hex.: Halbleiter (Bandlücke:  $E_g \sim 3$  eV)
- Breite Bandlücke → blaue LEDs (1990-5, danach GaN)
  
- Einkristalle nach Czochralski für Halbleiteranwendungen
  - SiC-Wafer durch Gasphasenepitaxie (Sublimation bei  $T \sim 2400$  °C)
  - kommerziell:  $\varnothing > 5$  cm erhältlich
  
- Anwendungsgebiete:
  - Hochleistungstransistoren, Mikrowellen oder Radar-Erzeuger, UV-Sensor, etc.
- Farbe von SiC hängt von Verunreinigungen ab (B, Al, N oder P)
- reines SiC (99,5%) bereits gut leitend bei Raumtemperatur

# 2. Keramische Leiter

- Herstellung von SiC-Heizelementen:
  - druckloses Sintern
  - „reaction bonding“ ( SiC, C, Weichmacher – Grünkörper → Reaktion in Si-Schmelze)
  - in situ Bildung (aus Graphit und SiO)

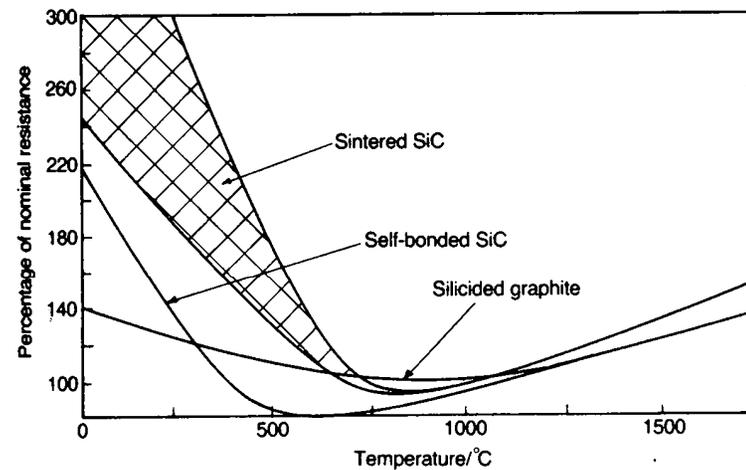


Fig. 4.2 Resistance-temperature characteristics of SiC elements prepared by various methods.

## 2. Keramische Leiter

- Widerstands-Temperatur-Charakteristika von SiC-Elementen:
  - bei  $T = 1000\text{ °C}$   $1/\sigma \sim 10^{-3}\ \Omega\ \text{m}$  ( $\sigma \sim 10\ \text{S/cm}$ )
  - bei Temperaturen  $< 800\text{ °C}$  Leitfähigkeit extrinsisch
  - Bei Temperaturen  $> 800\text{ °C}$  reproduzierbar aber wegen komplexer Struktur/Mikrostruktur schlecht verstanden
- beachte: Widerstand steigt an (kritisch bei Heizelementen)

## 2. Keramische Leiter

### ***Molybdändisilizid (MoSi<sub>2</sub>)***

- Höchsttemperatur-Anwendungen (bis ca. 1800 °C), passiviert wie SiC
- Widerstand zeigt metallisches Verhalten
  - $2,5 \cdot 10^3$  S/cm bei RT
  - $4 \cdot 10^4$  S/cm bei 1800 °C
- Kommerzielles Molybdändisilizid „Kanthal Super“ (Mischung aus MoSi<sub>2</sub> - Pulver und Alumosilikatglas)
- weich bei hohen Temperaturen → vertikale Anordnung

# 2. Keramische Leiter

## ***Lanthanchromit ( $\text{LaCrO}_3$ )***

- erste Anwendung als Elektrodenmaterial für MHD Generatoren
  - vereint hohen Schmelzpunkt ( $T_m = 2500\text{ °C}$ ) mit hoher elektronischer Leitfähigkeit  $\sigma$  ( $1400\text{ °C}$ ) =  $100\text{ S/m}$  (Löcherleiter), korrosionsbeständig
- Struktur: lathanidische Perowskitmodifikation ( $\text{RTO}_3$  mit  $\text{R} = \text{La}$ )
- Leitfähigkeit:
  - intrinsisch: bei hohen Temperaturen:  $\text{Cr}^{4+}$  -Bildung (Akzeptor) → Bildung von Löchern ( $h\cdot$ )
  - extrinsisch: Leitfähigkeitserhöhung durch Sr-Dotierung
- Herstellung: Sintern in red. Atmosphäre und anschließende Oxidation an Luft; Sr (Sinterhilfsmittel), Co (unterdrückt Kornwachstum)
- besonders geeignet als Heizelement in Luft
  - Temperaturen bis  $1800\text{ °C}$  → hohe Leitfähigkeit
  - in red. Atmosphäre fällt Leitfähigkeit ab !!!
- beachte: wird heute auch als bipolare Platte in Brennstoffzellen (SOFCs) eingesetzt

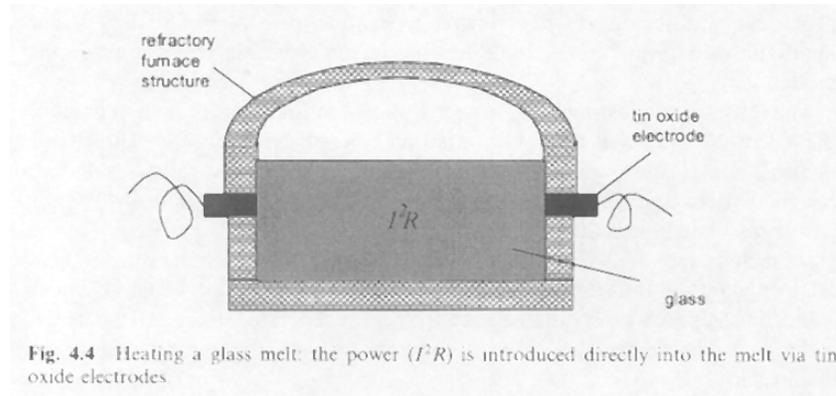
# 2. Keramische Leiter

## ***Zinnoxid (SnO<sub>2</sub>), Cassiterit***

- Struktur: tetragonales Rutil;  $a = 474 \text{ pm}$ ,  $c = 319 \text{ pm}$
- Halbleiter (Bandlücke: ca. 3,7 eV bei 0 K)
  - O (2p) Valenzband (voll); Sn (5s) Leitfähigkeitsband (leer)
- Leitfähigkeit:  $\sigma \text{ (RT)} \sim 10^{-8} \text{ S/cm} \rightarrow$  guter Isolator
- Sauerstoffunterschuss oder Donordotierung (z.B. Sb<sup>5+</sup>)
  - $\rightarrow$  Donorniveau liegt ca. 0,1 eV unter Leitungsband
- wichtige Parameter: Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Dotierungen (Verunreinigungen)
- Anwendungen:
  - Schmelzelektroden in Glastechnik (hohe elektrische Leitfähigkeit bei RT, hohe Korrosionsbeständigkeit, verfärben Glas nicht)
  - $\rightarrow$  vergleichbar mit Bleioxid in Gläsern

## 2. Keramische Leiter

### Glasschmelzofen



- Herstellung ( $\text{SnO}_2$ ): Sintern mit  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  als Sinterhilfsmittel,  $\text{Sb}/\text{As}$  als Donordotierung
- Abkühlen in reduzierender Atmosphäre, um zuzüglich Ladungsträger ( $e^-$ ) zu erzeugen (Sauerstoffleerstellen)  
→ Erhöhung von  $\sigma$  (RT)  $\sim 10 \text{ S/cm}$  !!!
- Weitere Anwendungen:
  - Gassensor (Tagushi-Sensor)
  - Displays, elektrochrome Anzeigen (leitend und transparent)
  - Na-Dampf Lampen

## 2. Keramische Leiter

### ***Zirkonia (ZrO<sub>2</sub>)***

- Nernststift (Lichtquelle, dotiert mit Th oder Ce)
- erfordert Vorwärmen, um notwendige O<sub>2</sub>- Leitfähigkeit zu erzeugen
- heute von Bedeutung in SOFCs und O<sub>2</sub> -Sensoren (I-Sensor)

# 2. Keramische Leiter

## 2.1.2 Widerstände mit spannungsabhängiger Leitfähigkeit (Varistoren)

Anwendungen:

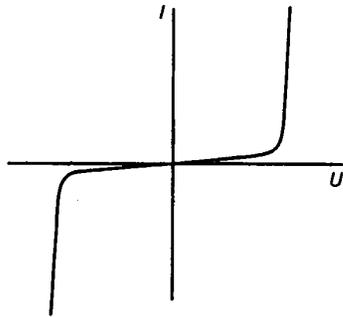


Fig. 4.7 Typical current-voltage relation for a voltage-dependent resistor.

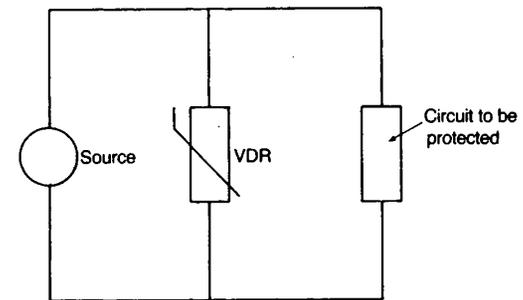


Fig. 4.8 Use of a voltage-dependent resistor (VDR) to protect a circuit against transients.

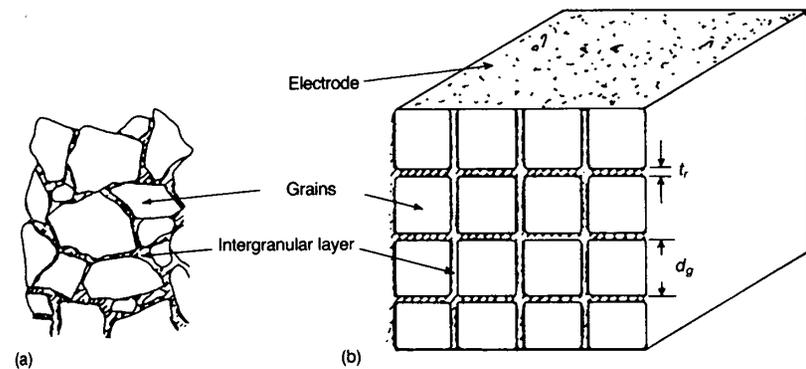


Fig. 4.9 Illustrations of (a) actual and (b) idealized microstructure of a varistor.

## 2. Keramische Leiter

- Varistoren: SiC oder ZnO basierte, **korngrenzenkontrollierte** Keramiken
- Beispiel: ZnO
  - (typisch: 96,5 ZnO – 0,5 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,0 CoO – 0,5 MnO – **1,0 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – 0,5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Korngrenzenphase ist Akzeptor für Elektronen
  - positive Raumladungen in ZnO
  - Bildung von „back to back“ Schottky –Barrieren:
    - sperrend in beide Richtungen ( $R \gg$ ) bis zur Durchbruchsspannung

# 2. Keramische Leiter

Schottky-Barrieren:

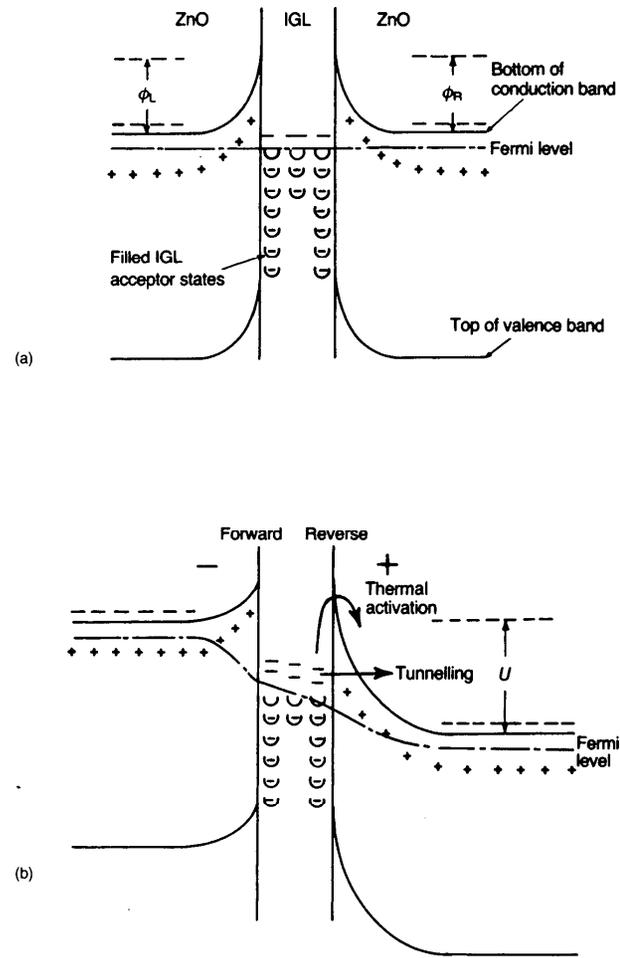


Fig. 4.10 Proposed electronic structure at a junction between semiconducting ZnO grains: (a) no voltage applied; (b) with applied voltage.

# 2. Keramische Leiter

Typische Strom-Spannungs-Charakteristik von Varistoren:

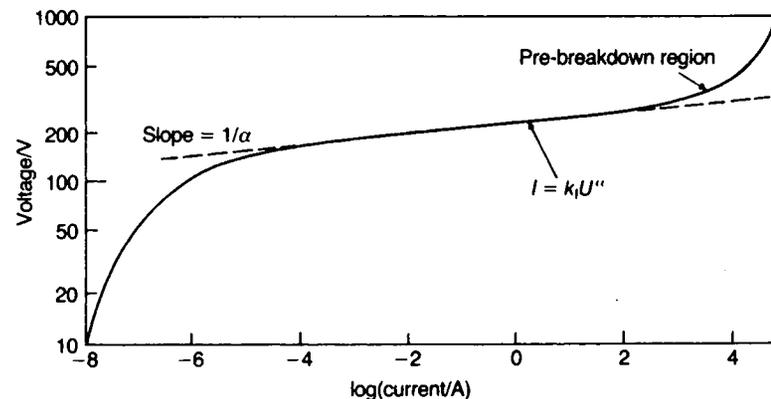


Fig. 4.11 Typical varistor voltage-current characteristic.

Der lineare Teil der logarithmischen Auftragung ist gegeben durch:

$$I = k U^\alpha$$

mit  $\beta = 1/\alpha$  ergibt sich für den Widerstand  $R = (U/I)$ :

$$R = U^{(1-\alpha)} / k$$

und für den Verlust  $P = (U I)$ :

$$P = k U^{(\alpha+1)}$$

## 2. Keramische Leiter

- Spannung muß sorgfältig limitiert werden:
  - z.B.  $\alpha = 25$  → 10% Spannungsanstieg erhöht Verlustleistung um Faktor 2,5 !!!
  - da Temperaturkoeffizient von R negativ, kann es zu Rückkopplungen kommen (Strom steigt bis zum elektrischen Durchbruch)
  - weitere Anwendungen: Unterdrücken von Funken in Schaltern in induktiven Schaltkreisen

# 2. Keramische Leiter

## Zinkoxid (ZnO):

Funktion der „Dotierungen“ in ZnO (Wurtzit):

- einfach zu Sintern, sehr stabil
- Bandlücke:  $E_g \sim 3,2 \text{ eV}$ , aber Sauerstoffunterschuss führt zu n-Leitung (z.B. durch schnelles Abkühlen)
- Sintern bei  $1250^\circ\text{C}$  nicht unter reduzierenden Bedingungen, da ansonsten Zn verdampft
- $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$  (auch Co und Cr) wirkt als Sauerstoffpuffer (O-Aufnahme beim Abkühlen, ohne dass sich die elektrischen Eigenschaften verändern)
- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sind beteiligt an der Bildung einer flüssigen Korngrenzphase (Akzeptor für  $e^-$ ) und an der n-Dotierung des ZnOs.

## 2. Keramische Leiter

### ***2.1.3 Ohmsche Widerstände***

***(mit verschwindenden, positiven und negativen  
Temperaturkoeffizienten)***

## 2. Keramische Leiter

### 2.1.3.1 Heißeiter (NTC-Thermistoren)

#### Merkmale

Negativer Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes ( $dR/dT$ ), nichtlineare  $R(T)$ -Kennlinie

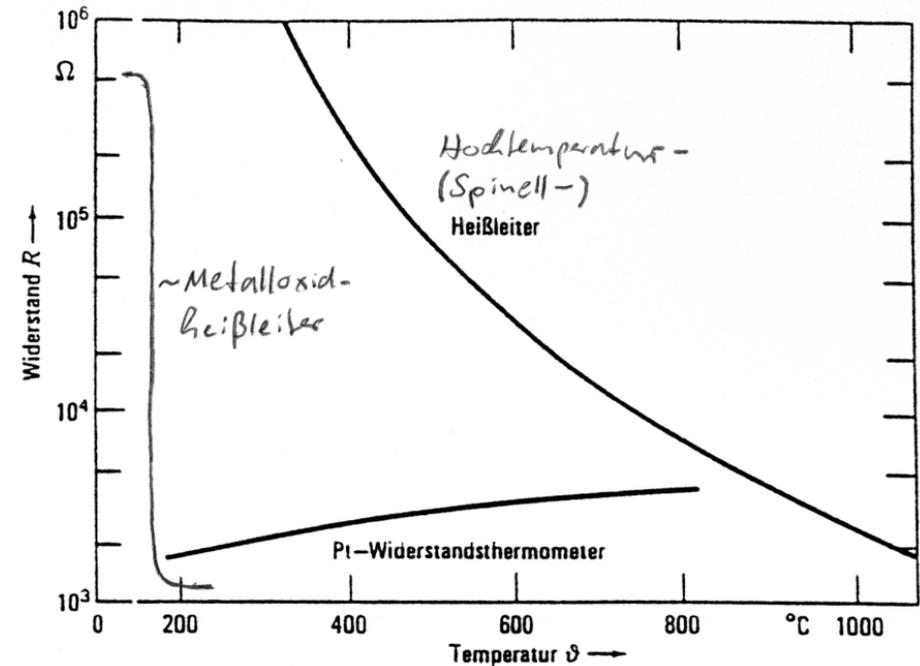
Die beobachtete Temperaturabhängigkeit

$$\rho(T) = A e^{B/T}, \quad A, B = f(T)$$

enthält keine Informationen über Details der Kristall- oder Mikrostruktur und ist mit unterschiedlichen physikalischen Modellen für

1. Ladungsträger-Bildungsmechanismen
2. Ladungstransport-Mechanismen

verträglich.



#### Materialien

Spinelle,  $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$

Hoch dotierte Metalloxide,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{AlZn}_{1-x}\text{O}$

## 1. Ladungsträger-Bildungsmechanismen

– (Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Mischkristalle aus normalem Spinell  $(A^{2+})_{\text{tetr.}} (B^{3+}_2)_{\text{okt.}} O^{2-}_4$   
und inversem Spinell  $(B^{3+})_{\text{tetr.}} (A^{2+} B^{3+})_{\text{okt.}} O^{2-}_4$

→ Valenztausch der Ionen möglich:  $A^{a+} + B^{b+} \longleftrightarrow A^{(a-1)+} + B^{(b+1)+}$

→ Platzwechsel der Elektronen, verbunden mit (geringer) Aktivierungsenergie

→ elektrischer Strom

– Hoch dotierte Metalloxide

$Li^+ (Ni^{2+}_{1-2x} Ni^{3+}_x) O^{2-}$  p-Leitung

$Al^{3+} (Zn^{2+}_{1-2x} Zn^{+}_x) O^{2-}$  n-Leitung

Zwischen Dotierung und Leitfähigkeit besteht ein stark nichtlinearer Zusammenhang, was ebenfalls eher auf einen aktivierten Leitungsprozess zwischen diskreten, gleichwertigen Zuständen als auf quasifreie Ladungsträgerbewegung in Energiebändern hinweist

– Kationen-Anionen-Stöchiometrieabweichung

durch niedrigen Sauerstoffpartialdruck beim Sintern

## 2. Ladungs-Transportmechanismen

- Hopping-Prozess:  
diffusive Bewegung von Elektronen / Defektelektronen von Gitterplatz zu Gitterplatz;  
thermisch aktiviert; temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit  
- kommerzielle NTC-Widerstände: B-Werte zwischen 1500 und 6000 K mit  $B = W_H/k$
  - Polaronenleitung:  
Quasiteilchen aus Ladungsträger und polarisierter (elastisch verzerrter) Gitterumgebung;  
aktivierter Prozess, Delokalisierungsenergie  $\approx$  Deformationsenergie
- ⇒ Auf jeden Fall handelt es sich um Volumeneffekte (vgl. PTC-Thermistoren: Grenzflächeneffekt)

## Herstellung und Bauformen

- übliche keramische Fertigungstechniken (Synthese, Aufbereitung, Formgebung, etc.)
- je nach Form, gewünschte Abmessungen, Genauigkeit, etc.

Tabletten, Perlen oder Röhrchen; vorzugsweise trocken gepresste Tabletten  
Sintern an Luft oder bei definiertem Sauerstoff-Partialdruck bei  $T \geq 1000 \text{ °C}$   
(d.h. bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen)

## Polaronen

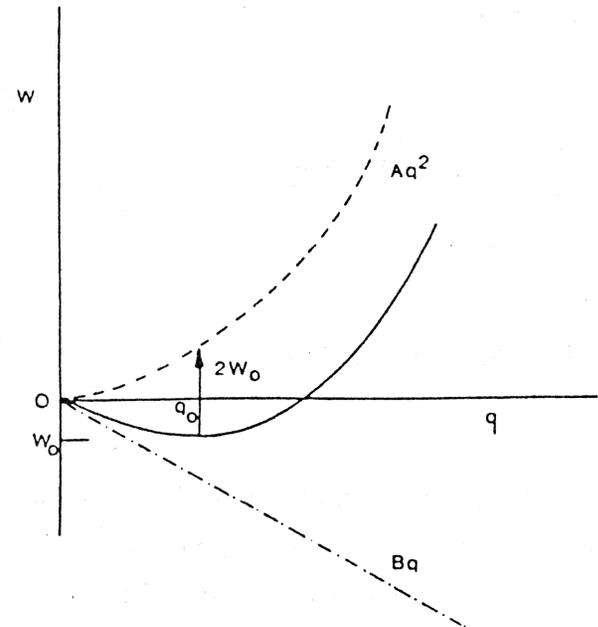
$e^-$  oder  $h^+$  im Gitter verursachen Verzerrungen ähnlich einem Fremdatom

→ Quasiteilchen mit Radius  $\approx 10\text{\AA}$  (durch das bei Polaronenwanderung mitgeschleppte Verzerrungsfeld erhöht sich die effektive Masse).

Bindung des Ladungsträgers an das Polarisationsfeld: Gleichgewicht zwischen

- Verringerung der elektrostatischen Energie durch Ladungsanziehung ( $\sim q$ ),
- Abstoßung der Gitterionen (Verzerrungsenergie:  $\sim q^2$ )

→  $\Delta W(r) = -Bq + Aq^2$ , Energieminimum bei  $q_0 = B/2A$ .



*Abb. 7: Schematische Darstellung der Bindungsenergie eines Polarons /2/.*

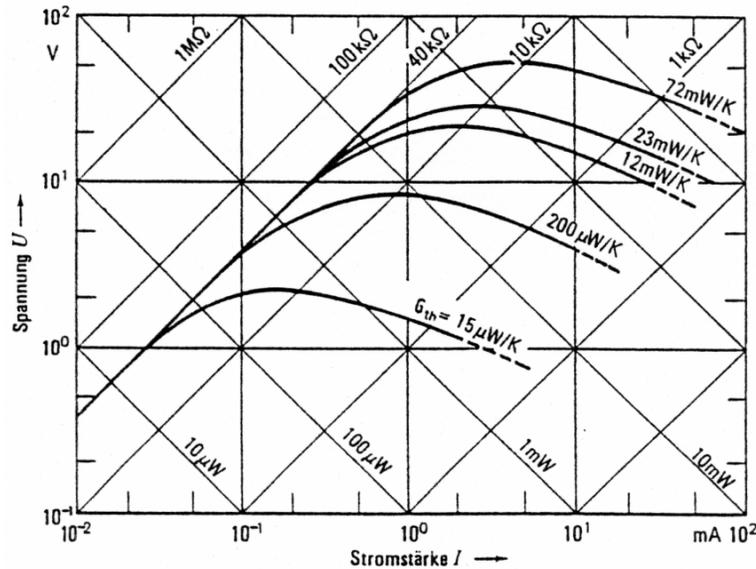
Wanderung von Punktdefekten:

Unterscheide Bildungs- und Migrationsenergie

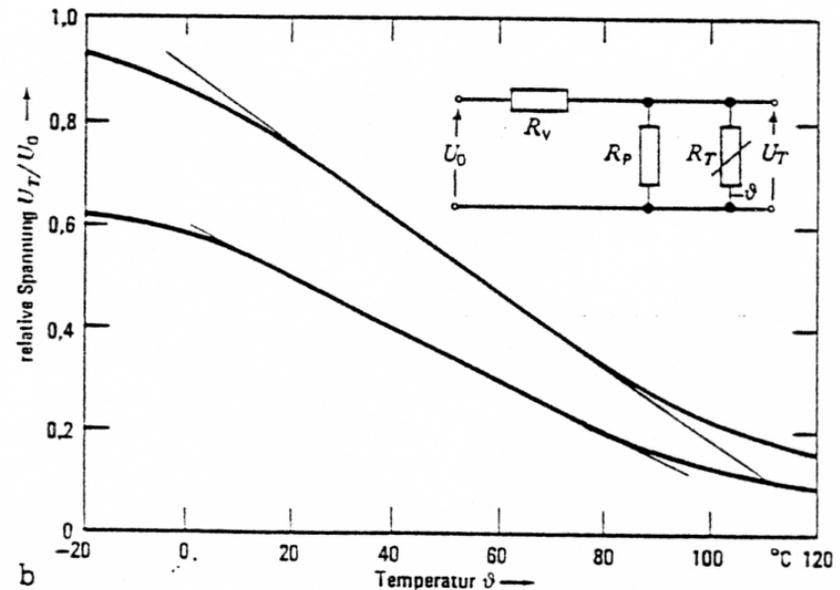
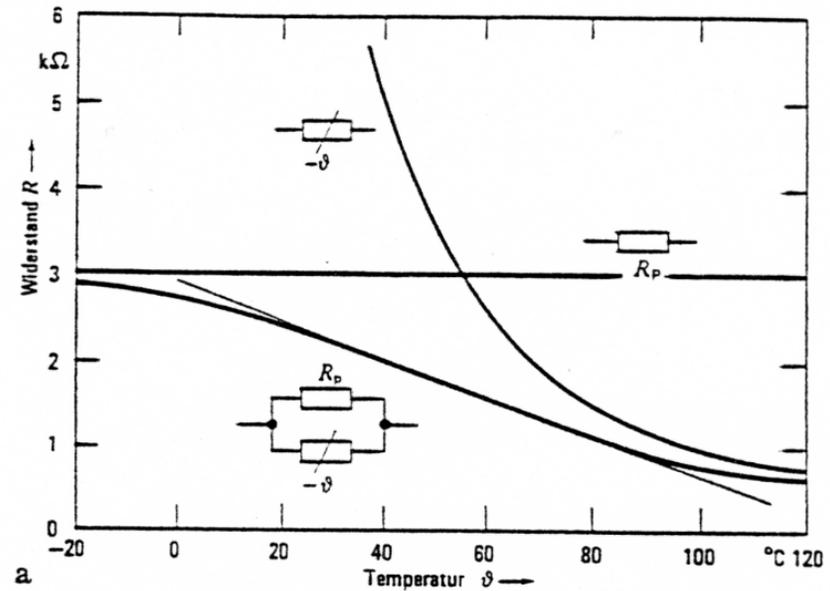
# Einsatzgebiete für NTC-Thermistoren

## 1. Temperaturmessung

- Erfordert Linearisierung der Widerstands-Temperatur-Kennlinie
- Problem der Joule'schen Erwärmung → zugeführte elektrische Energie muss klein sein, damit der Widerstand (nur) durch die Umgebungstemperatur bestimmt wird



Stationäre Spannungs-Strom-Kennlinien eines Heißleiters, der bei Raumtemperatur einen Widerstand von 40 kΩ besitzt, für verschiedene Wärmeableitungskoeffizienten  $G_{th}$  zum umgebenden Medium (mit eingezeichneten Linien konstanten Heißleiterwiderstands bzw. konstanter abgeführter Leistung)

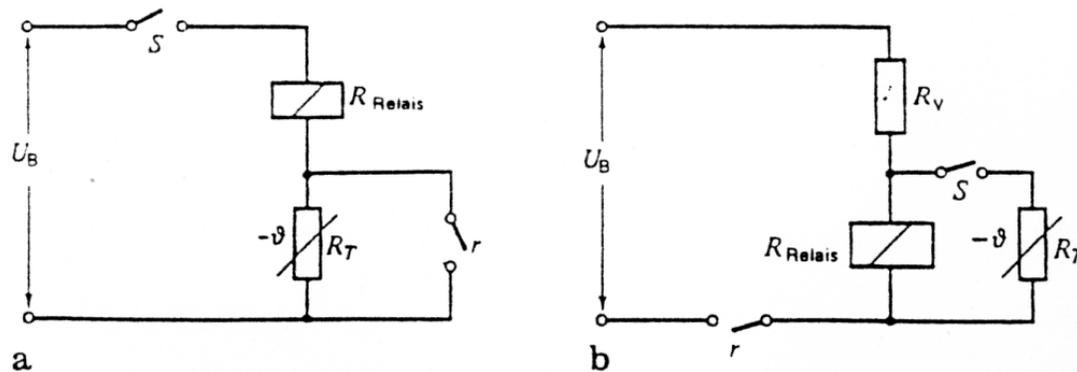


Linearisierung der Widerstands-Temperatur-Kennlinie. a) durch einen Parallelwiderstand; b) durch eine Spannungsteilerschaltung; untere Kurve:  $R_V = 4,5 \text{ k}\Omega$ ;  $R_P = 9 \text{ k}\Omega$ ; obere Kurve:  $R_V = 3 \text{ k}\Omega$ ;  $R_P = \infty$ . Heißleiter:  $R_N = 11 \text{ k}\Omega$ ;  $B = 3250 \text{ K}$

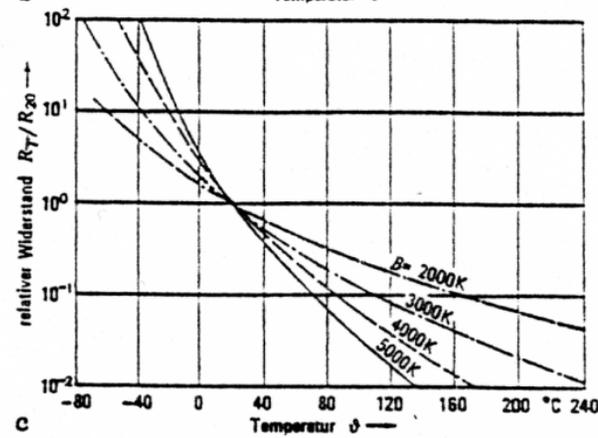
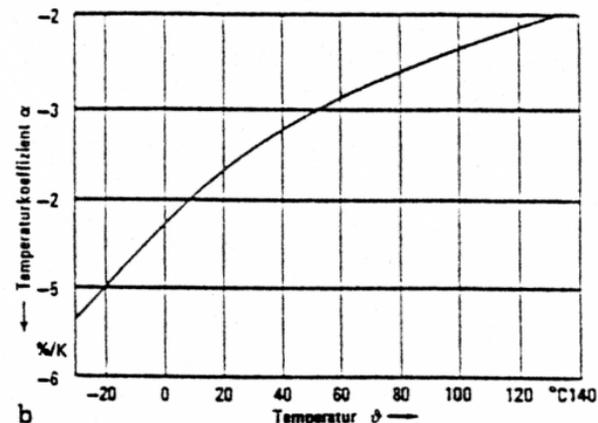
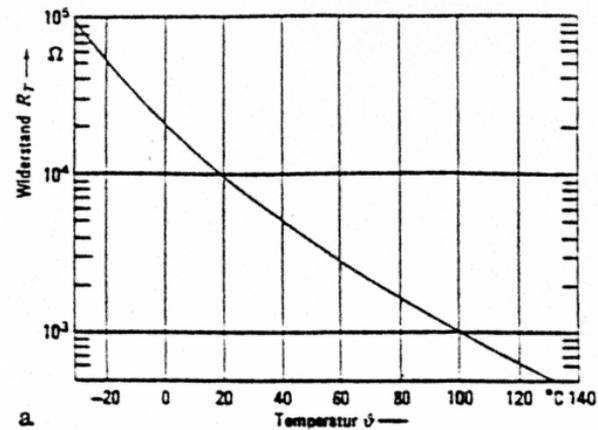
## Einsatzgebiete für NTC-Thermistoren

### 2. Ein- / Ausschaltstrom-Begrenzung

- Ausnutzung des hohen Anfangswiderstandes eines in Serie/parallel zum Verbraucher geschalteten Heißeleiters
- Regelzeit, Zeitkonstanten für den Aufheiz- und Abkühlprozess  
→ geringe Wärmekapazität, hohe Wärmeleitfähigkeit



Schaltungen zur Verzögerung des Anzugs (a) bzw. des Abfalls (b) von Schaltrelais



Typische Heißeiterkennlinie. a) Widerstands-Temperatur-Kennlinie; b) Temperaturkoeffizient  $\alpha$  des Widerstands desselben Heißeiters; c) auf den Widerstand  $R_{20}$  bei  $20^\circ\text{C}$  normierte Widerstands-Temperatur-Kennlinien für Heißeiter mit verschiedenen B-Werten

## 2.1.3.2 Kaltleiter (PTC-Thermistoren) und Varistoren: Korngrenzengesteuerte Bauelemente

Für eine ausführliche Darstellung siehe  
F. Greuter, Varistoren und PTCs: Korngrenzengesteuerte Bauelemente  
Artikel C4, IFF-Ferienkurs „Elektrokeramische Materialien“, FZ Jülich, 1995.

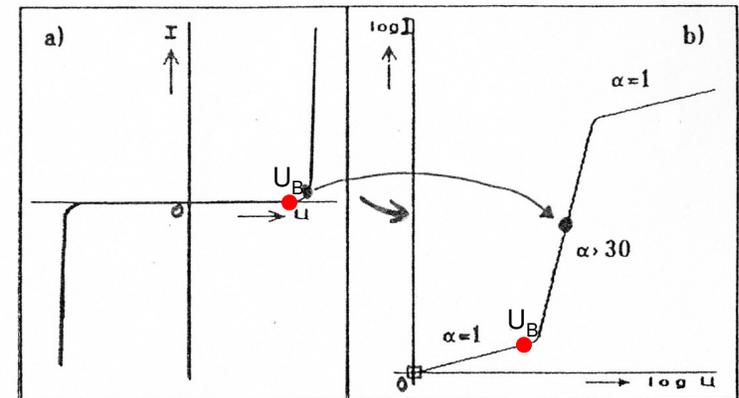
### a) Varistoren (VCR - Voltage Controlled Resistors)

(Siehe auch 2.1.2)

Spannungsabhängig veränderliche Widerstände

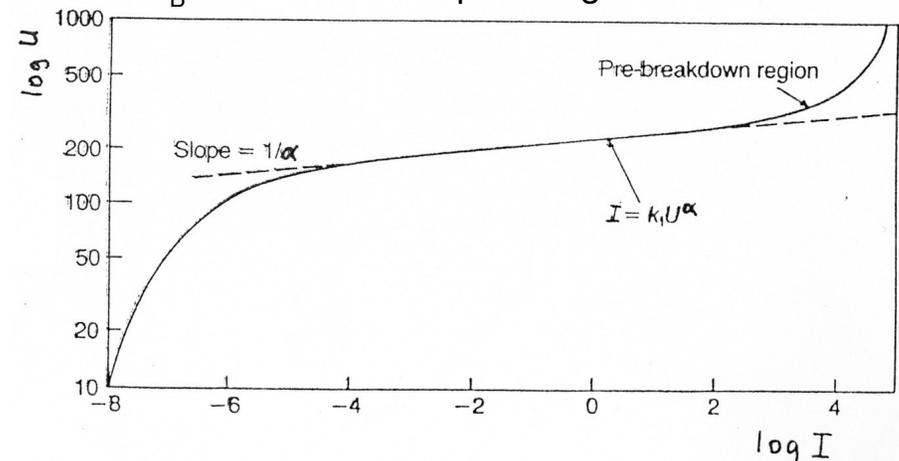
Elementare „Mikrovaristoren“ sind einzelne Korngrenzen; höhere Schaltspannungen durch quasi-Serienschaltung der Korngrenzen im Gefüge der Keramik, einstellbar durch Veränderung der Korngröße (Wärmebehandlungen → Kornwachstum)

Strom-Spannungs-Kennlinien in linearer und doppelt logarithmischer Auftragung:



a) lineare, b) doppeltlogarithmische Auftragung

$U_B$ : Dauerbetriebsspannung

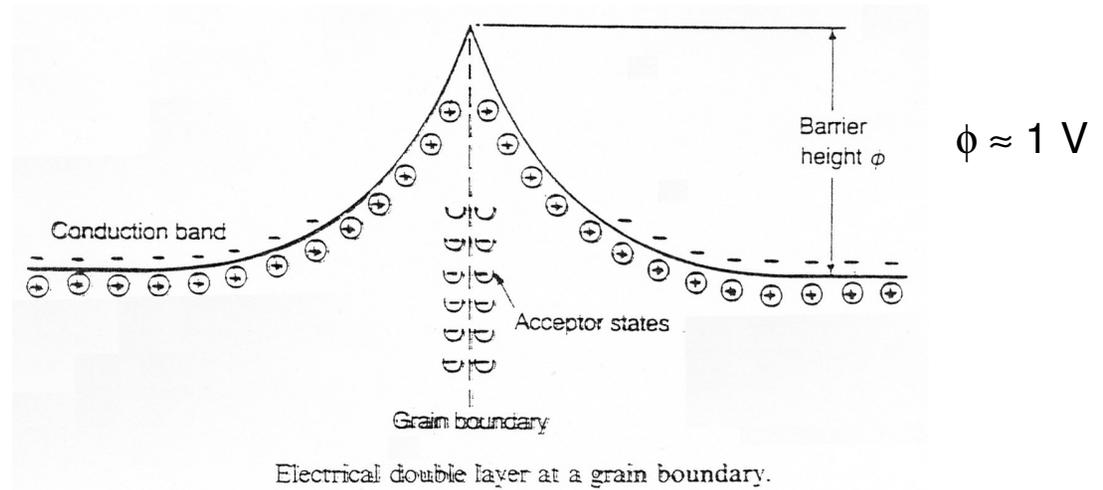
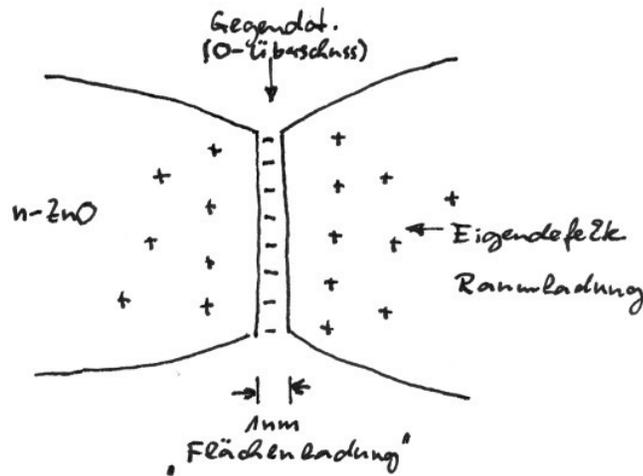


Materialien:

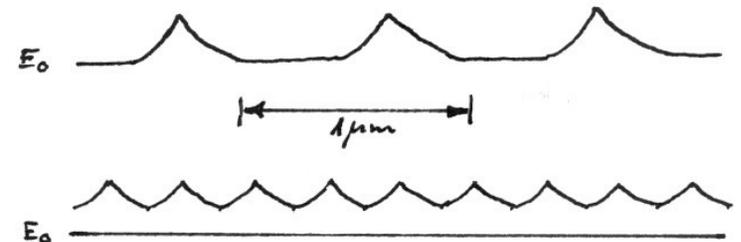
ZnO mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ - und ähnlichen Dotierungen im 1 %-Bereich

Funktionsprinzip:

Negative Flächenladungen an KG, kompensiert durch positive Raumladungen im Korninnern → doppelte Schottky-Barrieren



- „klassische“ Version: *Heywang-Modell*  
mitverantwortlich für die starke Nichtlinearität der U-I-Kennlinie ( $\alpha > 30$ ): Lawinendurchbruch
- Schottky-Barriere erfordert Raumladungszone (vgl. Kap. 2.1.2):  
Effekt verschwindet bei Korngrößen  $\ll 1\mu\text{m}$



Elektrische Kennwerte:

$$U_B \approx 1600 \text{ V/cm} \quad J \leq 250 \text{ A/cm}^2 \quad \text{Ansprechzeit: } 10^{-9} \text{ s}$$

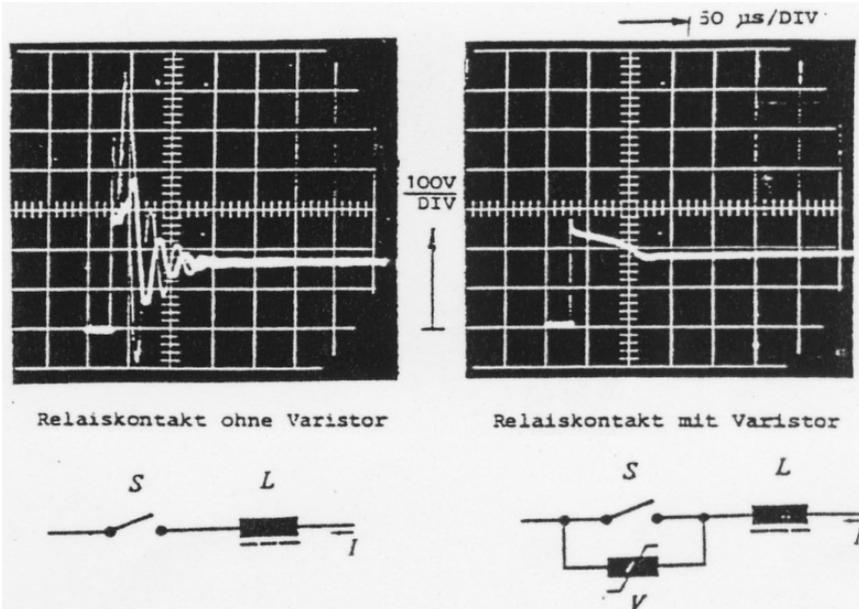
Anwendungsbereiche:

Überspannungsschutz im Kleinsignalbereich (Elektronik)

und bei der Energieerzeugung in Kraftwerken;

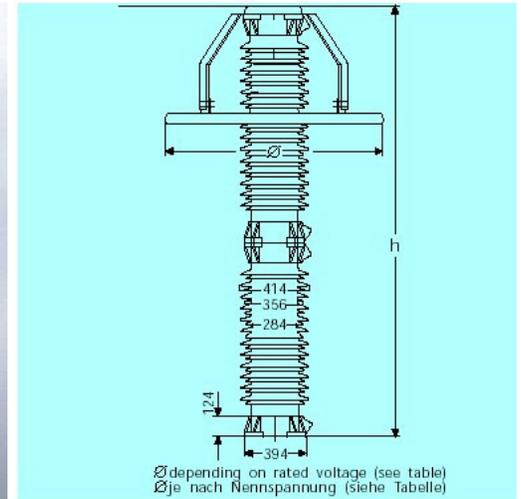
Kurzzeitige Verlustleistungen bei Blitzschlag bis  $3 \text{ kA} \times 500 \text{ kV} = 1.5 \text{ GW}$

Funkenlöschung in elektrischen Schaltanlagen



Bauformen:

von kontaktierten Tabletten bis zu Säulen je nach Leistungsklasse



468 kV / 10 kA

Marktvolumen:

einige hundert Mio. Euro pro Jahr; Elektronik-Bauelemente sind sehr billig, die Stückzahlen dafür enorm hoch (Mrd. pro Jahr).

Ähnlich: NTC-/PTC-Thermistoren; Magnetkeramik

## b) Kaltleiter (PTC-Thermistoren)

### Zusätzlicher Temperatureffekt in ferroelektrischer Varistorkeramik:

Widerstands-Temperatur-Kurve mit anomalem Bereich; in der Umgebung von  $T_C$  nimmt mit steigender Temperatur der Widerstand um 4-7 Dekaden zu

### Zusammensetzung:

Material: z. B.  $\text{BaTiO}_3$  durch Zusätze modifiziert, Einfluß auf:

#### - Lage von $T_C$

0.3 % La-dotiert;

(Ba, Sr) $\text{TiO}_3$  zur Absenkung,

(Ba, Pb) $\text{TiO}_3$  zur Erhöhung von  $T_C$

→ Schalttemperaturen ca. 50 - 250 °C.

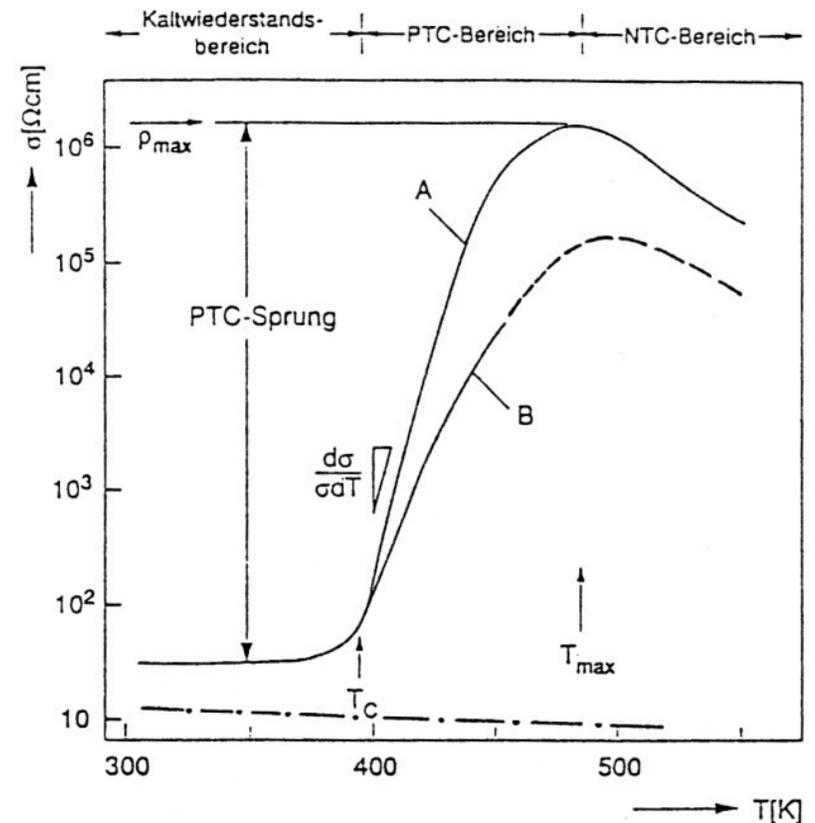
#### - Kaltwiderstand

#### - KG- Barriereigenschaften

#### - Sinterfähigkeit ( $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ )

→ bildende Zweitphase unterstützt

Flüssigphasensinterung und Verdichtung



### Funktionsprinzip:

durch Domänenbildung werden unterhalb von  $T_C$  an Korngrenzen mit passender Orientierung der Polarisationsvektoren die doppelten Schottky-Barrieren beseitigt.

Bei Existenz durchgängiger Strompfade wird der elektrische Widerstand insgesamt niedrig.

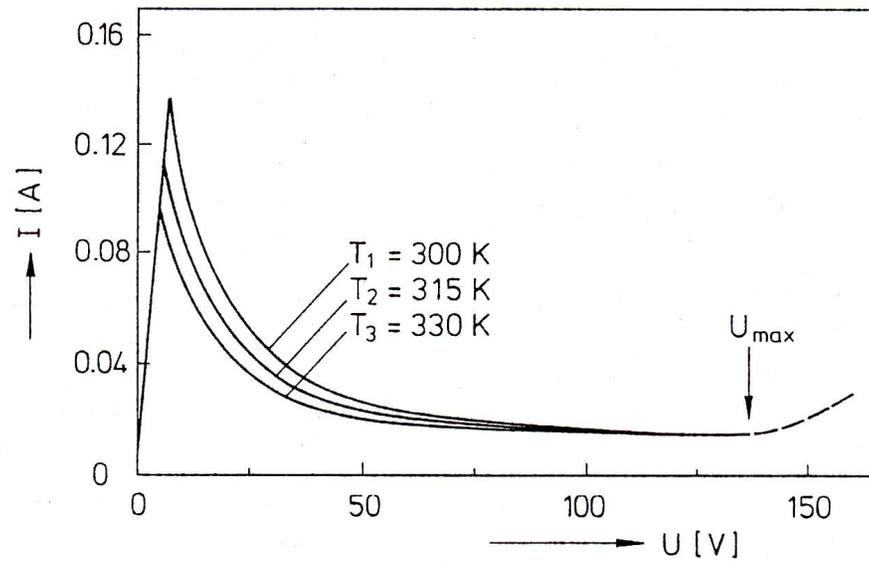


Bild 6.1-2

Strom  $I$  als Funktion der angelegten Gleichspannung bei stationärer Messung eines PTC-Widerstandes für drei Umgebungstemperaturen  $T_1 < T_2 < T_3 (< T_C)$ , d.h. im Kaltleiterbereich)

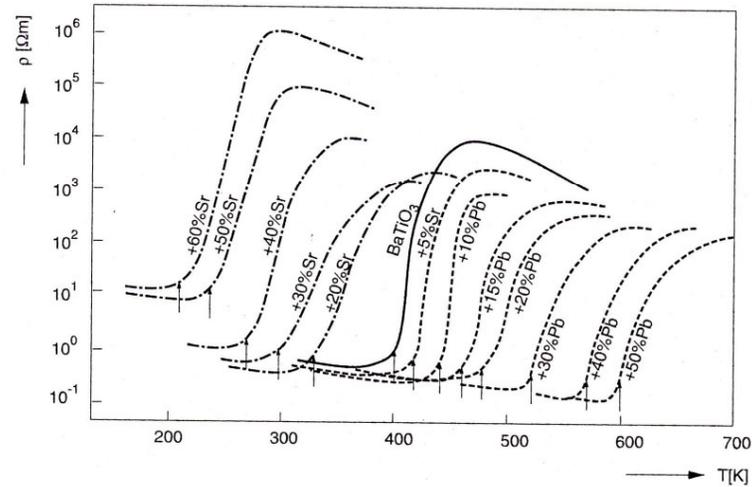


Bild 6.2-1 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von PTC-Keramik auf der Basis von donator-dotiertem  $\text{BaTiO}_3$  (—),  $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$  (-----) und  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  (- - - - -) [90].  $T_C$  stellt die Curie-Temperaturen der Mischkristalle dar (Pfeile).

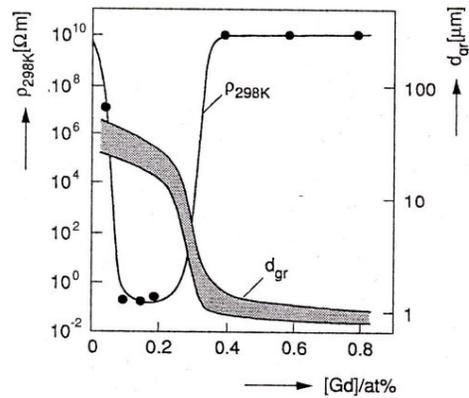


Bild 6.2-2 Spezifischer Kaltleiterwiderstand  $\rho_{298\text{K}}$  und mittlere Korngröße  $d_{\text{gr}}$  als Funktion der Donatorkonzentration in  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik. Die Darstellung  $\rho_{298\text{K}}$  wurde exemplarisch für Gd als Donator ermittelt [92]. Die dargestellten Donator-Konzentrationsabhängigkeiten von  $\rho_{298\text{K}}$  und  $d_{\text{gr}}$  sind in guter Näherung unabhängig vom Typ des Donators.

# Einsatzgebiete (PTC-Thermistoren)

- Temperaturfühler
  - Kaltleiter mit kleinem Volumen
- Überlastschutz
  - Leistungsbaulemente (Motoren)
- Heizelemente
  - Warmhalteplatten, Kunststoffschweißgeräte, Haartrockner
- Entmagnetisierung
  - Ablenkspulen in Bildröhren

# Beispiel Überlastschutz

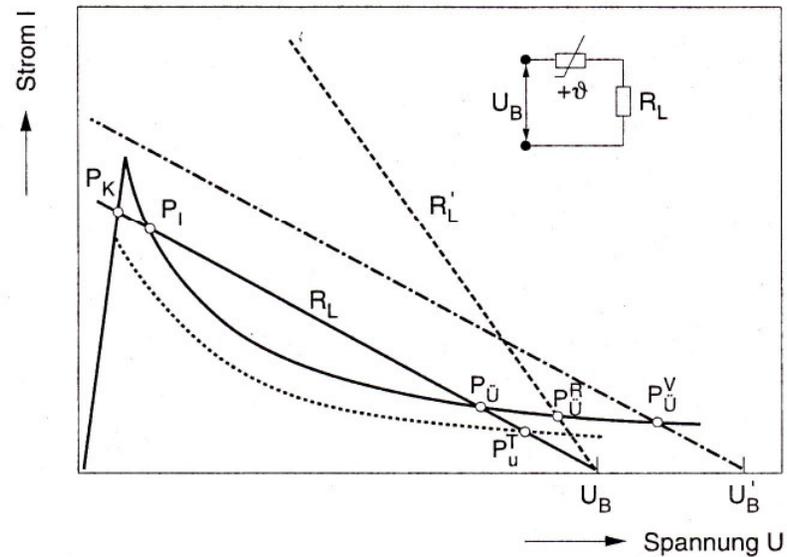


Bild 6.4-1

Schematische Strom-Spannungs-Kennlinie eines PTC-Widerstands und Lastgerade eines in Reihe geschalteten Verbrauchers.

(—) PTC-Kennlinie und Lastgerade im Normalbetrieb; Arbeitspunkt nach dem Einschalten:  $P_K$ , Arbeitspunkt nach dem Überlastfall:  $P_U$ .  $P_I$  ist ein instabiler Arbeitspunkt.

(· · · ·) PTC-Kennlinie bei Temperaturüberlastung; Arbeitspunkt  $P_U^T$

(- - - -) Lastgerade bei Stromüberlastung durch Abfall des Lastwiderstandes  $R_L$  auf  $R_L'$ ; Arbeitspunkt  $P_U^R$

(- - - - -) Lastgerade bei Stromüberlastung durch Spannungsanstieg von  $U_B$  auf  $U'_B$ ; Arbeitspunkt  $P_U^V$

## 2. Keramische Leiter

### ***2.2 Grundlagen der Supraleitung bis hin zu Hochtemperatursupraleitern***

***Details siehe „Keramische Leiter II“***

## 2. Keramische Leiter

### ***2.3 Keramiken für elektrochemische Anwendungen***

***(Ionenleiter und gemischte Leiter für Brennstoffzellen, Sensoren etc.)***

## 2. Keramische Leiter

### 2.3.1 Beispiel einer elektrochemischen Zelle: *SOFC (solid oxide fuel cell)*

von der direkten chemischen Reaktion zur "kalten Verbrennung":

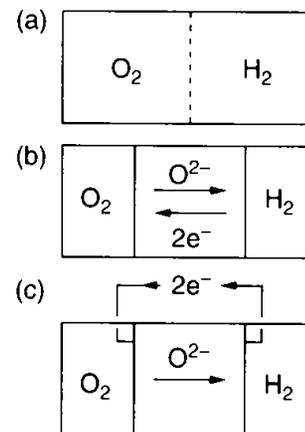


FIGURE 3.2.1 Direct conversion of  $H_2$  and  $O_2$  to water by direct contact (a) or via permeation membrane (b) in contrast to the electrochemical conversion (c).

## 2. Keramische Leiter

gängige Designs:

- Röhrengemetrie - geschlossene Röhren (Siemens-Westinghouse)

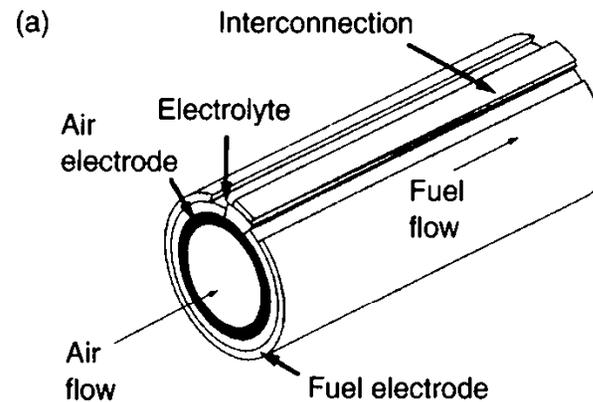
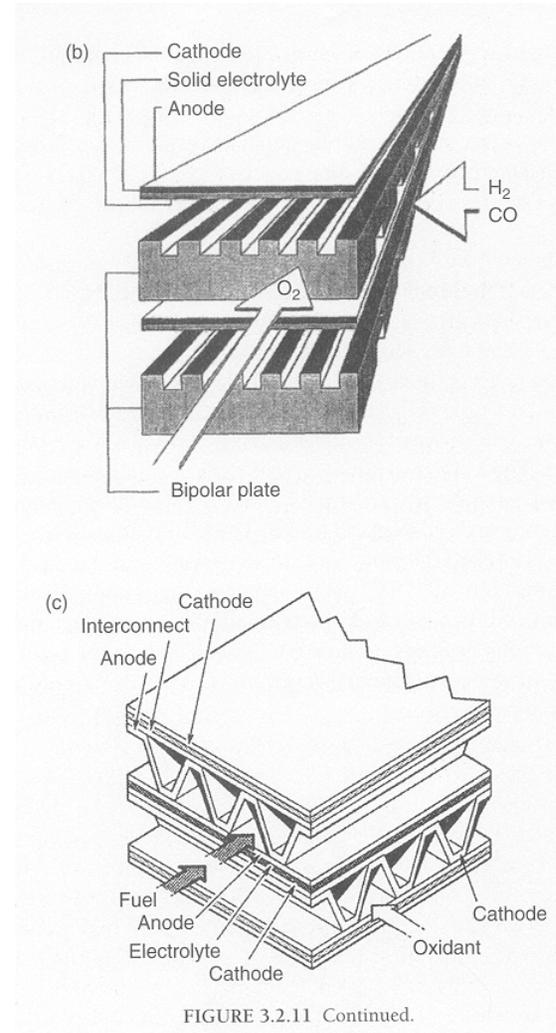


FIGURE 3.2.12 (a) Tubular cell used by Siemens-Westinghouse. (Reprinted from Singhal, S. C. (2000). *Solid State Ionics*, 135, 305–313 with permission from Elsevier Science.) (b) Sketch of a simple planar design. (From Ref. [193, Fig. 12.27].) (c) A cross-flow monolithic stack design. (*J. Am. Ceram. Soc.* by N. Q. Minh. Copyright 1993 by Am. Ceram. Soc. Inc. Reproduced with permission of Am. Ceram. Soc. Inc. in the format Other Book via Copyright Clearance Center.)

# 2. Keramische Leiter

- Planare Geometrie (Sulzer-Hexis)



## 2. Keramische Leiter

- maximaler Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen und Brennstoffzellen:  
**formeln p60 ? Bitte ergänzen!**

# 2. Keramische Leiter

- Thermodynamische Daten der wichtigsten Brennstoffzellentypen:

TABLE 3.2.1 Thermodynamic Data and Efficiency Factors for Important Fuel Cell Reactions [11]

Cell reaction	Temp (°C)	$\Delta_r H^\circ$ (J/mol)	$\Delta_r S^\circ$ (J/mol/K)	$\Delta_r G^\circ$ (J/mol)	$-U$ (V) (mV <sup>-1</sup> /K <sup>-1</sup> )	$dU/dT$	$w_g^\circ = \Delta_r G^\circ / \Delta_r H^\circ$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(l)$	25	-285 800	-162.40	-237 400	1.23	+0.840	0.83
	60	-285 050	-159.00	-231 830	1.20	+0.820	0.81
	100	-283 300	-155.00	-220 370	1.17	+0.800	0.78
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$	25	-241 830	-44.40	-228 580	1.18	+0.230	0.945
	60	-242 180	-45.60	-226 990	1.18	+0.230	0.94
	100	-242 580	-46.60	-225 160	1.17	+0.240	0.93
	500	-246 180	-55.10	-203 530	1.05	+0.280	0.83
$NH_3(g) + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2O(l)$	25	-382 510	-145.50	-339 120	1.17	+0.500	0.89
$NH_3(g) + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2O(g)$	25				1.13		
$N_2H_4(l) + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O(l)$	25	-621 100	+5.10	-622 600	1.61	-0.010	1.00
$2Na + H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2NaOH(aq)$	25	-653 210	-174.90	-601 050	3.11	+0.900	0.92

$C_{Gr} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	25	-110 500	+89.10	-137 080	0.71	-0.460	1.24
	500	110 800	+89.90	-180 300	0.93	-0.460	1.63
$C_{Gr} + O_2 \rightarrow CO_2$	25	-393 500	+2.87	-394 350	1.02	-0.007	1.00
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	25	-283 000	-86.20	-257 300	1.33	+0.440	0.91
$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(l)$	25	-726 260	-76.50	-703 700	1.21	+0.130	0.97
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(g)$	25	-802 400	-6.00	-800 600	1.04	+0.007	1.00
	60	-802 060	-4.90	-800 420	1.04	+0.006	1.00
	100	-801 700	-3.90	-800 200	1.04	+0.005	1.00
	500	-800 300	-1.70	-798 900	1.03	+0.002	1.00
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(l)$	25	-890 200	-242.60	-817 900	1.06	+0.310	0.92
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O(l)$	25	-1 306 320	-62.10	-1 287 810	1.11	+0.050	0.99
$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O(g)$	25				1.09		
$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O(l)$	25	-2 218 900	-374.00	-2 107 440	1.09	+0.190	0.95
$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O(g)$	25	-2 044 000	+108.00	-2 076 380	1.07	-0.050	1.02
$n-C_4H_{10} + 6\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O(l)$	25	-2 878 270	-438.00	-2 747 930	1.09	+0.170	0.955

# 2. Keramische Leiter

- Elektrodenreaktionen der wichtigsten Brennstoffzellentypen:

TABLE 3.2.2 Overall Electrode Reactions of Important Fuel Cell Types [9]

Fuel cell types	Anode reaction	Cathode reaction
Phosphoric acid (PAFC) and polymer membrane fuel cell (PEMFC)	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
Alkali fuel cell (AFC)	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$
Molten carbonate fuel cell (MCFC)	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-}$
	$\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	
Solid oxide fuel cell (SOFC)	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$
	$\text{CO} + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	
	$\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$	

# 2. Keramische Leiter

## Verluste:

- elektrischer Volumentransport
- Ladungstransferreaktionen
- Diffusion

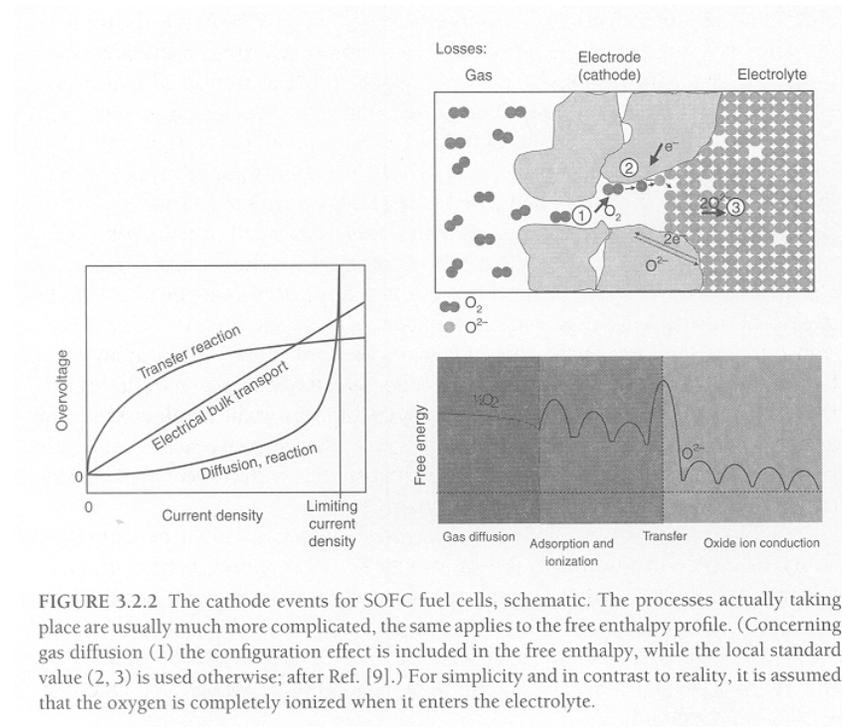


FIGURE 3.2.2 The cathode events for SOFC fuel cells, schematic. The processes actually taking place are usually much more complicated, the same applies to the free enthalpy profile. (Concerning gas diffusion (1) the configuration effect is included in the free enthalpy, while the local standard value (2, 3) is used otherwise; after Ref. [9].) For simplicity and in contrast to reality, it is assumed that the oxygen is completely ionized when it enters the electrolyte.

## 2. Keramische Leiter

### Materialanforderungen (z.B. Elektrolyt):

- chemische Kompatibilität mit Elektrodenmaterialien (Anode, Kathode)
- keine Korrosion unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen
- hohe Ionenleitfähigkeit, große ionische Domäne (*geringe Elektronenleitfähigkeit unter reduzierenden und geringe Löcherleitung unter oxidierenden Bedingungen*)
- passende mechanische Eigenschaften (*Festigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, thermischer und chemischer Ausdehnungskoeffizient*)
- Gasundurchlässigkeit

# 2. Keramische Leiter

## ***2.3.2 Materialien für SOFCs***

Strategien

- Wahl der Kristallstruktur: meist Fluorit, Perowskit, Pyrochlor, Brownmillerit
- Optimieren durch Dotieren

beachte:

- Erhöhung der Anzahl der Komponenten erhöht die Wahrscheinlichkeit von Instabilitäten
- meist binäre oder ternäre Oxide

# 2. Keramische Leiter

## ***2.3.2.1 Elektrolyte***

- Anforderungen und Materialien:
  - lediglich  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  werden heute eingesetzt
- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit, aber elektronisch leitend in reduzierender Atmosphäre (sogar Zersetzung unter diesen Bedingungen für  $T > 600 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### → ***Suche nach ternären Oxiden:***

- dotiertes  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_7$  (BIMOVOX): stabil bei RT, aber Redoxprobleme bei erhöhter Temperatur
- Pyrochlore (z.B.  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ): ähnlich hohe Leitfähigkeit wie die von YSZ, diskutiert als Basismaterial für monolithische Brennstoffzellen !!!
- $\text{LaGaO}_3$  basierte Oxide (Perowskite)

# 2. Keramische Leiter

## Zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ )

- geringe intrinsische Sauerstoffleerstellenkonzentration → fast keine Leitfähigkeit bis  $T = 1000 \text{ °C}$
- Dotieren mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$   
→ Bildung von Sauerstoffleerstellen
- Leitfähigkeit bei  $T = 1000 \text{ °C} \sim 0.1 \text{ S/cm}$
- hohe Y-Dotierung stabilisiert die kubische Phase (Fluorit) → YSZ (yttria stabilized zirconia)
- reiner Ionenleiter im Arbeitsbereich von Brennstoffzellen
- geringere Dotierung (z.B. 2-3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) → tetragonale Phase (höhere Bruchzähigkeit, aber geringere Leitfähigkeit)

# 2. Keramische Leiter

- Leitfähigkeit geht durch Maximum mit steigender Dotierung
- (*Konzentration versus Beweglichkeit*):

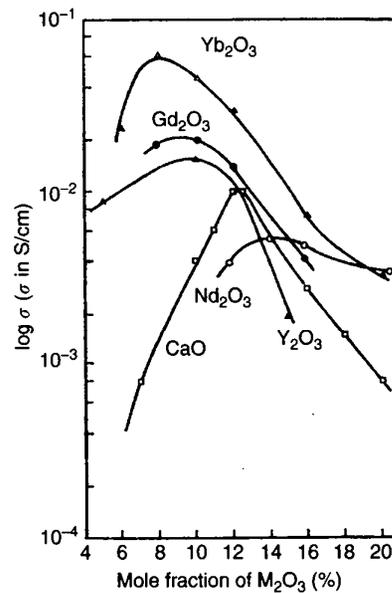


FIGURE 3.2.3 Conductivities of  $ZrO_2$ - $M_2O_3$  systems at 800°C. (From Ref. [34, Fig. 15, p. 1008].)

## 2. Keramische Leiter

- höchste Leitfähigkeit für  $\text{Sc}^{3+}$  -Dotierung (identischer Ionenradius)
  - ( $\sigma = 0,3 \text{ S cm}^{-1}$  bei  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- Trend: Verringerung der Arbeitstemperatur
- aber:  $E_a = 0,8 \text{ eV}$
- Dünnschicht (einige mm) Techniken (anoden- oder kathodenunterstützt)
  - Arbeitstemperaturen von 700-750  $^\circ\text{C}$  möglich
  - weitere Absenkung der Betriebstemperatur von SOFCs nur mit  $\text{CeO}_2$  möglich.

# 2. Keramische Leiter

## CeO<sub>2</sub>

- Akzeptordotierung (z.B. 10% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
→  $\sigma = 0.25 \text{ S cm}^{-1}$  (T = 1000 °C)
- höher als Leitfähigkeit von YSZ und geringer aktiviert ( $E_a = 0.65 \text{ eV}$ )
- wie in YSZ führt Defektwechselwirkung zu einem Maximum in der Leitfähigkeit als Fkt. der Dotierung (Gd<sup>3+</sup> günstigste Dotierung)
- Nachteil:
  - elektronische Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen (Ce<sup>4+</sup> > Ce<sup>3+</sup>)
  - $O_o = 1/2 O_2 + V_o + e'$  mit  $[V_o] \sim \text{const.}$   
→  $[e'] = \text{const. } p(O_2)^{1/4}$

## 2. Keramische Leiter

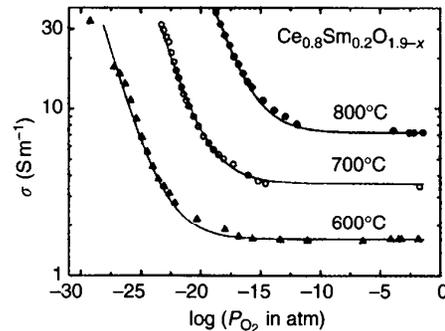


FIGURE 3.2.4 Total electrical conductivity  $\sigma_{\text{tot}}$  of doped  $\text{CeO}_2$  as a function of oxygen partial pressure. Solid lines show the dependence of  $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + kP(\text{O}_2)^{-1/4}$ . (Reprinted from Gödicke-meier, M., and Gauckler, L. J. (1998). *J. Electrochem. Soc.* 145, 414–421 with permission from The Electrochemical Society, Inc.)

Aktivierungsenergie für elektronische Leitfähigkeit höher als für Sauerstoffleerstellen:

- ionische Domäne vergrößert sich mit fallender Temperatur
- optimale Arbeitstemperatur ca. 500 °C (intermediate T fuel cell)

## 2. Keramische Leiter

### **LaGaO<sub>3</sub>**

- Dotieren: Sr<sup>2+</sup> auf A-Position, Mg<sup>2+</sup> auf B-Position
- $\sigma = 0.12 - 0.17 \text{ S cm}^{-1}$  bei  $T = 800 \text{ °C}$  (0.03 S cm<sup>-1</sup> für YSZ)
- $E_a > 0.6 \text{ eV}$  > mögliche Einsatztemperatur 600 – 700 °C
- Eigenschaften sehr abhängig von Dotierung (Co-Dotierung)

### **Einschränkungen:**

- begrenzte chemische Stabilität
- Dampfdruck von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Phasenseparation bei  $T > 1000 \text{ °C}$
- Reaktion mit Elektrodenmaterialien

**Strategien:** Co-Dotierung, Anpassen der Herstellungsbedingungen, Einsatz bei reduzierten Temperaturen

## 2. Keramische Leiter

### Korngrenzen:

- führen meist zu einem zuzüglichen Widerstandsbeitrag:

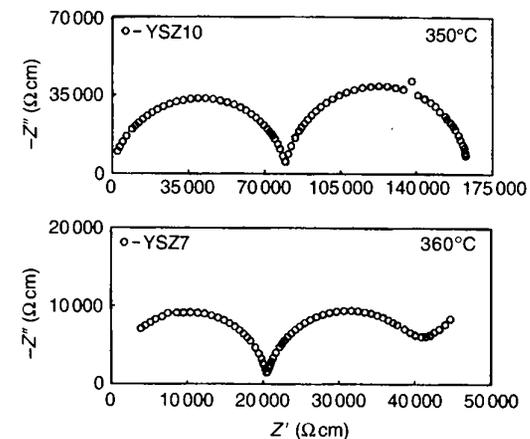


FIGURE 3.2.5 Impedance spectrum measured for 10 and 7 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped zirconia. (Reprinted from Badwal, S. P. S. (1995). *Solid State Ionics*, 76, 67–80 with permission from Elsevier Science.)

### Ursachen:

- schlecht leitende Korngrenzphase (z.B.  $\text{SiO}_2$  in YSZ)
- Raumladungszonen (Schottky-Barriere)
- schlechter Kontakt zwischen Körnern (current constriction, zeigt **volumenverhalten?!)**)
- bei hohen Temperaturen spielen Korngrenzwiderstände kaum eine Rolle

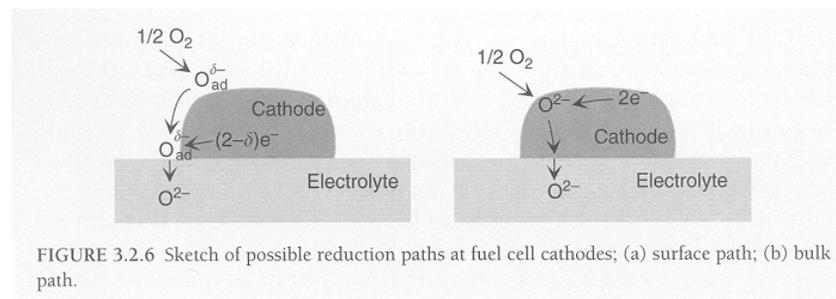
# 2. Keramische Leiter

## 2.3.2.2 Kathodenmaterialien

zwei Hauptanforderungen:

- i) hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion:  $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$
- ii) chemische und thermische Kompatibilität mit Elektrolyt und Interconnect

**2 mögliche Sauerstoffreduktionsreaktions-Sequenzen (schematisch):**



# 2. Keramische Leiter

- Art der Reaktion bestimmt Design der Kathode (Porosität, Korn/Porengröße etc.)
- gemischte Leiter (h und  $V_o$ ) günstig

bedenke: Defektkonzentrationen abhängig von  $p(O_2)$

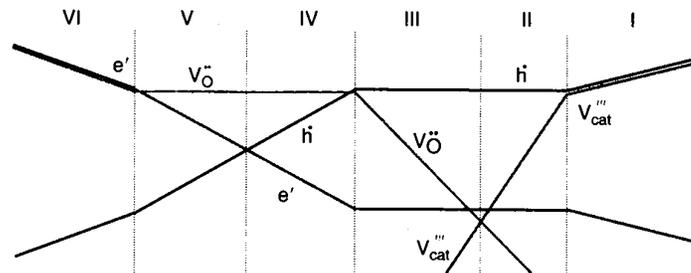


FIGURE 3.2.7 Partial pressure dependence (schematic) of the defect concentrations of an acceptor doped oxide with trivalent cations (cat) exhibiting partial Schottky disorder (cation and anion vacancies).

Übergang IV- III interessant (sollte bei  $p(O_2) = 1$  atm liegen)

# 2. Keramische Leiter

## LaMnO<sub>3</sub> (LSM) basierte Kathoden

- hohe Akzeptordotierung (bis 40 % Sr) → hohe Löcherkonzentration,  $\sigma \sim 100 \text{ S cm}^{-1}$  (1000 °C)
- grenzwertig bzgl. ohmscher Verluste (können durch geeignete Stromsammler minimiert werden)
- $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$  im Regime II (wenig Sauerstoffleitung !)  
→ effektiver Widerstand stark von Struktur abhängig (linker Fall)
- $E_a = 1,8 - 2,1 \text{ eV}$  , Absenken der Arbeitstemperatur mit diesem Kathodenmaterial schwierig

Auftreten von Fremdphasen  
am Kontakt zu YSZ:  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrZrO}_3$   
können durch Präparationsbedingungen  
minimiert werden!

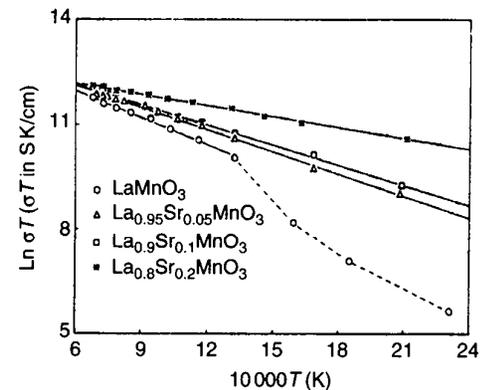


FIGURE 3.2.8 Dopant- and temperature-dependent conductivity of LaMnO<sub>3</sub>. (From Ref. [104, Fig. 5].)

## 2. Keramische Leiter

### ***LaCoO<sub>3</sub> / BaCoO<sub>3</sub>***

- bessere elektronische und ionische Leitfähigkeit (geringere Polarisierung, rechter Fall)
- aber hohe Reaktivität mit YSZ (Bildung von La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)
- möglicherweise in Zukunft einsetzbar bei niedrigeren Temperaturen (z.B. bei T = 500 °C mit CeO<sub>2</sub> basierten Elektrolyten)

### ***Anoden***

#### **Ni/YSZ**

- hergestellt aus NiO/YSZ Mischungen durch Sintern und anschließender Reduktion
- elektrochemische Wasserstoff- (oder Methan) Oxidation an TPB
- optimierte Mikrostruktur notwendig !

# 2. Keramische Leiter

## *Interconnects*

- zum Aufbau von "stacks,,

### **Anforderungen:**

- stabil mit Anoden und Kathodenstruktur
- gasdicht
- hohe elektronische Leitung
- geringe Ionenleitung (Permeation!)
- angepaßter thermischer Ausdehnungskoeffizient
- heute werden fast ausschließlich  $\text{LaCrO}_3$  basierte Materialien verwendet (Kompromiss)

# 2. Keramische Leiter

## *Interconnects*

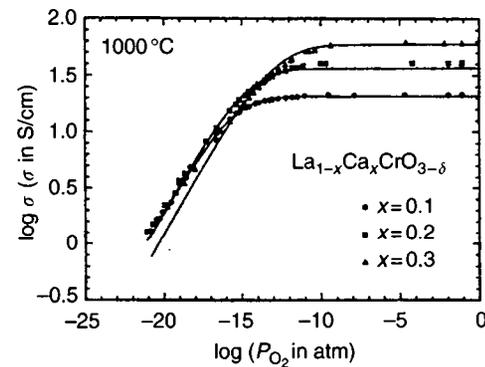


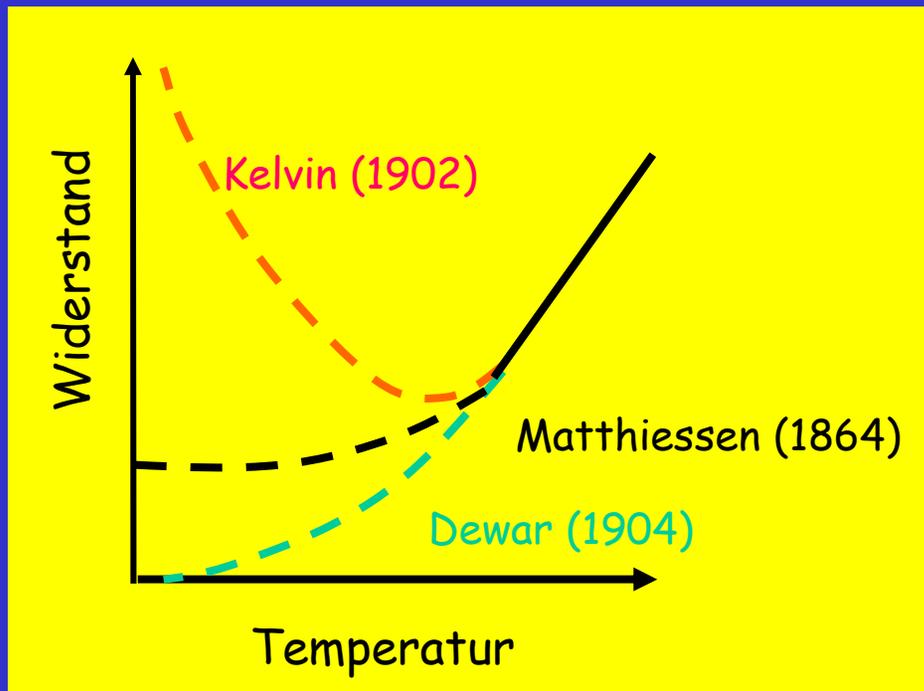
FIGURE 3.2.11 Conductivity of Ca-doped  $LaCrO_3$  versus oxygen partial pressure at 1000°C. (Reprinted from Yasuda, I., and Hikita, T. (1993). *J. Electrochem. Soc.* 140, 1699–1704 by permission of The Electrochemical Society, Inc.)

*ein "exotischer" Weg zu Mitteltemperatur Brennstoffzellen  
protonenleitende Oxide*

## 2. Keramische Leiter

### *2.2 Grundlagen der Supraleitung bis hin zu Hochtemperatursupraleitern*

# Elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen

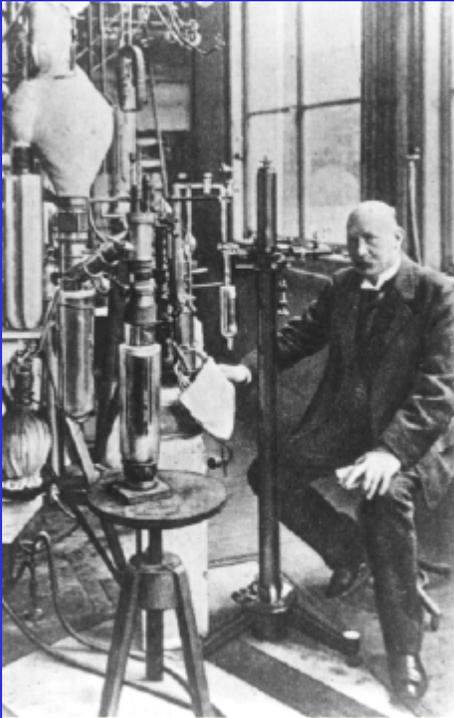


**Kelvin:** die Elektronen werden „eingefroren“ und der Widerstand steigt (bis zu  $\infty$ ).

**Dewar:** das Kristallgitter wird „eingefroren“- die Elektronen werden nicht gestreut. Der Widerstand nimmt kontinuierlich ab (bis zu 0).

**Matthiessen:** Restwiderstand durch Verunreinigungen im Kristallgitter.

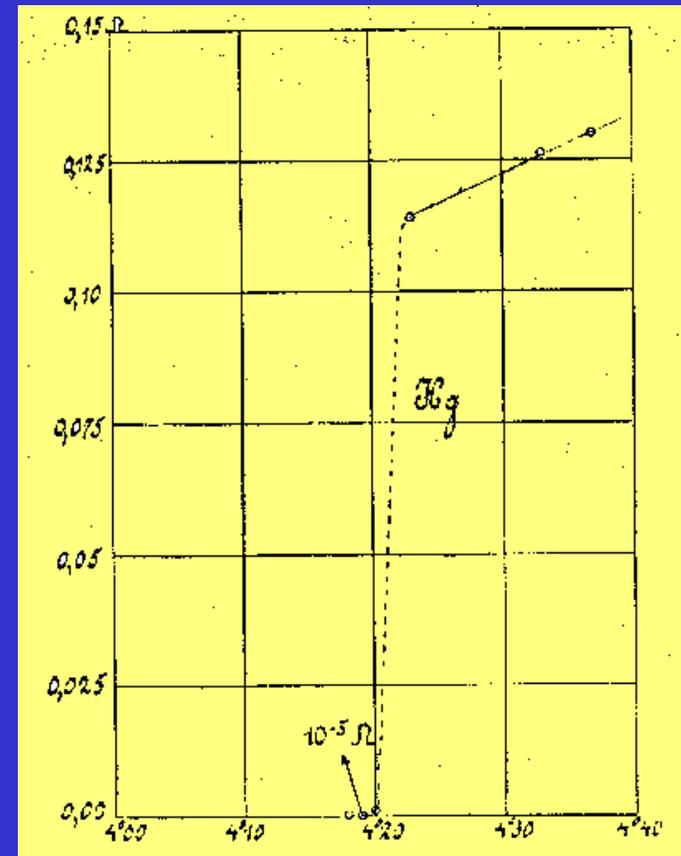
# Supraleitung-die Entdeckung



- Verflüssigung von Helium (4K)
- Supraleitung in Hg  
 $T_C=4.2\text{K}$  (1911)

*„Mercury has passed into a new state, which on account of its extraordinary electrical properties may be called the superconducting state“*

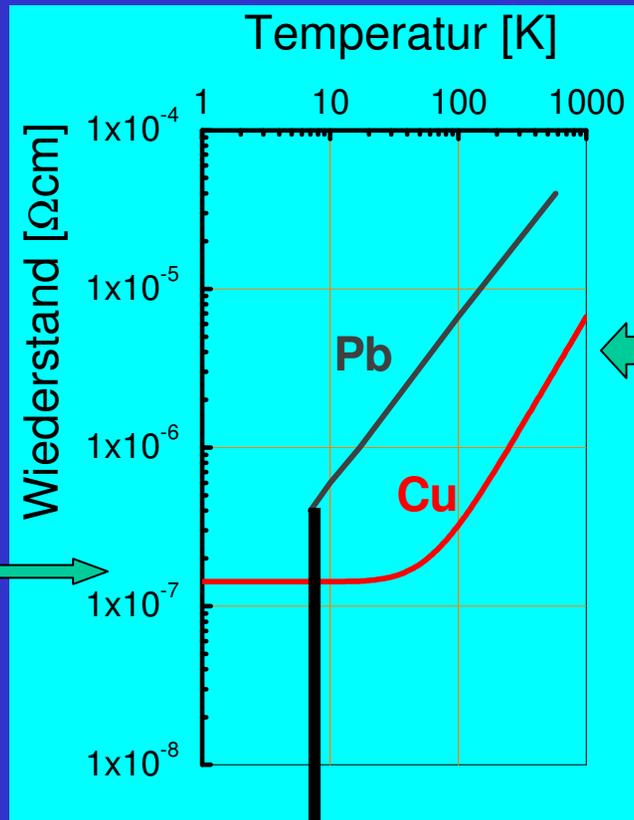
H. Kamerlingh Onnes 1913 (Nobelpreis 1913)



Widerstand  $R=0$  unterhalb von  $T_C$ ; ( $R < 10^{-23} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $10^{18}$ -mal kleiner als für Cu)

# Leiter und Supraleiter

Verunreinigungen  
und Gitterdefekte  
sind verantwortlich  
für einen  
Restwiderstand



Der elektrische  
Widerstand von  
Metallen nimmt mit  
sinkender  
Temperatur ab

In einigen Materialien  
fällt beim Abkühlen der  
Elektrische Widerstand  
sprungartig auf Null

Widerstand  $< 10^{-23} \Omega\text{cm}$

# Weitere Entdeckungen

1911-1986: "Tiefemperatur-Supraleiter"  
Höchste  $T_c=23\text{K}$  für  $\text{Nb}_3\text{Ge}$

1986 (Januar): Hochtemperatur-Supraleiter  $(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$   $T_c=35\text{K}$

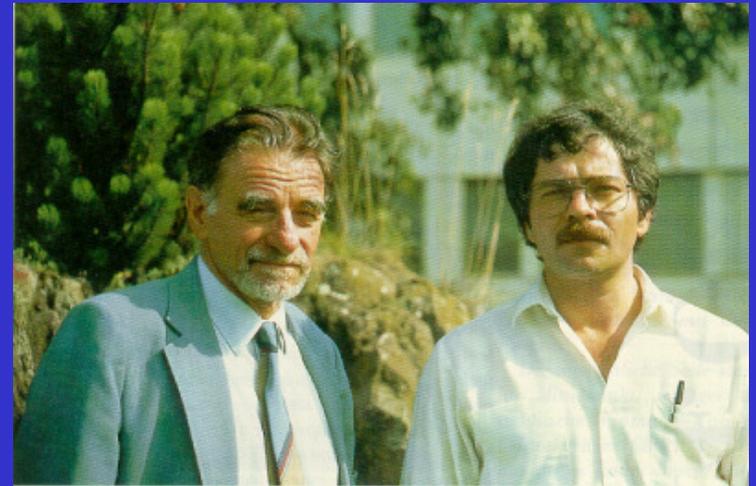
K.A. Müller und G. Bednorz (IBM Rüslikon) (Nobelpreis 1987)

1987 (Januar):  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$   $T_c=93\text{K}$

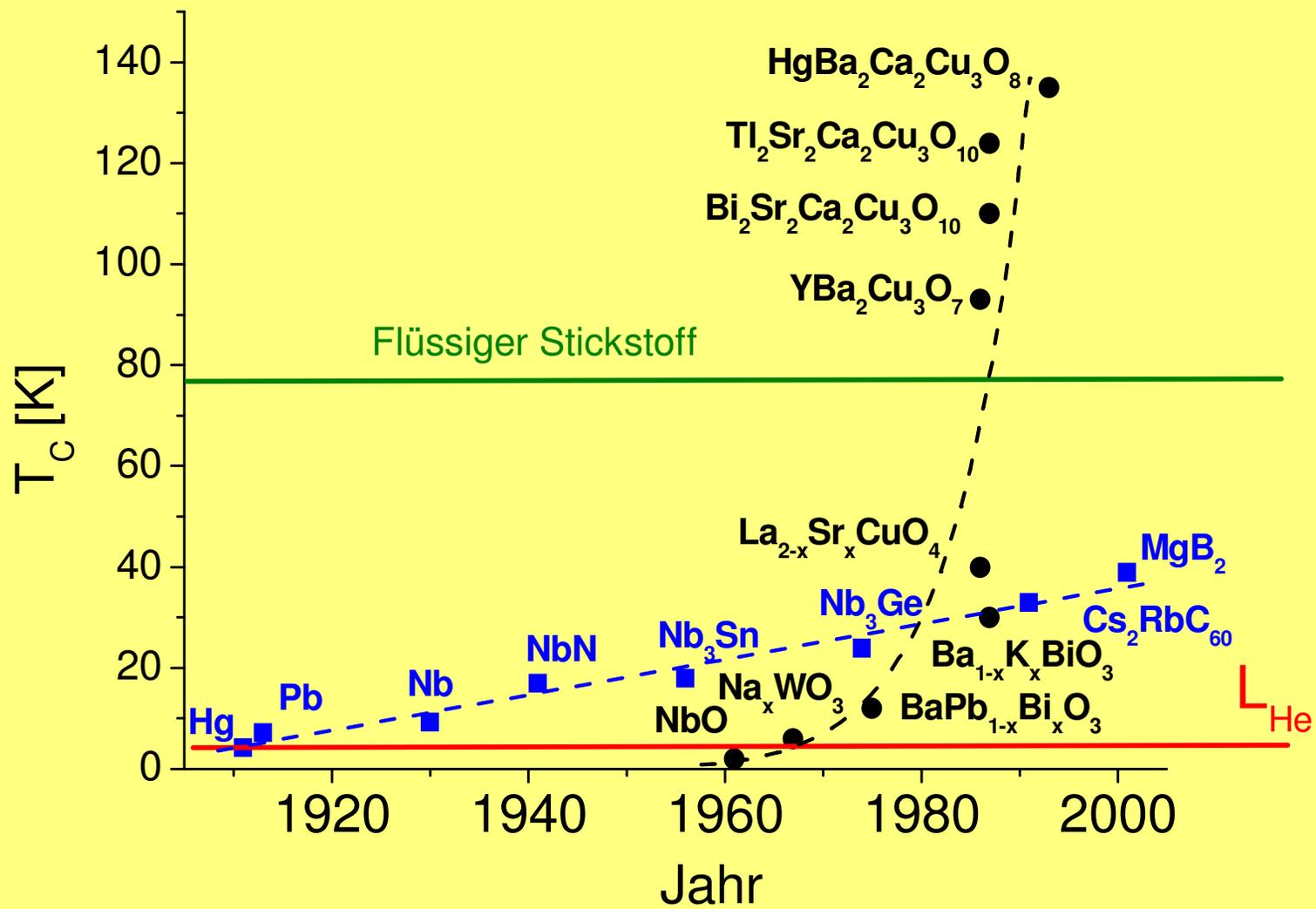
1987 (Dezember): Bi-Sr-Ca-Cu-O  $T_c=110\text{K}$ ,

1988 (Januar): Tl-Ba-Ca-Cu-O  $T_c=125\text{K}$

1993: Hg-Ba-Ca-Cu-O  $T_c=133\text{K}$  (A. Schilling, H. Ott, ETH Zürich)



Professor Dr. Dr. h. c. mult. Karl Alex Müller (links) und Dr. Johannes Georg Bednorz



## Possible High $T_c$ Superconductivity in the Ba – La – Cu – O System

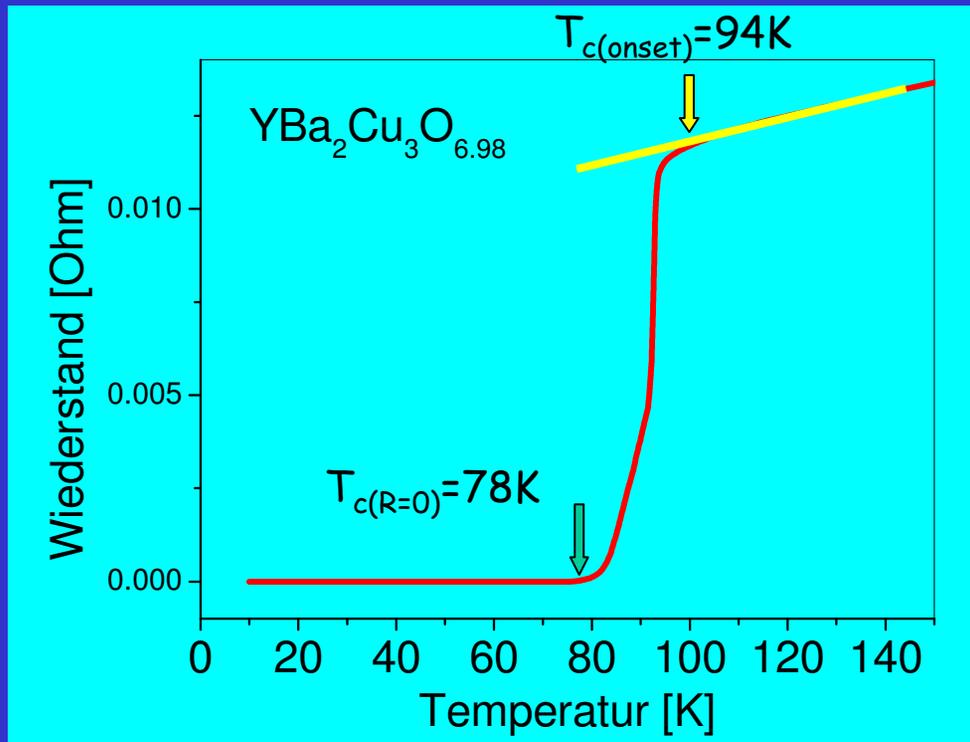
J.G. Bednorz and K.A. Müller

IBM Zürich Research Laboratory, Rüschlikon, Switzerland

Received April 17, 1986

Metallic, oxygen-deficient compounds in the Ba – La – Cu – O system, with the composition  $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$  have been prepared in polycrystalline form. Samples with  $x=1$  and  $0.75$ ,  $y>0$ , annealed below  $900^\circ\text{C}$  under reducing conditions, consist of three phases, one of them a perovskite-like mixed-valent copper compound. Upon cooling, the samples show a linear decrease in resistivity, then an approximately logarithmic increase, interpreted as a beginning of localization. Finally an abrupt decrease by up to three orders of magnitude occurs, reminiscent of the onset of percolative superconductivity. The highest onset temperature is observed in the 30 K range. It is markedly reduced by high current densities. Thus, it results partially from the percolative nature, but possibly also from 2D superconducting fluctuations of double perovskite layers of one of the phases present.

# Fundamentale Eigenschaften



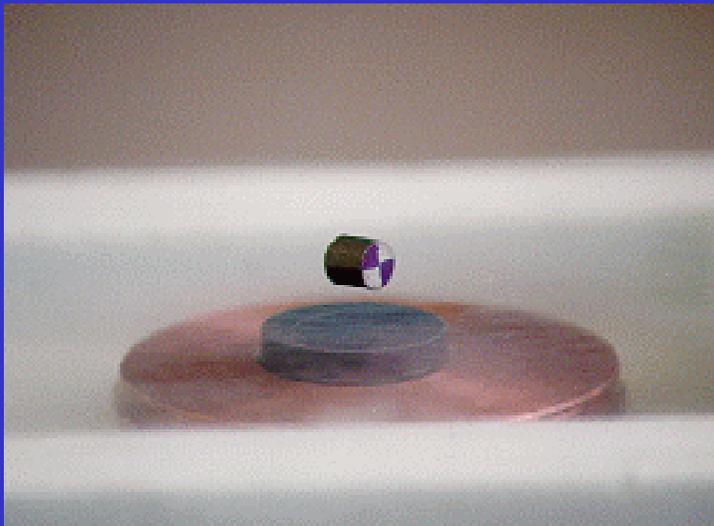
$R=0$  unterhalb  $T_c$

Ein induzierter Strom im Ring aus einem Supraleiter floss ohne messbare Verminderung während zweieinhalb Jahre!!!

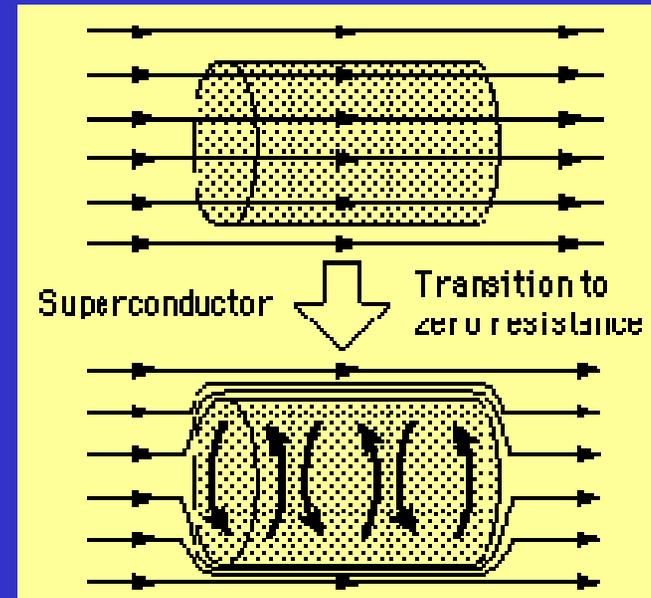
# Der Meissner-Ochsenfeld-Effekt

Ein Supraleiter ist ein perfekter Diamagnet d.h. verdrängt vollständig ein Magnetfeld aus seinem Inneren

W. Meissner, R. Ochsenfeld (1933).

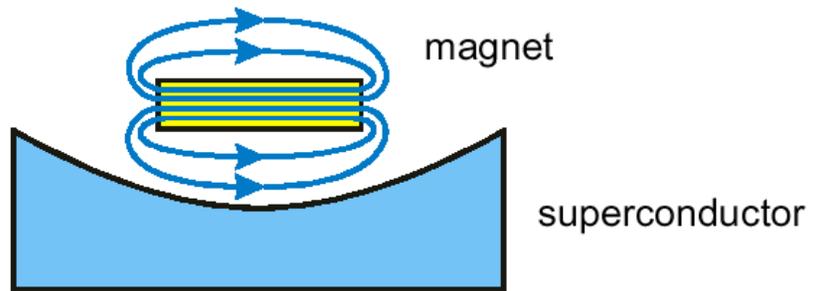


Ein Magnet schwebt (lewitiert) über einem Supraleiter.

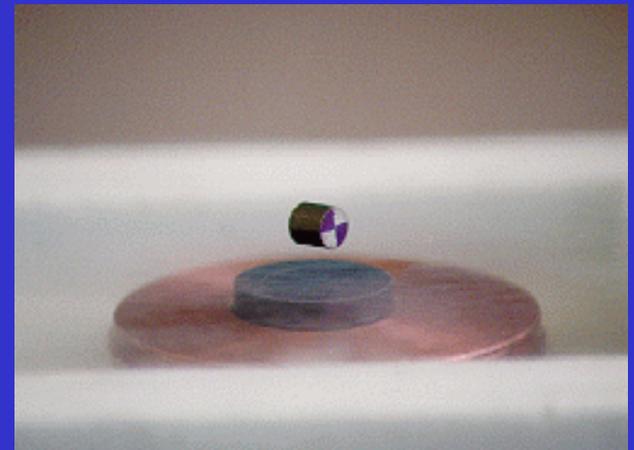


An der Oberfläche des Supraleiter ( $T < T_c$ ) werden supraleitende Abschirmströme angeworfen, welche ein Magnetfeld erzeugen, das im Inneren des Supraleiters das äussere Magnetfeld exakt kompensiert.

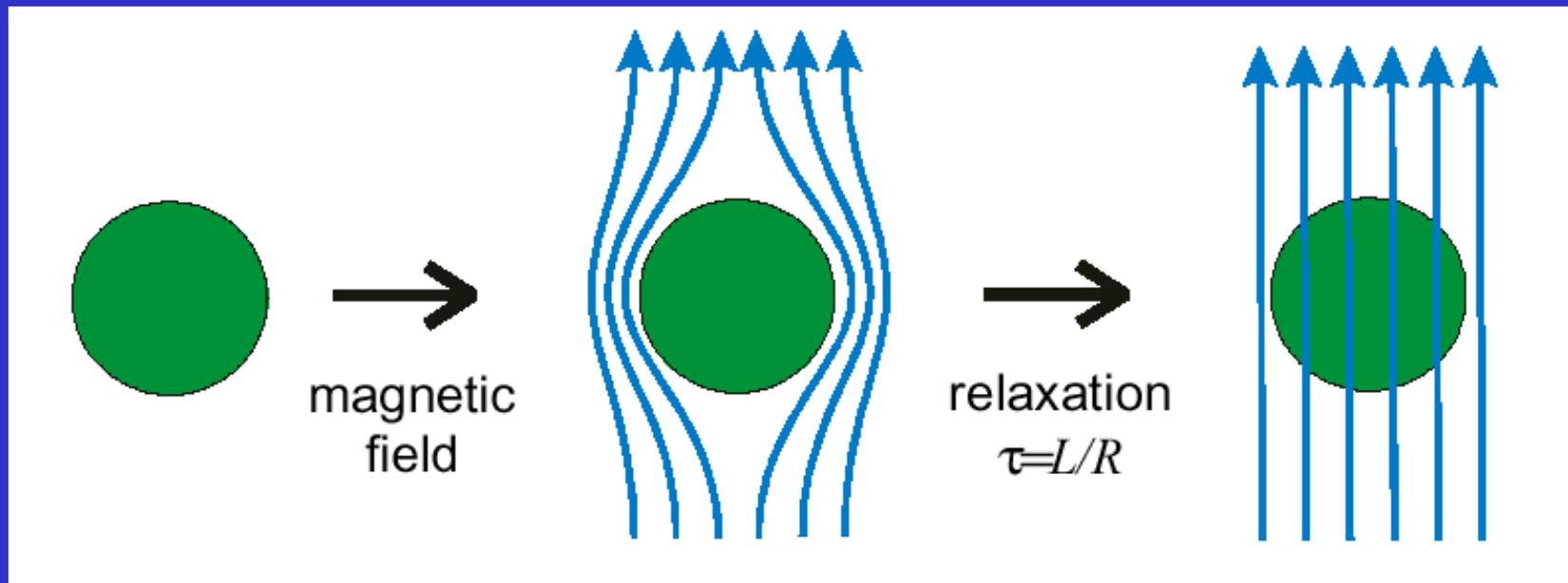
# Der Meissner-Effekt II



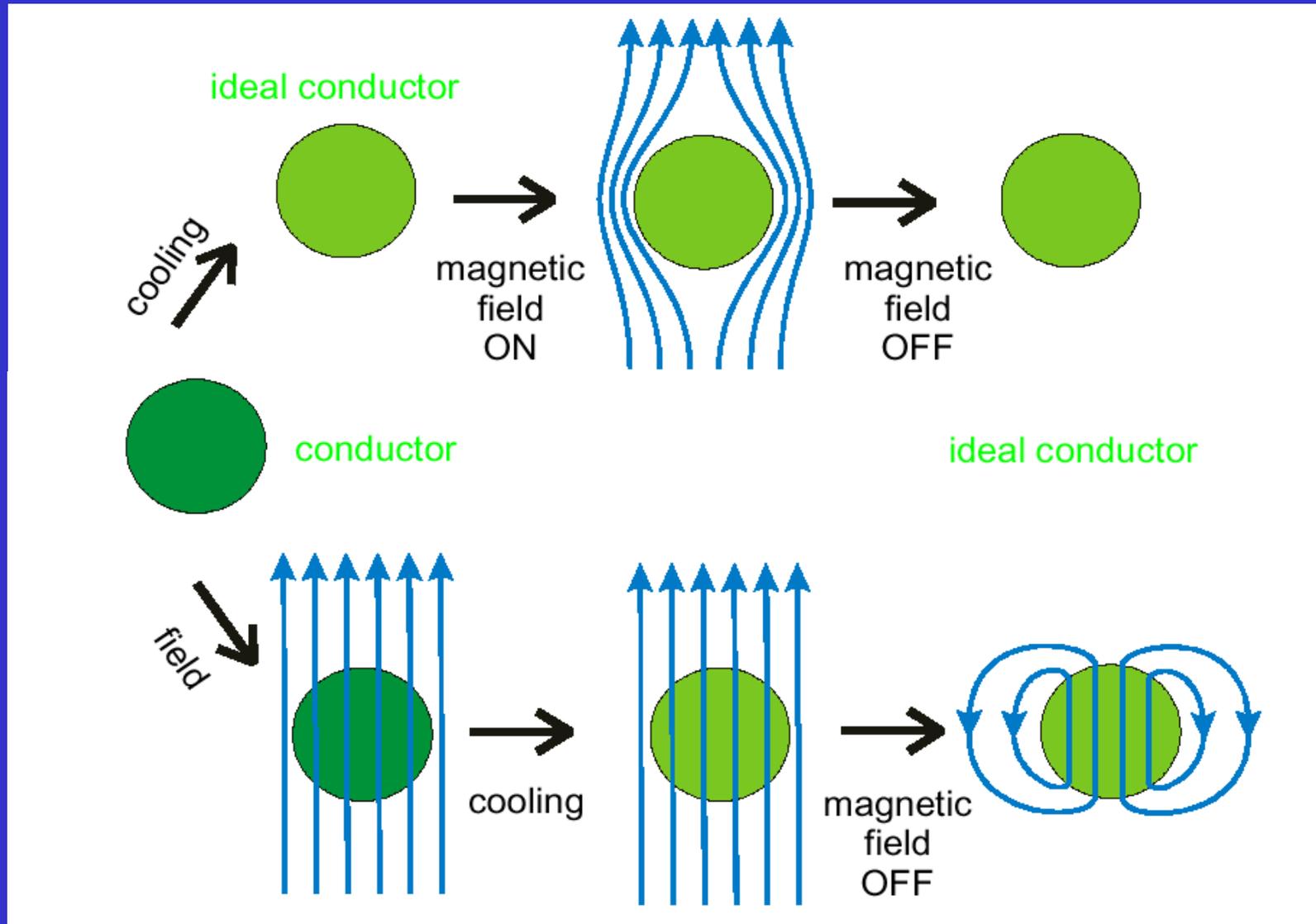
Levitation experiment



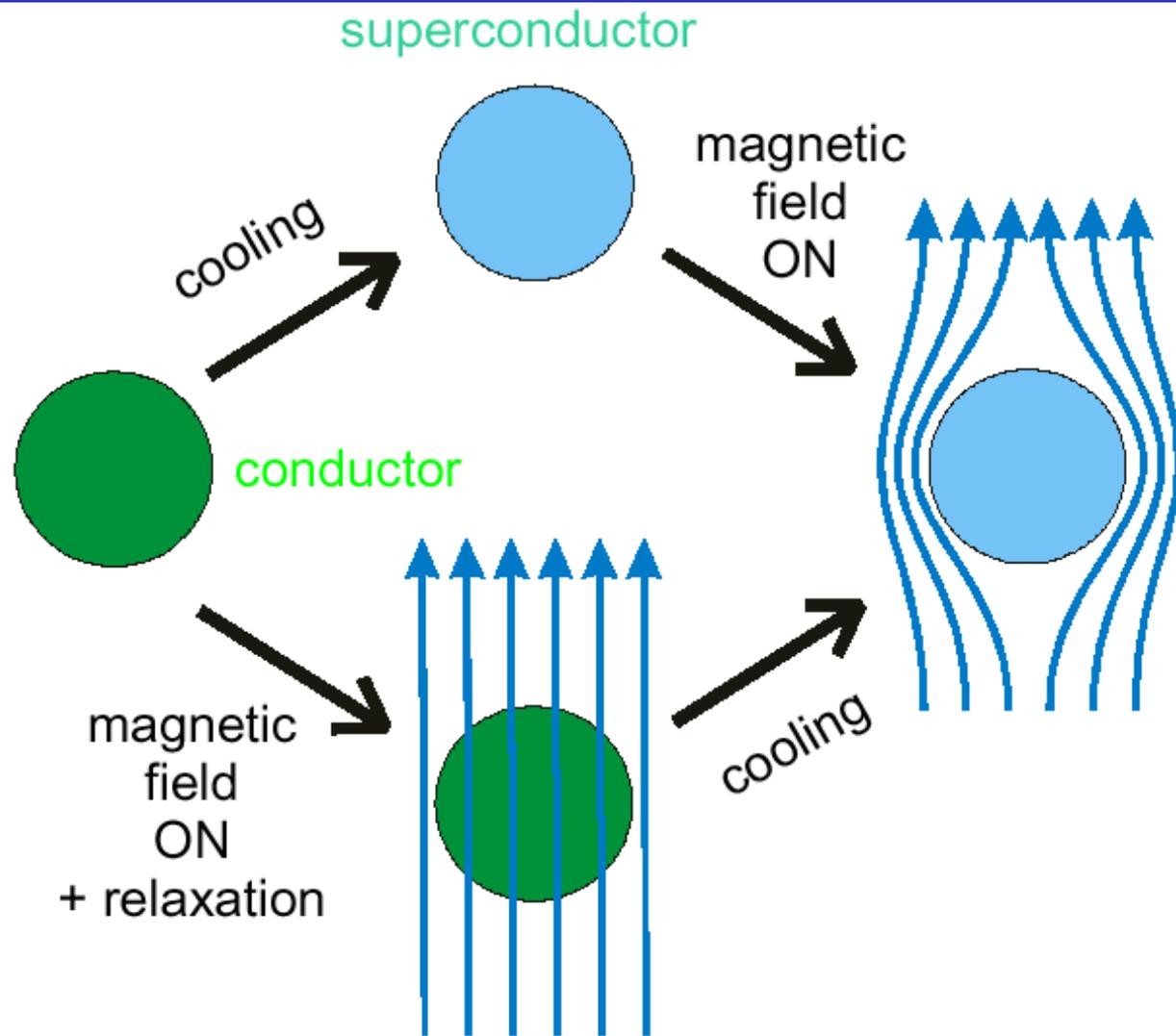
# Ein Metall in einem Magnetfeld



# Ein perfekter Leiter



# Supraleiter



Was war zuerst das Ei oder das Huhn?

Ein perfekter Leiter



Der Meissner-Effekt

Die Abschirmströme  
fliessen ohne  
Energieverluste!  
Widerstand muss Null  
sein!!!

# Spezifische Wärme

Beiträge zur spezifischen Wärme liefern Phononen und Elektronen.

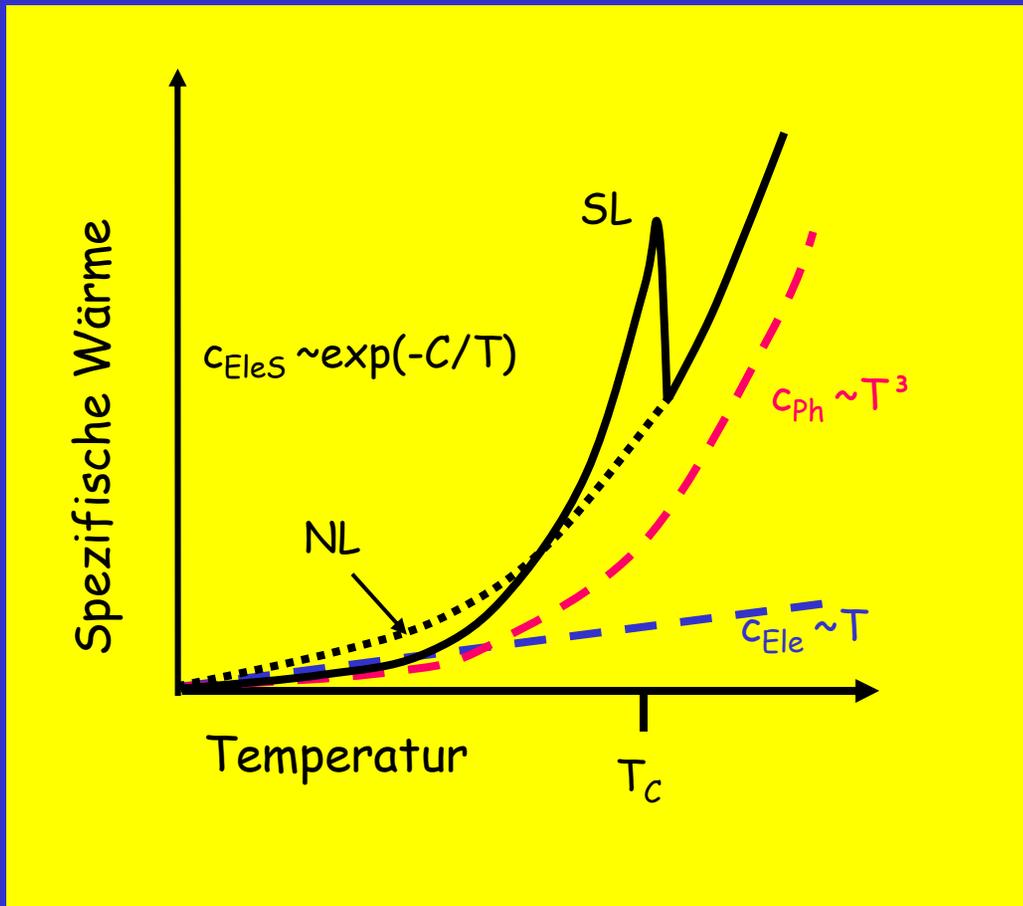
Im normalleitenden Zustand ist:

$$c_{\text{Phononen}} \sim T^3 \text{ und } c_{\text{Elektronen}} \sim T.$$

Nach dem Übergang zur Supraleitung gilt:

$$c_{\text{Elektronen}} \sim \exp(-C/T),$$

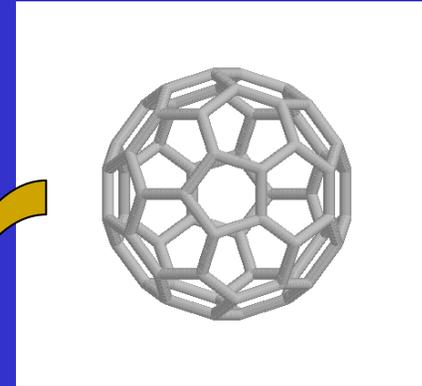
was zu einem Sprung in der spezifischen Wärme führt.



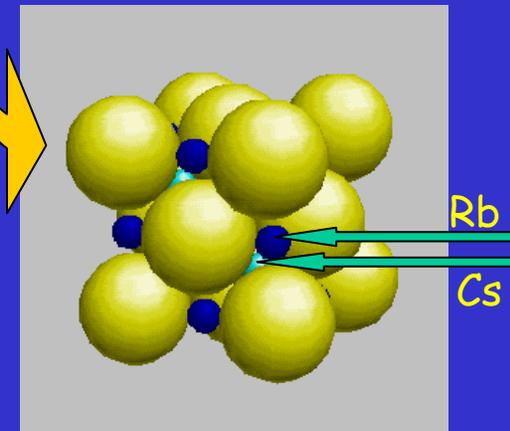


# Supraleitende Verbindungen

Verbindung	$T_c$ [K]
$Nb_3Sn$	18
$Nb_3Ge$	23
$PbMo_6S_8$	15
$NbO$	2
$Na_xWO_3$	6
$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$	12
$(LaSr)_2CuO_4$	36
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	93
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$	135
$K_3C_{60}$	19
$Cs_2RbC_{60}$	33

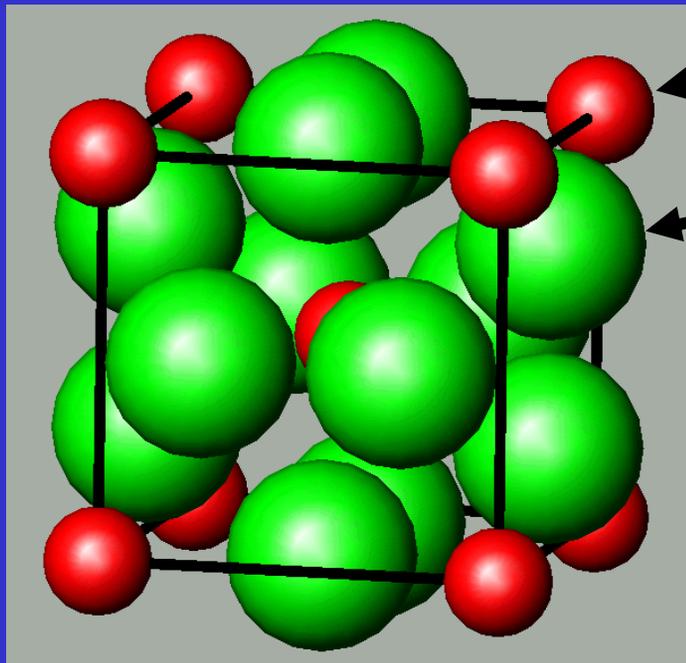


Fullerene  $C_{60}$



Elementarzelle von  $Cs_2RbC_{60}$

# $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ( $T_c=23\text{K}$ )



Ge

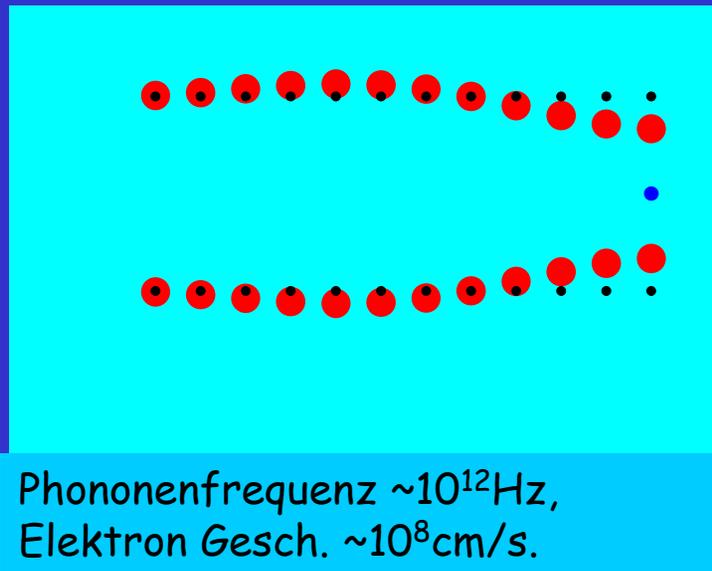
Nb

Anordnung der Nb-Atome in Ketten parallel zur x-, y- und z-Achse. Diese orthogonalen Ketten schneiden sich nicht. In den Ketten haben die Nb-Atome einen kleineren gegenseitigen Abstand als im Gitter des reinen Nb.

Elementarzelle der  
 $\beta$ -Wolframstruktur  
(A15)

# Das Klassische Modell der Supraleitung

Ein Elektron, das an den Ionen des Gitters vorbeiwandert, kann dessen Lage verschieben. Das Elektron erzeugt ein Phonon.



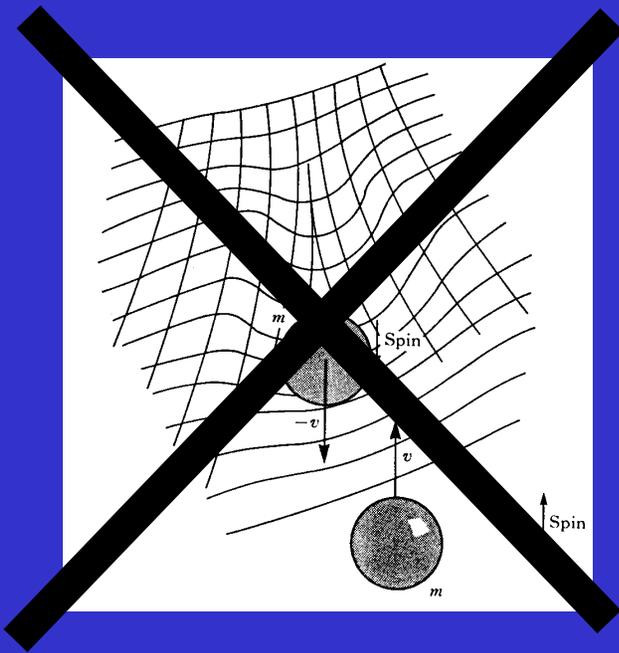
Die Verformung des Gitters bildet eine Region positiver Ladungsdichte, die wiederum ein zweites Elektron anzieht.

Während einer Phononoszillation kann das Elektron eine Distanz von  $\sim 10^4 \text{ \AA}$  zurücklegen. Das zweite Elektron wird angezogen ohne die Abstossungskraft des ersten Elektrons zu spüren.

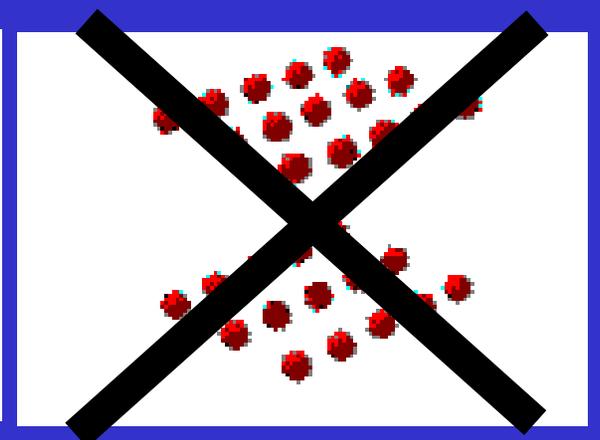
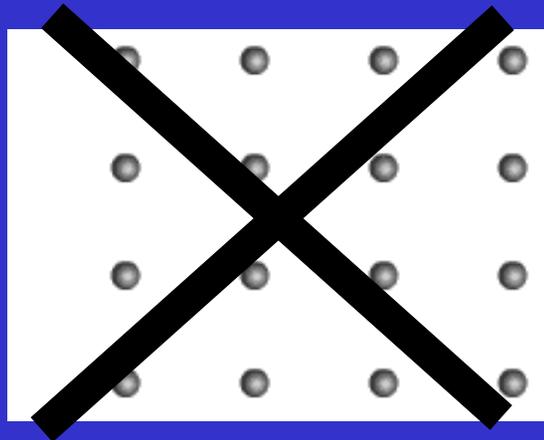
# Cooper-Paare. BCS Theorie. I

Quantenmechanische BSC (Bardeen, Cooper, Schrieffer 1957) Theorie

Zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins und Impulsen verbinden sich zu s.g. Cooper-Paaren.



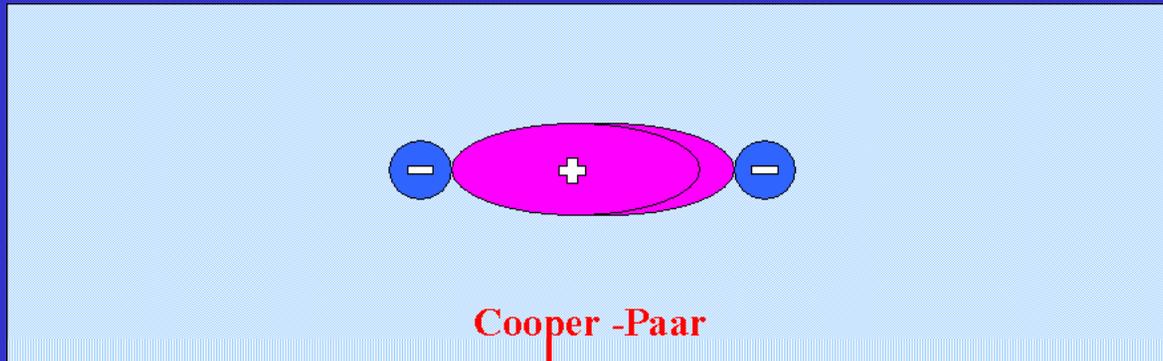
Zwei Kugeln auf einer gespannten Gummimembrane. Wenn eine der beiden Kugeln sinkt, bewegt sich auch die andere auf sie zu.



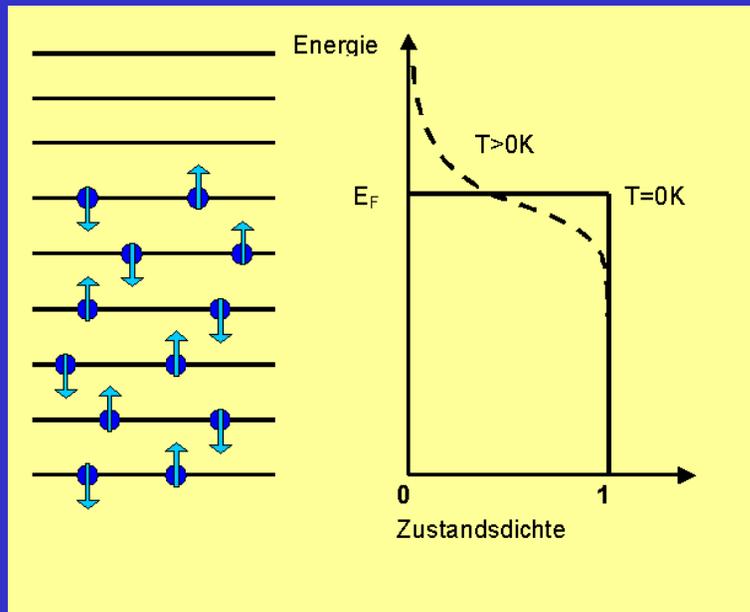
## Cooper-Paare. BCS Theorie.II

### Quantenmechanische BSC (Bardeen, Cooper, Schrieffer) Theorie

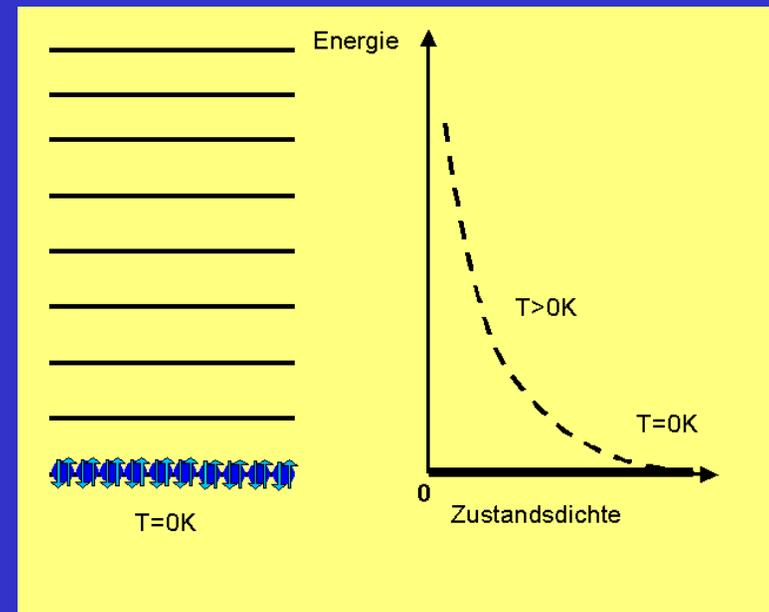
Zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins und Impulsen verbinden sich zu s.g. Cooper-Paaren. Da Gesamtimpuls Null ist, gibt es keinen Impuls- bzw. Energieverlust bei der Wechselwirkung mit dem Gitter.



# Fermi und Bose-Statistik



- **Fermionen-**, Teilchen mit halbzahligem Spin (z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen..)
- Das Pauli-Verbot - jeder Energiezustand wird nur mit zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins besetzt.



- Cooper-Paare bilden sich aus Elektronen mit entgegengesetzten Spins.
- Gesamtspin ist Null. C-P sind **Bosonen**. Das Pauli-Verbot gilt nicht mehr.
- Alle C-P dürfen den gleichen Quantenzustand mit gleicher Energie einnehmen.

# Warum sind die Supraleiter (TTSL) supraleitend?

Die Bildung eines C-Paares ist für zwei Elektronen **energetisch günstiger** als unabhängiges Verhalten. Wird die Kopplung in einem C-P aufgehoben (z.B. durch Stoss mit einer Verunreinigung) so ist dies für beide Elektronen energetisch ungünstig.

Die Bewegung des C-P wird durch die Bewegung des gemeinsamen (zwei Elektronen!) Schwerpunktes beschrieben: im Stromlosenzustand ist er in Ruhe, beim Stromtransport verschiebt er sich.

Alle C-P befinden sich in gleichen Quantenzustand (Bosonen). Eine Verunreinigung oder Streuung an Gitterionen kann nicht den Quantenzustand für alle C-P gleichzeitig ändern (**Kollektives Verhalten**).

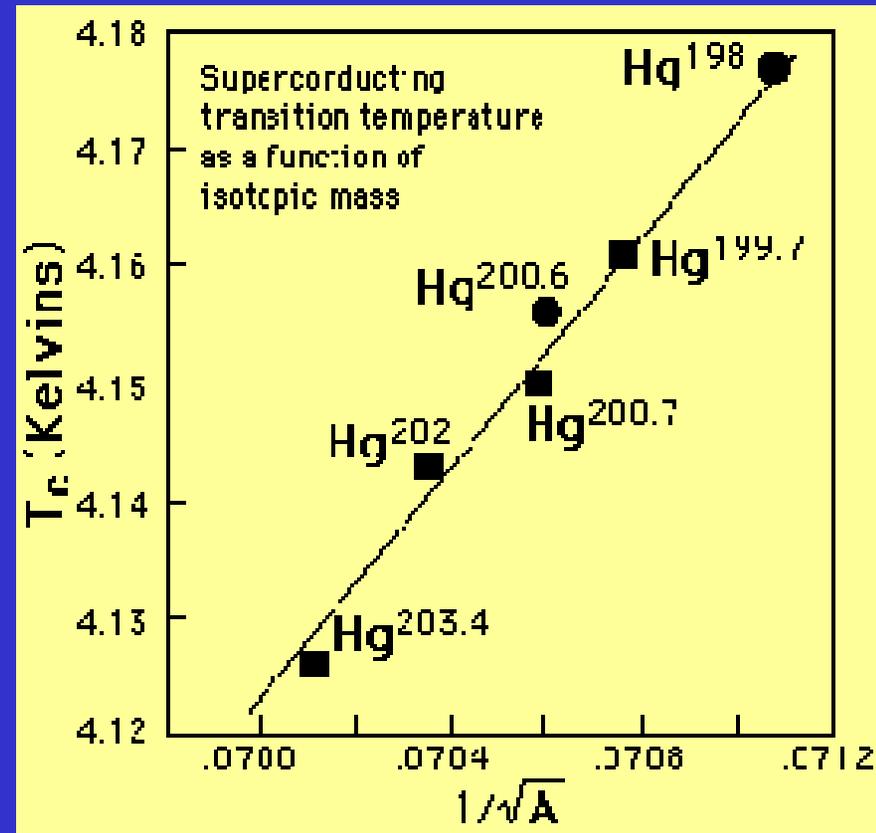
# BCS Theorie: einige Konsequenzen

Die guten elektrischen Leiter werden keine Supraleiter.

Beim guten Leiter ist die Wechselwirkung zwischen Elektronen und dem Gitter schwach. Für die Supraleiter ist die Elektron-Phonon-Kopplung wichtig.

## Isotopieeffekt.

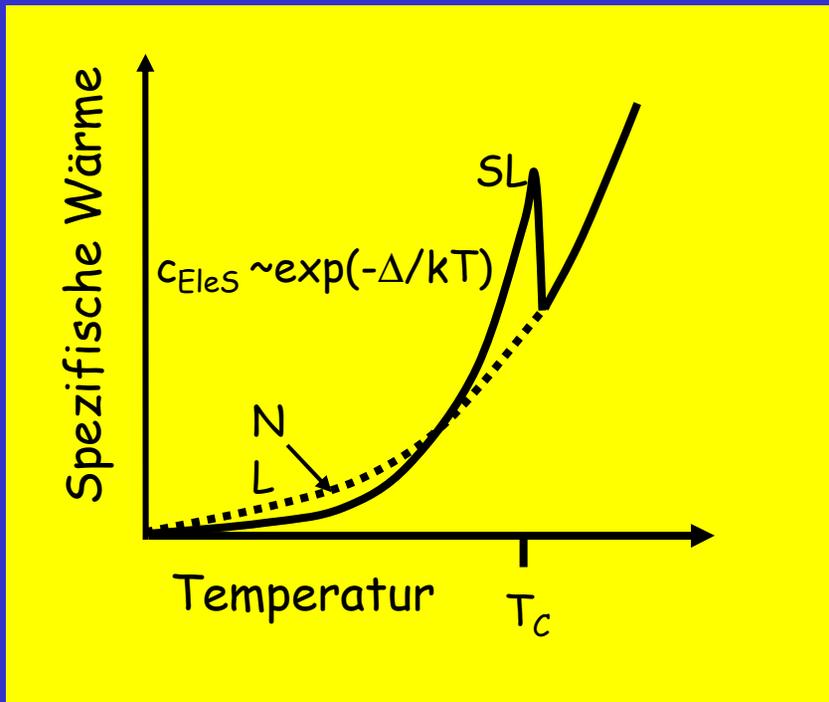
Die C-Paarbildung wird über eine Gitterschwingung vermittelt. Diese Schwingung wird von der Masse der schwingenden Gitterionen abhängig.



$$T_c \sim M^{-\alpha}$$

Für viele Tieftemperatur- Supraleiter  
 $\alpha=0.5$

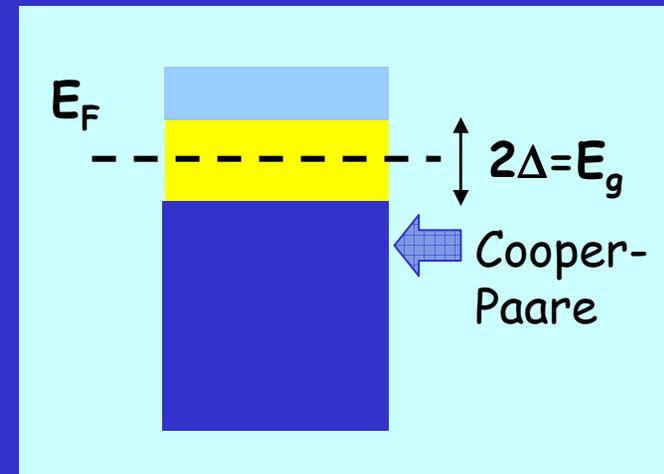
# BCS Theorie: Spezifische Wärme



Für die Supraleiter:

$$c_{\text{Elektronen}} \sim \exp(-\Delta/kT),$$

$2\Delta = E_g$  - Energielücke.  
Bindungsenergie der Cooper-Paare.



In BCS Theorie:  $2\Delta = 3.5kT_c$

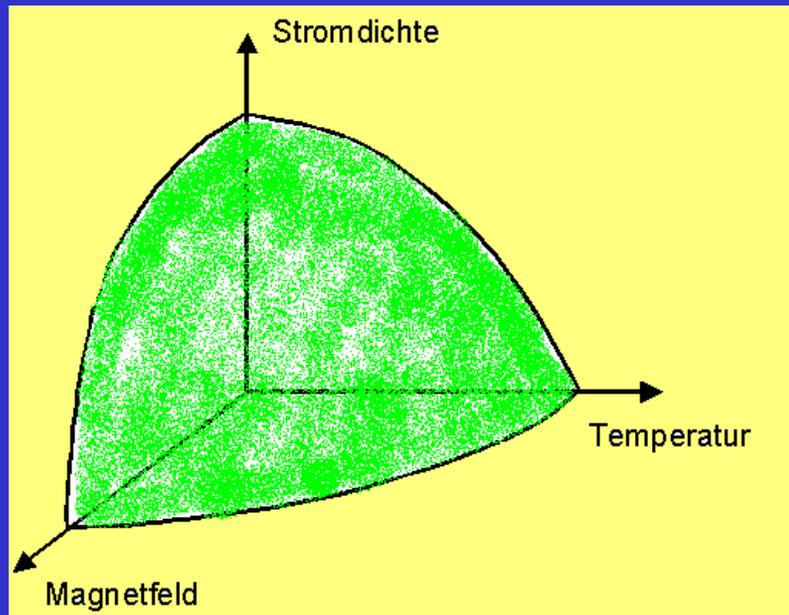
1eV entspricht einer Temp.  $\sim 12000\text{K}$

$T_c < 20\text{K}$   $E_g \sim 1\text{meV}$

$T_c \sim 100\text{K}$   $E_g \sim 5\text{meV}$  ( $E_g \sim 1.2\text{eV}$  für Si)

# Wann werden die Supraleiter nicht mehr supraleitend?

Ein fließender Strom: erzeugt ein Magnetfeld und kann die Supraleitung verhindern.



**Magnetfeldern:** das Magnetfeld kann die Elektronenspins ausrichten. In C-P müssen die Spins entgegengesetzte Richtungen haben.

**Hohe Temperaturen:** starke Eigenschwingungen des Gitters arbeiten der Gitterpolarisation (Elektron-Phonon-Kopplung) entgegen.

# Phänomenologische Theorie. London-Gleichungen

Die Beweglichkeit der Elektronen im elektrischen Feld

$$m \cdot dv/dt = e \cdot E$$

Im normalen Metall: beschleunigte Bewegung der Elektronen (zwischen zwei sukzessiven Abstossungen mit Gitterionen)

$m$ - Ladungsträgermasse  
 $v$ - Geschwindigkeit  
 $e$ - Ladung  
 $E$ - Elektrische Feldstärke

Die Ladungsträger in Supraleiter werden nicht gestreut:

$$J = n \cdot e \cdot v$$

$J$ - Stromdichte  
 $n$ - Ladungsträgerdichte

$$dJ/dt = E \cdot n \cdot e^2 / m$$

## Erste Londonsche Gleichung

Beschreibt widerstandloses Verhalten von Supraleitern:  $dJ/dt \sim E$ .

Die Stromdichte  $J$  kann unendlich wachsen!

# Zweite Londonsche Gleichung I

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{E \cdot n \cdot e^2}{m}$$



$$E = \frac{m}{n \cdot e^2} \frac{\partial J}{\partial t}$$

curl

$$\nabla \times E = \frac{m}{n \cdot e^2} \nabla \times \frac{\partial J}{\partial t}$$

Die 3. Maxwell-Gleichung (Faraday Induktionsgesetz)

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}$$

Die 4. Maxwell-Gleichung  
Der elektrische Strom und ein sich zeitlich änderndes elektrisches Feld erzeugen ein magnetisches Wirbelfeld.

$$\nabla \times B = \mu_0 \cdot J + \mu_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{\partial E}{\partial t}$$

$\mu_0$ - magnetische Feldkonstante  
 $\epsilon_0$ - Elektrische Feldkonstante

Für sehr langsame Feldänderungen

$$\frac{m}{n \cdot e^2} \nabla \times \frac{\partial J}{\partial t} + \frac{\partial B}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \nabla \times J + \frac{ne^2}{m} B \right) = 0$$

# Zweite Londonsche Gleichung II

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \nabla \times J + \frac{ne^2}{m} B \right) = 0$$

$$\nabla \times B = \mu_0 \cdot J$$

Die beiden Gleichungen beschreiben magnetische Feldstärke und Stromdichte in einem idealen Stromleiter.

B kann jeden zeitunabhängigen Wert einnehmen!!!

In einem Supraleiterinneren ist  $B=0$  und Londons (1934) haben vorgeschlagen:

$$\nabla \times J = -\frac{ne^2}{m} B$$

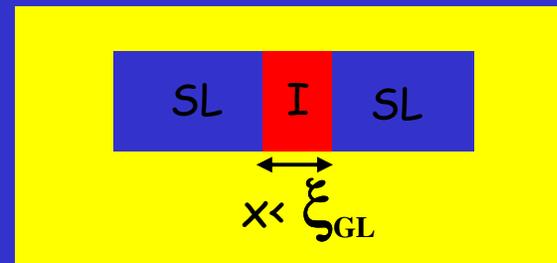
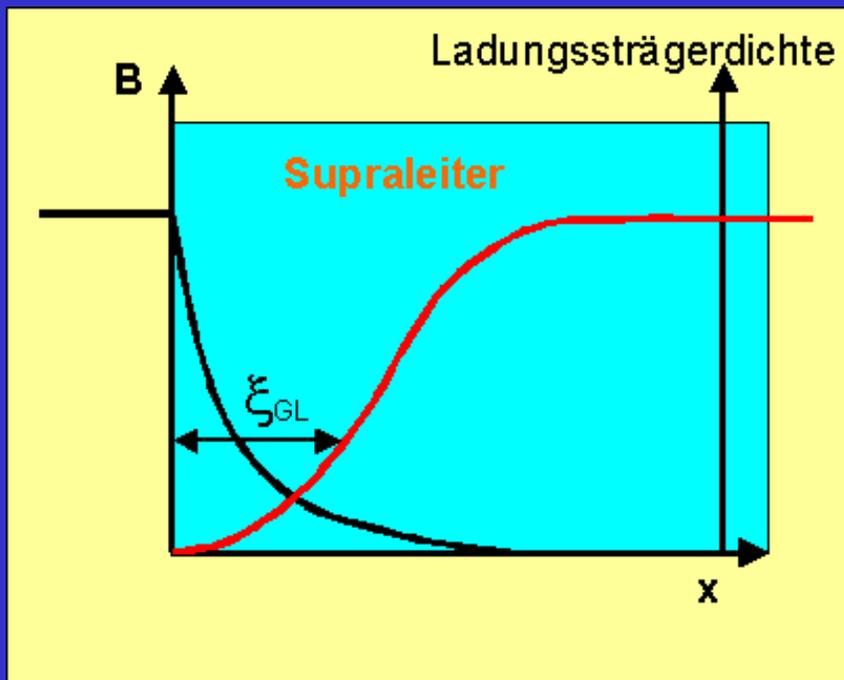
Die zweite Londonsche Gleichung. Die Gleichung beschreibt einen Stromwirbel um einen zeitunabhängigen magnetischen Feld.

$$\nabla \times \nabla \times B = \frac{\mu_0 ne^2}{m} B$$

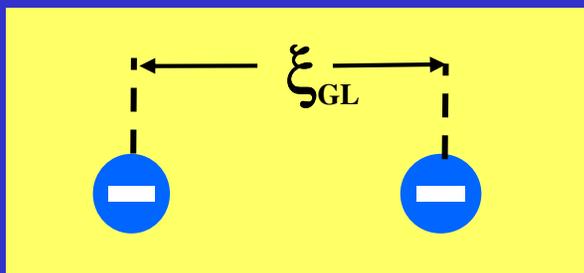
Die Lösung für eine Dimension

$$B = B_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad \lambda_L = \frac{m}{\mu_0 ne^2}$$

# Kohärenzlänge

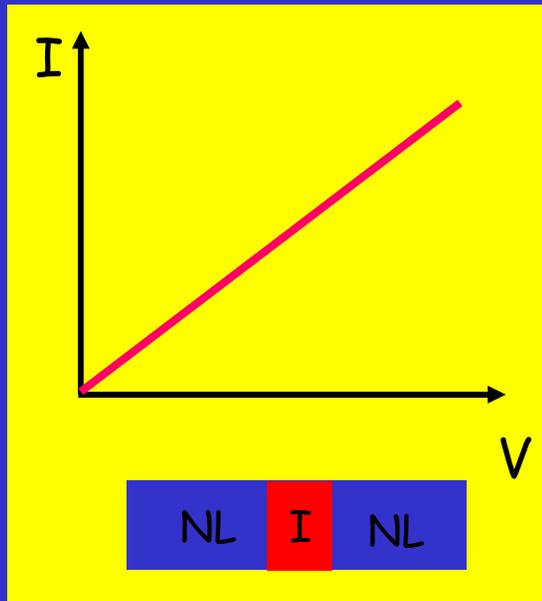


Die Kohärenzlänge bezeichnet die grösste nichtsupraleitende Strecke die Cooper-Paare durchtunneln können.



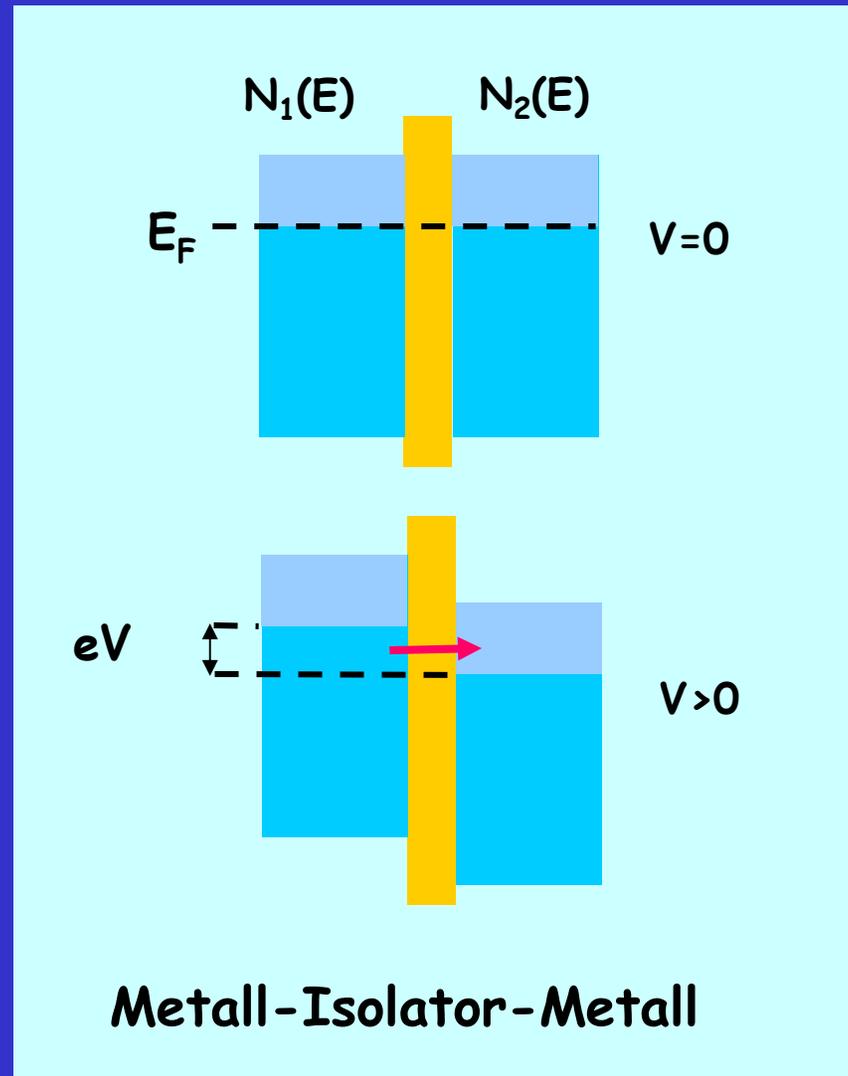
Die Kohärenzlänge bezeichnet den Abstand zwischen den beiden Ladungsträger eines Cooper-Paares.

# Josephson Effekt: M-I-M. Tunneleffekt



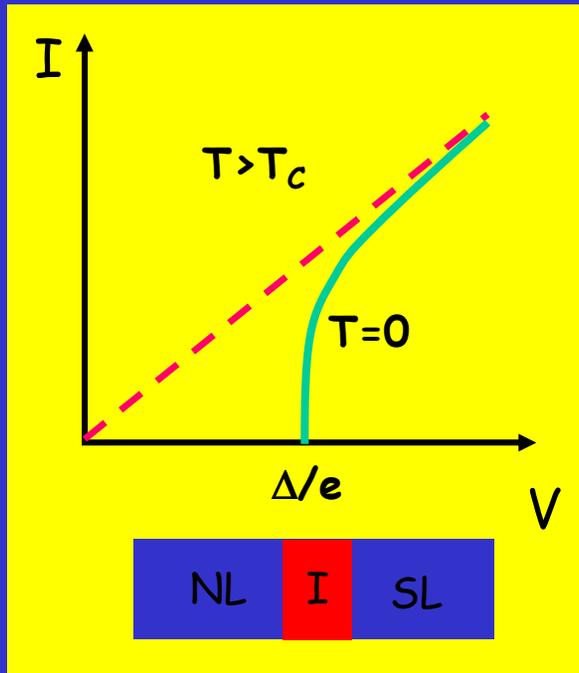
## Ohmscher Kontakt

Legt man ein Potenzial an, so bekommt man an beiden Seiten des M-I-M-Überganges unterschiedliche Fermi Niveaus. Die isolierende Barriere könnte durchtunnelt werden. Der Tunnelstrom wird in diesem Fall linear vom Potenzial (der Spannung) abhängig.

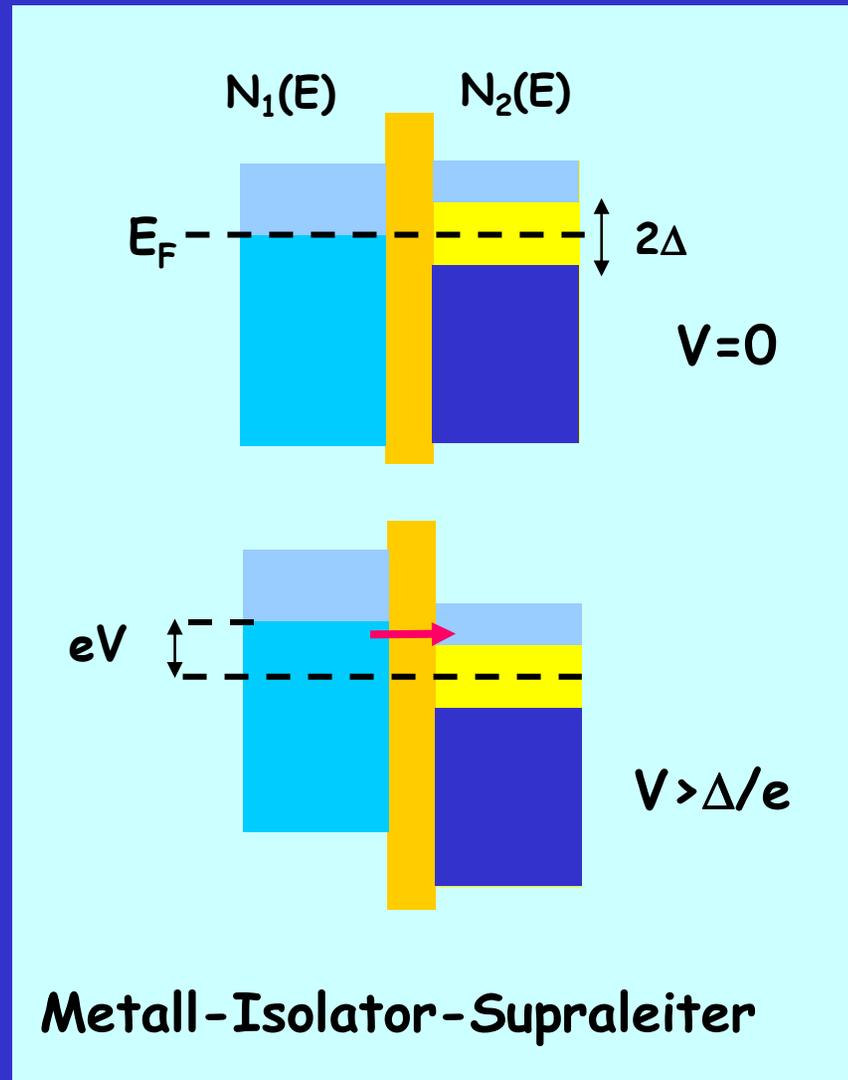


## Metall-Isolator-Metall

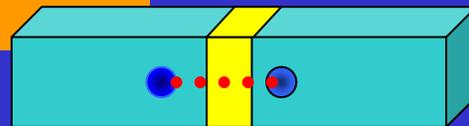
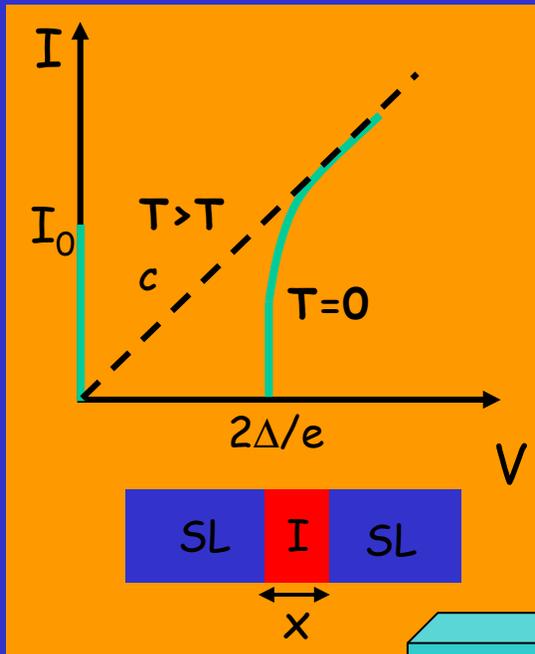
# Josephsoneffekt: M-I-SL



Wenn das angelegte Potenzial grösser als  $\Delta/e$  ist so können die Metall-Elektronen in das Energieband oberhalb der Lücke durchtunneln. Die Strom-Spannungs-Charakteristik ist nicht mehr linear.

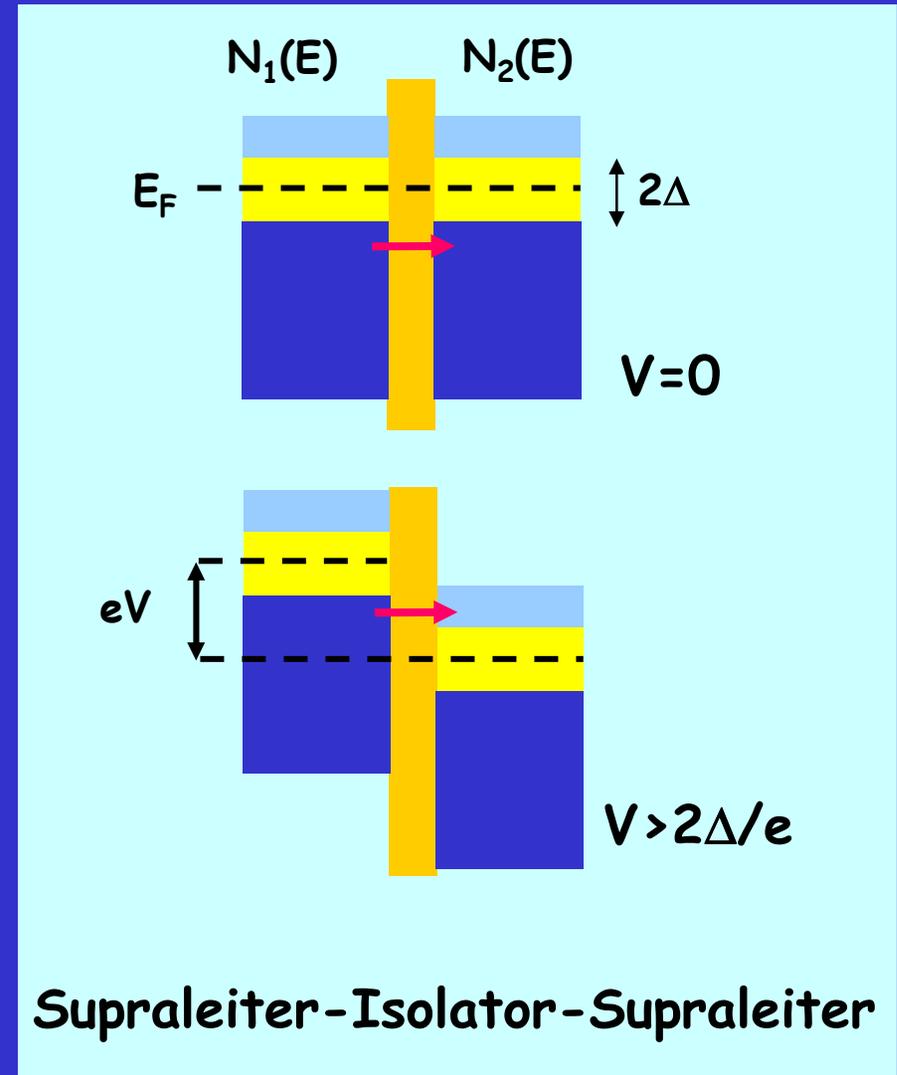


# Josephson Effekt: SL-I-SL



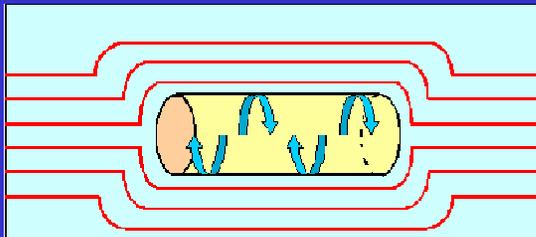
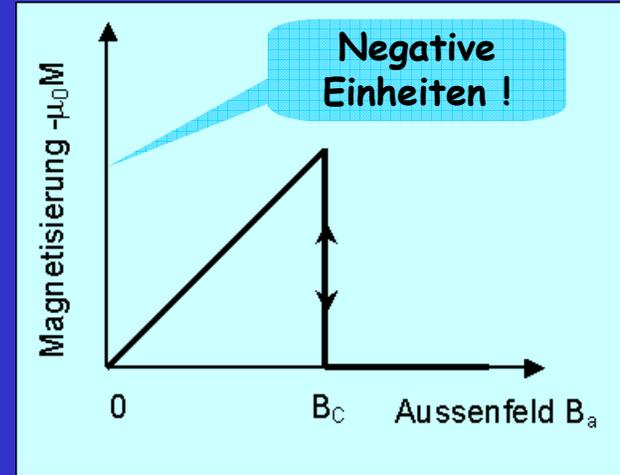
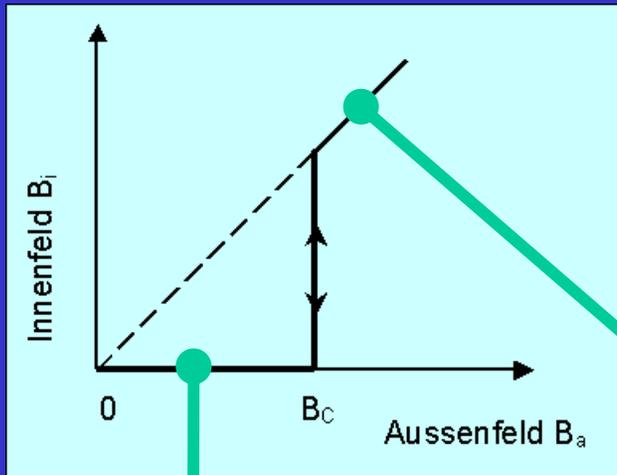
$\xi_{GL} \gg x$  Tunneleffekt:  
Cooper-Paare können die  
Isolatorbarriere durchtunneln  
(unterhalb vom kritischen Strom  $I_0$ )

Mit einer Erhöhung der Spannung könnte  
man ähnliche Tunneleffekte wie beim  
Metall-Isolator-Supraleiter Übergang  
erreichen.

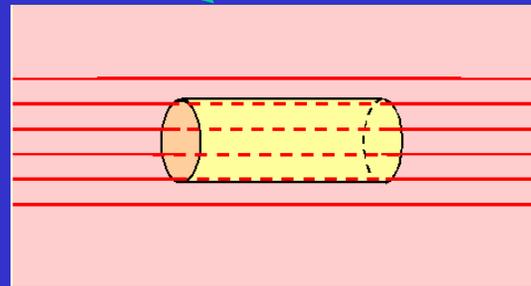


# Supraleiter Typ im äusseren Magnetfeld

$$B_i = B_a + \mu_0 M$$

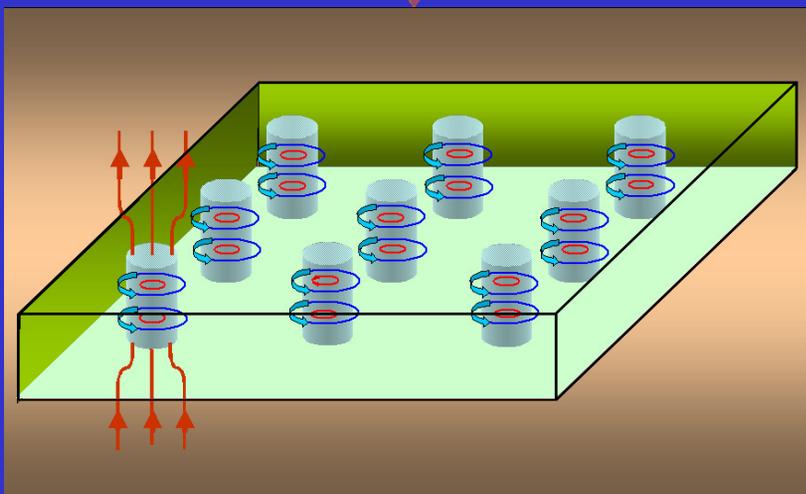
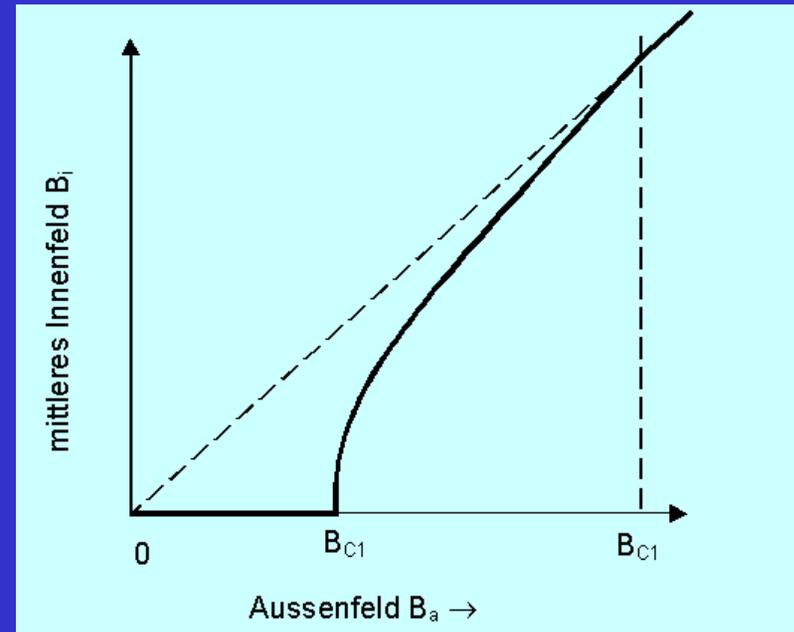
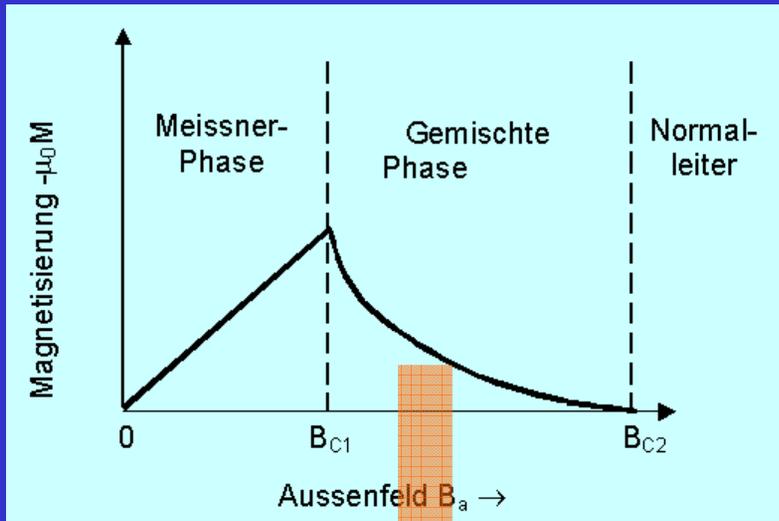


Supraleiter  
 $B_i = 0$



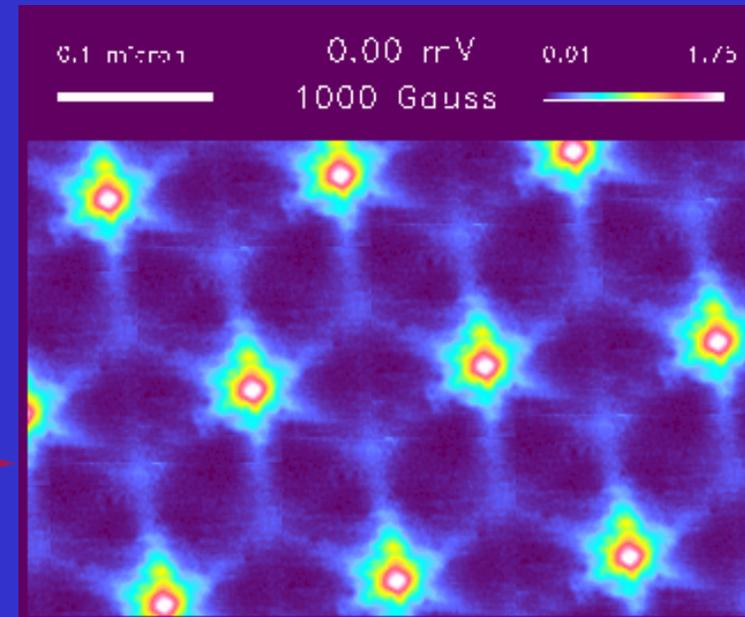
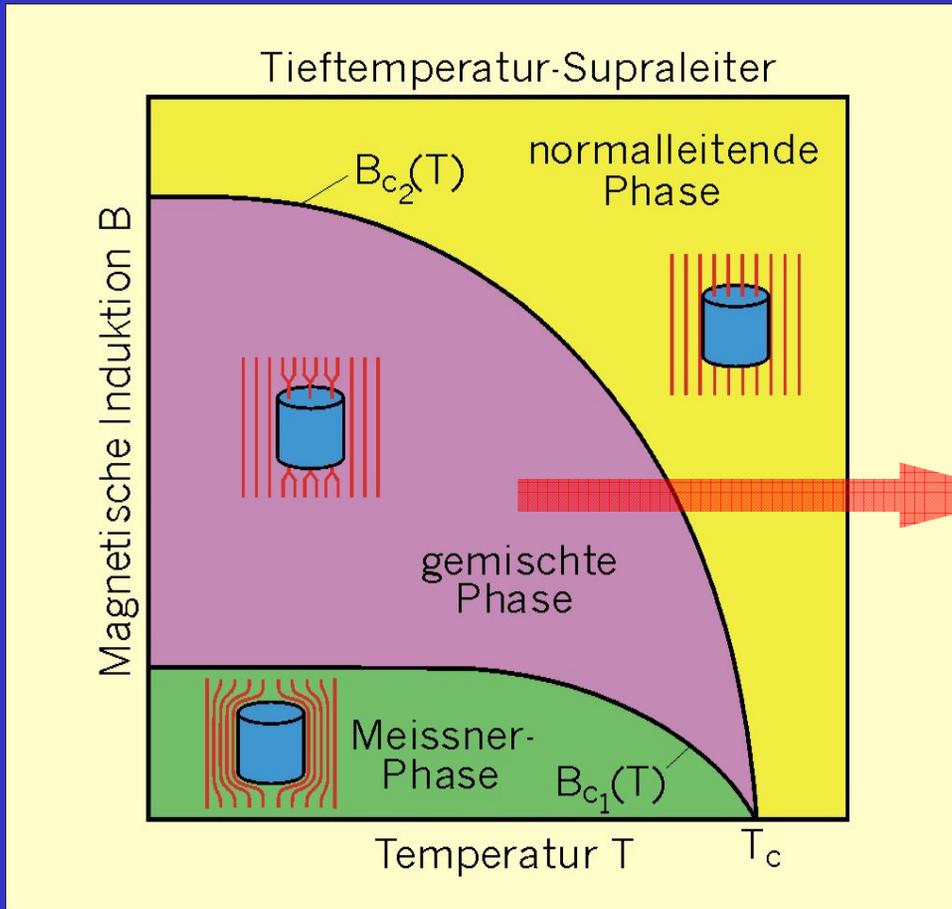
Normalleiter  
 $B_i = B_a$

# Supraleiter Typ II im äusseren Magnetfeld



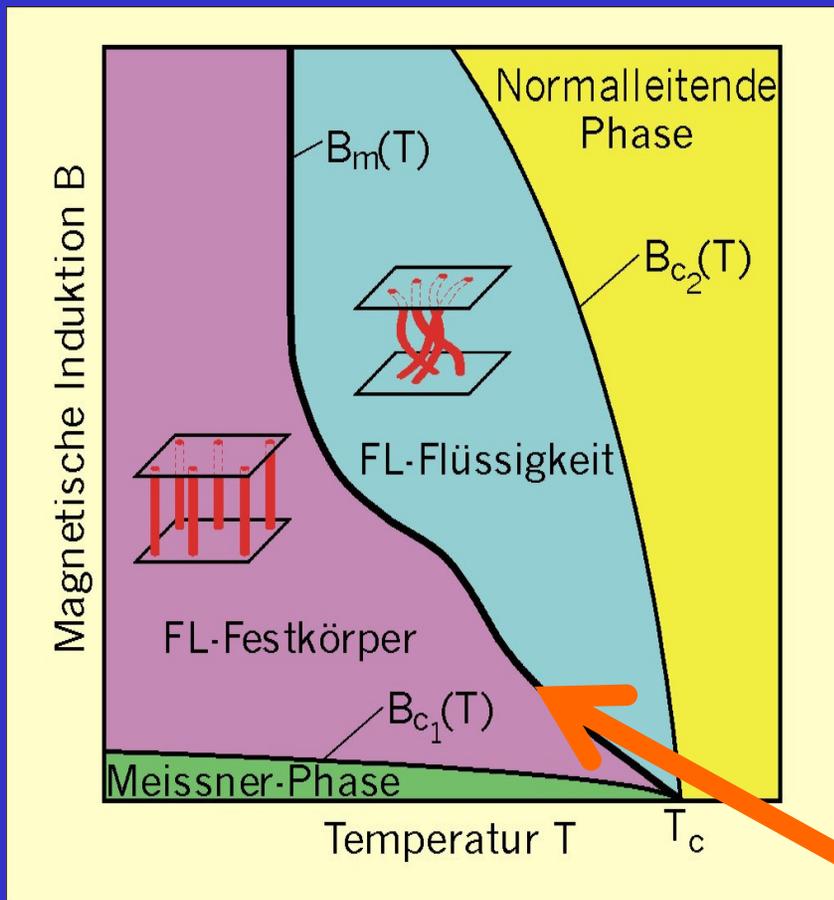
Flussliniengitter in einem Typ-II-Supraleiter. Jede magnetische Flusslinie trägt ein elementares Flussquantum:  
 $\Phi_0 = h/2e \approx 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2$

# Tiefemperatur-Supraleiter Typ II. B-T-Diagramm



STM (Scanning Tunneling Microscopy) Aufnahme des Abrikosov-Gitters in  $NbSe_2$   
H. Hess, R.B. Robinson, and J.V. Wasczak, Physica B 169 (1991) 422

# Hochtemperatur-Supraleiter Typ II. B-T-Diagramm



Ein HTSL zeigt zwei Bereiche der gemischten (FL-Flusslinien) Phase:

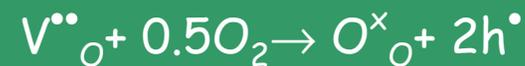
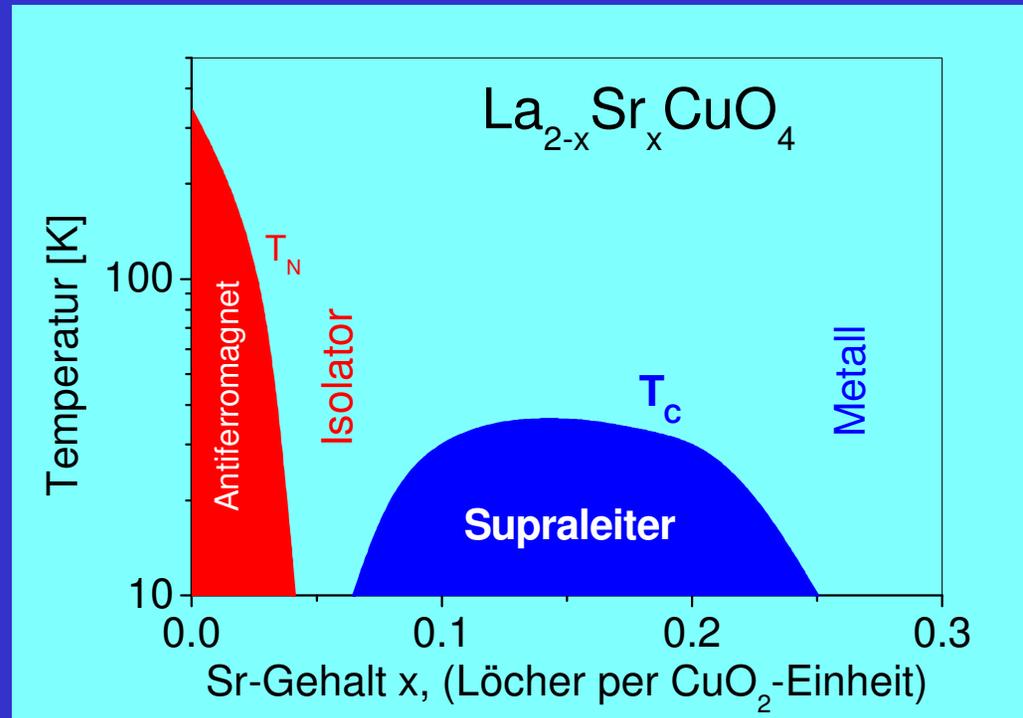
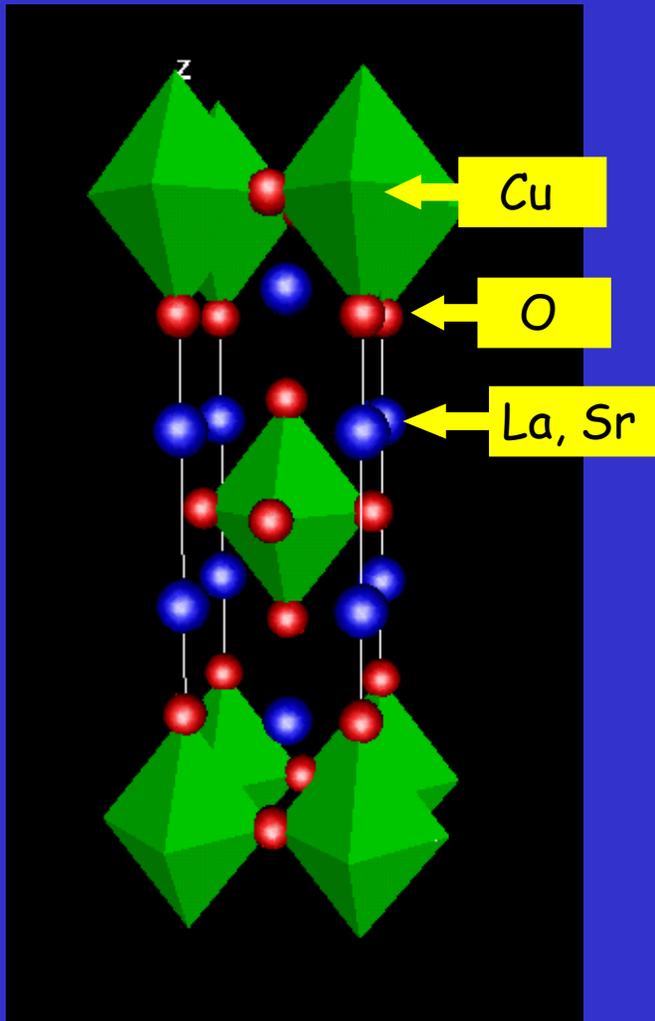
**FL-Festkörper** im Bereich  $B_{c1}(T) < B < B_m(T)$  sind die FL fest verankert. FL bilden reguläres Abrikosov-Gitter. Der SL kann einen Transportstrom  $j < j_c$  verlustfrei tragen.

**FL-Flüssigkeit.** Die thermischen Fluktuationen „befreien“ die FL aus ihren Verankerungen. Der SL zeigt einem elektrischen Widerstand.

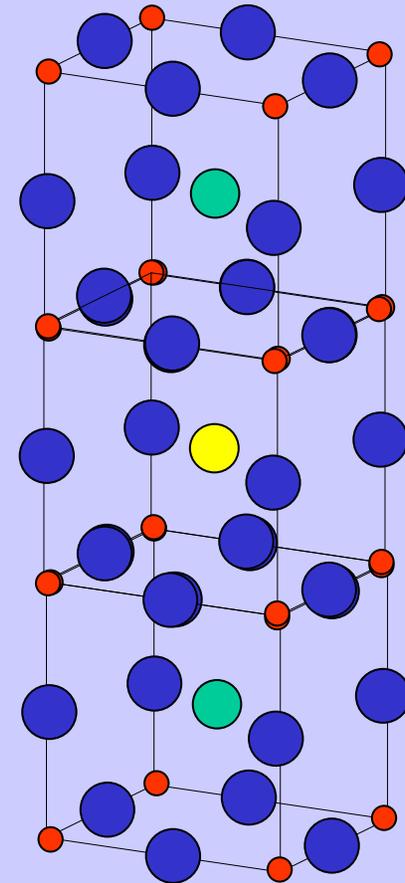
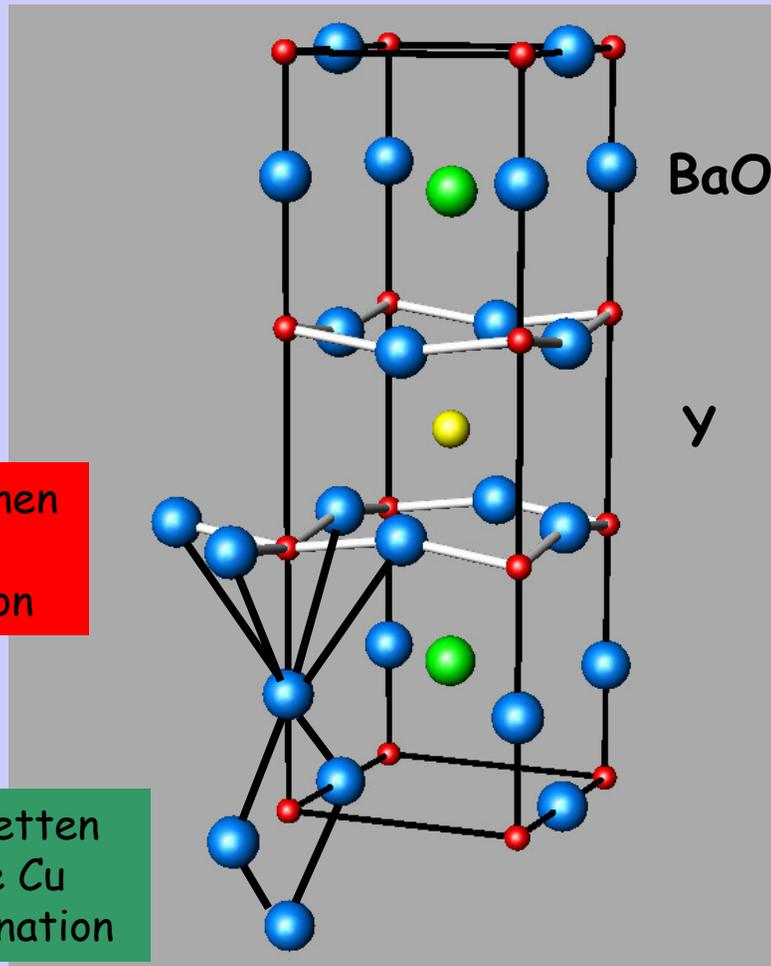
Die Schmelzlinie

# Hochtemperatur-Supraleiter. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

$(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$   $T_c=35\text{K}$  K.A. Müller und G. Bednorz (IBM Rüslikon 1986)

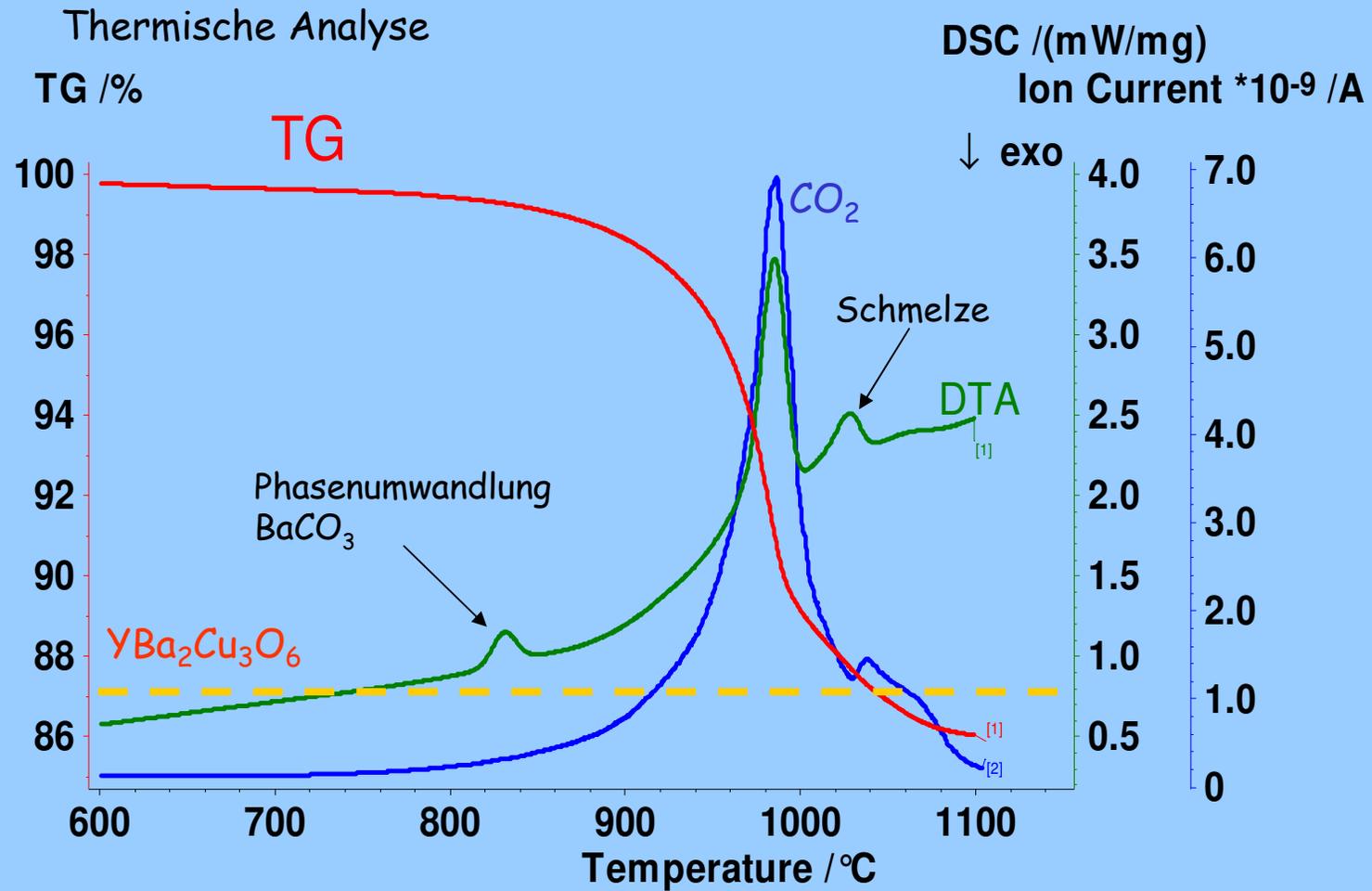


# Hochtemperatur-Supraleiter. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$



Perovskite  
"YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9</sub>"

# Die Synthese



# Charakterisierung

## Sauerstoffgehaltanalyse:

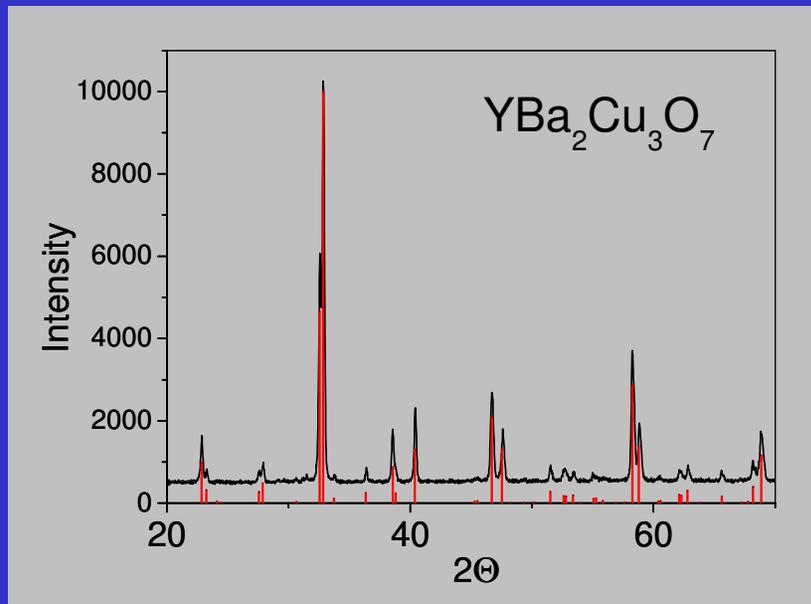


• Jodometrie

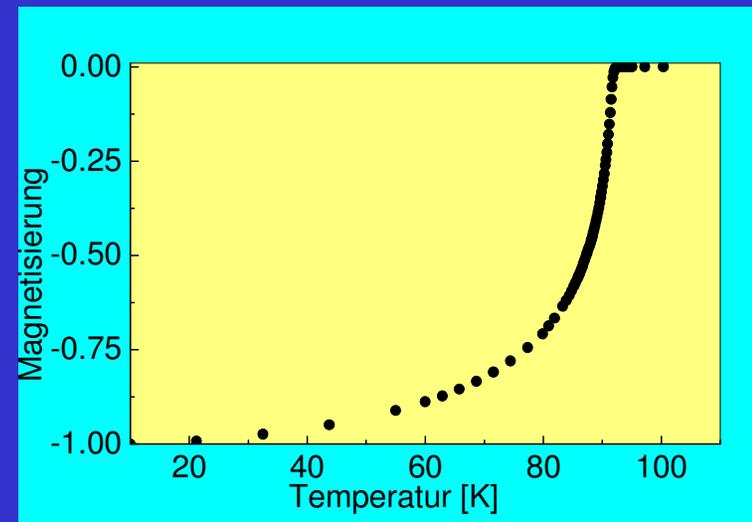
• Wasserstoffreduktion



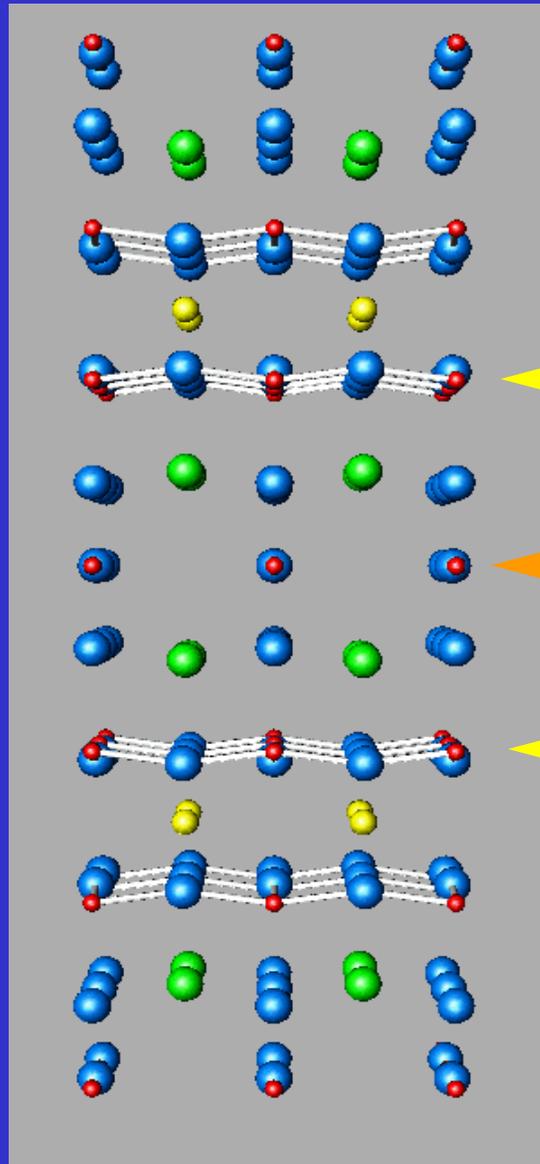
## Röntgenanalyse. Phasenreinheit



## Widerstand und Magnetisierungsmessungen



# Schichtstruktur der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$



Leitende  $\text{CuO}_2$ -Ebene

Ladungsreservoir

Leitende  $\text{CuO}_2$ -Ebene

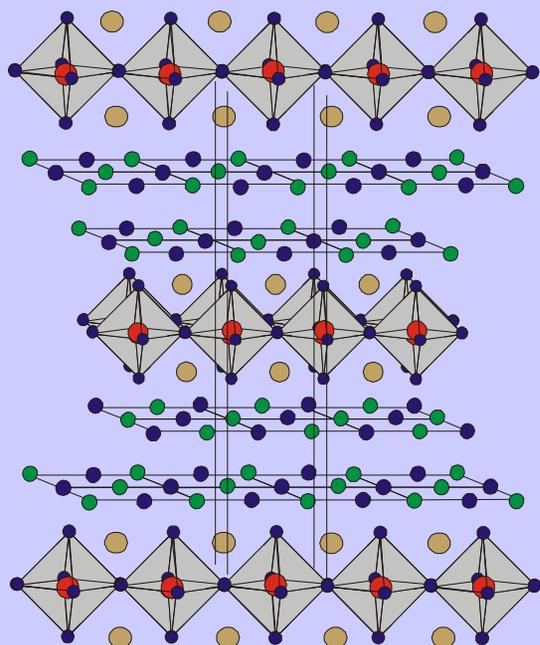
Löcher

Elektronen

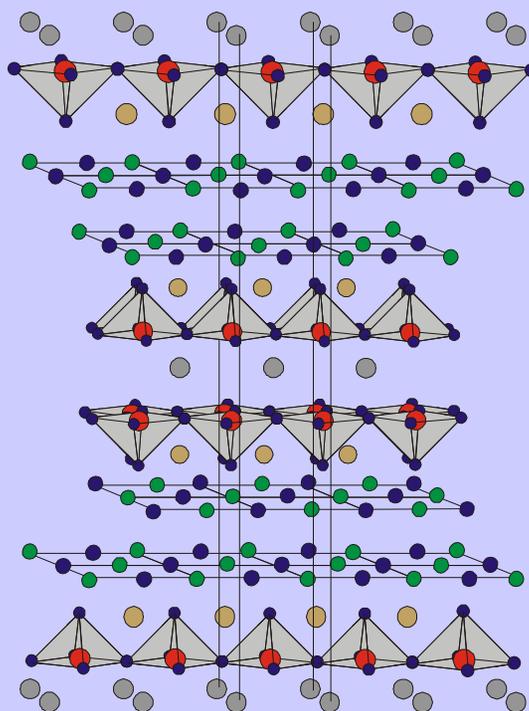
Löcher



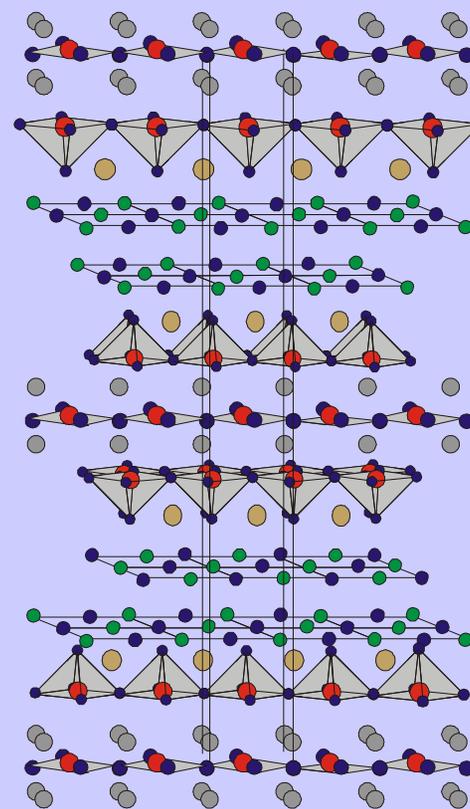
# Bi-Sr-Ca-Cu-O



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  2201  
 $T_C=20\text{K}$



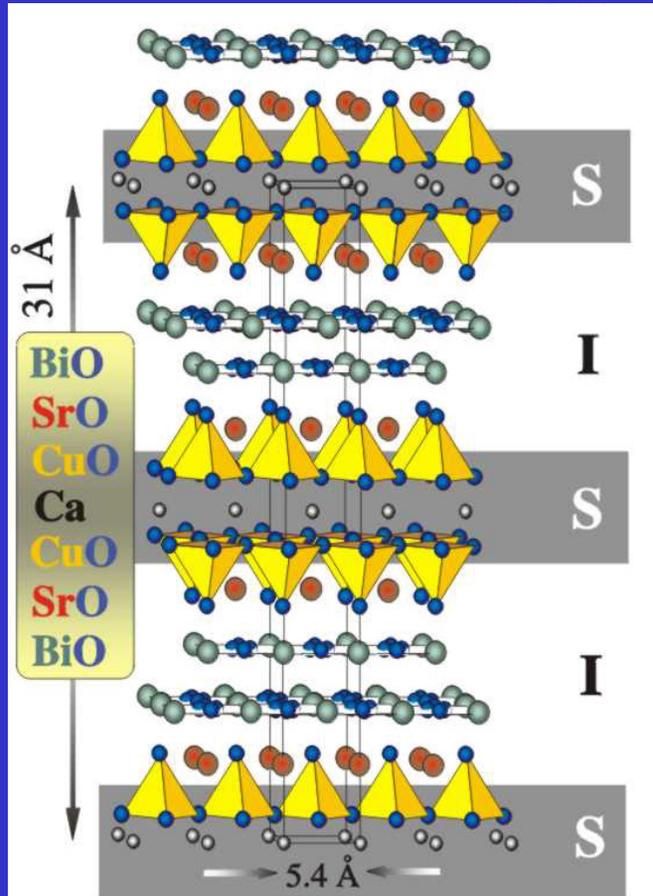
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  2212  
 $T_C=95\text{K}$



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  2223  
 $T_C=110\text{K}$

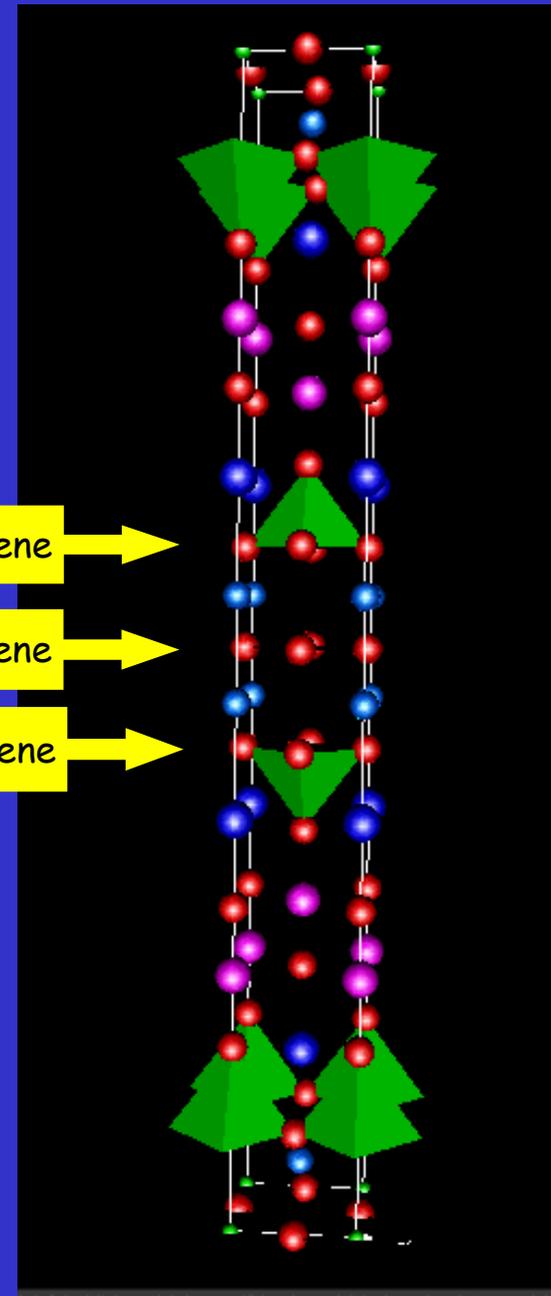
Ca  
 CuO  
 Ca  
 CuO  
 SrO  
 BiO  
 BiO  
 SrO  
 CuO  
 Ca  
 CuO  
 Ca  
 CuO  
 SrO  
 BiO  
 BiO  
 SrO  
 CuO  
 Ca  
 CuO  
 Ca

# Bi-Sr-Ca-Cu-O

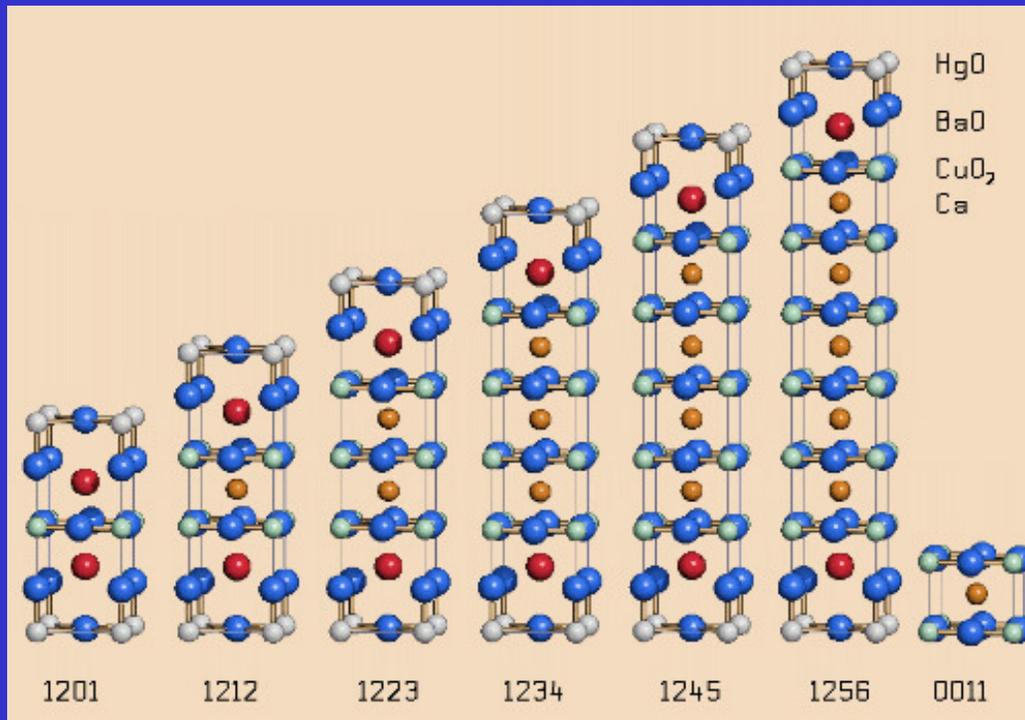


$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$   
 $T_C = 95\text{K}$

CuO<sub>2</sub>-Ebene  
 CuO<sub>2</sub>-Ebene  
 CuO<sub>2</sub>-Ebene



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$   
 $T_C = 110\text{K}$

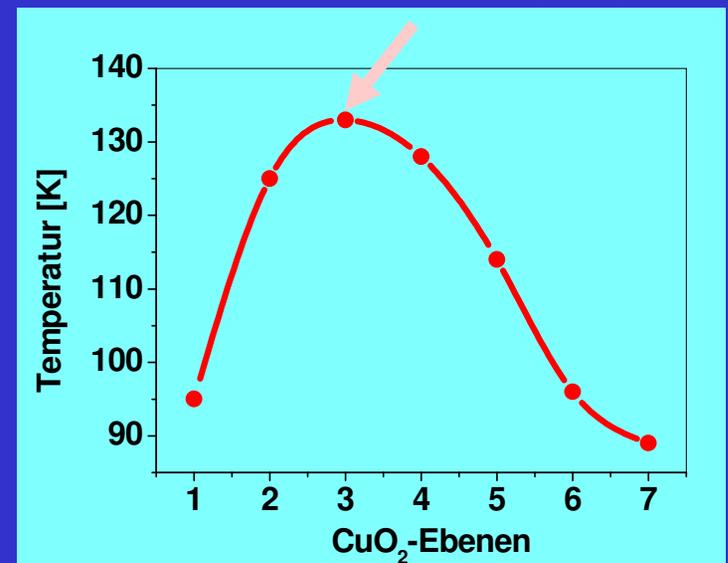


CuO<sub>2</sub>-Ebenen

Der Weltrekord 133K !!!

ETH Zürich - A.Schilling, M.Cantoni, J.D. Guo, H.R.Ott, Nature, 362(1993)226

$T_c$  für  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$   
Hg-12(n-1)n



# Hochtemperatur-Supraleiter. BSC Theorie?

Isotopeneffekt ist sehr klein:

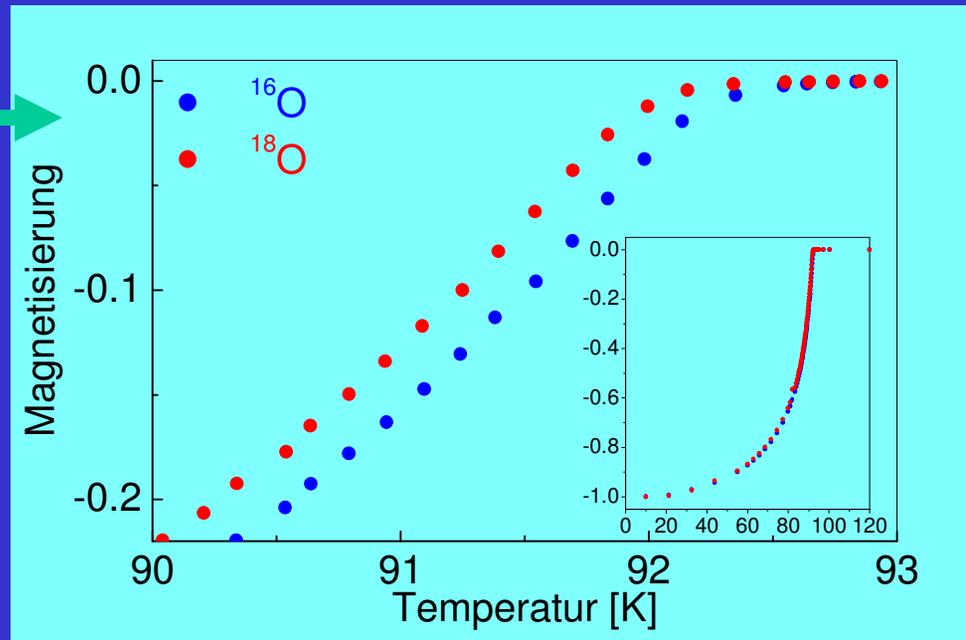
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$   $\Delta T_c \approx 0.2\text{K}$

$T_c \sim M^{-\alpha} \rightarrow (\alpha_0 \approx 0.02)$ .

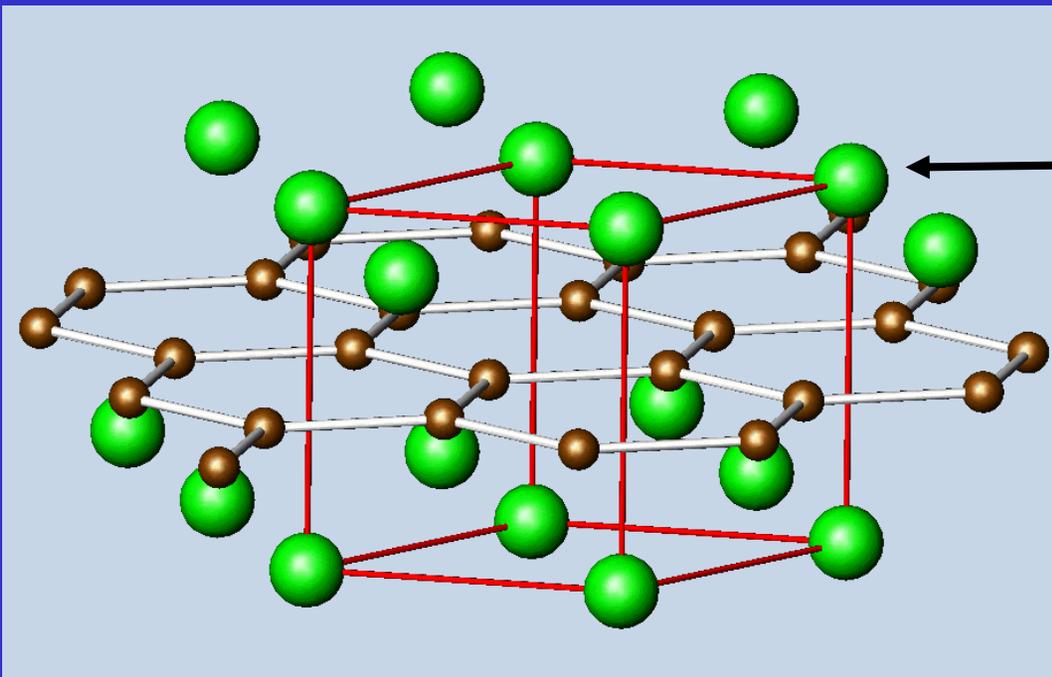
Für die meisten LTSL  $\alpha=0.5$

Für HTSL  $T_c \approx 100\text{K}$ .

In der BSC Theorie  $T_c < 30\text{K}$

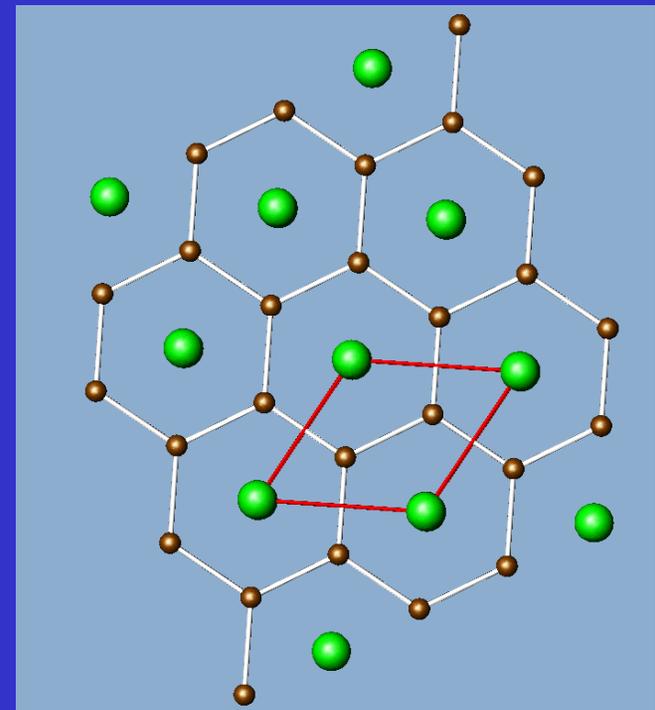


Existiert die HTSL ausschliesslich in Cupratverbindungen?



Mg

B - Schichten wie  
im Graphit



Entdeckung Januar 2001  
 $T_c \approx 39\text{K}$  - der höchste Wert für  
einen nicht oxidischen Supraleiter!

# Technische Anforderungen

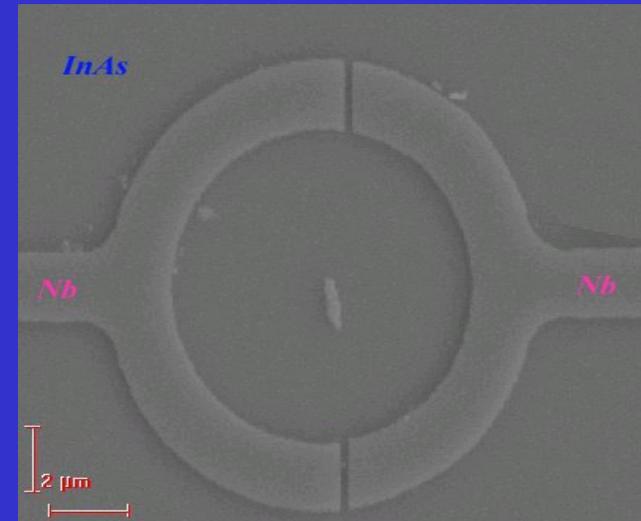
- $T_c \uparrow$  Kritische Temperatur über 77K
- $J_c \uparrow$  Hohe kritische Stromdichte
- $B_c \uparrow$  Hohe kritische Magnetfeldern

- \$  $\downarrow$  Einfache Herstellung
- R  $\downarrow$  Gute mechanische Eigenschaften
- ☠  $\downarrow$  Keine (kleine) Giftigkeit

# Anwendungen. Medizin und Wissenschaft

SQUID Superconducting Quantum Interference Device.

Höchstempfindliche Sensoren für magnetische Felder.



Supraleitender Ring ( $\varnothing < 1$  mm) mit zwei Josephsonkontakten.

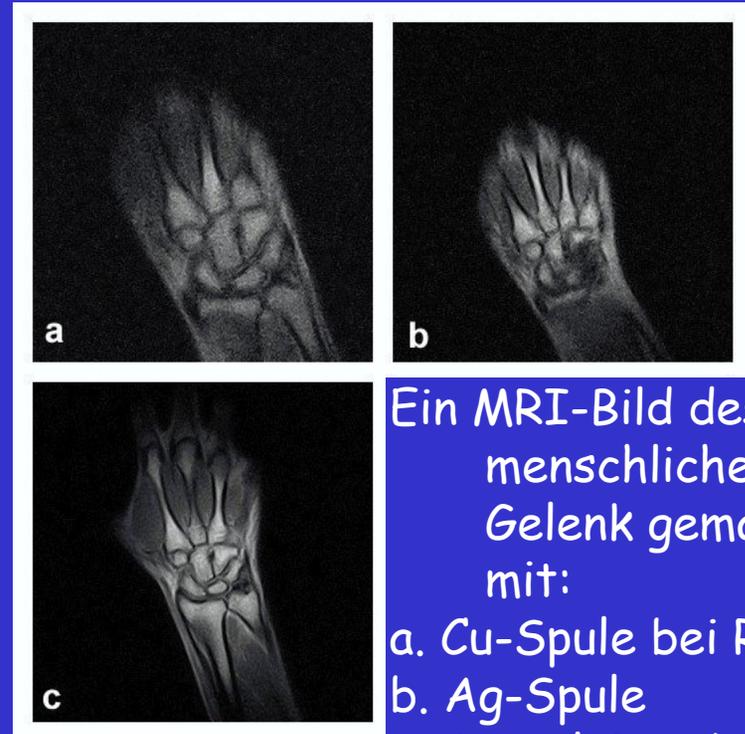
Empfindlich für Felder, die ein Hundertmillionstel des Erdfeldes betragen.

# Anwendungen. Medizin und Wissenschaft

## MRI Magnetic Resonance Imaging

Die Atomkerne mit  $\text{Spin} \neq 0$  (z.B. H in  $\text{H}_2\text{O}$ ) besitzen magnetische Momente.

Die können beobachtet werden in grossen Magnetfeldern.

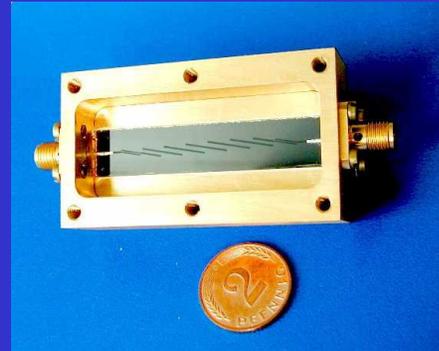


Ein MRI-Bild des menschliches Gelenk gemacht mit:

- a. Cu-Spule bei RT
- b. Ag-Spule
- c. Supraleiter bei 77K

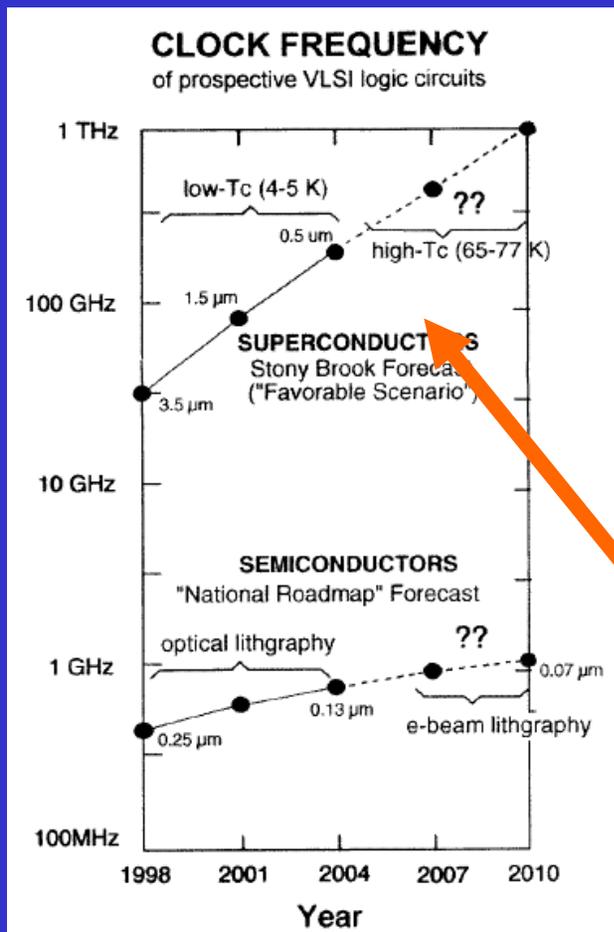
# Anwendungen. Elektronik

## Mikrowellenfilter



Mikrowellenfilter aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Mittenfrequenz 6.2 GHz, relative Bandbreite 8%.

Entwurf: Bosch GmbH  
Herstellung:  
Forschungszentrum Karlsruhe



Mikrochips: SFQL (Single Flux Quantum Logic)

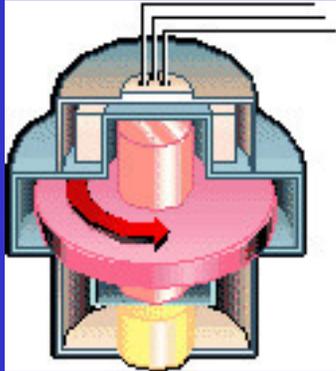
Supraleitender Ring mit einem Flussquantum repräsentiert den logischen Zustand 1, ohne 0. Eine Änderung des Zustands gibt ein Spannung Signal (im mV Bereich,  $10^{-12}$  s)

Sehr hohe Schaltfrequenz ist möglich.

Vom: C.Gough, Phys.Educ. 33(1998)38

# Anwendungen. Industrie

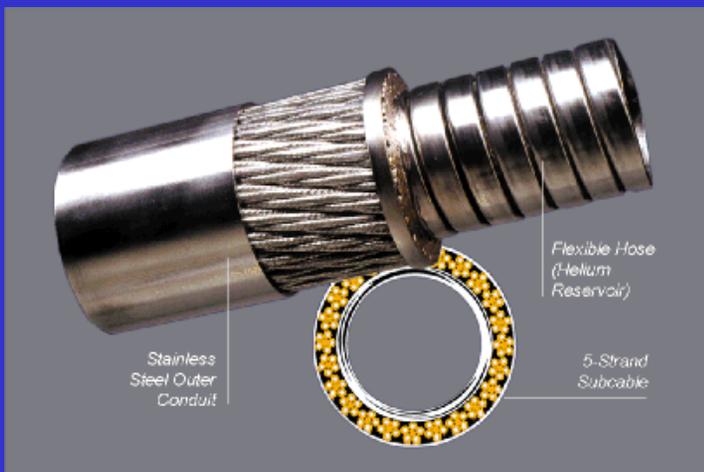
## Magnetische Lager



Ein Rotor (a flywheel) in der Vakuumkammer als Energiespeicher, gelagert mit einem magnetischen (HTSL) Lager.

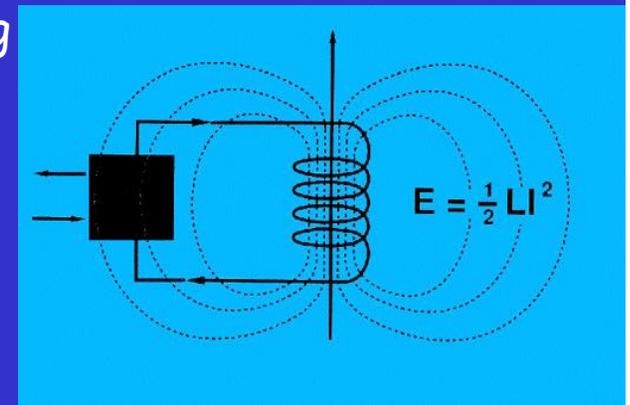


MagLev - Züge  
(magnetic levitation)

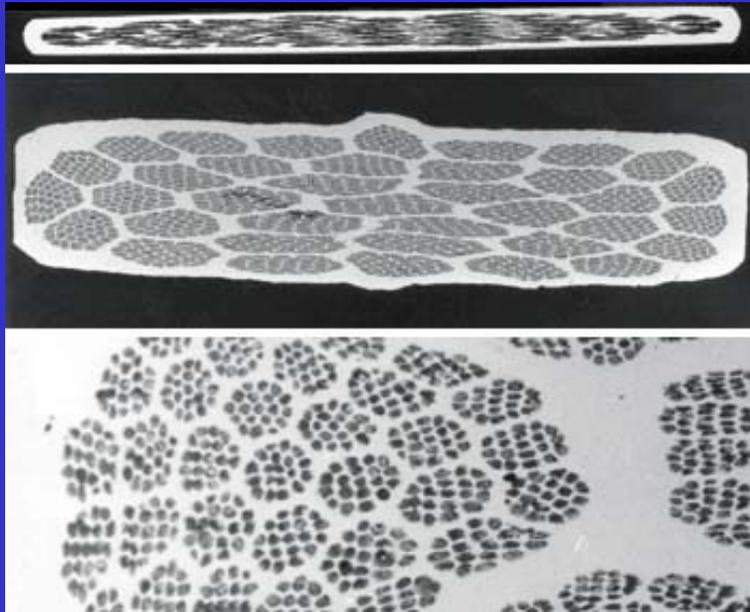


SMES: Superconducting  
Magnetic Energy  
Storage

Es speichert  
elektrische Energie im  
Magnetfeld, das von  
einer supraleitenden  
Spule produziert wird.

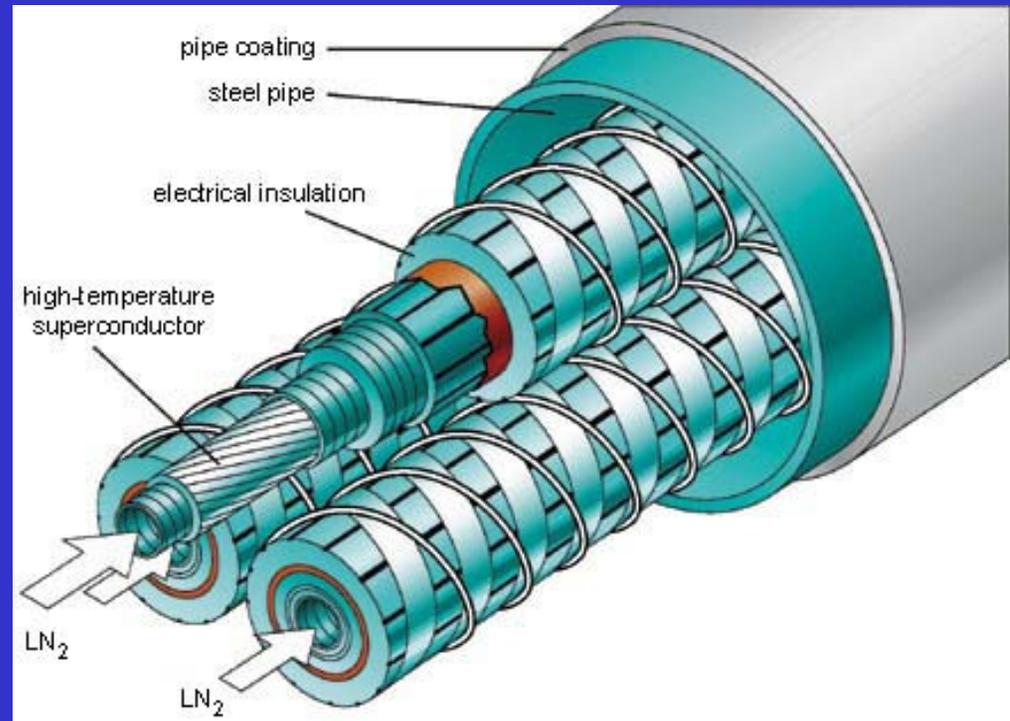


# Anwendungen. Drähte und Bänder



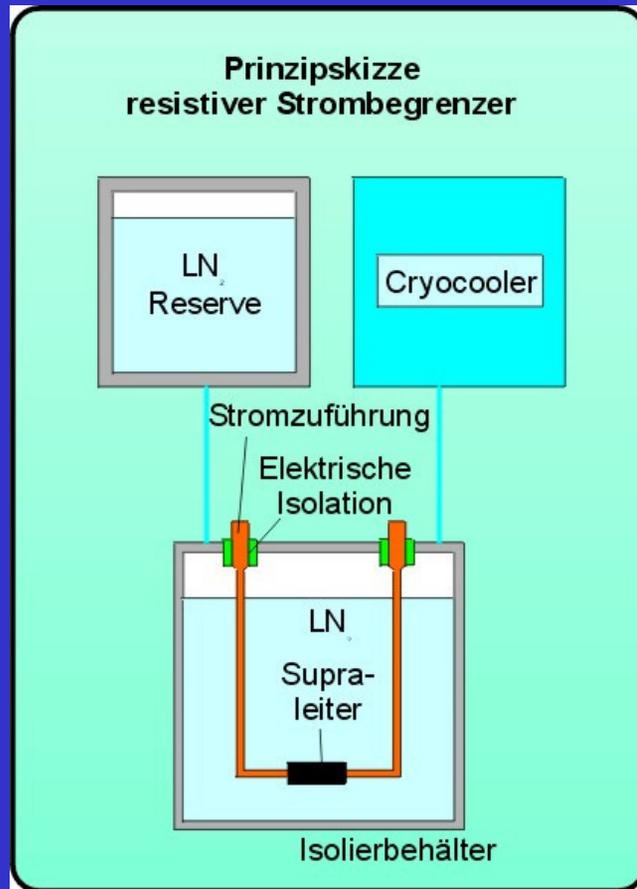
Querschnitte von HTSL  
Bänder

American Superconductor  
Corporation



HTSL Kabel

# Resistiver Strombegrenzer

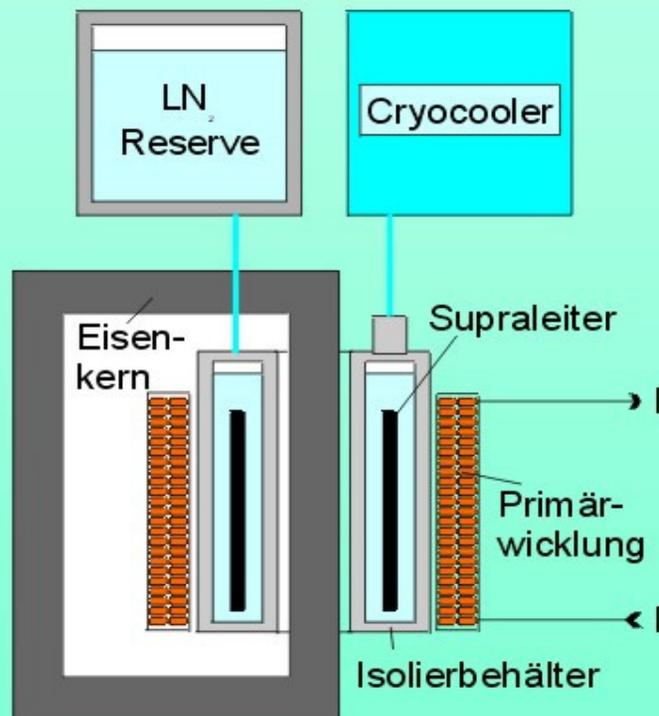


Beim Kurzschluss erfolgt ein Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand.

Der Strom fließt durch den Supraleiter. Die volle „Schaltenergie“ wird im Supraleiter in die Wärme umgesetzt.

# Induktiver Strombegrenzer

Prinzipskizze  
induktiver Strombegrenzer



Die Impedanz des Begrenzers ist Null wenn die Sekundärwicklung (HTSL) supraleitend bleibt.

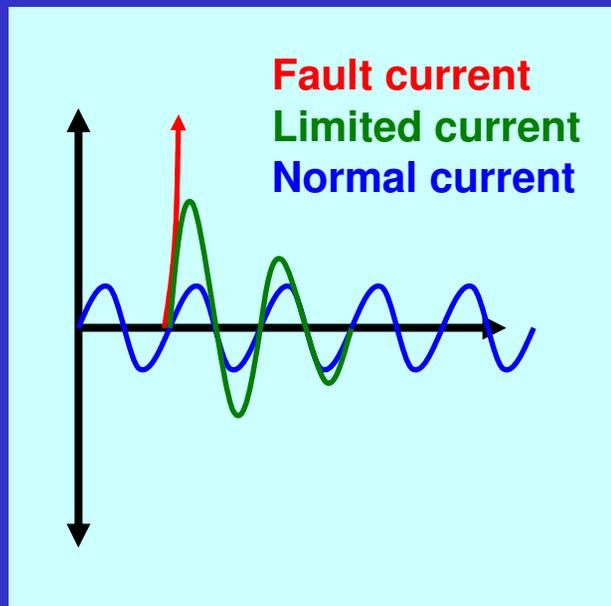
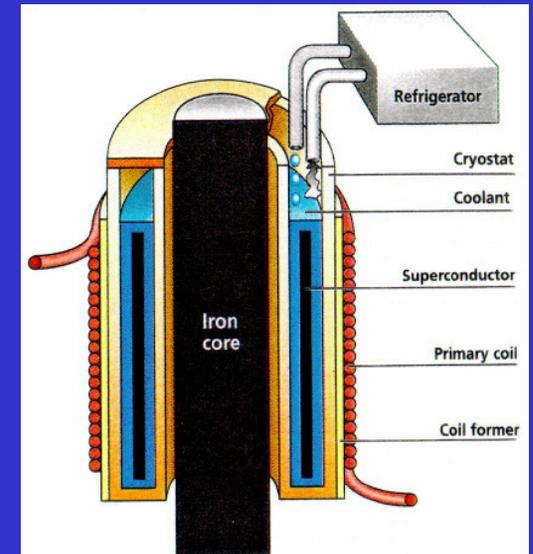
Der Eisenkern wird durch einen Supraleiter vom Magnetfeld abgeschirmt. Die Selbstinduktion in der Primärwicklung ist deshalb sehr klein.

Beim Kurzschluss, wird das Magnetfeld grösser als das  $B_c$  des Supraleiters. Der Eisenkern wird magnetisiert das wieder entgegengesetzter Strom in der Primärwicklung induziert. Die Energie wird vom Eisen absorbiert und als Wärme abgegeben.

# Induktiver Strombegrenzer II

ABB hat zwei Anlagen im Langzeittest:

- Strombegrenzen im Kraftwerk Löntsch GL (seit 1996)
- Transformator in Genf



# 6. Magnetische Keramiken

## Teil 1

# ***MAGNETISCHE KERAMIKEN***

## ***THEMEN:***

- GRUNDLAGEN ( *Keramiken vs. Metalle - Magnetismus* )
- FERRITE ( *Spinellstruktur, Kristallchemie, Anwendungen* )
- FERROMAGNETISCHE OXIDE ( *Physik der Manganate - CMR's* )
- TECHNOLOGISCHE ASPEKTE ( *Dünne Schichten* )
- ANWENDUNGEN FERROMAGNETISCHER OXIDE ( *vom Kühlschrank zum Computer* )

# LITERATUR

**S. Krupicka, Physik der Ferrite, Vieweg, 1973 ( Klassiker )**

**R. Valenzuela, Magnetic Ceramics, Cambridge University Press,**

## **Klassische Originalarbeiten:**

**1. NEEL L**

**PROPRIETES MAGNETIQUES DES FERRITES - FERRIMAGNETISME ET ANTIFERROMAGNETISME**

**\*ANNALES DE PHYSIQUE 3 (2): 137-198 1948**

**Times Cited: 1221**

**2. ANDERSON PW**

**ORDERING AND ANTIFERROMAGNETISM IN FERRITES**

**PHYSICAL REVIEW 102 (4): 1008-1013 1956**

**Times Cited: 371**

**3. YAFET Y, KITTEL C**

**ANTIFERROMAGNETIC ARRANGEMENTS IN FERRITES**

**PHYSICAL REVIEW 87 (2): 290-294 1952**

**Times Cited: 334**

# FERRITE - ANWENDUNGEN



# GRUNDLAGEN

## Keramiken vs. Metalle

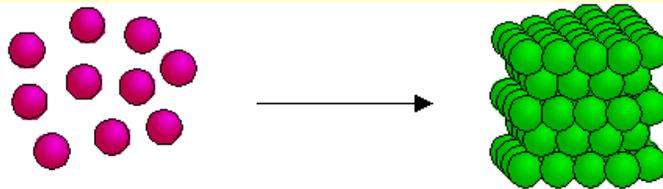
<b>EIGENSCHAFTEN</b>	<b>METALLE</b>	<b>KERAMIKEN</b>
<b>mechanisch</b>	<b>duktil</b>	<b>spröde</b>
<b>elektrisch</b>	<b>Leiter</b>	<b>meist Isolatoren</b>
<b>optisch</b> <b>(polykristallin)</b>	<b>glänzend –hohe</b> <b>Reflektivität</b>	<b>meist matt</b> <b>weiss bis schwarz</b>

# PHYSIKALISCHE URSACHEN

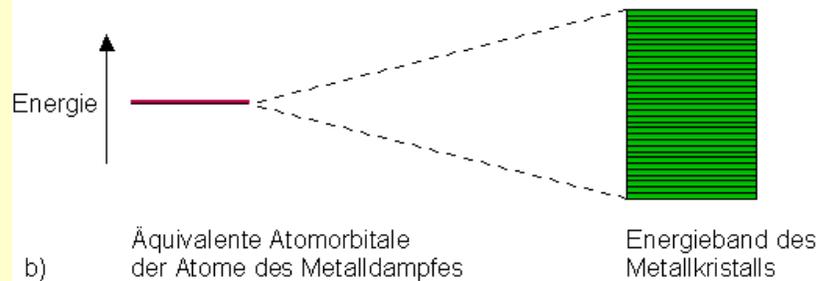
## BINDUNGSTYP

### METALL

metallisch



a) Metalldampf Metallkristall

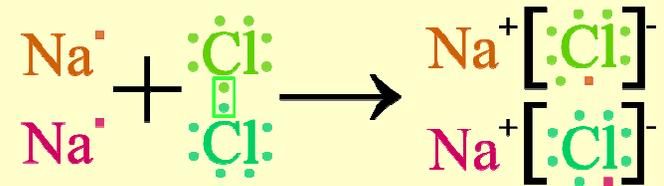


b) Äquivalente Atomorbitale der Atome des Metalldampfes

Energieband des Metallkristalls

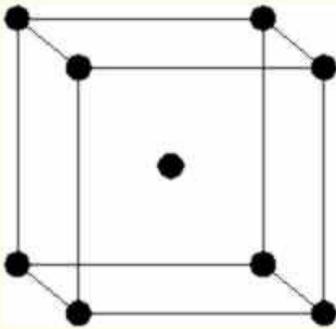
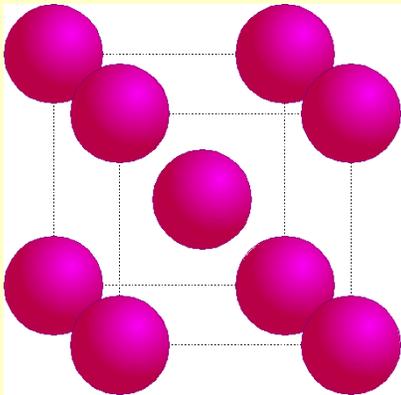
### KERAMIK

ionisch

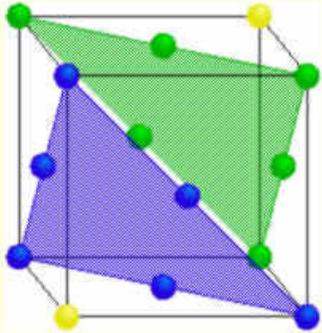
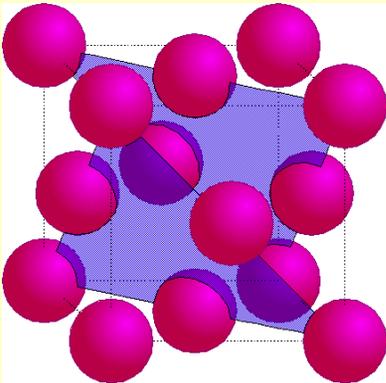


# KRISTALLSTRUKTUR

## METALLE ( einfach )

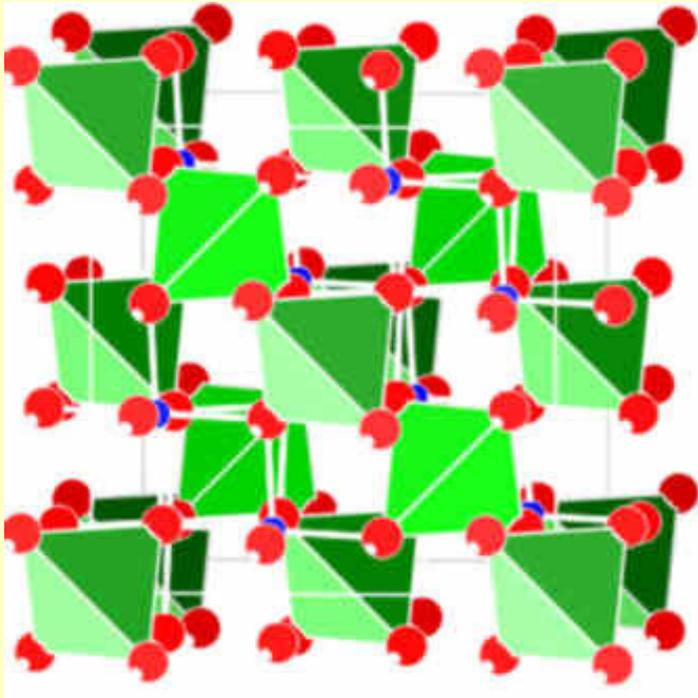


bcc



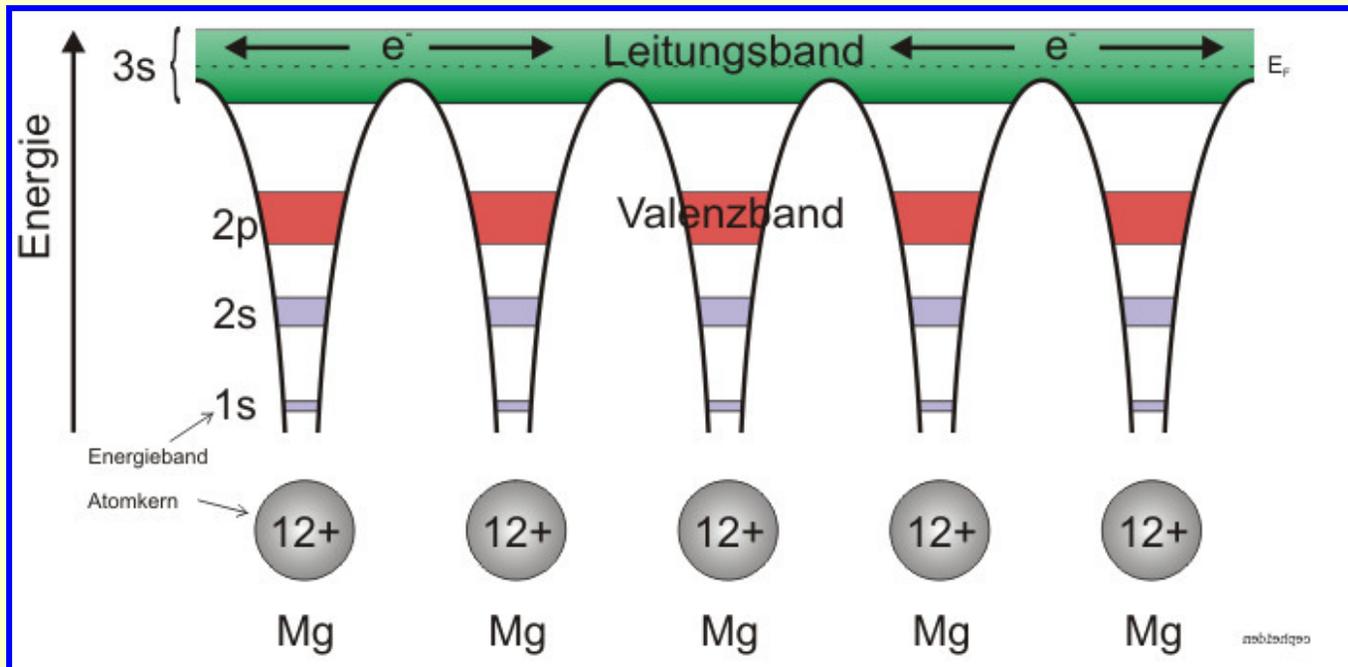
fcc

## KERAMIKEN (komplex)

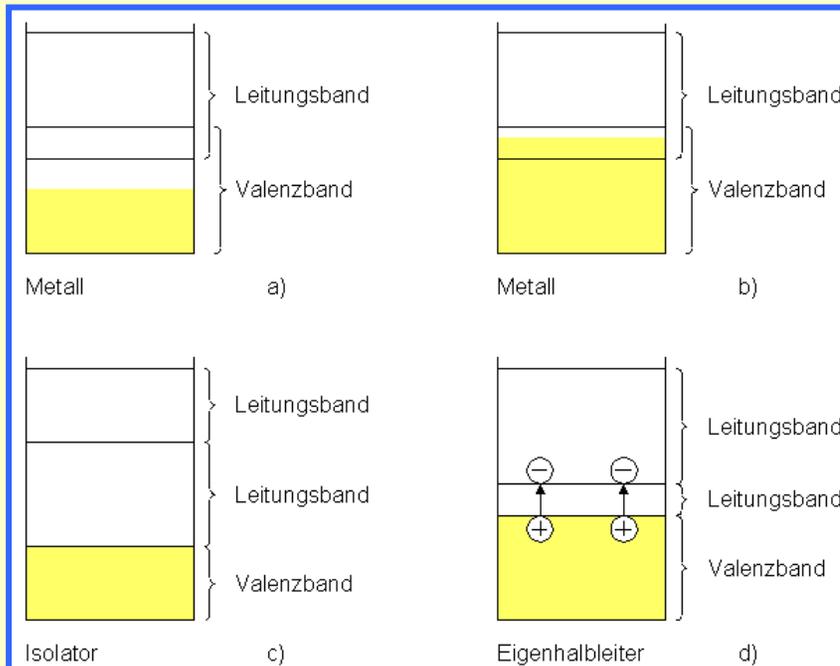


Spinell

# ELEKTRONISCHE STRUKTUR



Keramik



Metall

## **METALLE:**

**duktil**            **Kristallstruktur und chemische Bindung –  
einfache Gleitebenen und metallische Bindung**

**Leitend**        **Bandstruktur**

## **KERAMIKEN:**

**spröde:**        **komplexe ionische Bindung / kovalente Bindung**

**meist**

**Isolatoren**    **grosse Bandlücke oder Mott-Isolatoren**

# MAGNETISMUS

## BASISWISSEN

Magnetische Felder entstehen durch Veränderungen eines elektrischen Feldes durch

- Bewegung einer elektrischen Ladung
- den Spin eines Elektrons
- Veränderung der elektrischen Feldstärke E ( elektromagnetische Welle )

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}$$

$$\text{div } \vec{B} = 0$$

**Magnetischer Fluss** ( Induktion ) entsteht durch die Anwesenheit  
eines magnetisierenden Feldes  $H$  [ A/m ]  
eines magnetischen Dipols  $M$  [ A/m]

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} = \mu \mathbf{H}$$

$\mu_0 = 4\pi^{10-7}$  [V/(C.m)] = magnetische Vakuumpermeabilität

$\mu$  [V/(C.m)] = effective magnetische Peremeabilität des Materials

$H$  [A/m] = magnetische Feldstärke

$B$  [V.s/m<sup>2</sup>] = Induktion

Materialien im äusseren Feld

Ausrichtung der elementaren Dipole gegen die Wärmebewegung   
pauschale Magnetisierung

$$M = n.P = n.\alpha.H$$

**$M = (\text{Zahl der magnetischen Dipole } n) \times (\text{magnetisches Moment eines Dipols})$**

*Mit*

$P =$  magnetisches Moment eines Dipols  $P [\text{A.m}^2]$

$n =$  Zahl der Elementardipole pro Einheitsvolumen  $n[\text{m}^{-3}]; \alpha = P/H$

Kleinsten Elementardipol

Bewegung eines Elektrons der Ladung  $e$  und Masse  $m_e$

$$P_e = e.h/(4.\pi.m) = 9,3.10^{-24} [\text{A.m}^2] = \mu_B (\text{Bohr Magnetron})$$

Permanent magnetic dipoles arise when unpaired electrons exist in an atoms, as in ions .

Magnetic susceptibility is defined as the ratio of magnetization to magnetic field strength,

$$\chi = M/H$$

Some materials exhibit spontaneous magnetization  $M$ . That is,  $M > 0$  even without an external magnetic field. Depending on the type of spin alignment, these are classified as:

- ferromagnetic
- ferrimagnetic
- antiferromagnetic

Depending on the response of materials to the externally applied magnetic field, all materials can be classified into:

## 1. DIAMAGNETICS:

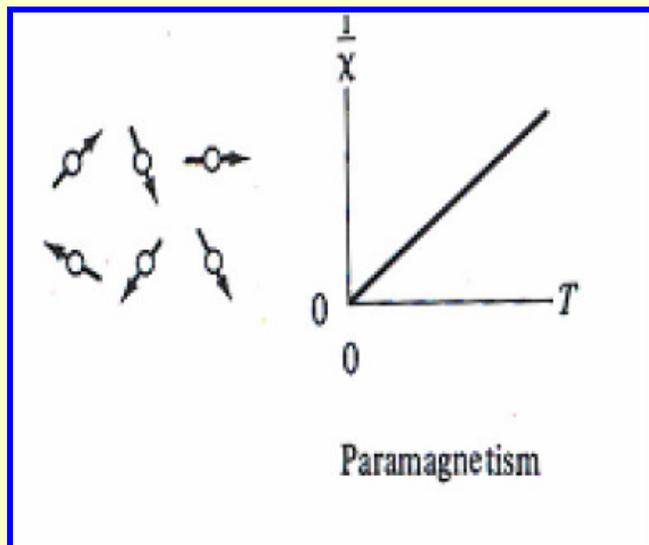
This effect results for **ALL** materials due to the modification of electron movement in an external magnetic field  $H$ . The modification is always such that the resultant magnetization counteracts the applied field (this is Lorentz law). The effect is very small (negative) and usually possible to detect only if no permanent dipoles (that is, no unpaired electrons) are present in the material.

Diamagnetic susceptibility:  $\chi_D \sim -10^{-5}$  to  $-10^{-6} < 0$

**exception superconductors  $\chi_D = -1/4\pi$**

## 2. PARAMAGNETICS :

This effect results due to the alignment of permanent dipoles resulting from "m" unpaired electrons in an external magnetic field  $H$ . The alignment of paramagnetic ions is strongly opposed by random thermal vibrations which lead to misalignment of the dipoles. The effect is very small (POSITIVE) and usually possible to detect only if no SPONTANEOUS alignment of dipoles (that is, ferromagnetic interaction of unpaired electrons) takes place in the material. Paramagnetic susceptibility :



$$\chi_P \sim +10^{-5} \text{ to } +10^{-6} > 0$$

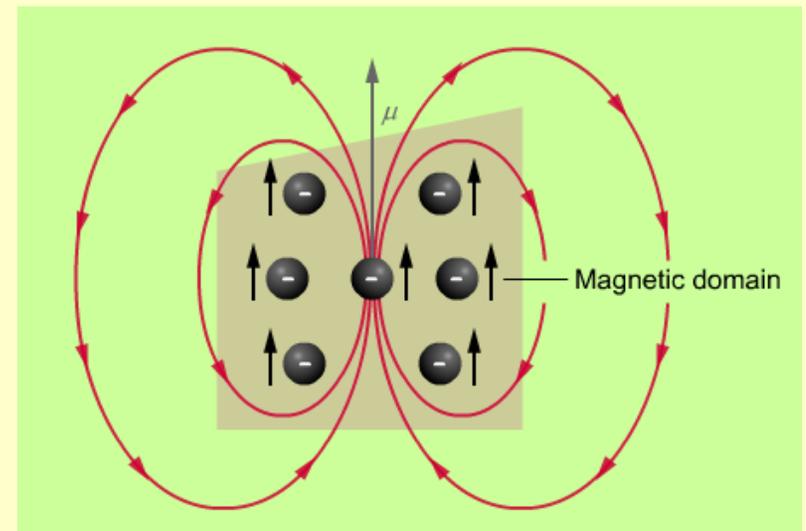
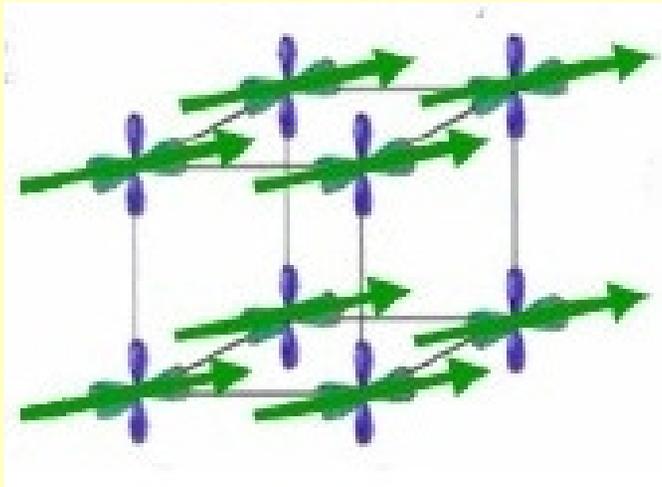
$$\chi_P = C/T \text{ (Curie Law)}$$

$$M = m.n. \mu_B$$

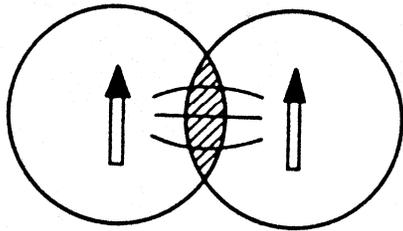
### 3. FERROMAGNETICS, FERRIMAGNETICS, ANTIFERROMAGNETICS

This effect arises due to the spontaneous coupling of the permanent magnetic moments of individual ions. A collective alignment results even in the absence of an external magnetic field within small regions of material called domains, which are  $\sim 1-10 \mu\text{m}$  in size.

Ferromagnetism defines positive spin interactions, resulting in parallel alignment of spins.

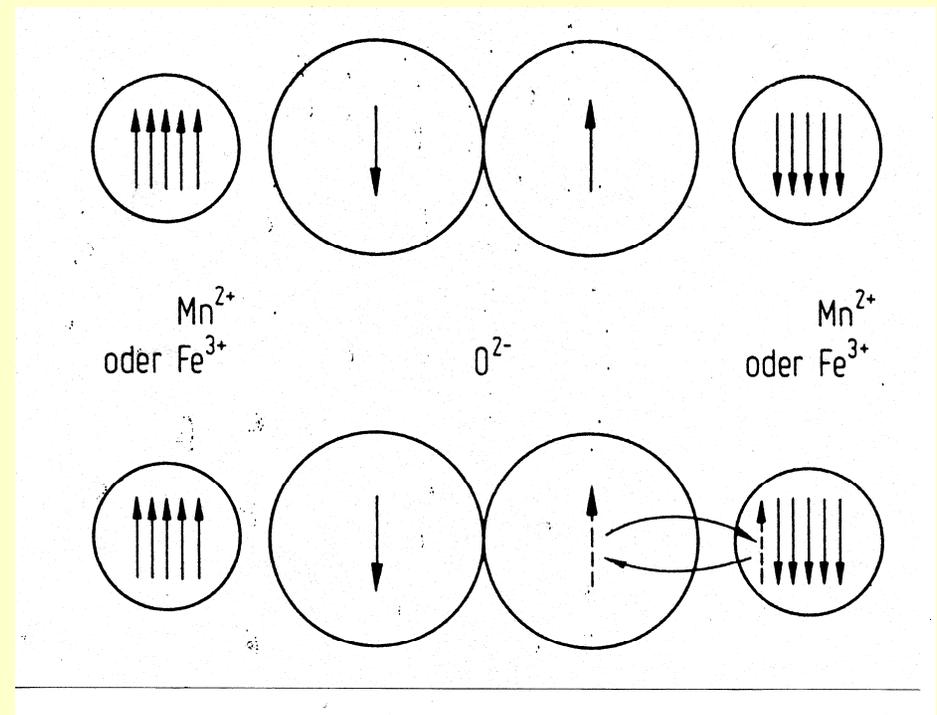


# coupling mechanisms



Heisenberg-exchange

Double exchange



Rudermann-Kittel-Kasuya-Yoshida

RKKY

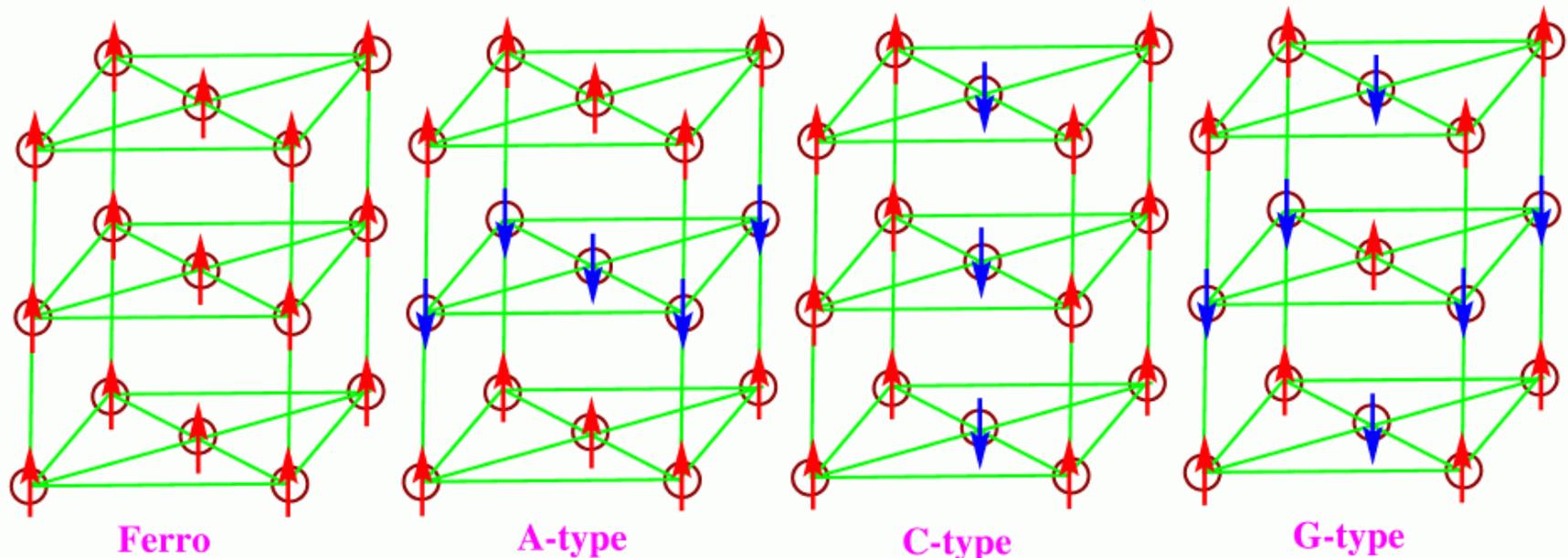
Coupling of atomic moments via  
band electron

Band FM

Interplay of kinetic and  
Coulomb energy

# Antiferromagnetism

defines negative spin interactions. Spins align in opposite directions and a complete cancellation of net magnetization results.



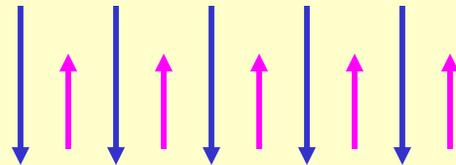
## Ferrimagnetism

is antiferromagnetism with incomplete cancellation of magnetic dipoles due to spin alignment

This kind of spin alignment can happen if:

Two ions of different magnetic moments  $M_1$  and  $M_2$  interact negatively, but the cancellation is incomplete due to a difference in the moment. That is,  $M_1 \neq M_2$

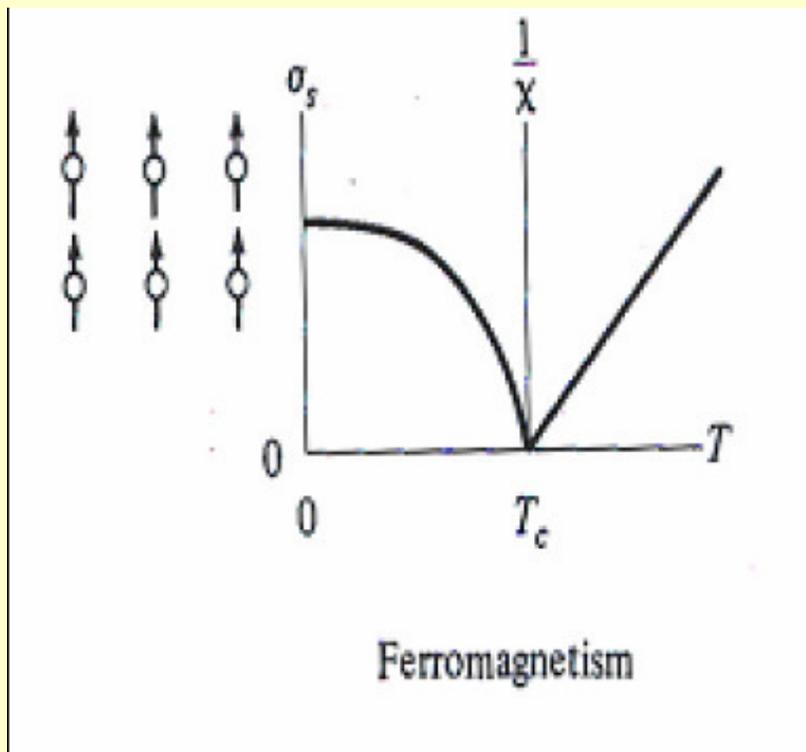
Two sub-lattices interact (they can even contain similar ions, where  $M_1 = M_2$ ), but the cancellation of magnetic moments is incomplete due to the difference in the number of ions in the two sub-lattices.



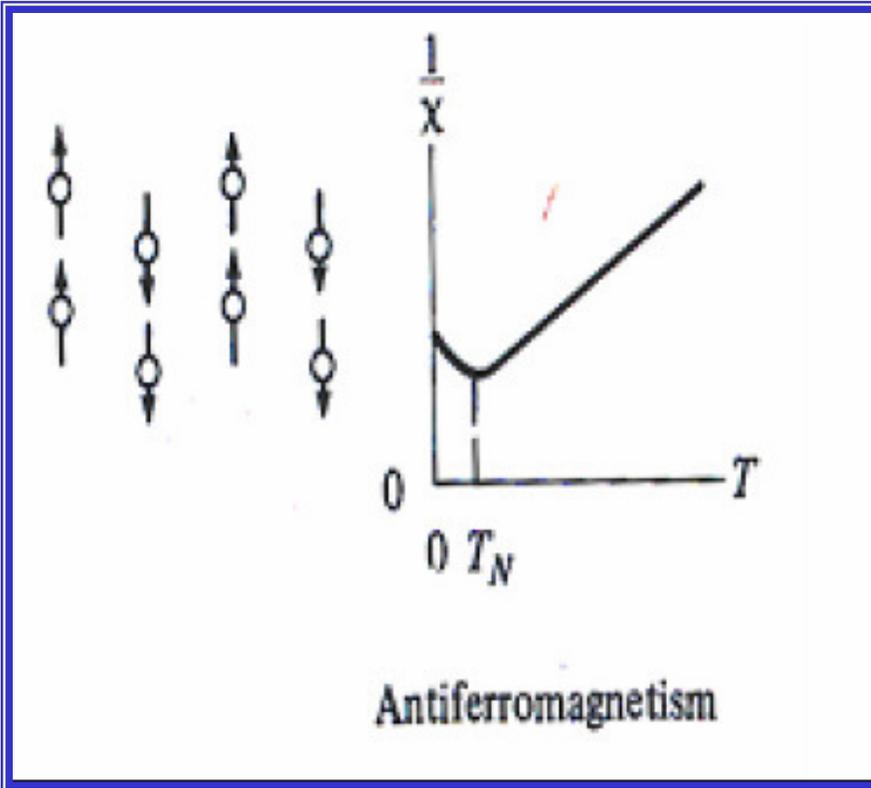
Ion	Number of Electrons	Electronic Structure 3d Shell					Ionic Magnetic moment (Bohr Magnetons)
$\text{Fe}^{2+}$	23						5
$\text{Mn}^{2+}$	23						5
$\text{Fe}^{3+}$	24						4
$\text{Co}^{2+}$	25						3
$\text{Ni}^{2+}$	26						2
$\text{Cu}^{2+}$	27						1
$\text{Zn}^{2+}$	28						0

## TEMPERATURE EFFECTS

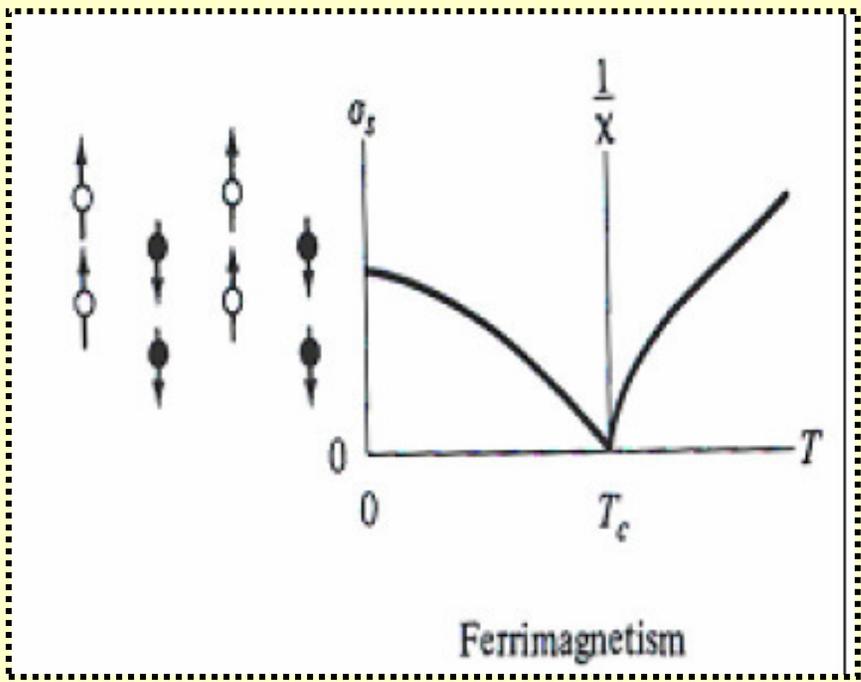
Spontaneous spin alignment is opposed by thermal vibrations in the lattice. At a critical temperature  $T_c$ , ferromagnetic materials become paramagnetic. The susceptibility at  $T > T_c$  described by Curie-Weiss law:



$$\chi_P = C / (T - T_c)$$



Antiferromagnetism



Ferrimagnetism

# FERRITES

## CRYSTAL STRUCTURE

CRYSTAL STRUCTURE DETERMINES LOCAL  
ARRANGEMENT OF IONS

THUS

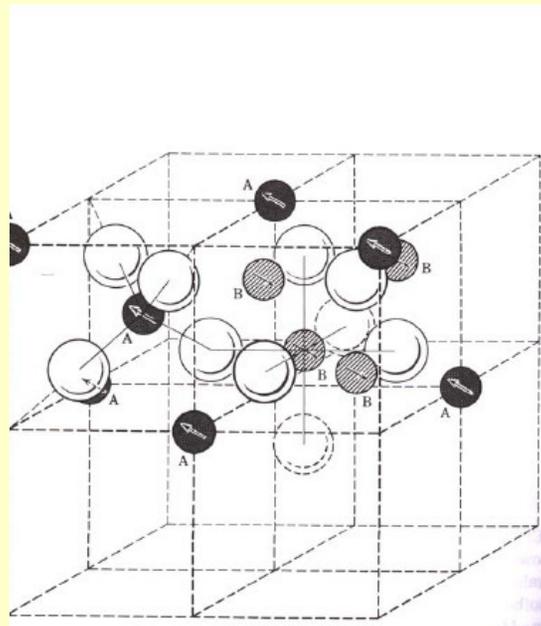
COUPLING WITHIN THE ELECTRONIC SYSTEM

# SPINEL CRYSTAL STRUCTURE

General formula  $AB_2O_4$

Comes from the Mineral Spinel  $MgAl_2O_4$

$O^{2-}$  ions form a fcc lattice - 1/8 of tetraeder and 1/2 of octaeder interstitial sites are occupied by cations



<The unit cell of a magnetic inverse spinel>

- \* 8/64 Tetrahedral sites
- \* 16/32 Octahedral sites
- \*  $MeOFe_2O_3$  (Me: a divalent ion)
- \*  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$

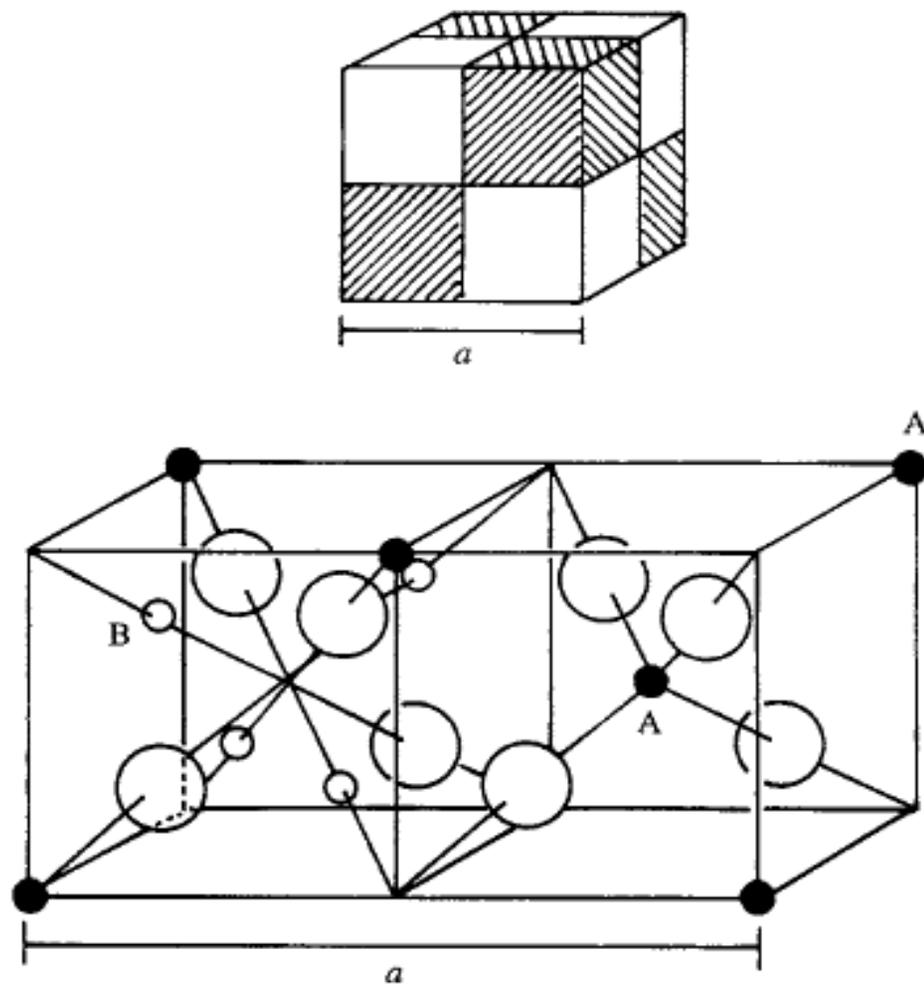


Fig. 2.1. The spinel structure. The unit cell can be divided into octants; tetrahedral cations A, octahedral cations B, and O atoms (large circles) are shown in two octants. (Adapted from Smit & Wijn, 1961.)

IDEAL CASE : O atoms located at the exact positions of the fcc lattice

REAL CASE : O atoms adjusted to the atomic radii of the cations

Definition of the deformation parameter  $u$

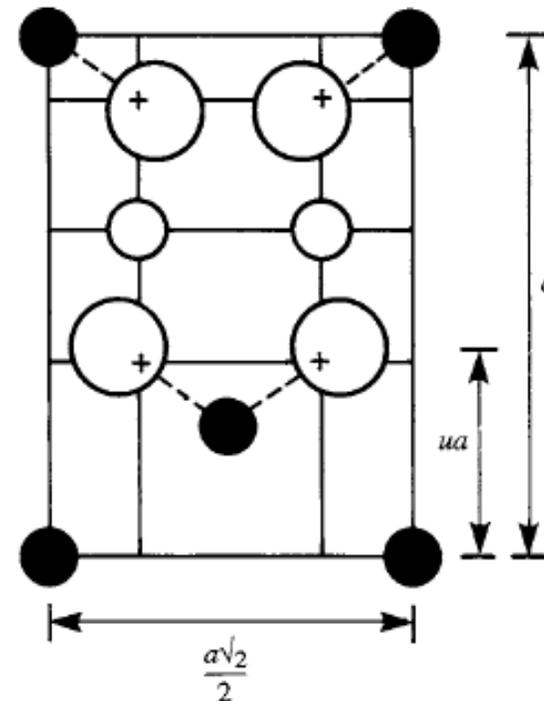


Fig. 2.3. Definition of the deformation parameter  $u$ . Half of a  $(\bar{1}10)$  plane is shown. O atoms (large circles) are displaced along the  $\langle 111 \rangle$  directions due to the presence of tetrahedral cations. In the ideal, undeformed case,  $u = 0.375$ . (Adapted from Smit & Wijn, 1961.)

## Spinels

Table 2.1. *Interatomic distances and site radii in spinels  $AB_2O_4$ , as a function of unit cell edge  $a$  and deformation parameter  $u$ .*

---

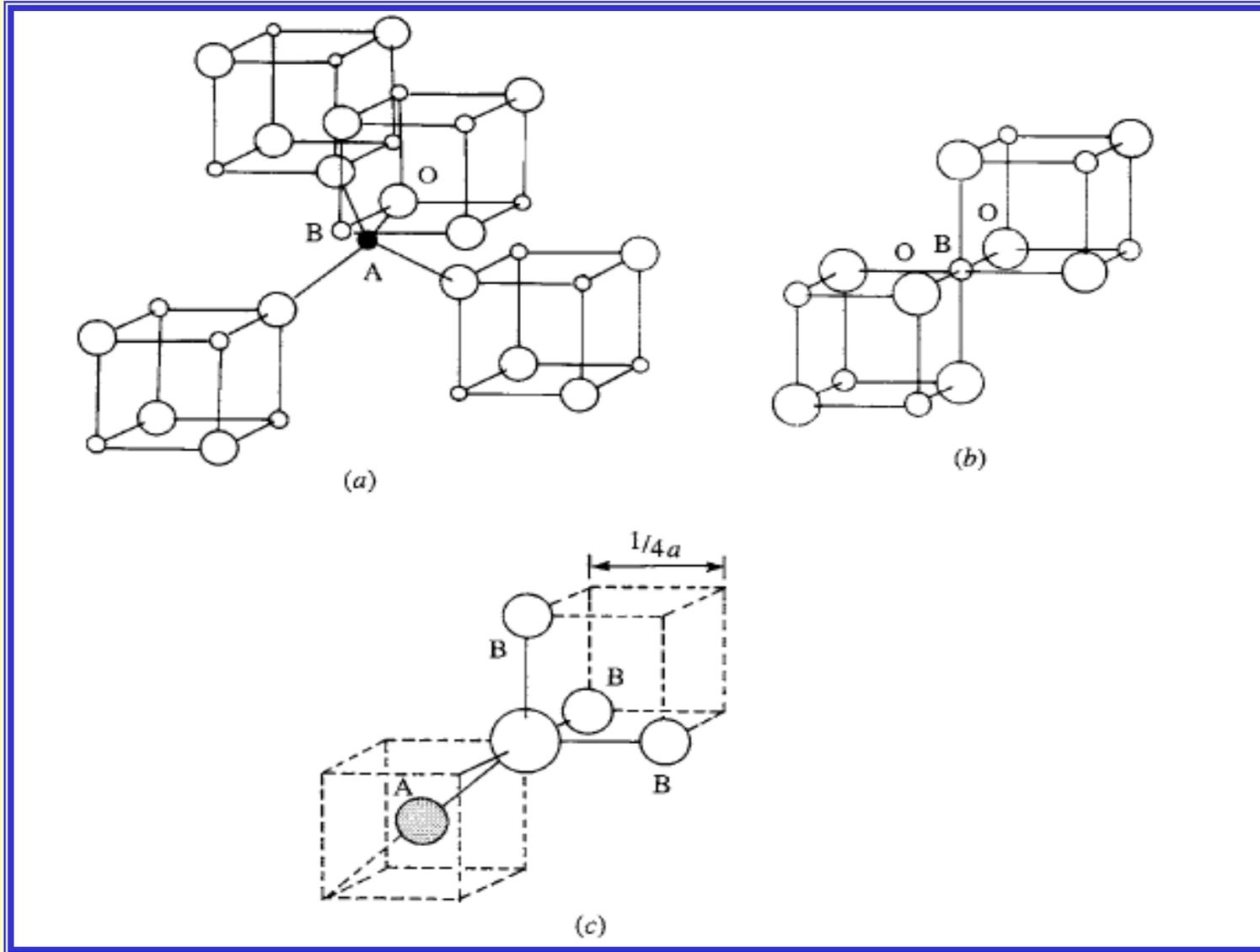
---

Tetra-tetra separation A-A	$a\sqrt{3}/4$
Tetra-octa separation A-B	$a\sqrt{11}/8$
Octa-octa separation B-B	$a\sqrt{2}/4$
Tetra-O separation A-O	$a\sqrt{3}(u - 0.25)$
Octa-O separation B-O	$a[3u^2 - 2.75u + 43/64]^{1/2} \sim a(\frac{5}{8} - u)$
O-O tetrahedral edge O-O	$a\sqrt{2}(2u - 0.5)$
O-O shared octa edge O-O	$a\sqrt{2}(1 - 2u)$
O-O unshared octa edge O-O	$a[4u^2 - 3u + \frac{11}{16}]^{1/2}$
Tetrahedral radius	$a\sqrt{3}(u - 0.25) - R_o$
Octahedral radius	$a[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}]^{1/2} - R_o \sim a(\frac{5}{8} - u) - R_o$

---

---

$u$  is defined with the unit cell origin at an A site;  $R_o$  is the oxide ion radius. (Adapted from Hill, Craig & Gibbs, 1979, and Jagodzinski, 1970.)



Nearest neighbors tetrahedral (a) octahedral (b) and anion (c) site

cell parameter a: determined by average radii of cations

deformation parameter u: determined by ratio between tetrahedral and octahedral cation radii

$$a_{\text{calc}} = \frac{8(\text{tet bond})}{3\sqrt{3}} + \frac{8(\text{oct bond})}{3}$$

## NORMAL, INVERSE and MIXED CATION DISTRIBUTION



Al octahedral site

Mg tetrahedral site

usually denoted as  $(\text{Mg}) [\text{Al}_2] \text{O}_4$

D: divalent ion    T: trivalent ion

inverse spinel structure



Intermediate spinel structure



Degree of inversion  $\delta$

$$0 < \delta < 1$$

**PROPERTIES OF SPINELS DEPEND ON TYPE OF  
CATIONS IN THE LATTICE *AND* THEIR DISTRIBUTION**

Table 2.2. Cation distribution, lattice parameter and  $u$  value for several spinels.

	Distribution	$a$ (Å)	$u$
Normal	(Cd)[Fe <sub>2</sub> ]	8.7050	0.3935
	(Zn)[Fe <sub>2</sub> ]	8.4432	0.3865
Inverse	(Fe)[CoFe]	8.3500	0.381
	(Fe)[CuFe] <sup>a</sup>	8.3690	0.380
	(Fe <sup>3+</sup> )[Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	8.3940	0.3798
	(Fe)[Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> ]	8.3300	0.3820
	(Fe)[NiFe]	8.3390	0.3823
Mixed	(Mg <sub>1-δ</sub> Fe <sub>δ</sub> )[Mg <sub>δ</sub> Fe <sub>2-δ</sub> ]	8.3600	0.3820 ( $\delta = 0.1$ )
	(Mn <sub>1-δ</sub> Fe <sub>δ</sub> )[Mn <sub>δ</sub> Fe <sub>2-δ</sub> ]	8.5110	0.3865 ( $\delta = 0.85$ )
	(Mo <sub>1-δ</sub> Fe <sub>δ</sub> )[Mo <sub>δ</sub> Fe <sub>2-δ</sub> ]	8.5010	0.3751 ( $\delta = 0.5$ )

<sup>a</sup> Below 760 °C, this spinel has a tetragonal deformation, with  $a = 8.70$  Å and  $c = 8.22$  Å (Prince & Treuting, 1956).

Crystal field theory explains the preference of certain cations to octahedral  $B$  or tetrahedral  $A$  coordination in FCC oxygen lattices.

An ion's preference for octahedral coordination decreases in the following order:

$\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Zn}^{2+}$ .

*GENERAL RULES TO BE CONCLUDED*

- Most of spinels which contain aluminum are normal, except for those of nickel and copper.
- The proximity of the ferric and ferrous ions in the above list explains their easy interchange between the *A* and *B* positions.
- Nickel, cobalt, copper, and magnesium ferrites are "predominantly" inverse. However, some normal positions of these ions has been reported (e.g. mixed spinel results).
- Zinc spinel is normal.
- Recently, subtle structural disorders have been detected in spinels. For example, a shift of oxygen and the cations in the *B* sites can create local permanent dipoles in ferrites, which interact spontaneously in the anti-parallel orientation.

**It appears that the secrets of the extensive family of ferrites are still largely hidden.**

## The Mechanism of Spontaneous Magnetization of Ferrites

Why do ferrites exhibit spontaneous magnetization and a non-zero magnetic moment, despite the separation of metal ions by oxygen?

electronic configuration of the outer shells of the elements most important in the structures of ferrites

Fe: ....3s(2) p(6) d(6) 4s(2) :	4 unpaired e on 3d
Fe <sup>2+</sup> :....3 s(2) p(6) d(6) 4 s(0) :	4 unpaired e on 3d
Fe <sup>3+</sup> :....3 s(2) p(6) d(5) 4 s(0) :	5 unpaired e on 3d
Mn: ....3s(2) p(6) d(5) 4s(2) :	5 unpaired e on 3d
Mn <sup>2+</sup> :....3 s(2) p(6) d(5) 4 s(0) :	5 unpaired e on 3d
Co: ....3s(2) p(6) d(7) 4s(2) :	3 unpaired e on 3d
Co <sup>2+</sup> :....3 s(2) p(6) d(7) 4 s(0) :	3 unpaired e on 3d
Cu: ....3s(2) p(6) d(10) 4s(1) :	1 unpaired e on 4s
Cu <sup>2+</sup> :....3 s(2) p(6) d(9) 4 s(0) :	1 unpaired e on 3d
Mg: ....3s(2) :	0 unpaired e
Mg <sup>2+</sup> :....3 s(0) :	0 unpaired e

Each unpaired electron spin produces a magnetic moment, measured as 1 Bohr magneton ( $1\mu_B$ ).

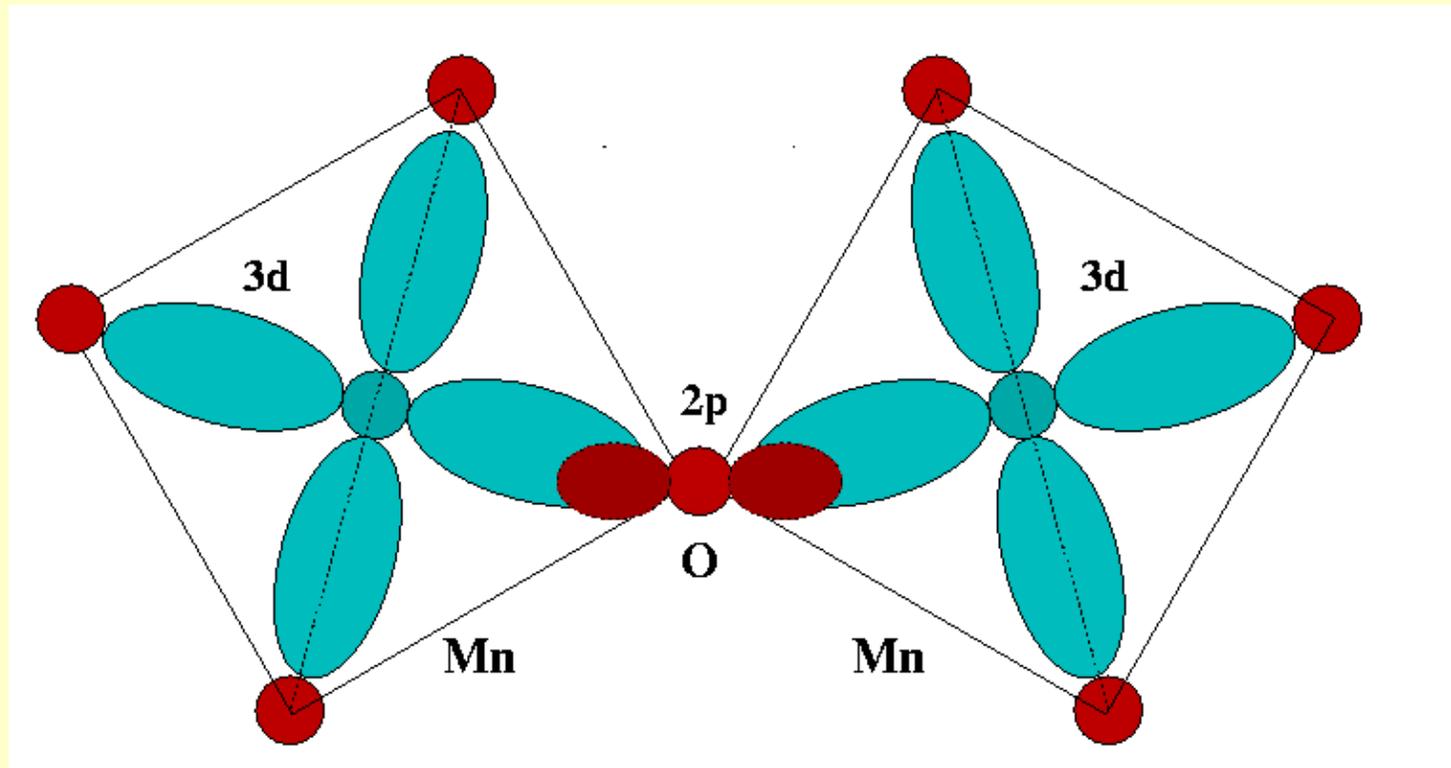
Pure ferromagnetic materials (metallic Fe, Ni, and Co) the spontaneous alignment of spins results for **neighbouring ions**, with cooperative interaction of electrons necessary to result in the ferromagnetic effect.

Here - metal ions are separated by oxygen and the lack of direct exchange interactions (e.g. overlapping of orbitals)?

It can be shown that cations in spinels can interact toward antiparallel alignment of unpaired electron spins, despite the separating oxygen anions ( superexchange model ).

# Super-exchange interaction model

3d orbitals of metal ions and the 2p orbitals of oxygen ions.



Interaction is critically dependent on the distribution of Fe ions or other ions with unpaired outer electrons, ( Ni, Co, Mn, and Cu ) between the tetrahedral (A) and octahedral (B) sites of the oxygen sublattice.

Strength of interaction depends strongly on the type of site in which the cation sits.

Shape of the p-orbital of the oxygen ion suggests

interaction (for a given ionic separation) is strongest when the metal-oxygen bond angle  $\Theta$  is close to  $180^\circ$

for the interaction A-O-B,  $\Theta = 126^\circ$  and  $154^\circ$

for the interaction A-O-A,  $\Theta = 79^\circ$

for the interaction B-O-B,  $\Theta = 90^\circ$  and  $125^\circ$

Super-exchange interaction between the  $A$  and  $B$  sites (tetrahedral with octahedral, A-O-B) is strong and spins align, whereas interactions between the A-O-A or B-O-B sites are weak, and no spin alignment results.

Normal iron containing spinel:

ALL the  $\text{Fe}^{2+}$  ions occupy the tetrahedral  $A$  sites (For example,  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{FeAl}_2\text{O}_4$ )

ALL the  $\text{Fe}^{3+}$  ions occupy the octahedral  $B$  sites (For example,  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )

$\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  have paired spins.  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  are non-paramagnetic ions, with  $\mu_B=0$ .  $A$ - $B$  interaction can not give spin alignment. Also, the Fe-Fe interaction through  $A$ - $A$  or  $B$ - $B$  is too weak to give any alignment. *No net magnetic moment results in normal spinels containing non-paramagnetic ions accompanied by iron.*

Magnetic moment in ferrites

MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ferrite	# of unpaired e in Me <sup>2+</sup>	measured $\mu_B$	calculated $\mu_B$
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5	4.6	5
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4	4.1	4
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	3.7	3
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2	2.3	2
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	2.3	1
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	1.1	0

Exact location of cations and disorder not known

## Iron Oxides: The Special Case of Ferrites

All polymorphs of iron oxide are based on cubic close packing (fcc) of oxygen, with cations filling octahedral (*B*) and/or tetrahedral (*A*) holes. The polymorphs include:

**MAGNETITE**

**IRON**

**OXIDE:**

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

It is an inverse spinel

It has 32 oxygens and 24 cations (8 divalent, ferrous Fe<sup>2+</sup> ions in the available octahedral *B* sites, and 16 ferric Fe<sup>3+</sup> ions distributed equally between the tetrahedral *A* and octahedral *B* sites).

Thus, the net magnetic moment of magnetite results from the unbalanced spin alignment of Fe<sup>2+</sup>.

## GAMMA IRON OXIDE: $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

It has a spinel structure with, as usual, 32 oxygens and 21.33 ferric cations, Fe<sup>3+</sup>, distributed between the available octahedral sites [*B*] and the available tetrahedral sites [*A*].

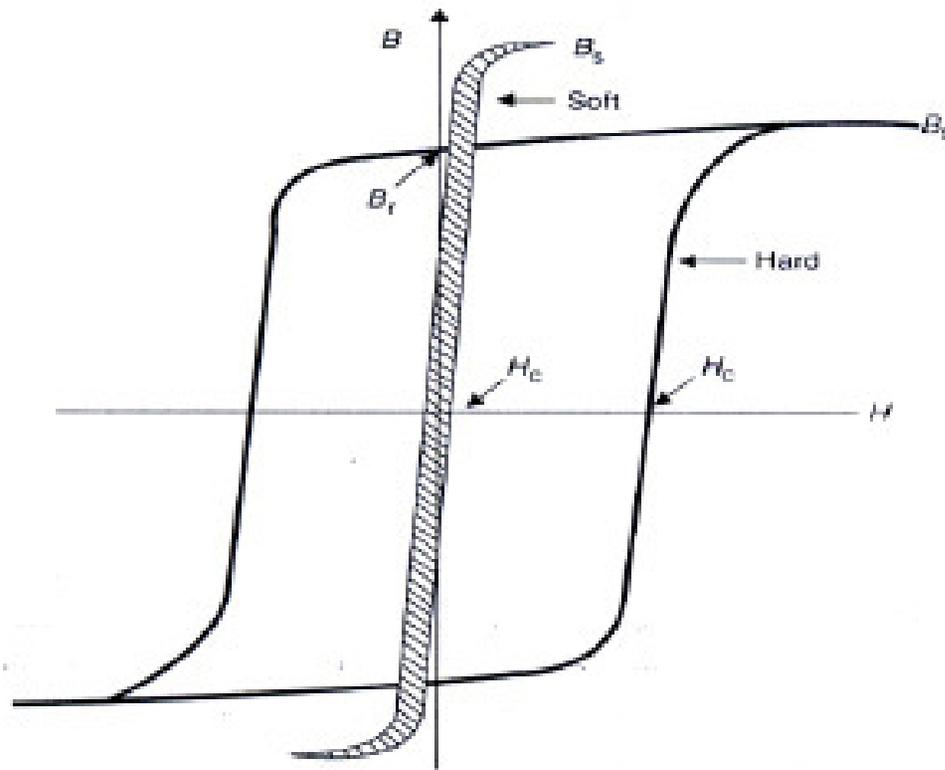
Two thirds of these sites are occupied and 1/3 are vacant, creating an imbalance in the number of Fe<sup>3+</sup> on *A* and *B* and therefore to net magnetic moment ( $\gg 2.4\mu_B$ ) solely due to iron.

Most magnetic recording devices such as disks and tapes use finely dispersed  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles as a recording medium.

## WUESTITE IRON OXIDE $\text{FeO} = \text{Fe}_{32}\text{O}_{32}$

It has a spinel structure with 32 oxygens and 32 ferrous cations,  $\text{Fe}^{2+}$ , distributed between the available tetrahedral *A* and the octahedral *B* sites. This oxide is nonmagnetic because of the ions in *A* and *B* cancel out.

## *Magnetization of Ferrites and Hysteresis*



< Magnetic Hysteresis >

Initial permeability  $\mu_0 = (dB/dH)_{H=0}$

Maximum permeability  $\mu_{\max} = (dB/dH)_{\max}$

Saturation induction ( $B_s$ ) and saturation permeability  $\mu_s$

Remnant induction  $B_r$

The area of hysteresis loop [  $B.H$  represents a net loss in the system,  
A "square" (thin and tall) loop is preferable in high-frequency applications.

$\Delta B = B_s - B_r$  determines the power losses in high frequency ferrites.

The LOW coercive field for SOFT ferrites  $H_c < 80$  A/m determines their application in dynamic fields..

# Chemical and Microstructural Aspects of Processing Ferrites

## Chemical Aspects of Ferrites:

very high degree of compositional variability.

"simple" systems of  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( Me=Mn,Co,Ni ) for fundamental studies

Commercially important ferrites of suitable compositions consist of multiple solid solutions.

This is to optimize specific properties, improve processing, and minimize costs.

Potential for an increase in permeability  
full use of the high magnetic moment of

$$\text{Fe}^{3+} = 5 \mu_B \text{ and } \text{Mn}^{2+} = 5 \mu_B$$

Simple inverse-spinel ferrite

moments of  $\text{Fe}^{3+}$  equally distributed in the *A* and *B* sublattices  
are oriented antiparallel.

In Zn-doped ferrite, the use of the large moment of iron is  
possible due to the disproportion of  $\text{Fe}^{3+}$  between the *A* and *B*  
sites.

# Microstructural Aspects of Ferrites

## Grain Boundary Engineering

Grain boundaries (gb) in ferrite ceramics present obstacles to domain wall motion. Fewer gb (equivalent to larger grain diameter  $D$ ) results in higher permeability ferrite, i.e.  $\mu \sim D^{1/3}$ . This dependence has been verified at least in some range of the grain size variation.

grain boundary region tends to

collect defects such as impurities, pores, cracks, and inclusions.

Resistivity and/or diffusivity of ferrite changes with the gb content and composition. Ideally, the grain boundaries are clean and defect free in order to achieve maximum permeability.

To minimize power losses, the gb should form regions of high resistivity for electric current flow.

## Electrical Conductivity

dominant conduction mechanism, hopping mechanism, electron transfer between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  .

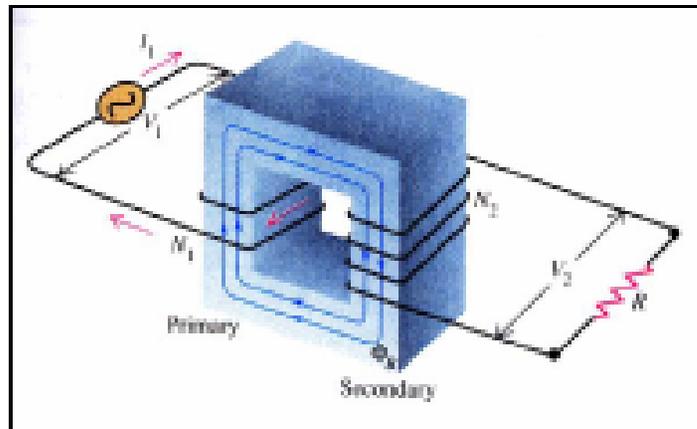
Additional obstacles to conductivity must be formed at the grain boundaries, in order to minimize eddy current losses in ferrites.

This goal can be achieved through the controlled deposition (segregation) of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  on the grain boundaries of super fine grained ferrites through controlled sintering programs.

Microstructural engineering through optimized processing of ferrites focuses on purity, or controlling the composition of the grain boundaries, uniformity of grain size within 5-10  $\mu\text{m}$ , and elimination of porosity.

# FERRITE APPLICATIONS

## 1) Transformer for Power application



- \* Saturation Magnetization  
Ferrite: about 0.5(T)  
Si-Fe : about 2.0(T)
- \* Higher Frequencies,  
Critical Eddy Current  
Losses.  
Metallic ferromagnets  
impossible.
- \* Typically 1kHz – 1MHz

# 1) Transformer for Power application – Materials

- \* Important to keep  
“Low Crystalline Anisotropic”  
→ Substituting cobalt for about 1%  
of Nickel in (Ni,Zn)Ferrite.
- \* NiZn Ferrites: up to approximately 5MHz  
MnZn Ferrites: about 100kHz  
→ High Permeabilities

## 2) Antennas – Equations(1)

$$U = \mu_0 \omega H A n$$

n: winding turns

A: area

U: amplitude of e.m.f.

w: angular frequency of magnetic field

H: amplitude of magnetic field

$$U = \mu_{re} \omega \frac{A n}{c} E$$

c: wave velocity in vacuum

$\mu_e$ : effective relative permeability

## 2) Antennas – Equations(2)

$$h_e = \frac{U}{E} = 2\pi\mu_{re} \frac{An}{\lambda} \quad \left\{ \because c = \left(\frac{\omega}{2\pi}\right)\lambda \right\}$$

$h_e$ : effective height

The signal power available to the first stage of a receiver is proportional to

$$h_e^2 Q_a$$

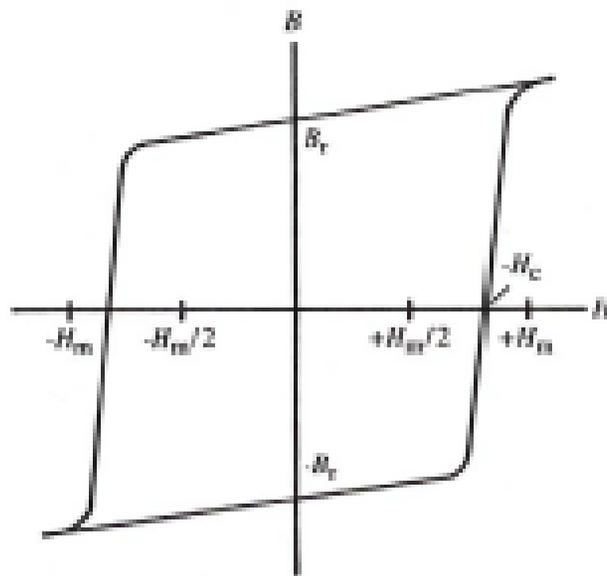
$Q_a$  is the inverse of the loss tangent for the rod and coil.

For example, (Ni, Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> above 1MHz than (Mn, An)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## 2) Antennas

- \* Small size radio receivers need “Small Antennas”.
- \* We can make Small Antennas with Ferrites!!

### 3) Ferrite Core Memory



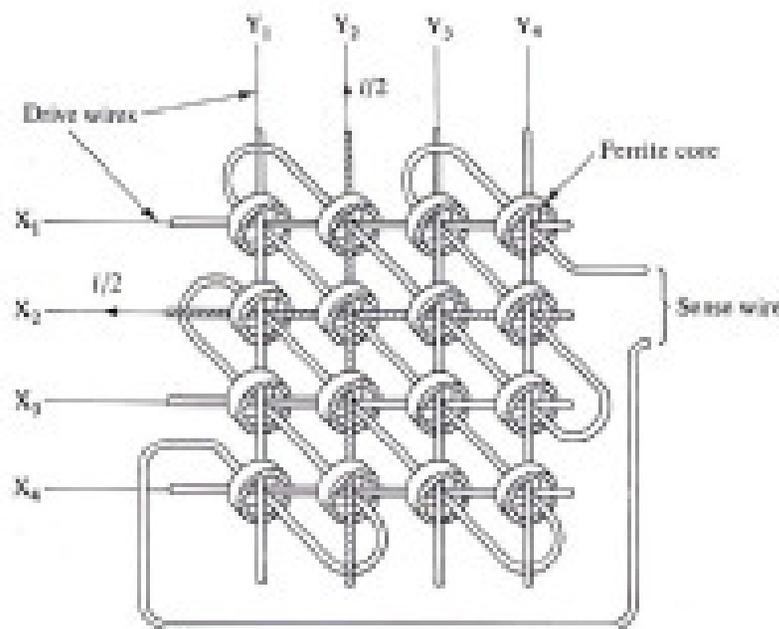
<Square Hysteresis Loop>

- \*  $\pm B_r$  represent the digits 0 and 1.
- \* Greater than  $\pm H_c$  field, switch to the opposite sense.

### 3) Ferrite Core Memory

#### – Mechanism

- \* Drive wires: XY
- \* Read wire: sensing the magnitude of voltage pulse.  
→ Determining the state of particular cores.

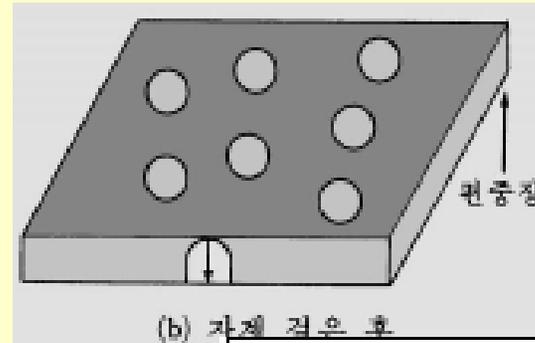
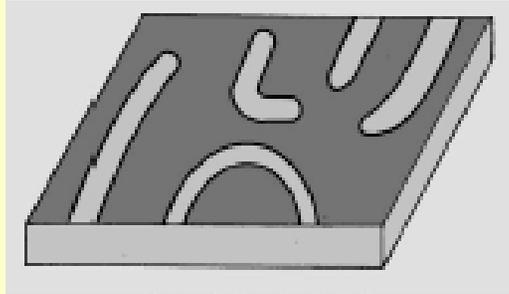


<Memory Core Matrix>

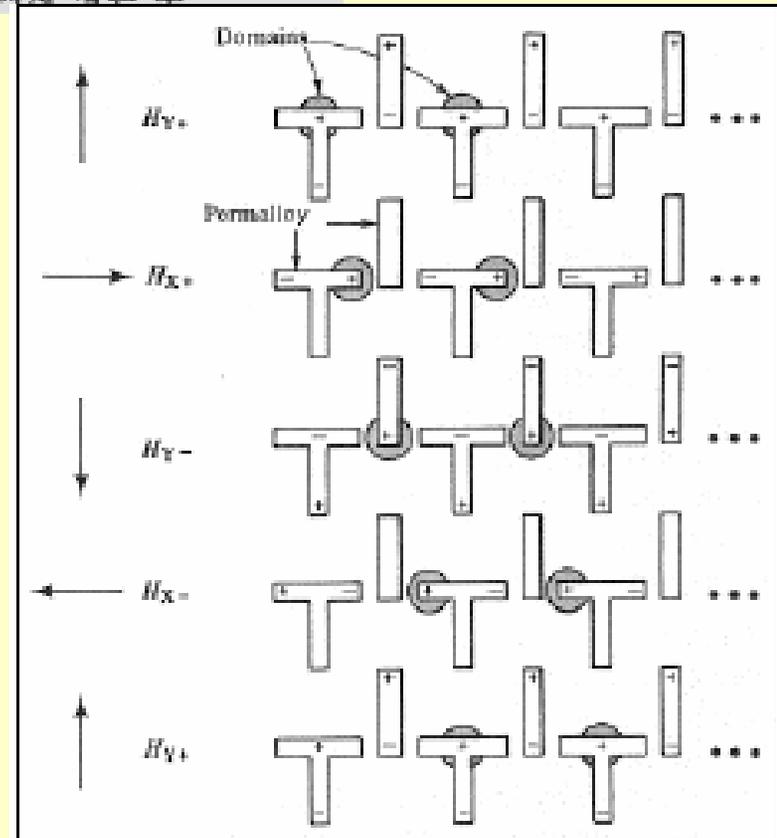
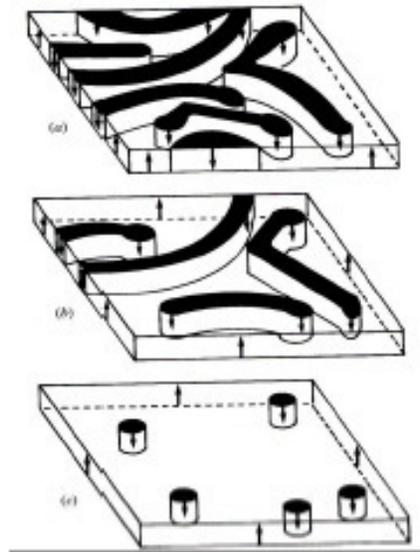
### 3) Ferrite Core Memory – Materials

- \* Core Composition: Based on  
 $(\text{Mg, Mn, Zn}) \text{Fe}_2\text{O}_4$
- \* For a wider operating temperature range,  
 $(\text{Co, Mn}) \text{Fe}_2\text{O}_4$   
 $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2} \text{Fe}_2\text{O}_4$

# MAGNETIC BUBBLE DOMAINS

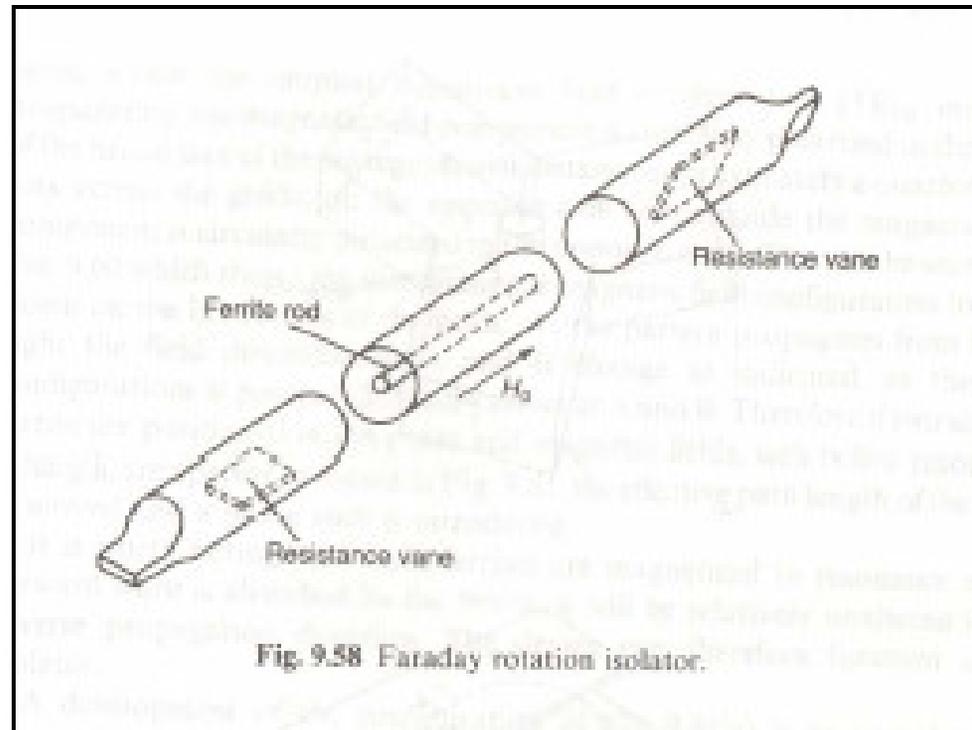


- \* Based on mobility and stability of magnetic domains.



## 5) Microwave Devices

- Faraday Rotation Isolator



# SUMMARY

1. **Magnetic ceramics represent an interesting class of materials from the point of view of physics, chemistry and processing and economy as well**
2. **The complex spinel structure allows a multitude of compositional flexibility and thus change of properties**
3. **Current trends in magnetic ceramic research include advanced crystal chemistry and sample miniaturiozation**

# 6. Magnetische Keramiken

## Teil 2

# ***MAGNETISCHE KERAMIKEN***

## ***THEMEN:***

- GRUNDLAGEN ( *Keramiken vs. Metalle - Magnetismus* )
- FERRITE ( *Spinellstruktur, Kristallchemie, Anwendungen* )
- FERROMAGNETISCHE OXIDE ( *Physik der Manganate - CMR's* )
- TECHNOLOGISCHE ASPEKTE ( *Dünne Schichten* )
- ANWENDUNGEN FERROMAGNETISCHER OXIDE ( *vom Kühlschrank zum Computer* )

## **LITERATUR**

**J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar,  
Adv: in Physics 48 No. 2 (1999) 167-293**

**E. Dagotta, T. Hotta and A. Moreo,  
Physics Reports 144 (2001) 1- 153**

**S. Maekawa**

**Physics of Transition Metal Oxides, Springer Series in Solid  
State Sciences 144, 2004**

**E. Dagotta,**

**Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance,  
Springer Series in Solid State Sciences 136, 2002**

# FERROMAGNETISCHE OXIDE

## ( *Physik der Manganate -CMR's* )

Warum ist das denn interessant ?

Physik:

- Systeme mit starker Elektronenkorrelation  
( z. B. Kuprate - Hochtemperatursupraleiter,  
ferroelektrische Materialien.....)
- Elektronische Phasenvielfalt durch gemischt  
valente Übergangsmetall- Kationen
- Neue Phänomene - Phasenseparation

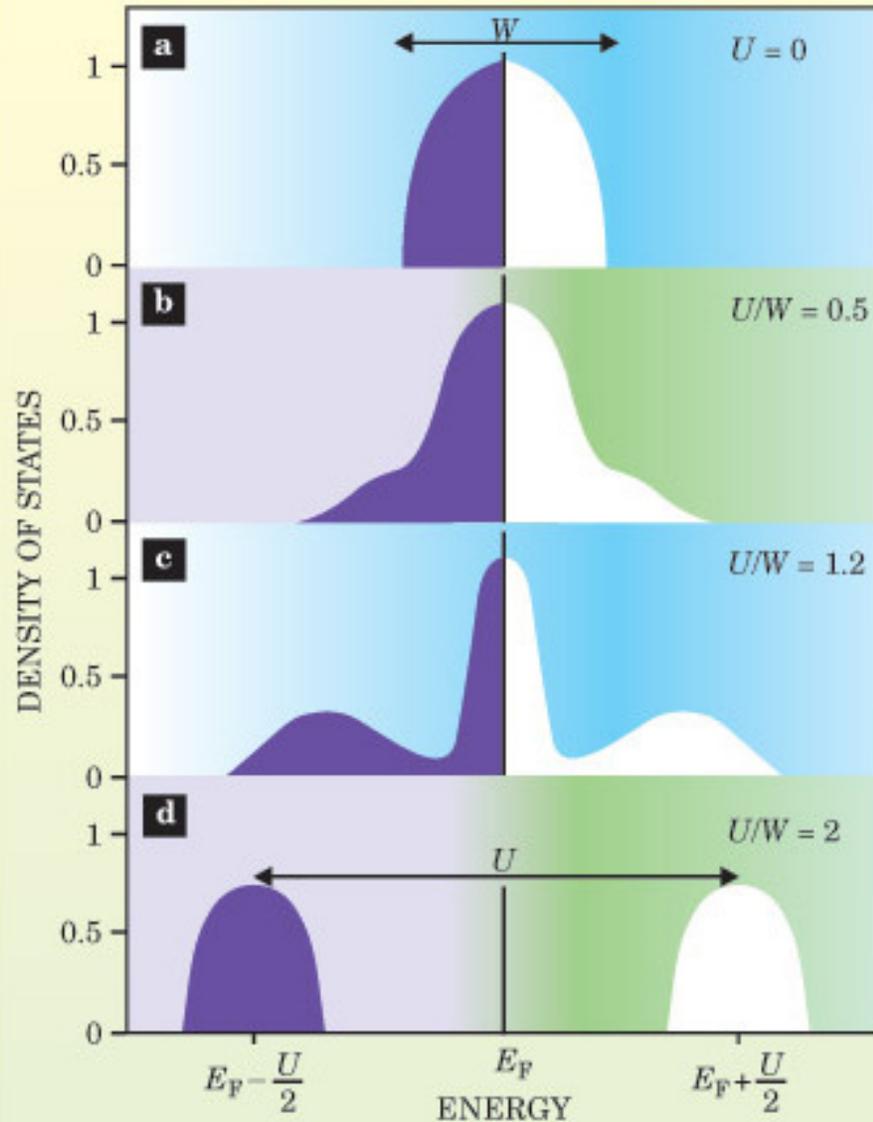
## Chemie:

- Spielwiese für Bindungsart und Bindungscharakteristiken ( Länge, Winkel..)

## Anwendungen:

- kolossaler Magnetwiderstand
- Tunnel- Magnetwiderstandsbauelemente

## Systems with Strong Electron Correlation



$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_{i=1}^N n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

Hubbard Model

$t$  - describes hopping  
(kinetic energy)

$U$  - describes Coulomb repulsion

# WHY MATERIALS WITH STRONG ELECTRON CORRELATION

ELECTRONICS IS AND WILL BE THE KEY TECHNOLOGY

WHAT HAS TRIGGERED THE SUCCESS OF ELECTRONICS?

- \* MASTERING MATERIAL PROBLEMS  
(SINGLE CRYSTAL GROWTH, PURITY, DEFECT CONTROL,  
THIN FILMS )
- \* THEORETICAL UNDERSTANDING ALLOWING THE PREDICTION  
OF MATERIAL PROPERTIES AND THE DESIGN OF DEVICES  
( SINGLE PARTICLE APPROXIMATION IN QUANTUM  
MECHANICAL DESCRIPTION )
- \* ACQUISITION OF TECHNOLOGICAL SKILLS

# **FUTURE IN CONDENSED MATTER PHYSICS ?**

**PHYSICS AT THE  
NANOSCALE**

**MATERIALS WITH  
STRONG CHARGE  
CARRIER CORRELATION**

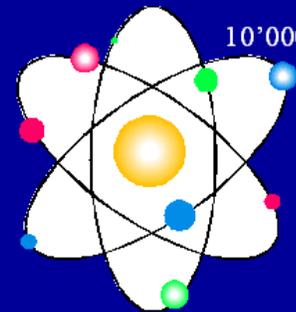
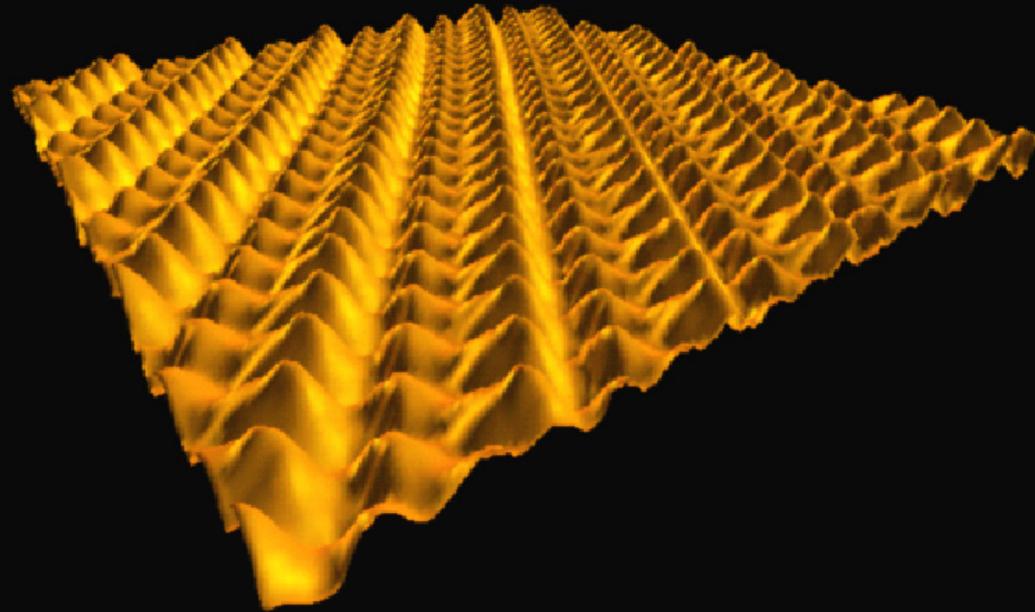
**QUASI - CONTINUUM  
APPROXIMATION DOES  
NOT HOLD ANYMORE**

**SINGLE PARTICLE  
APPROXIMATION DOES  
NOT HOLD ANYMORE**

**COMBINATION OF BOTH**

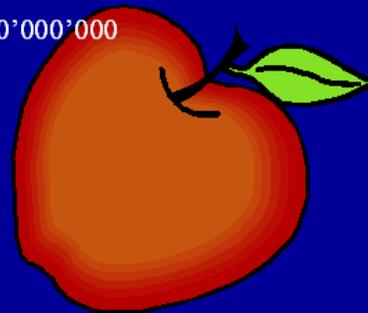
Au (110) surface

Au(110)



10'000'000'000'000'000'000'000'000

$10^{25}$



$10^{25}$



~ 0.3 nm

~ 10 cm

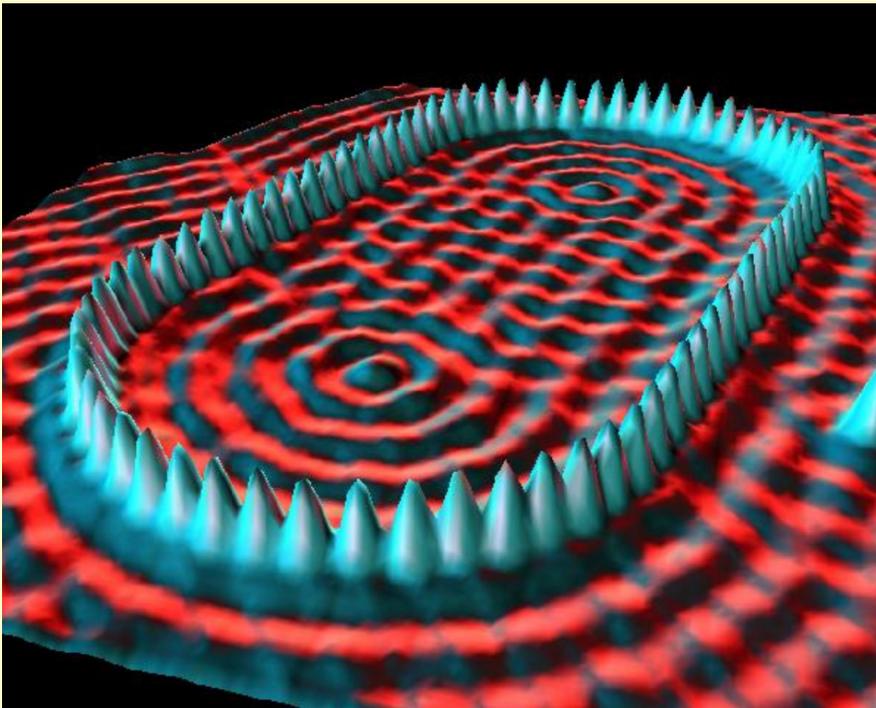
13'000 km



# DRIVING FORCES FOR NANOPHYSICS ACTIVITIES

## CURIOSITY DRIVEN

Understanding of materials  
properties when quantum  
effects dominate



## TECHNOLOGY DRIVEN

Limits of Si- Device  
Technology

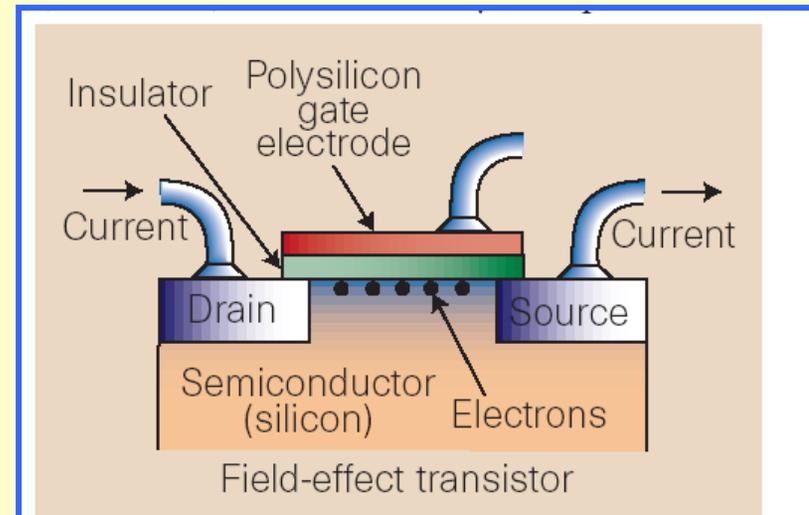


Figure 1 A field effect transistor (FET), such as that used in computer memory chips. The FET consists of source and drain channel contacts,

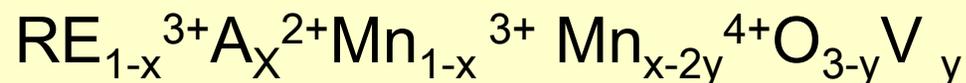
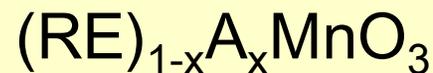
## Elektronische Phasenvielfalt durch gemischt valente Übergangsmetall - Kationen

Übergangsmetall - Kationen treten in mehreren Oxidationsstufen auf:

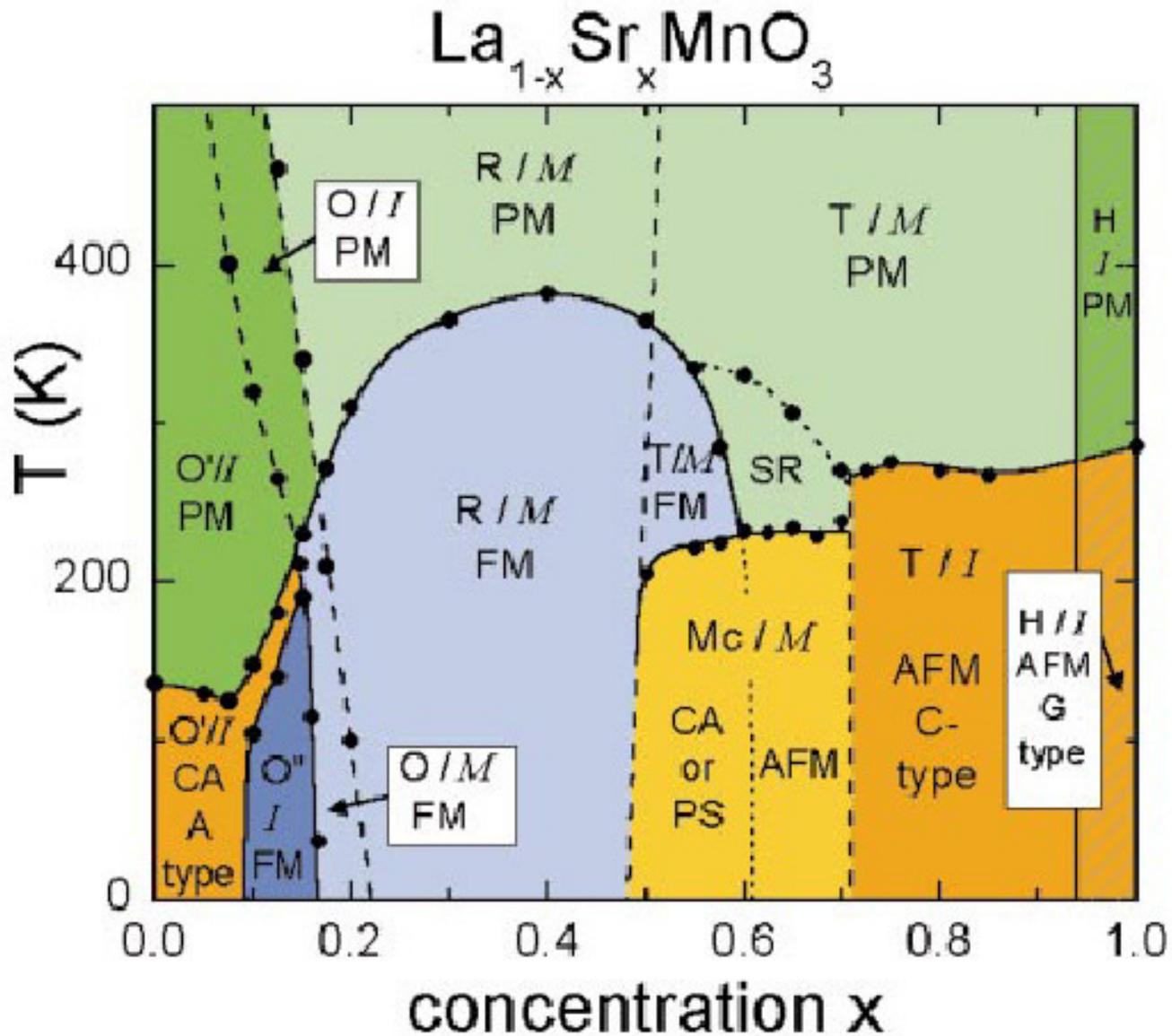
- Besetzung der 3d - Orbitale:

Mn(2+, 3+, 4+, 6+, 7+ ) V ( 2+, 3+,4+,5+ ) Cu (1+, 2+ )

Fe (2+,3+,6+ )

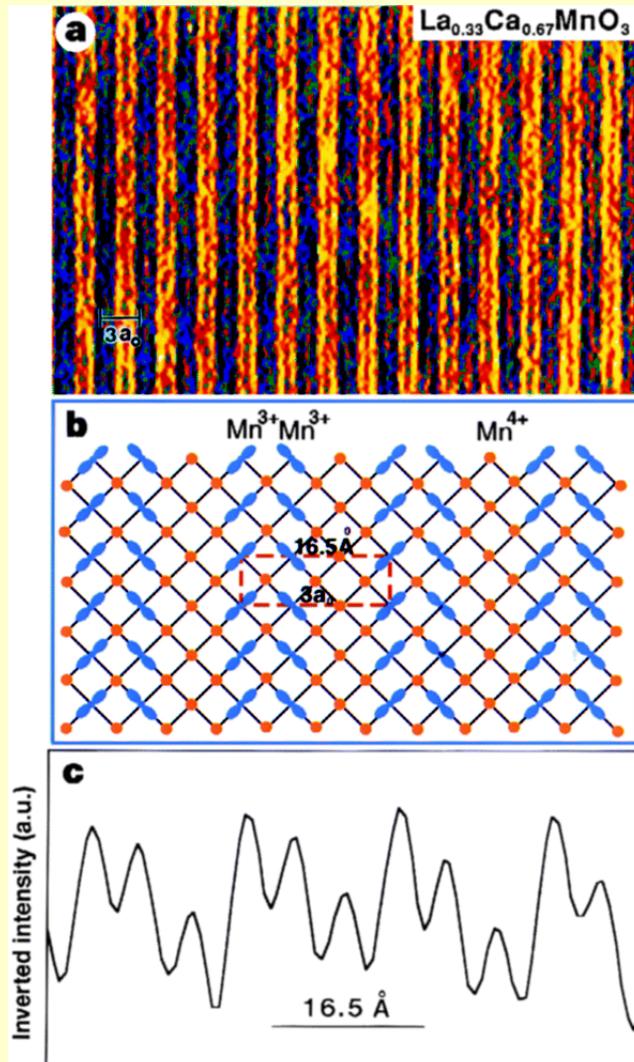


# PHASE DIAGRAM $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

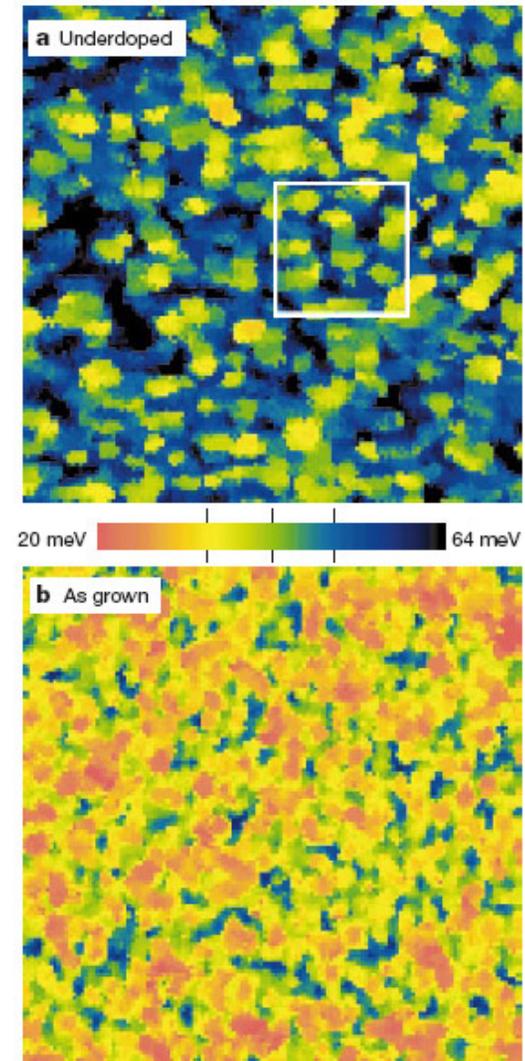


# Phasenseparation

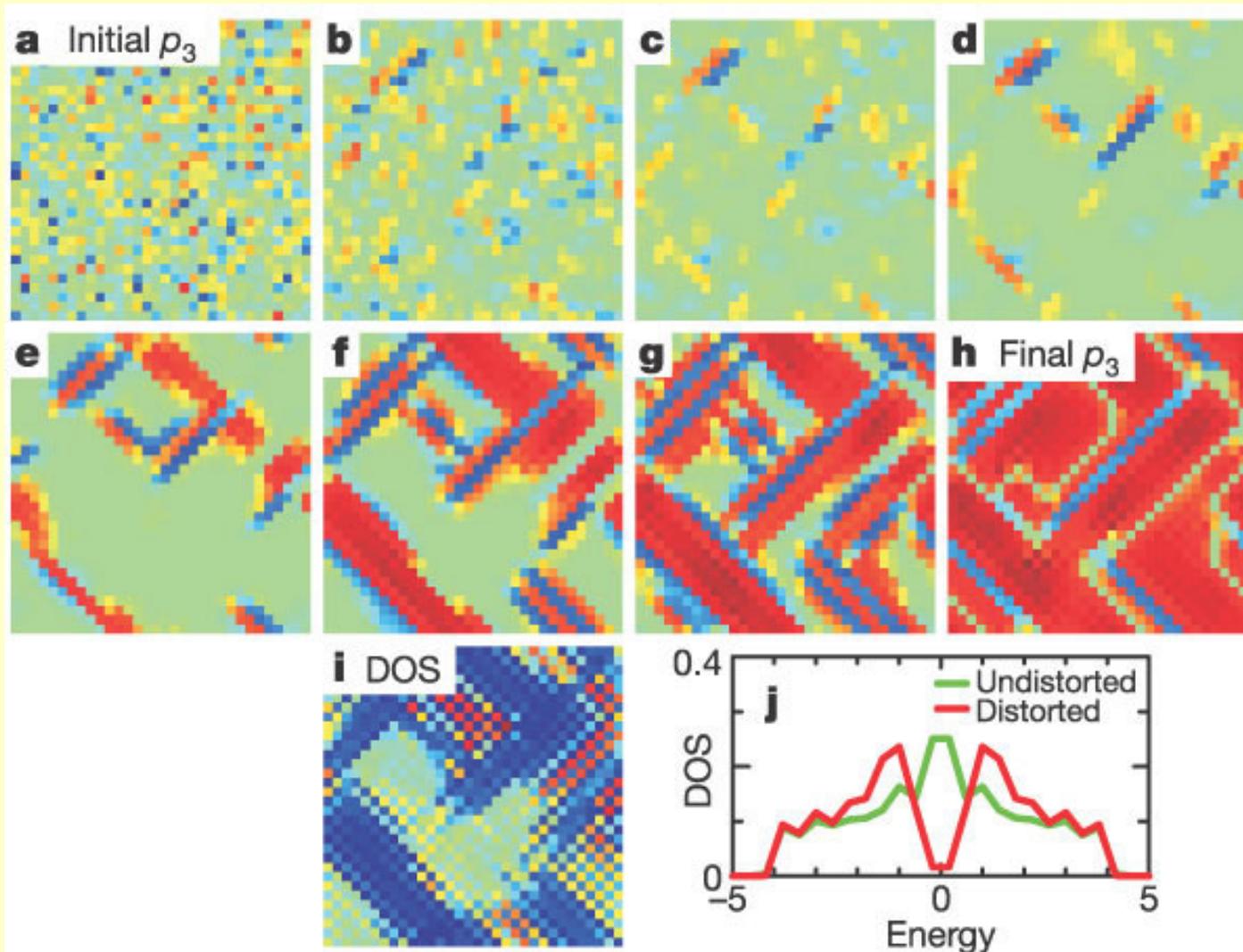
Chemische Homogenität - elektronisch inhomogen



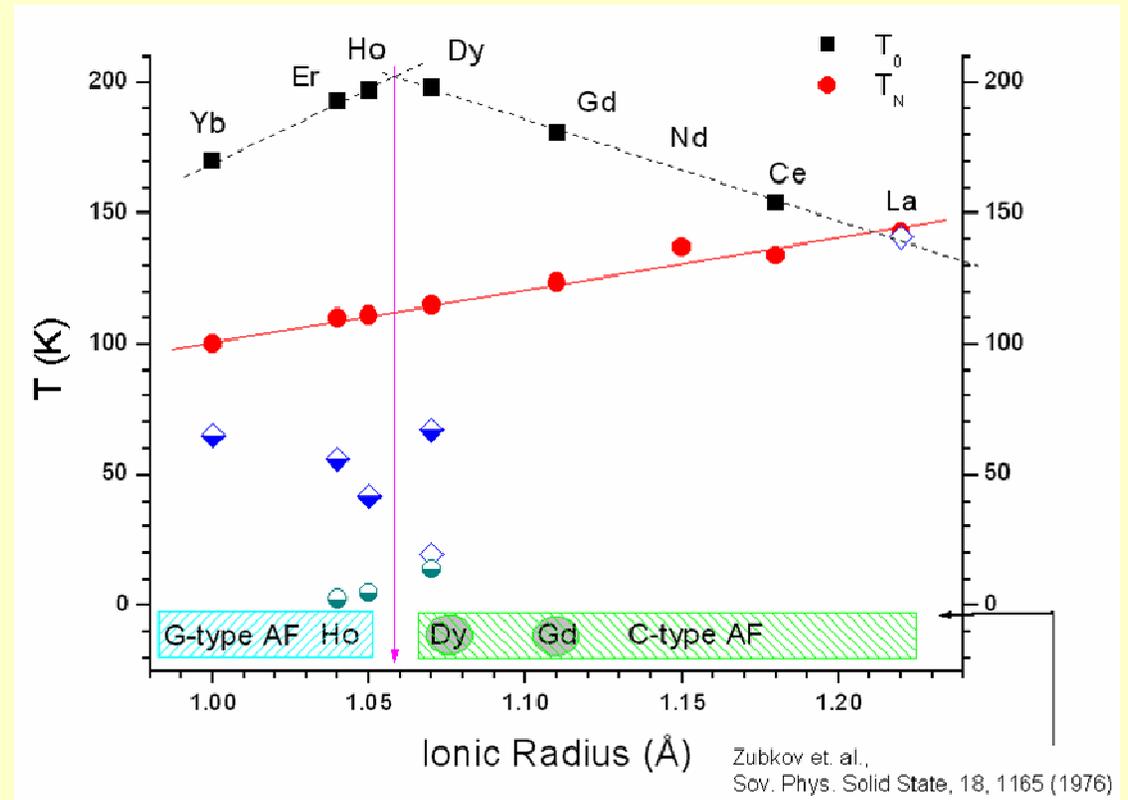
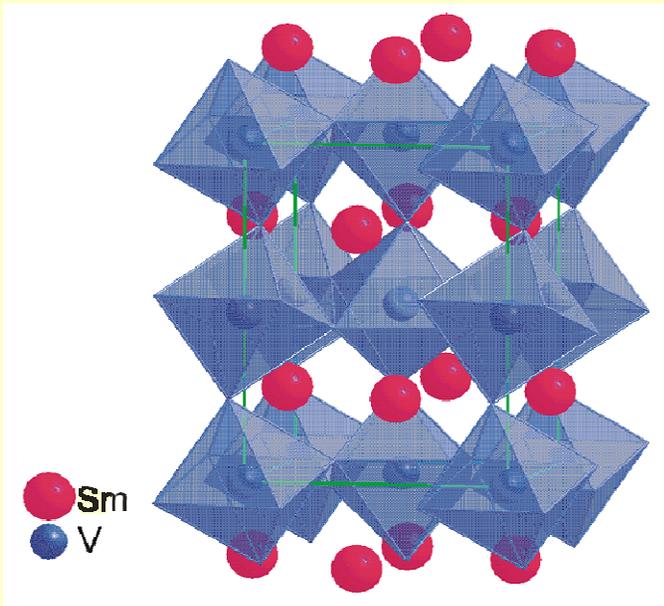
*K.M. Lang et al,  
Nature 415, p412 (2002)*



# Numerical simulation of strain-induced phase separation



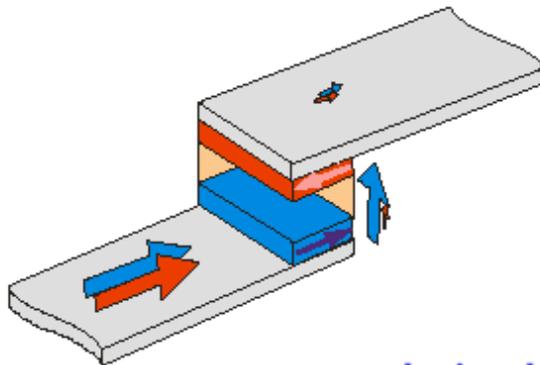
# Spielwiese für Bindungsart und Bindungscharakteristiken ( Länge, Winkel..)



# Anwendungen

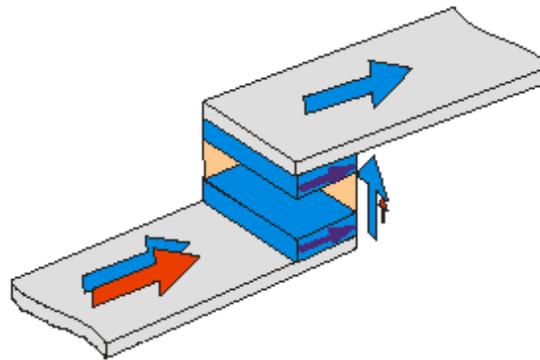
## Magnetic Tunnel Junction

moments  
anti-parallel = low  
current

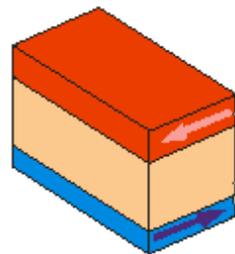


un-polarized  
current

moments  
parallel = high  
current



- first ferromagnetic (FM) electrode acts as spin filter
- second FM layer acts as spin detector



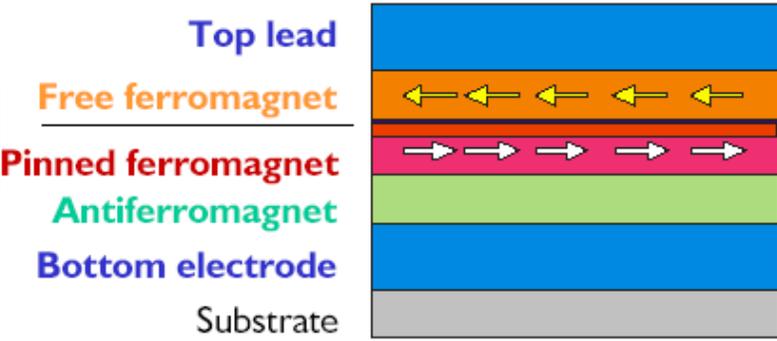
Ferromagnetic  
electrode 1

Tunneling barrier

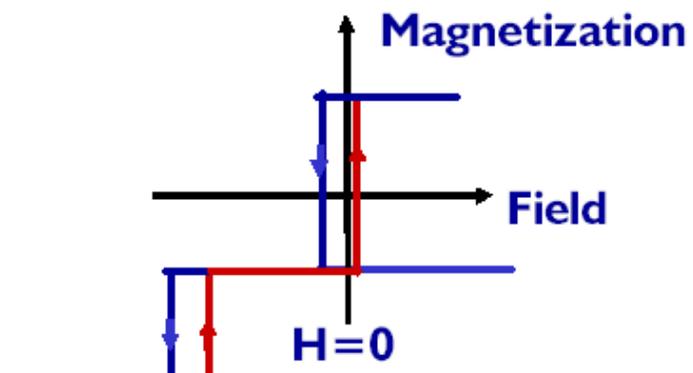
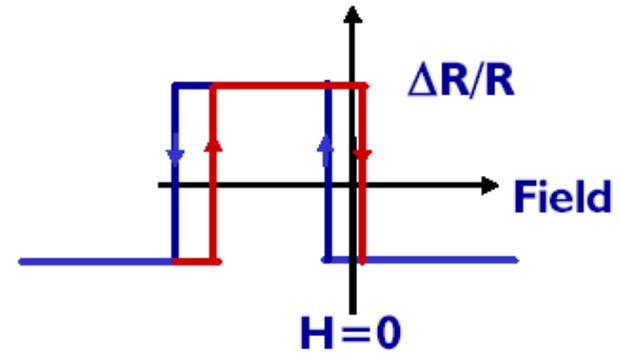
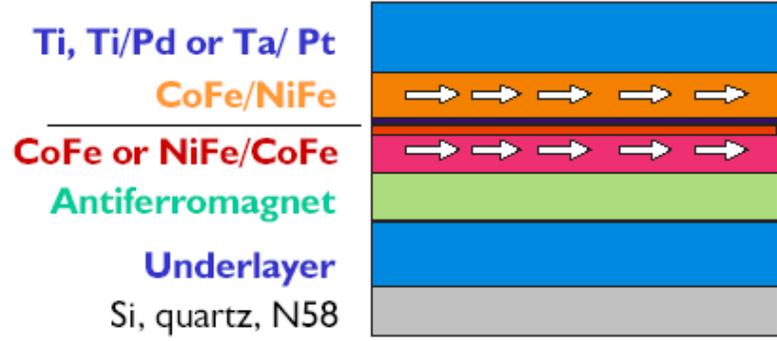
Ferromagnetic  
electrode 2

# Exchange-Biased Magnetic Tunnel Junction

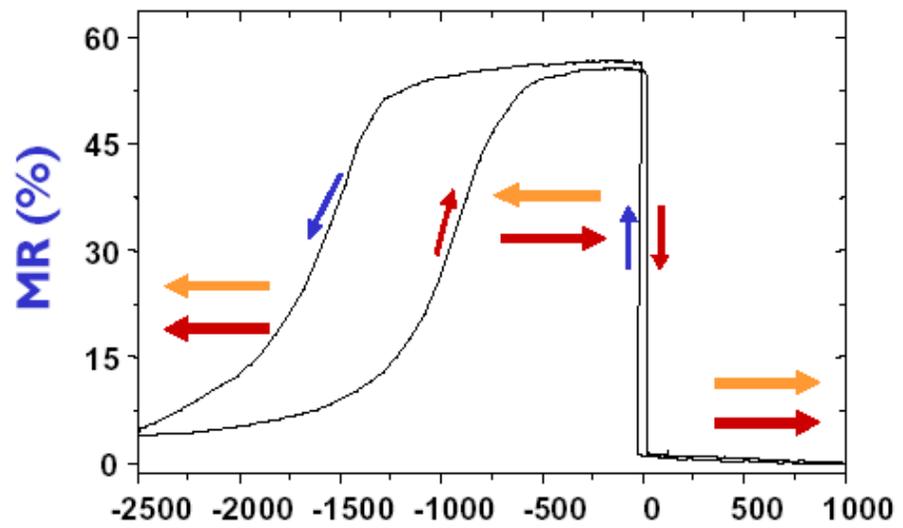
Tunnel barrier



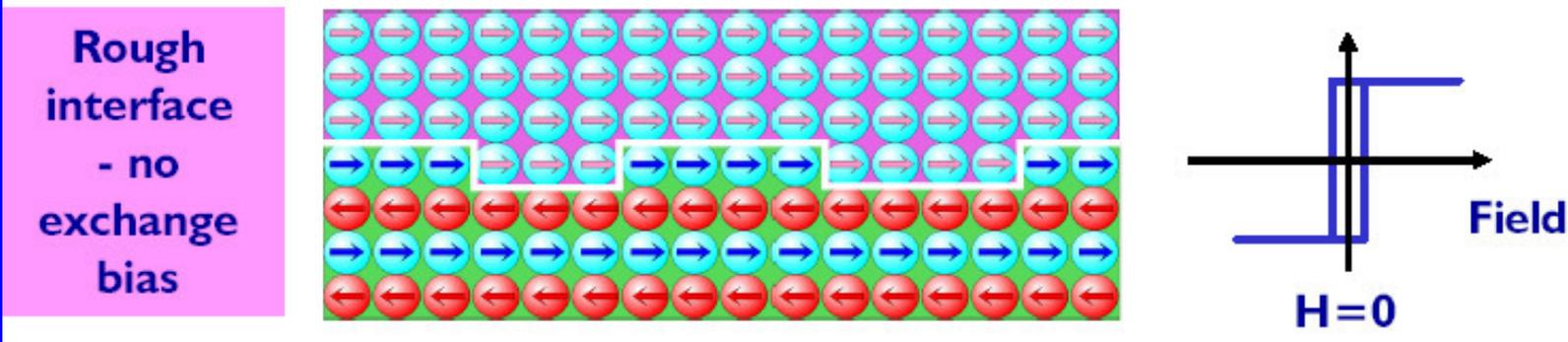
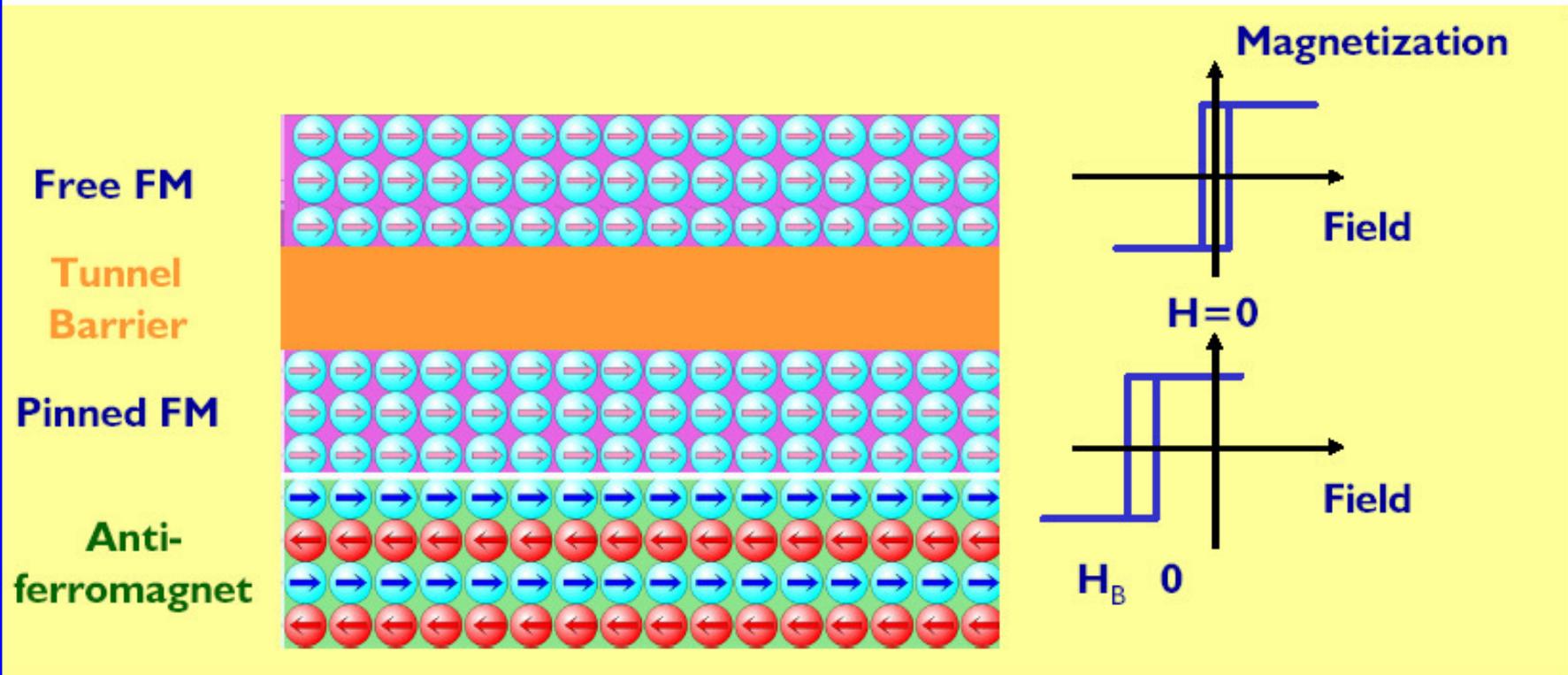
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



MR ~ 50%  
Switching field of free layer ~ 3 Oe

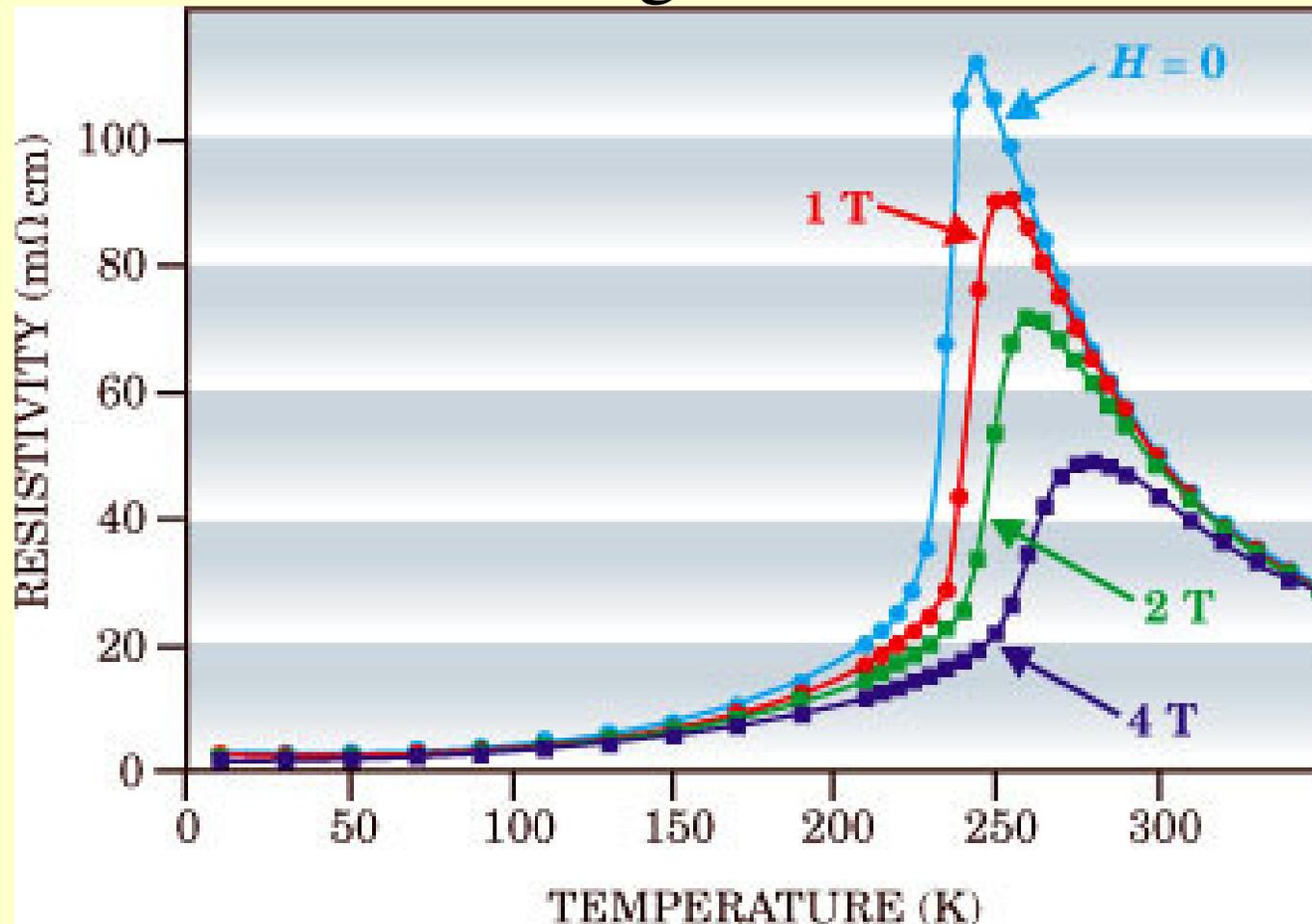


# Spin Valve Structure using Exchange Bias



# Anwendungen:

- kolossaler Magnetwiderstand



$$[R(0)-R(H)]/R(0) = 60\%$$

# Electronic Structure of Oxides

## Oxides of simple s-p metals

Usually insulators [  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  ] or  
semiconductors [  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  ]

Oxygen takes 2 electrons - filled p bands

## Oxides of transition metals

Much more complex

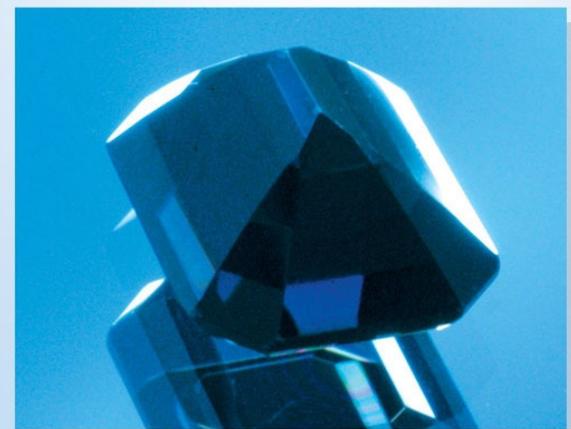
Insulating                      MnO, FeO, CoO

Metallic                         ReO<sub>3</sub> [ 10<sup>-4</sup> Ωcm ]

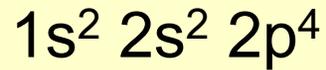
Properties determined by partially filled d- shells

Large distances:  
intra-atomic Coulomb interaction

SrTiO<sub>3</sub> oxygen rich  
– oxygen lean



## Look at oxygen



6 energetically equivalent p wave functions

4 occupied i.e.  $\binom{6}{4} = 15$  possibilities

Which ones are preferred ??? Hund's rules

1. Hund's rule: Total spin : maximum value allowed by Pauli principle  $S = \sum s_i$
2. Hund's rule: Orbital momentum maximum at given S and partially filled levels,  $L = \sum l_i$
3. Hund's rule: spin-orbit interaction included  
total orbital momentum  $J = |L - S|$  for less than half filled shells  
 $J = |L + S|$  otherwise

## Look at TM-ion

In a crystal: transfer of d - electrons into neighboring d - shell requires:

1. Ionisation energy  $E_j$ : 1 electron goes away
2. Energy of affinity  $E_a$ :
3. Coulomb energy of pair of charges at neighboring sites,  $U$

N electrons on d - shell:  $E_n = E_d n + Un(n-1)/2$

(  $E_d$  binding energy )      **Minimum at  $n = -E_d/U$**

Small atomic distances:                      mobile electrons

Large atomic distances:                      localized electrons

## Conductivity

$$\sigma = ne^2\tau(\mu)/m \quad (\text{Drude})$$

i.e. Conductivity depends on mobility

If electron movement is fast compared to movement of ionic cores ( adiabatic approximation ) - high mobility

Adiabatic approximation not generally valid for d- electrons in transition metal oxides.

Hopping frequency of d-electrons comparable to optical phonons **POLARON EFFECTS**

[ polaron : electron + its strain field ]

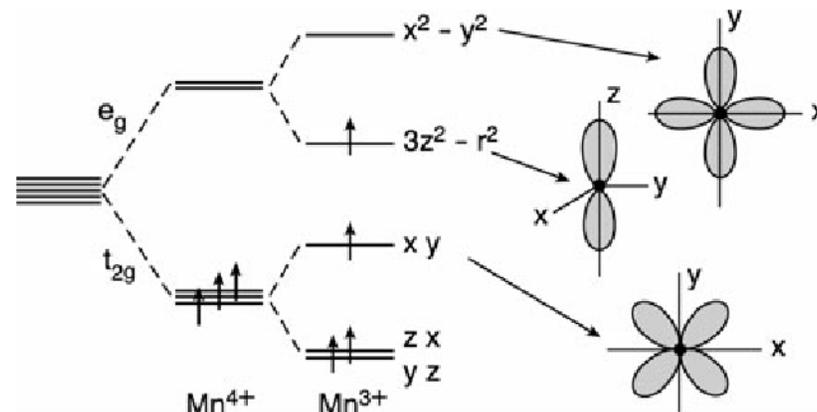
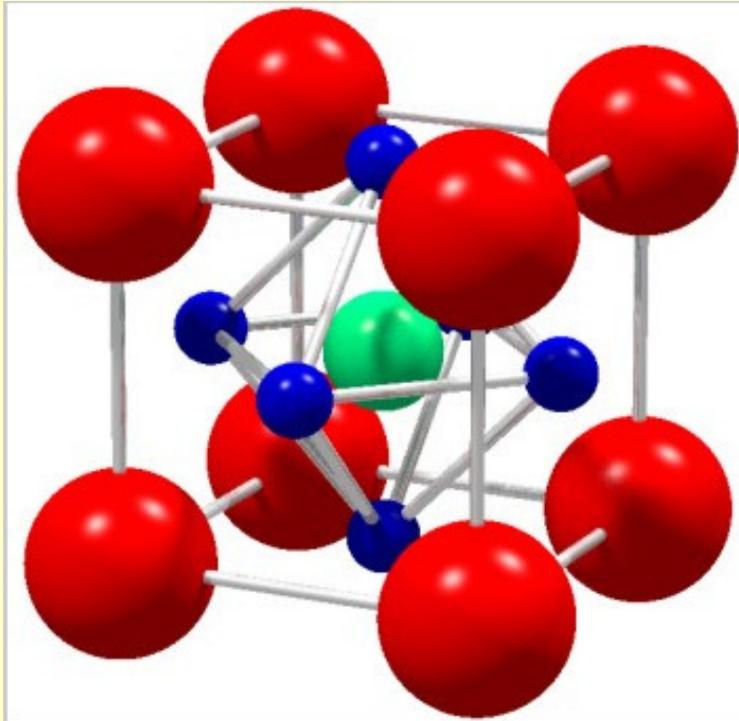
# PHYSICS OF TRANSITION METAL OXIDES

MAINLY IN PEROVSKITE STRUCTURE:  $ABO_3$

A: rare earth -La, Ce, Pr, Nd,...Lu

B: Mn, Ti, Co,V...

Mixed valence:  $A_{1-x}EA_x$  EA:Ca, Sr, Ba

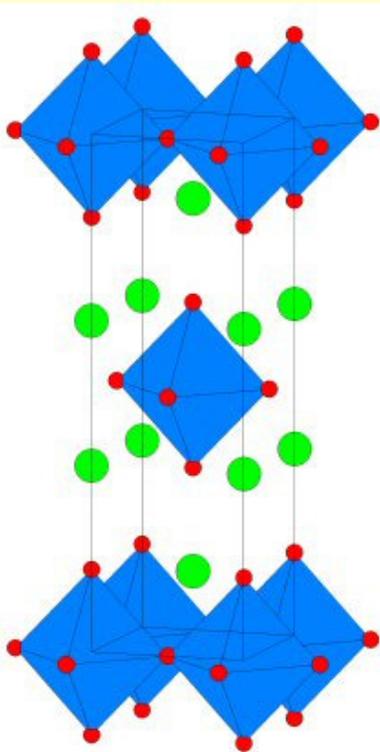


## Ruddlesden-Popper Phases

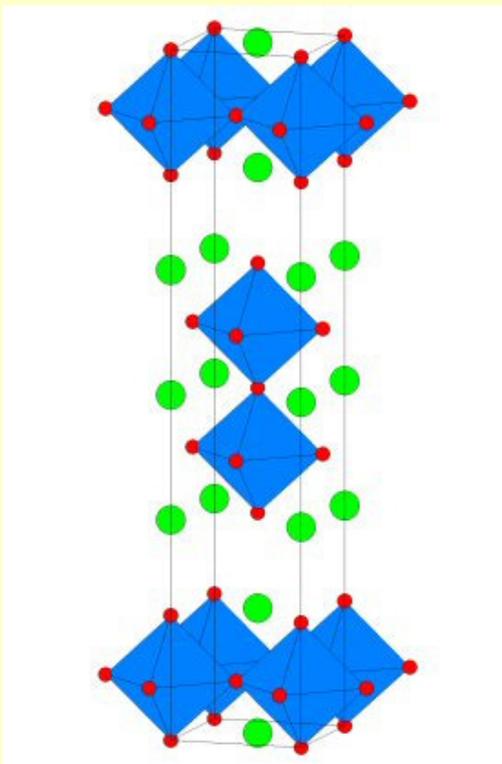
Ruddlesden-Popper (RP) phases are layered Perovskites with the general formula  $AO(ABO_3)_n$ . Corner sharing  $BO_6$  octahedra form layers, with  $A$  atoms occupying the 9 and 12 coordinate interstitial sites. E.g.  $SrO(SrTiO_3)_n$   $n = 1, 2$  and  $3$ .

$n = \infty$  corresponds to the standard Perovskite structure.

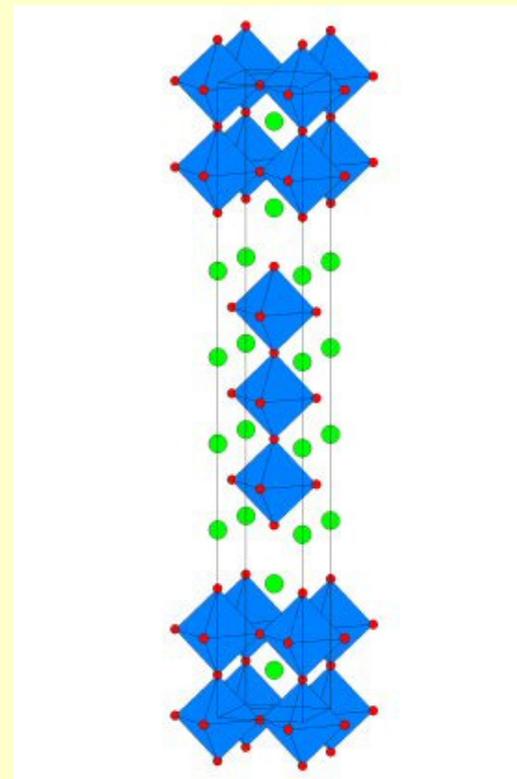
$n = 1$



$n = 2$



$n = 3$



# Functionality of Transition Metal Oxides

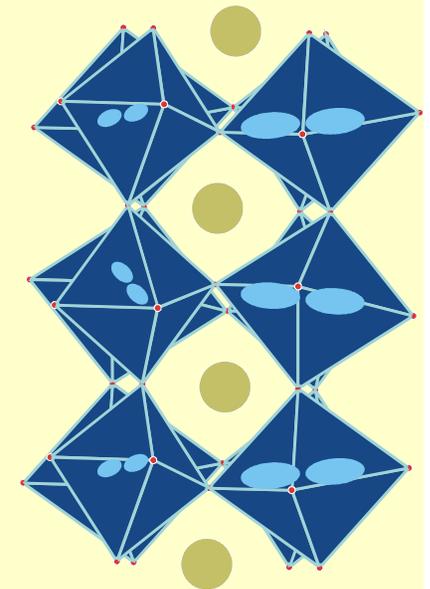
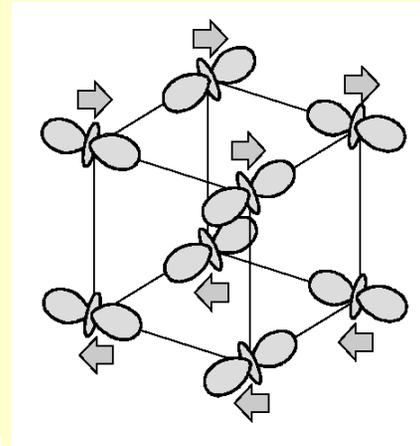
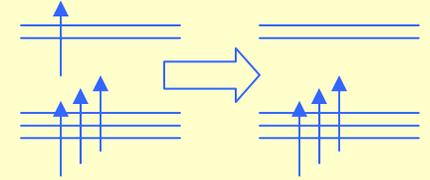
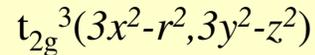
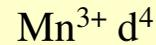
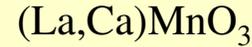
Electron transport vs electronic degrees of freedom

-magnetic spin moment: spintronics

-orbital moment: orbitronics

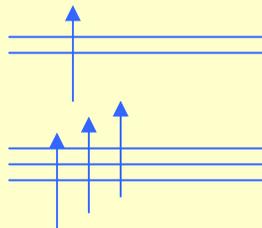
-valence state: charge order

-structural displacements ferro-electrics

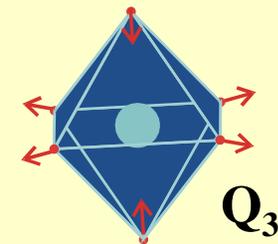
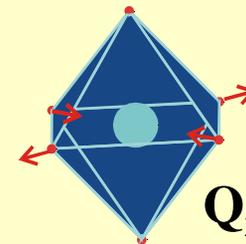
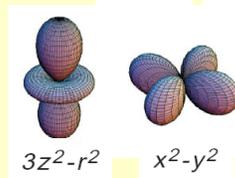


Spherical octahedral

3d<sup>4</sup>



e<sub>g</sub> x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>  
z<sup>2</sup>  
t<sub>2g</sub> xy  
xz  
yz



Orbital transport

# PHYSICS OF MANGANITES

Parent compound

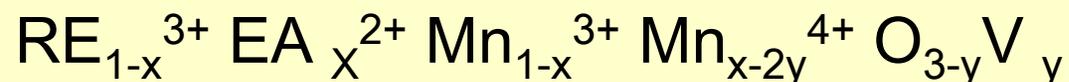


Doped – mixed valence compounds –



RE: La, Pr, Nd

EA: Ca, Ba, Sr, Pb



**ROLE OF OXYGEN !!!!**

# SOME HISTORICAL REMARKS

Jonker – van Santen Physica 1950

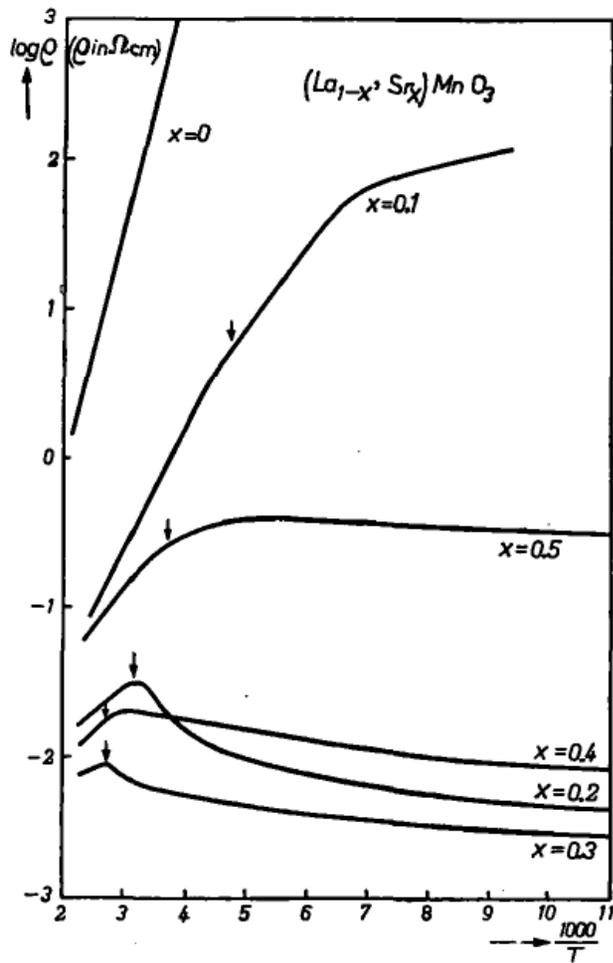


Fig. 1.

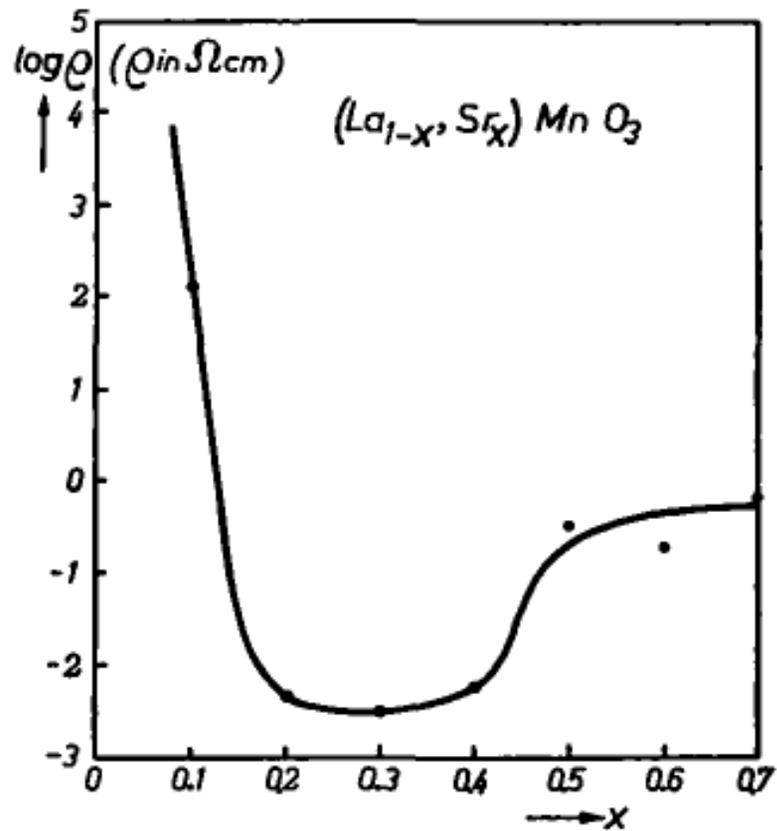


Fig. 2.

# Volger Physica 1954

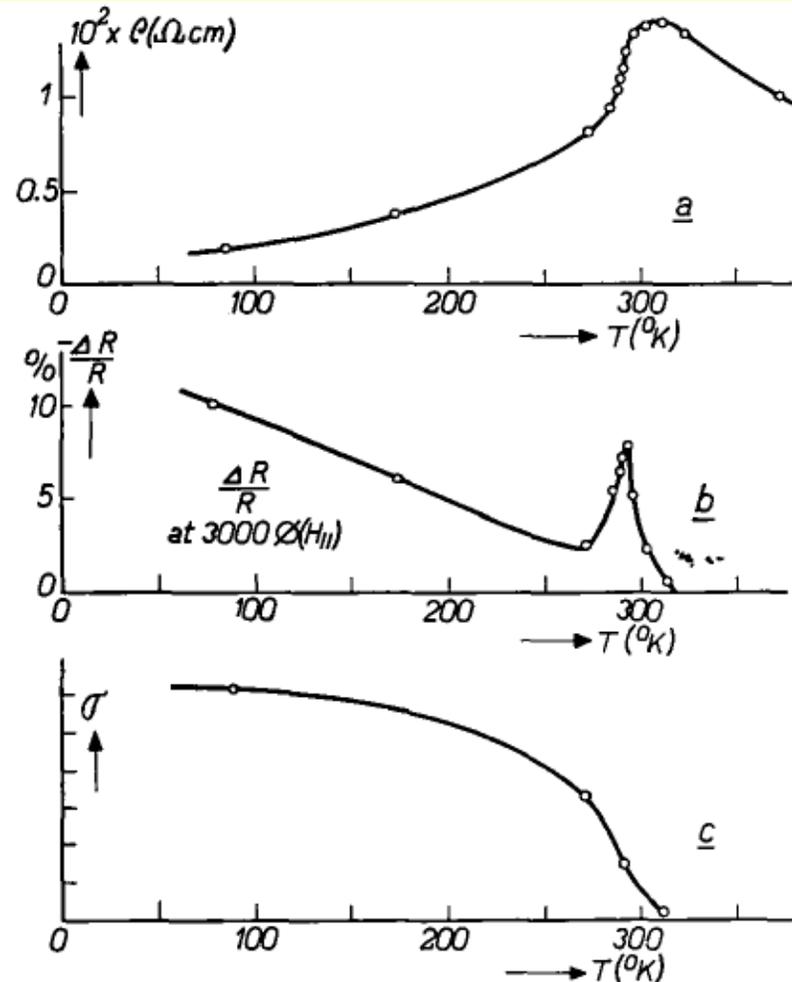


Fig. 3. *a*) Resistivity, *b*) Magneto-resistance and *c*) Saturation magnetization of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (sample of sintered ceramic material). Fig. 5 refers to the same specimen.

# Influence of preparation on resistivity behavior of epitaxial $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films

G. C. Xiong,<sup>a)</sup> Q. Li, H. L. Ju, R. L. Greene, and T. Venkatesan<sup>b)</sup>

Center for Superconductivity Research, Department of Physics, University of Maryland, College Park, Maryland 20742-4111

(Received 17 November 1994; accepted for publication 1 February 1995)

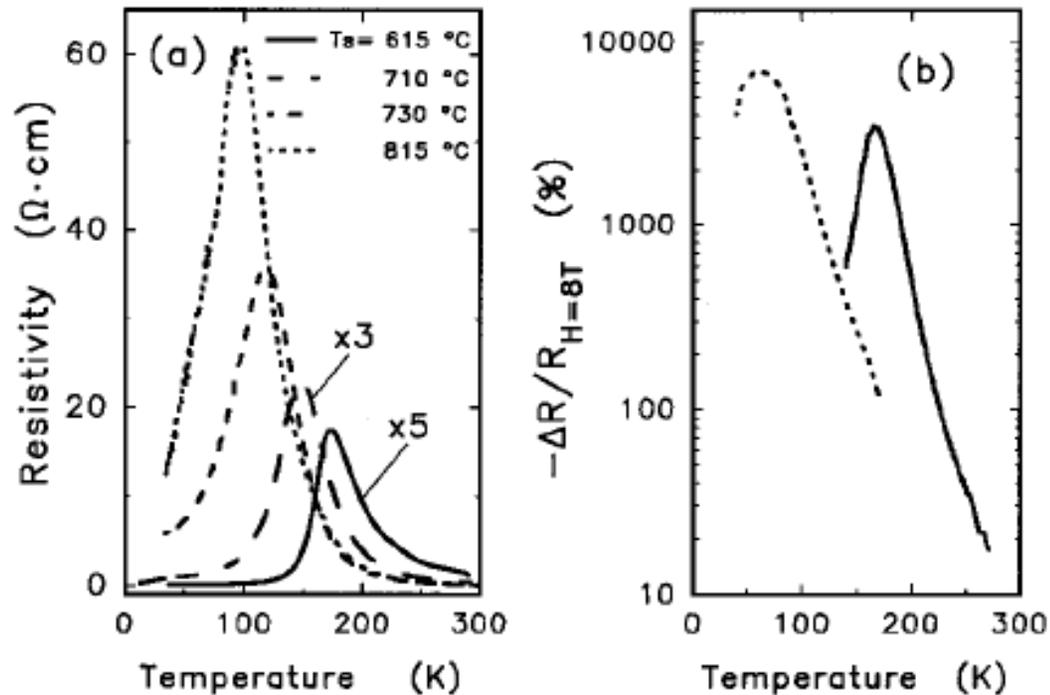
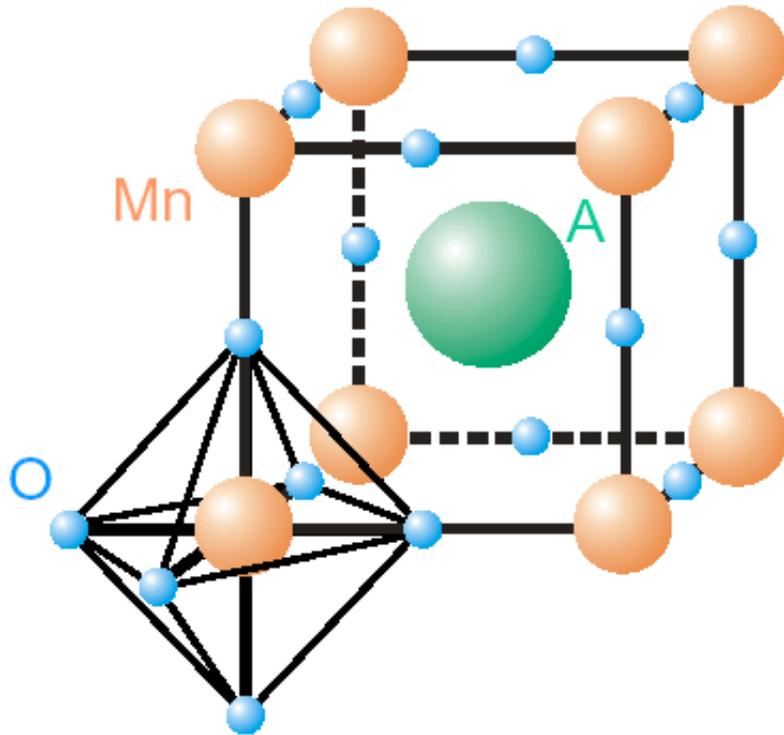


FIG. 1. (a) Resistivity vs temperature for *in situ*  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  films deposited at 615, 710, 730, and 815 °C; (b)  $-\Delta R/R_{H=8T}$  vs temperature for the films deposited at 615 and 815 °C.

# Crystal structure

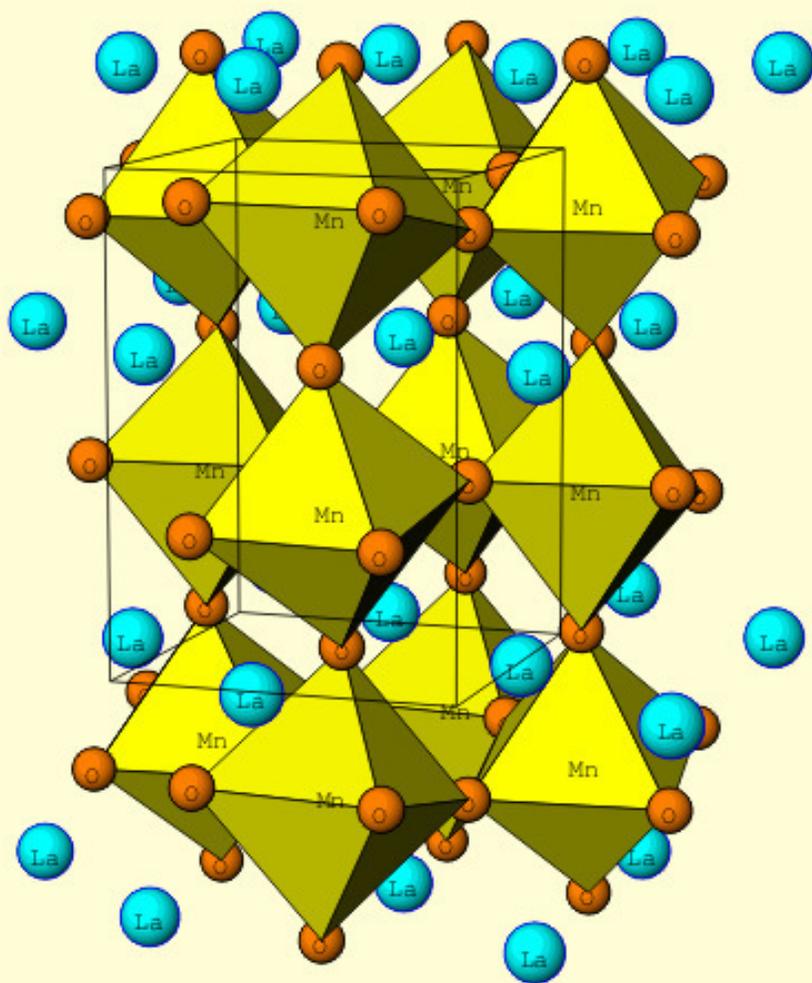


Goldschmidt studied the stability of the perovskite structure and defined the tolerance factor  $t$  as

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

The ideal cubic perovskite has a tolerance factor  $t = 1$

The Mn - O - Mn bonding angle and the Mn - O bond distance control the overlapping of the Mn (3d) and O (2p) orbitals



Space group

P nma (No. 62)

Lattice parameters

a [nm]

0.54518(2)

b [nm]

0.77006(8)

c [nm]

0.54781(3)

V [nm<sup>3</sup>]

0.2299(1)

Interatomic Distances [nm]

Mn – Mn

0.3857(9)

Mn - O1

0.1953(1)

Mn - O2

0.1960(7)

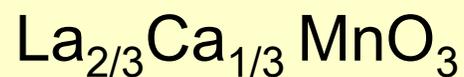
Bonding Angles

Mn - O1 – Mn

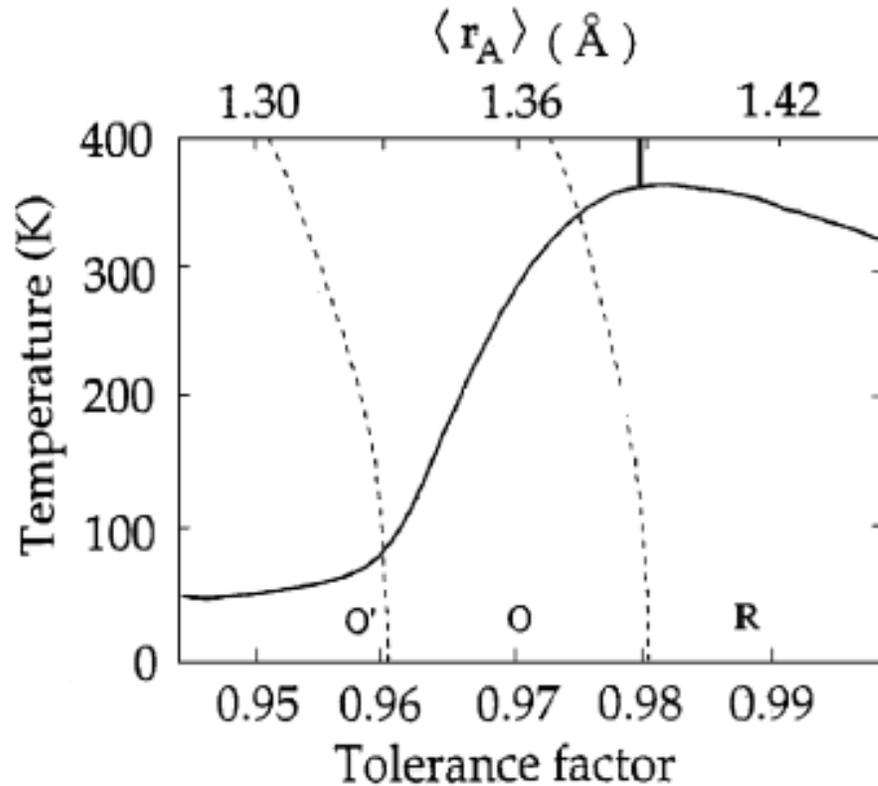
160.1°

Mn - O2 – Mn

160.7°



# Crystal structure



Curie temperature

$$0,98 < t < 1$$



Rhombohedral deformation  
of the structure R-3c



The octahedra are tilted  
around the [111] direction

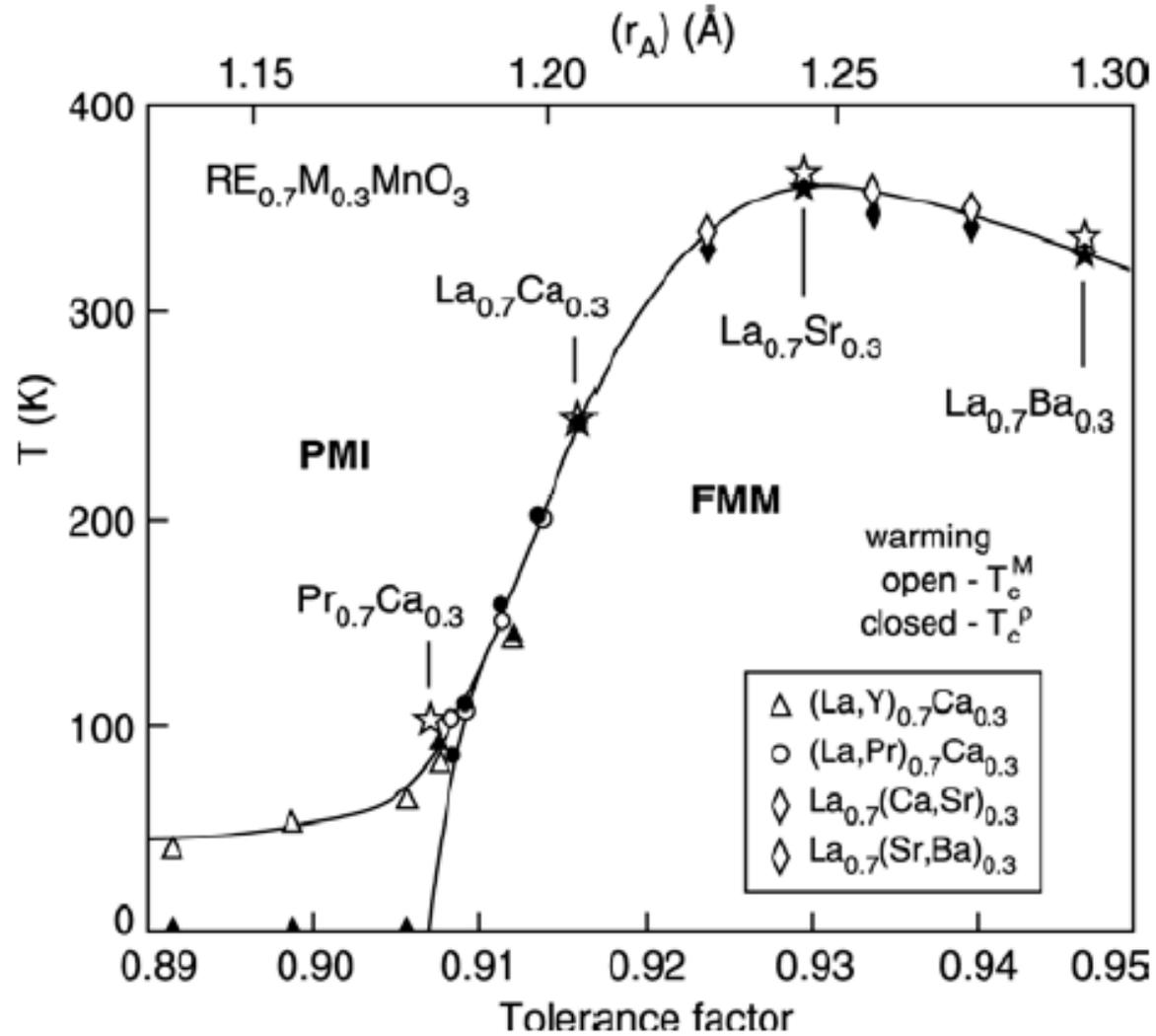
$$0,94 < t < 0,98$$



Orthorhombic crystal  
symmetry Pbnm

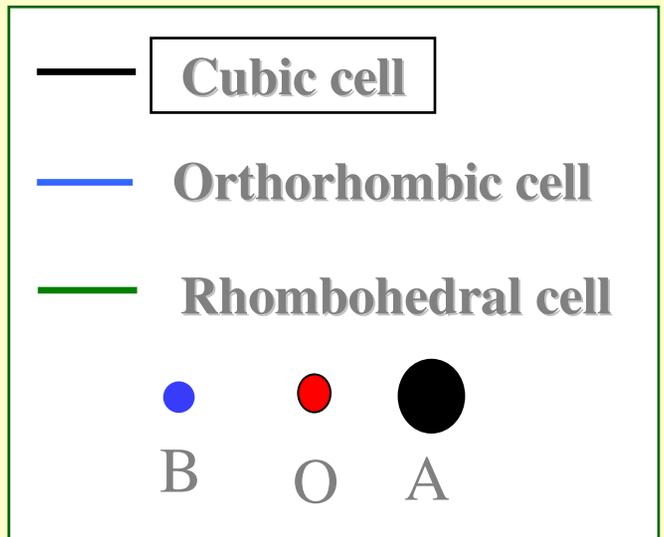
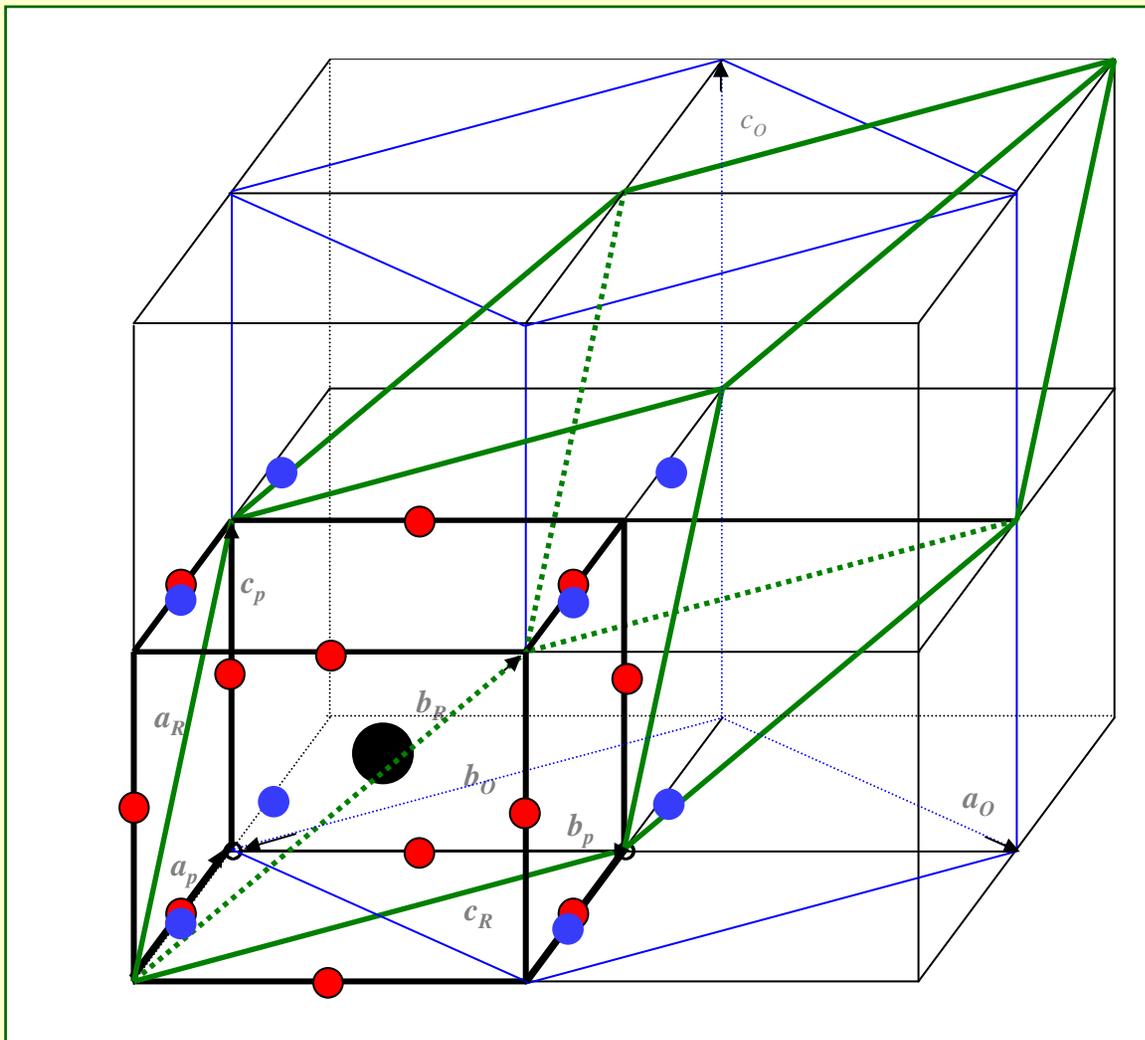


The octahedra are tilted  
around the [110] direction

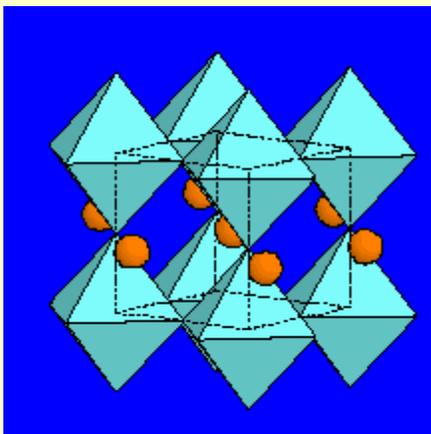
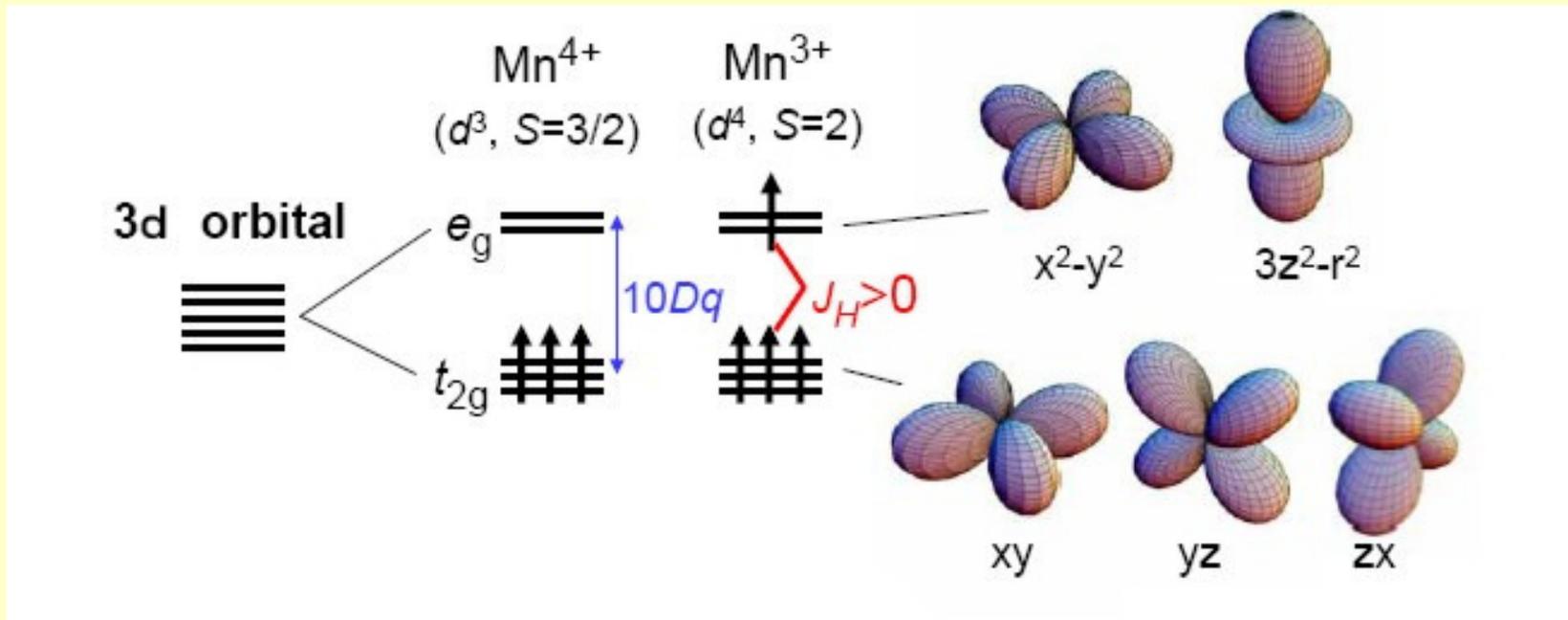


**Figure 8.** Phase diagram of temperature versus tolerance factor and average radius of cation at A site for the system  $\text{RE}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$  (after Hwang *et al* [59]).

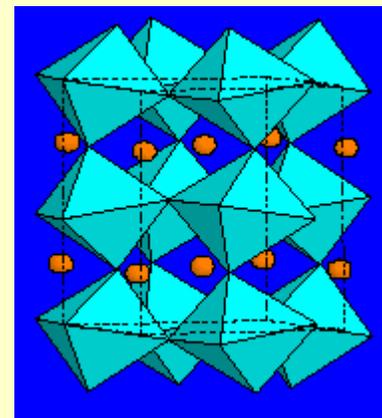
# ***DISTORBED PEROVSKITE STRUCTURE***

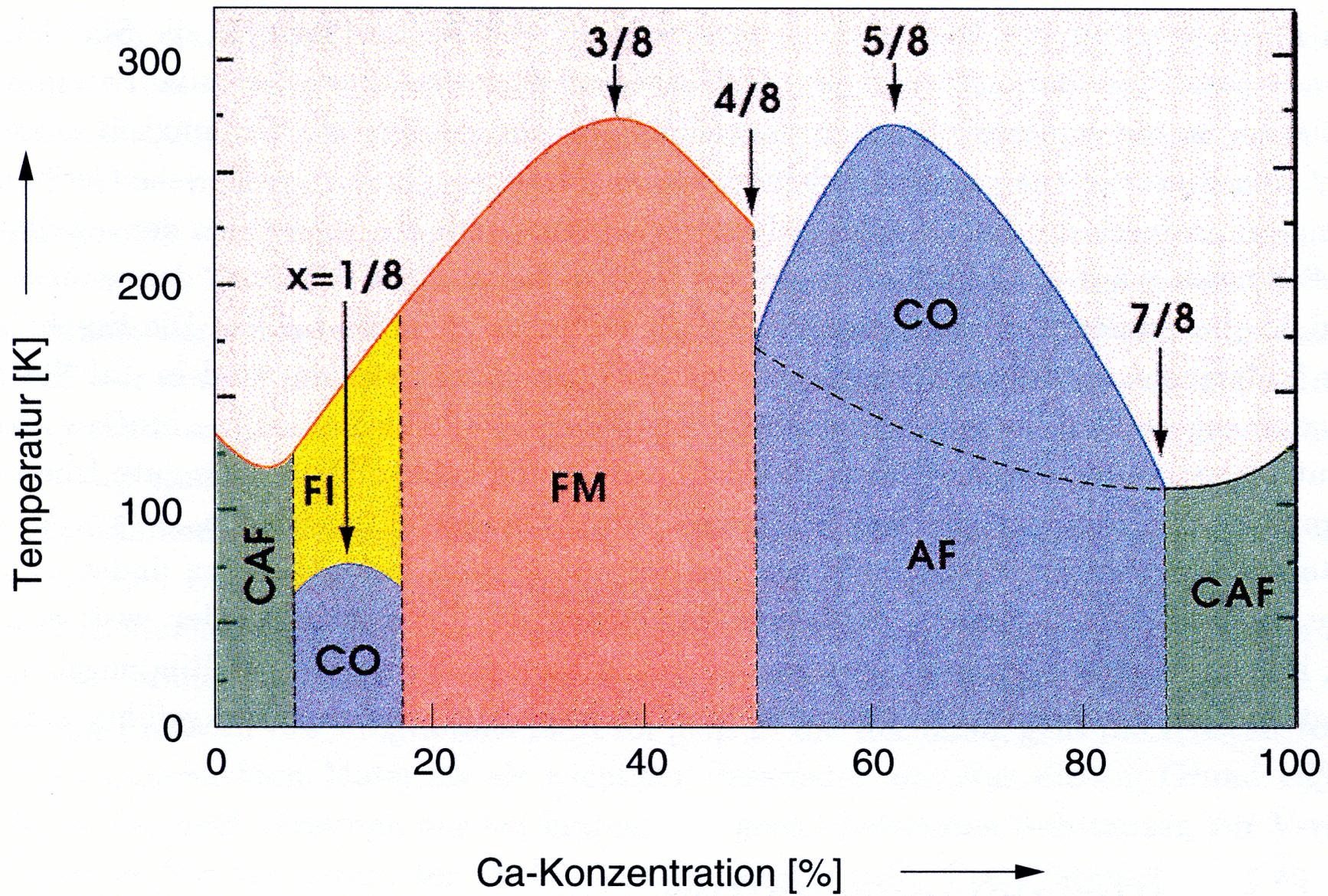


# Electronic structure



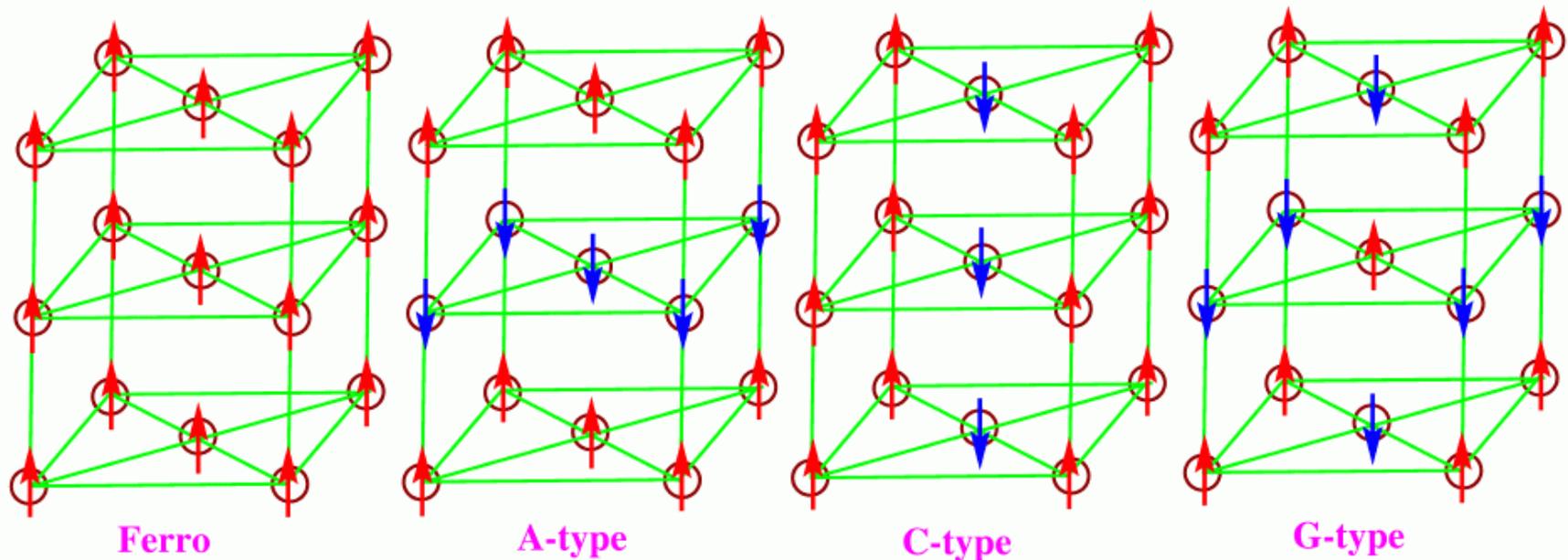
Jahn - Teller





# Antiferromagnetism

defines negative spin interactions. Spins align in opposite directions and a complete cancellation of net magnetization results.

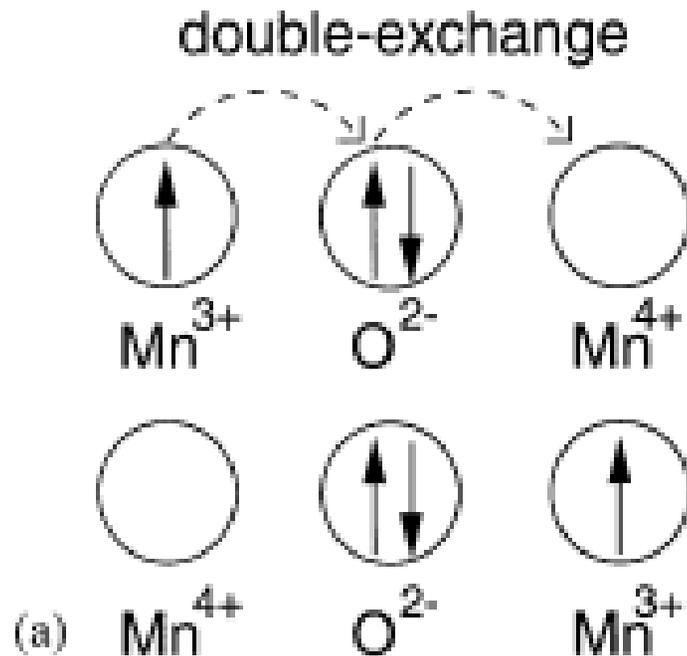


# Magnetic interactions

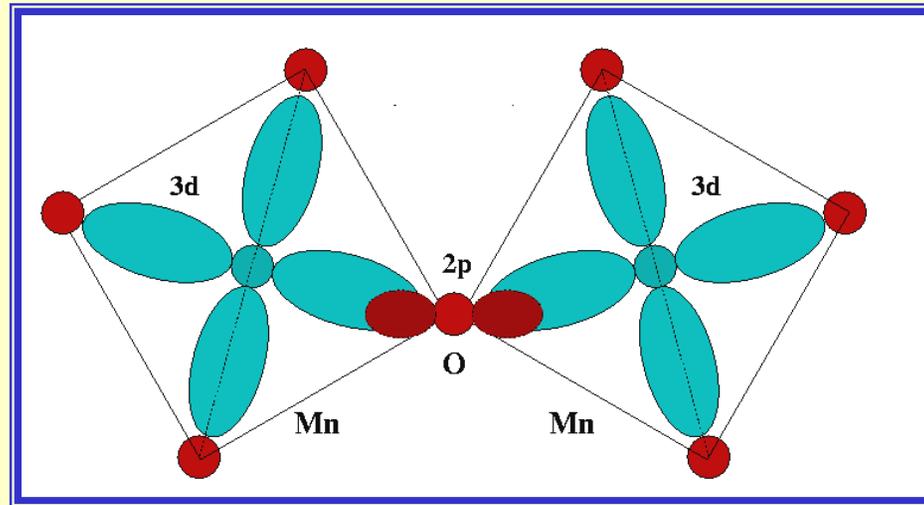
The magnetic interaction between Mn ions is not a direct exchange interaction



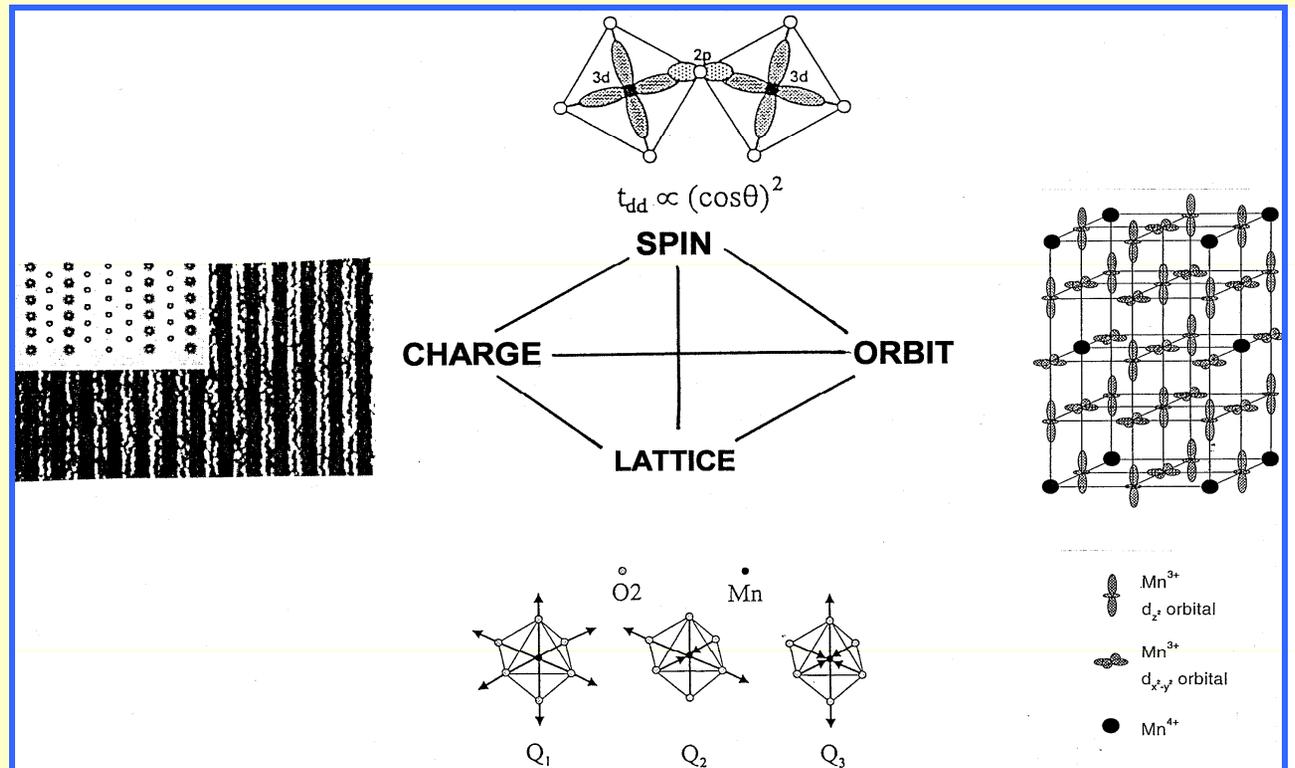
Indirect interaction mediated by oxygen anions



- **Super - exchange** → Interaction between localized electrons
- **Double - exchange** → Ferromagnetic interaction is governed by a delocalization of an electron



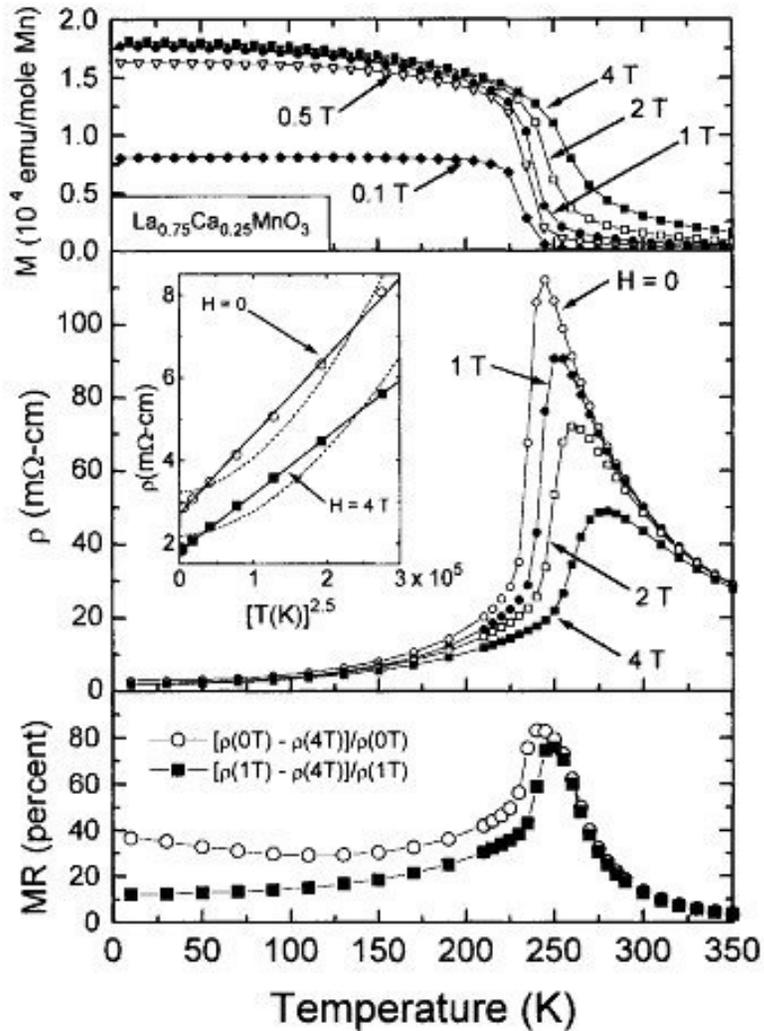
Mutual interdependence of ordering phenomena



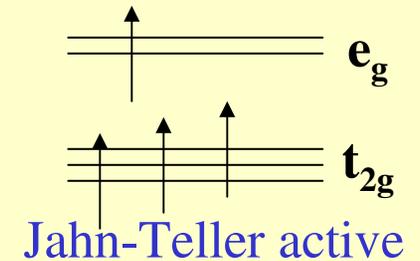
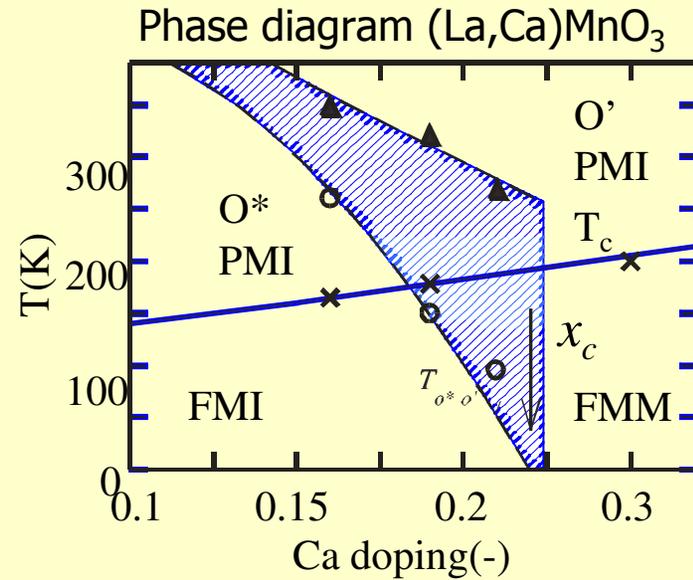
# (La,Ca)MnO<sub>3</sub>

Colossal magnetoresistance  
magnetic order-disorder

Colossal magnetoresistance  
orbital order-disorder

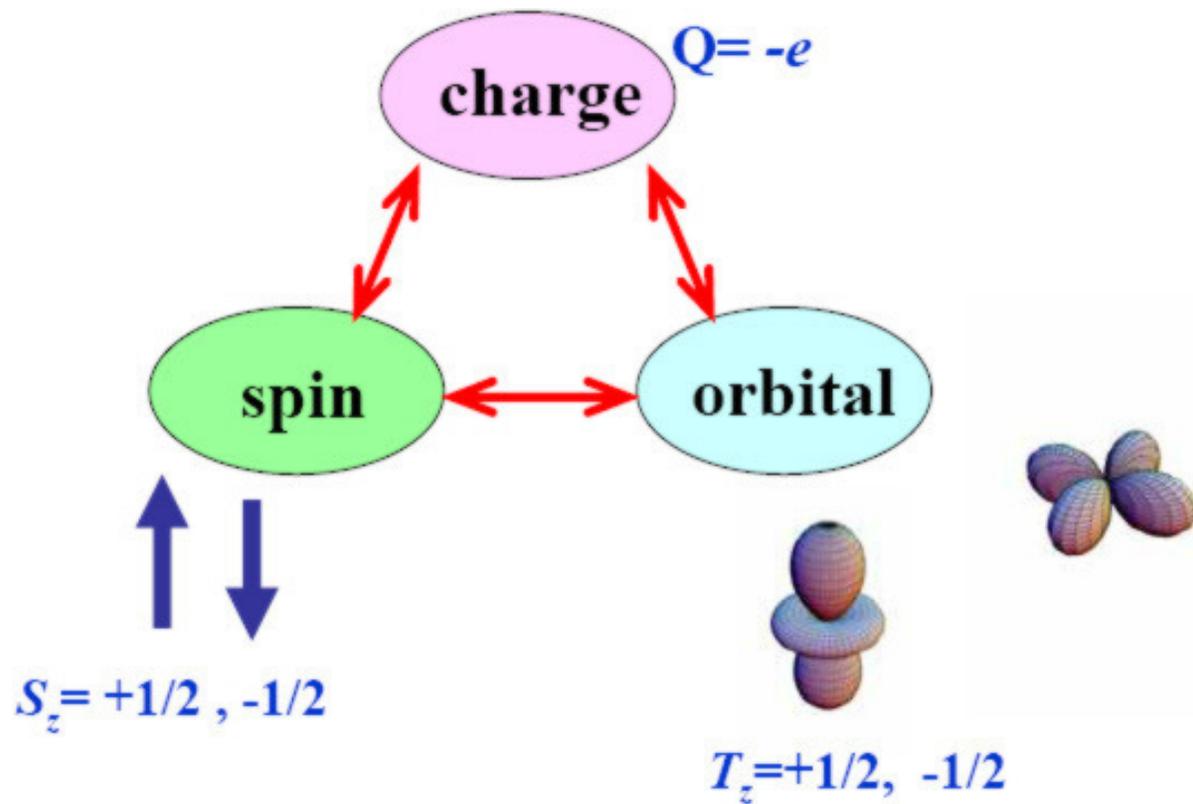


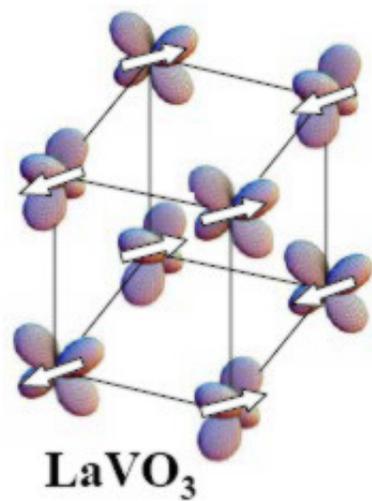
P. Schiffer et al., Phys. Rev. Lett. (1995)



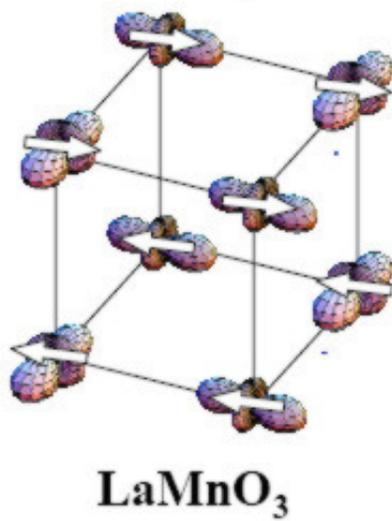
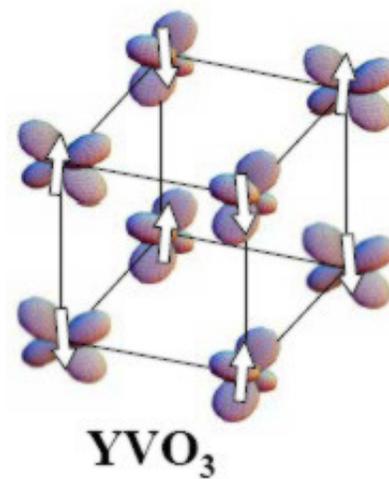
Van Aken, Palstra, Phys. Rev. Lett. (2003)

**three attributes** of almost-localized electron

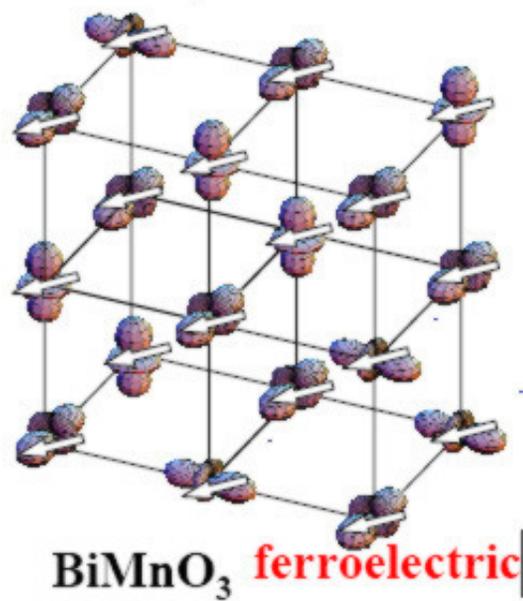


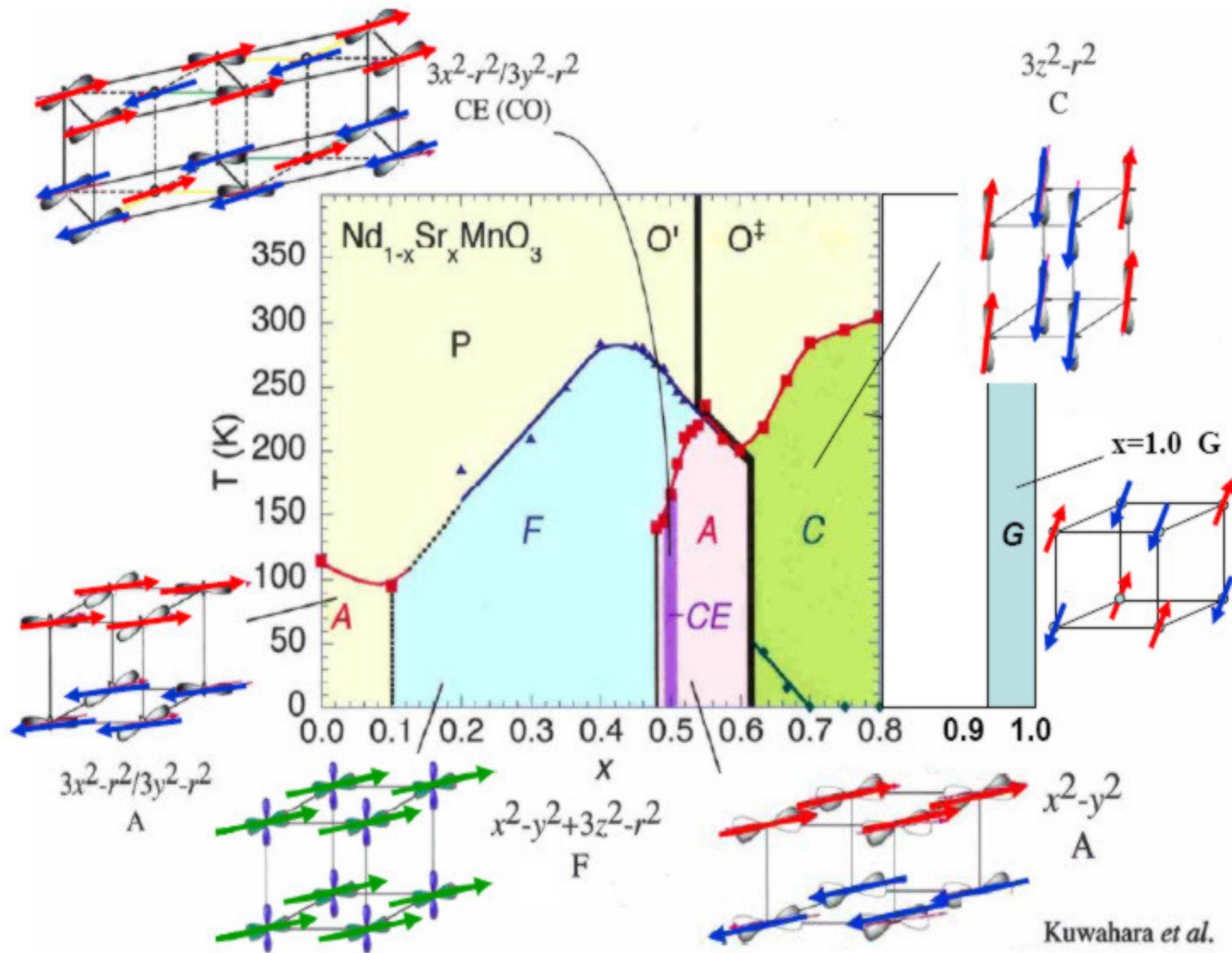


$t_{2g}$



$e_g$





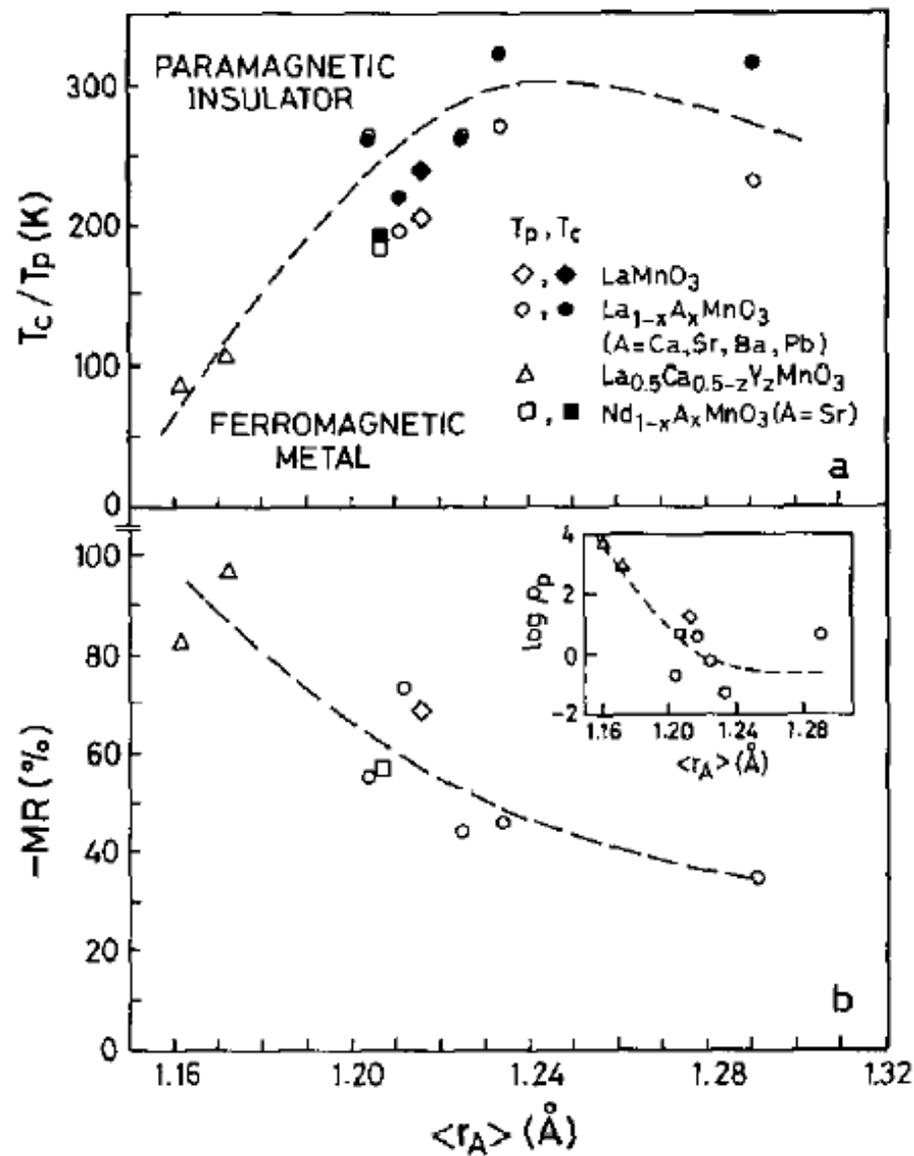
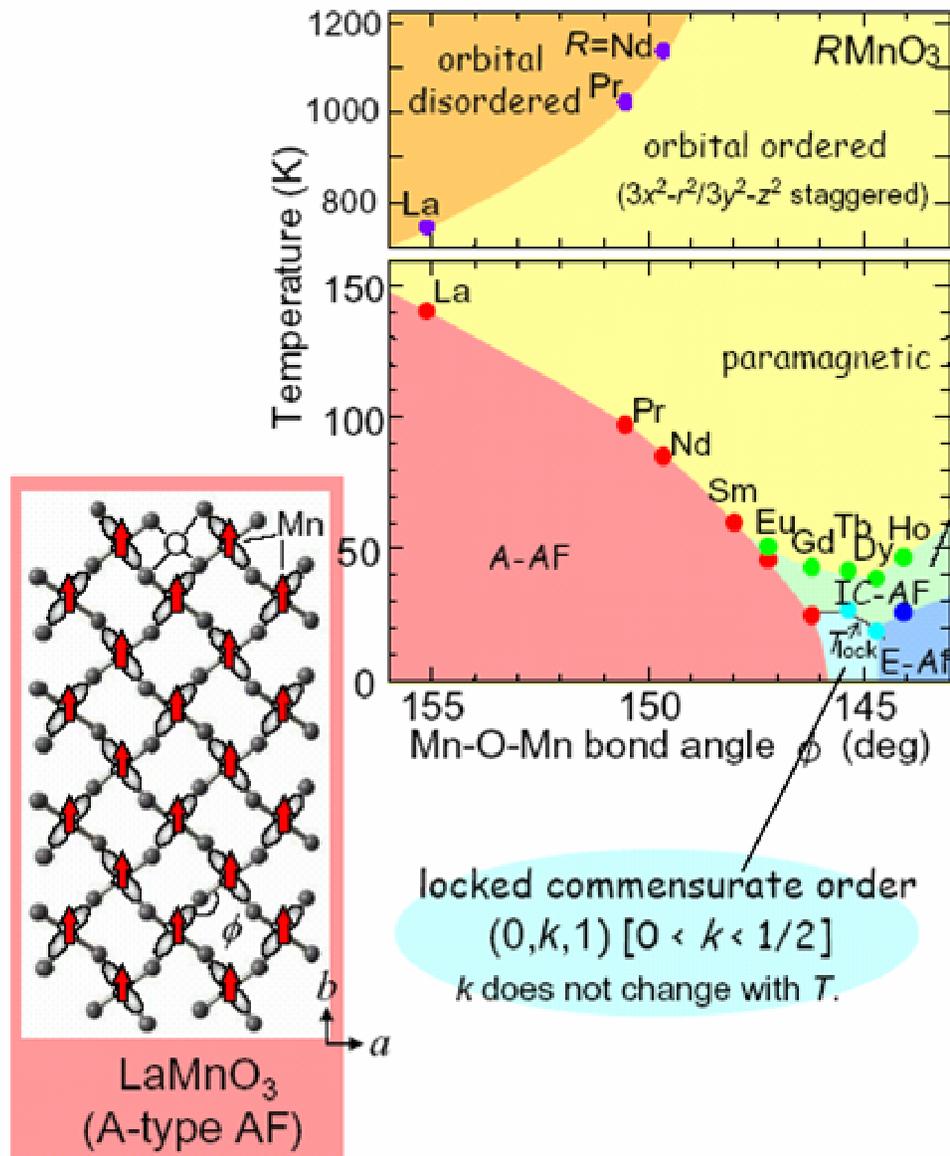


FIG. 4. (a) Variation of  $T_p$  ( $T_c$ ) with  $\langle r_A \rangle$  for manganates containing  $30 \pm 4\% \text{Mn}^{4+}$ . (b) Variation of %MR with  $\langle r_A \rangle$  for manganates containing  $30 \pm 4\% \text{Mn}^{4+}$ . Inset shows the variation of  $\log \rho_p$  with  $\langle r_A \rangle$ .

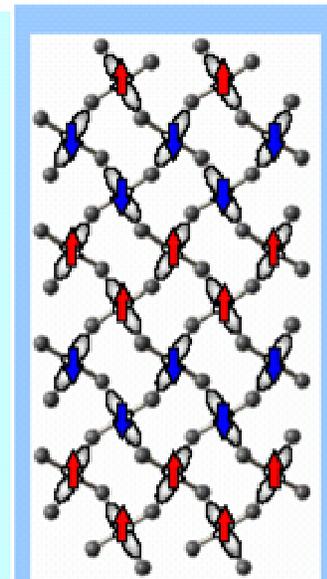
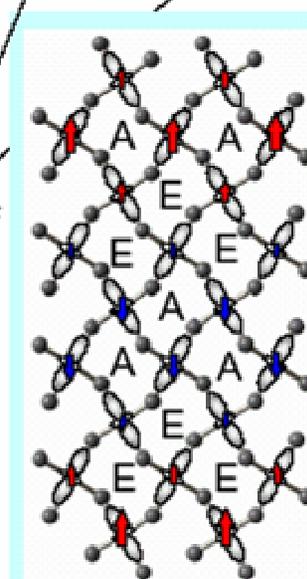
# Evolution of spin structure against Mn-O-Mn bond angle in $RMnO_3$

Kimura et al.  
PRB 68, 060403(R) (2003)



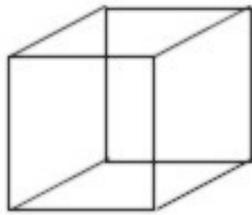
sine wave order  $(0, k, 1)$  [ $k=IC$ ]  
 $k$  changes with  $T$ .

AF order with  
wave vector  $(0, 1/2, 1)$

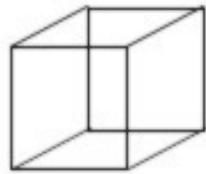


locked commensurate order  
 $(0, k, 1)$  [ $0 < k < 1/2$ ]  
 $k$  does not change with  $T$ .

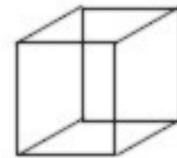
STO



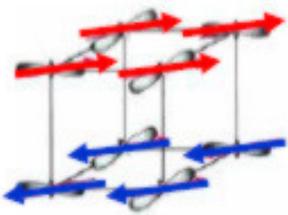
LSAT



LAO

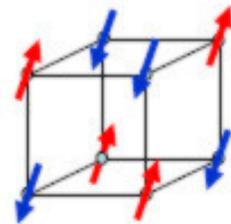


$3x^2-r^2, 3y^2-r^2$



x=0

No  $e_g$  orbital



x=1.0

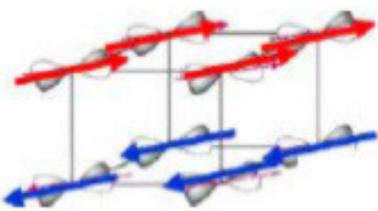
Lattice

Orbital

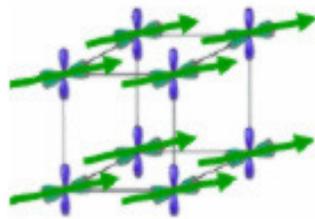
Spin

Charge

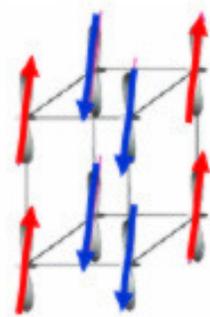
$x^2-y^2$



$x^2-y^2 + 3z^2-r^2$



$3z^2-r^2$



Lattice Strain  
in **Thin Films**



Spin  
Orbital  
Ordering

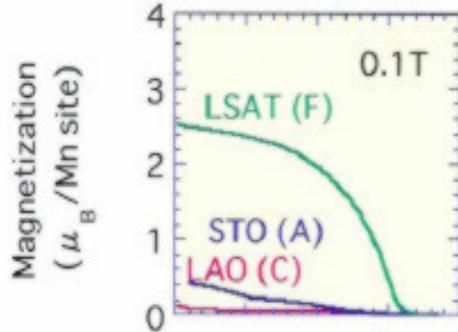
$c/a=1.04$

0.97

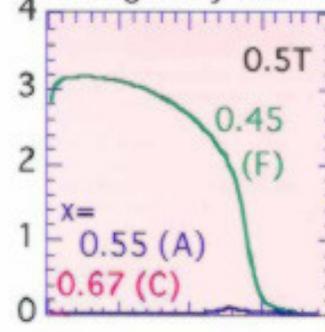
1.00

Resistivity( $\Omega\text{cm}$ )

LSMO film  
 $x=0.5$



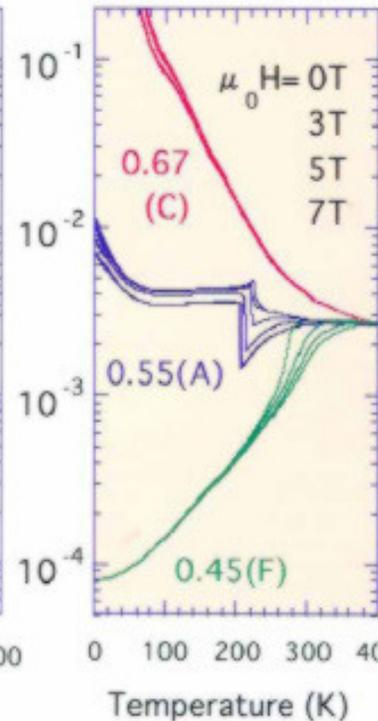
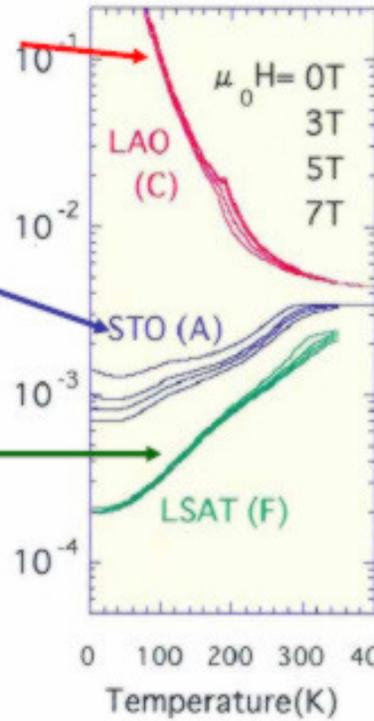
$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   
single crystal



Spin  
Orbital  
Ordering  
in **Crystals**



Lattice Strain



**TECHNOLOGICAL ASPECTS**  
**THIN FILM DEPOSITION**  
**GENERAL REMARKS**

**3 STEPS REQUIRED TO FORM A DEPOSIT**

- **SYNTHESIS OR CREATION OF THE DEPOSITING SPECIES**
- **TRANSPORT FROM SOURCE TO SUBSTRATE**
- **DEPOSITION ONTO THE SUBSTRATE AND FILM GROWTH**

# VACUUM DEPOSITION

```
graph TD; A[VACUUM DEPOSITION] --> B[PHYSICAL VAPOR DEP.]; A --> C[CHEMICAL VAPOR DEP.]; B --> D["EVAPORATION  
[ HV, UHV, INERT GAS, REACTIVE ]"]; B --> E["SPUTTERING  
[ HV, UHV, INERT GAS, REACTIVE ]"]; B --> F["PULSED LASER DEPOSITION  
[ HV, UHV, INERT GAS, REACTIVE ]"]; C --> G["THERMAL GROWTH  
[ PLASMA ASSISTED ]"]; C --> H["POLYMERIZATION  
[ PLASMA ASSISTED ]"];
```

## PHYSICAL VAPOR DEP.

### EVAPORATION

[ HV, UHV, INERT GAS, REACTIVE ]

### SPUTTERING

[ HV, UHV, INERT GAS, REACTIVE ]

### PULSED LASER DEPOSITION

[ HV, UHV, INERT GAS, REACTIVE ]

## CHEMICAL VAPOR DEP.

### THERMAL GROWTH

[ PLASMA ASSISTED ]

### POLYMERIZATION

[ PLASMA ASSISTED ]

## SURVEY OF VACUUM DEPOSITION TECHNIQUES

# CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

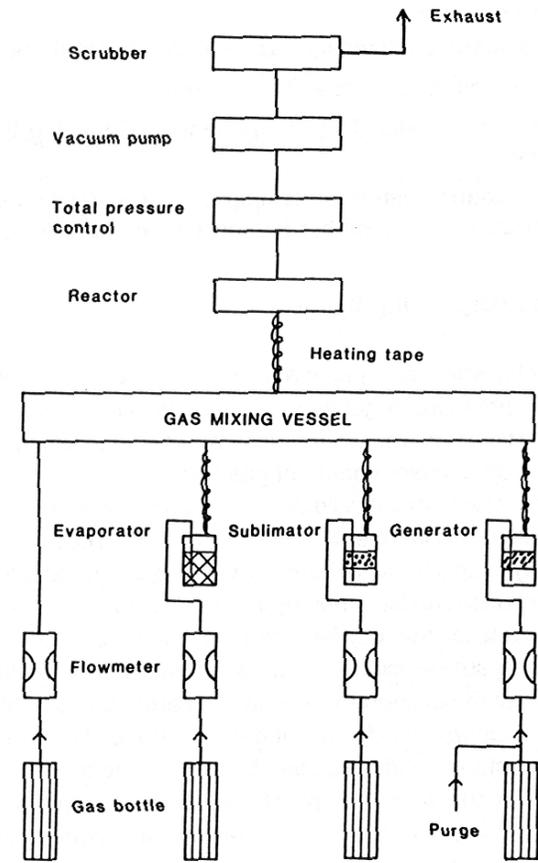
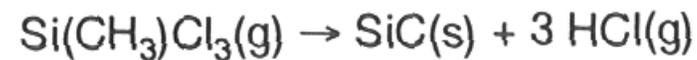
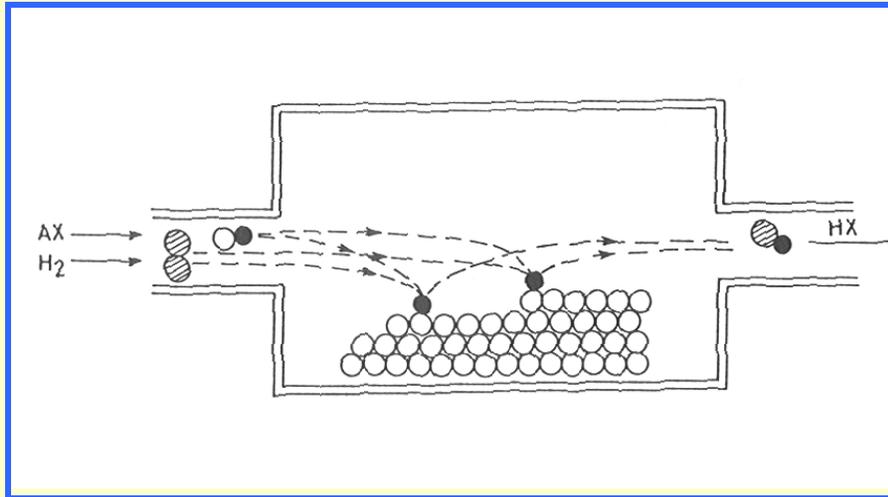


Figure 7.6. Sketch of a CVD system.

## VACUUM ENVIRONMENT

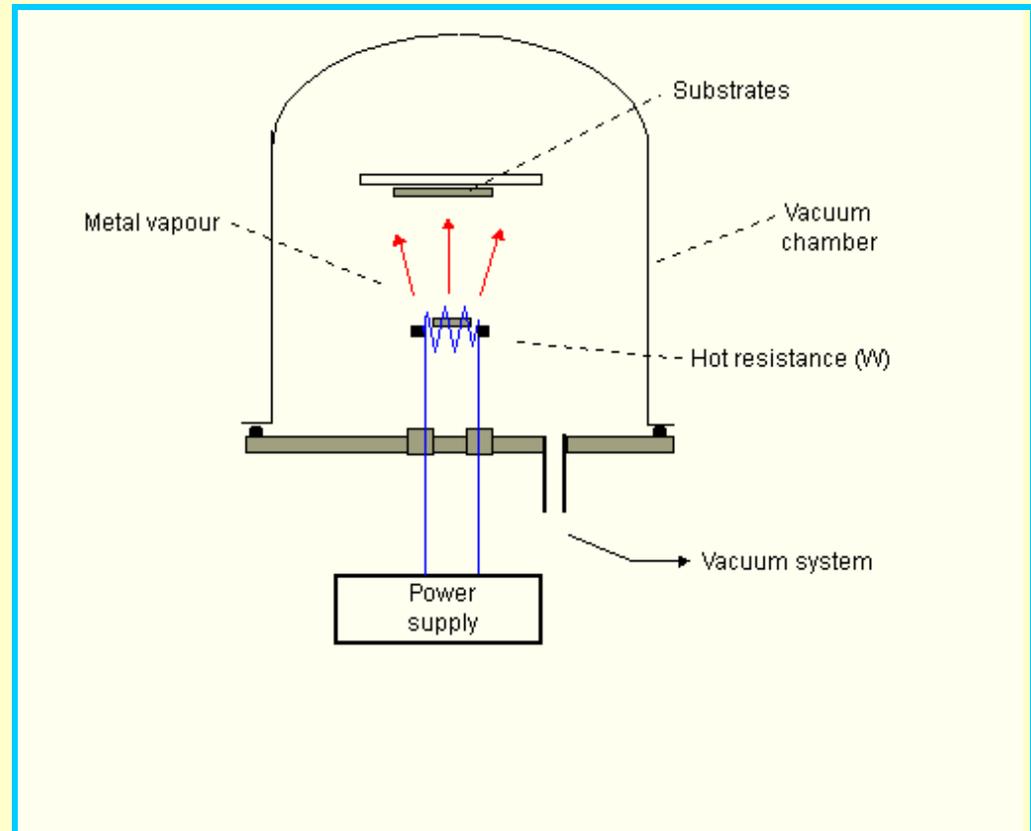
Pressure [ Torr ]	Mean Free Path	Arrival Ratio*
$10^{-1}$	0.5 mm	$10^{-4}$
$10^{-3}$	5 cm	$10^{-2}$
$10^{-5}$	5 m	1
$10^{-6}$	50 m	10
$10^{-7}$	500 m	$10^2$
$10^{-8}$	5 km	$10^3$
$10^{-9}$	50 km	$10^4$

**Arrival Ratio: ratio of molecular vapor arrival at 1 nm/sec dep. rate to molecular impact of residual gas**

# PHYSICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUES

## THERMAL EVAPORATION

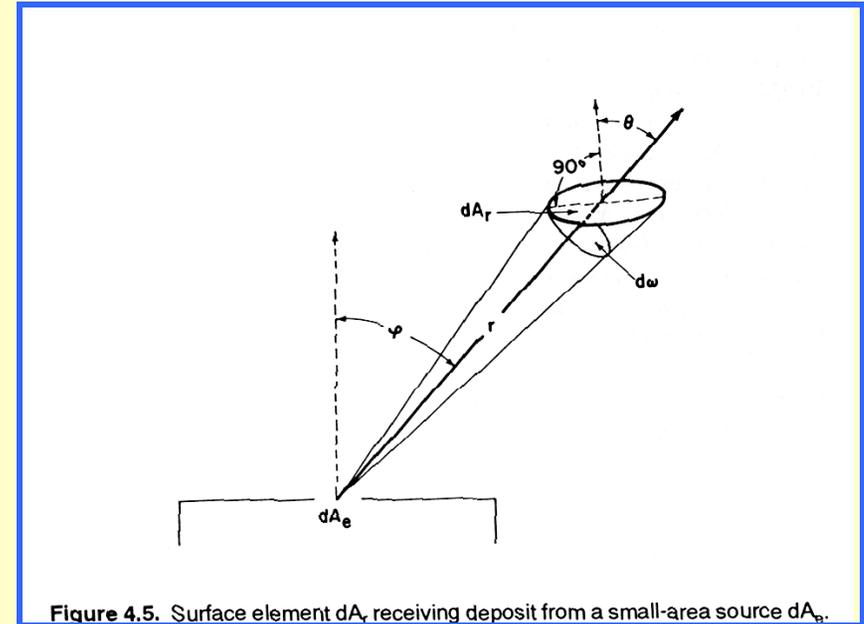
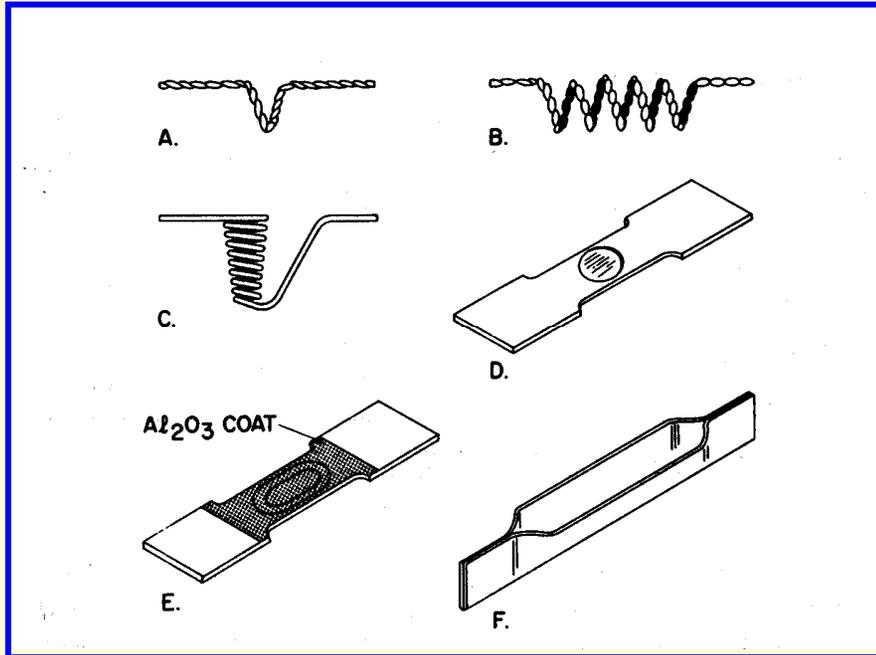
### SYSTEM REQUIREMENTS



# SOME DETAILS OF EVAPORATION

## SOURCES

## THICKNESS DISTRIBUTION

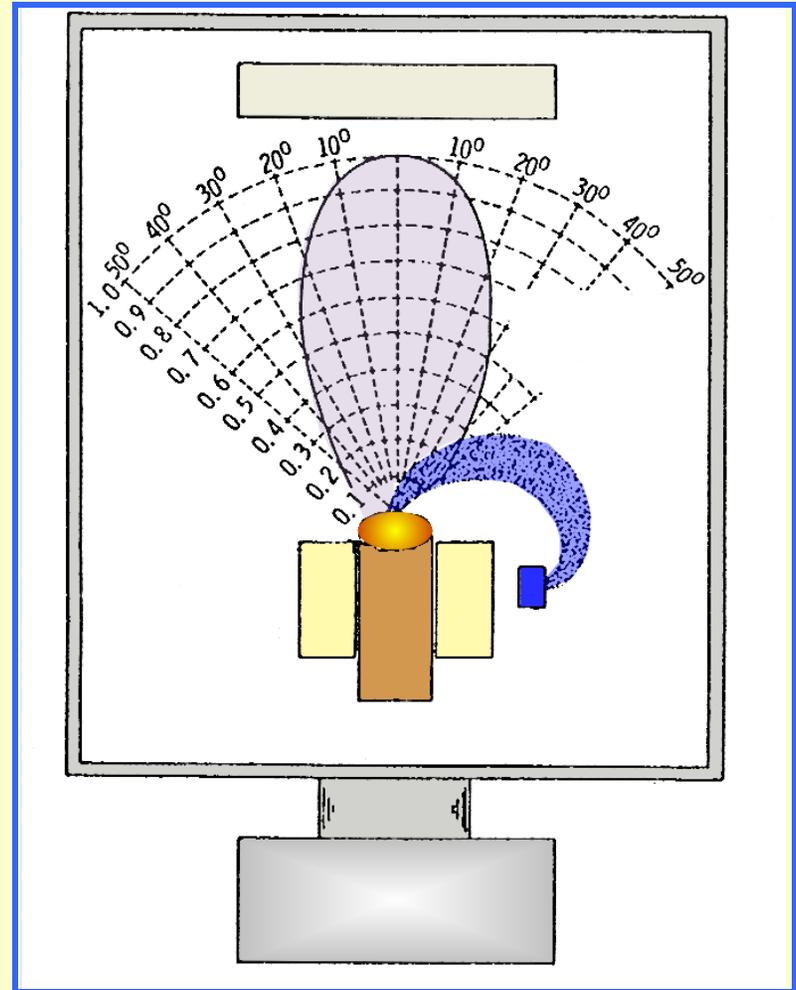
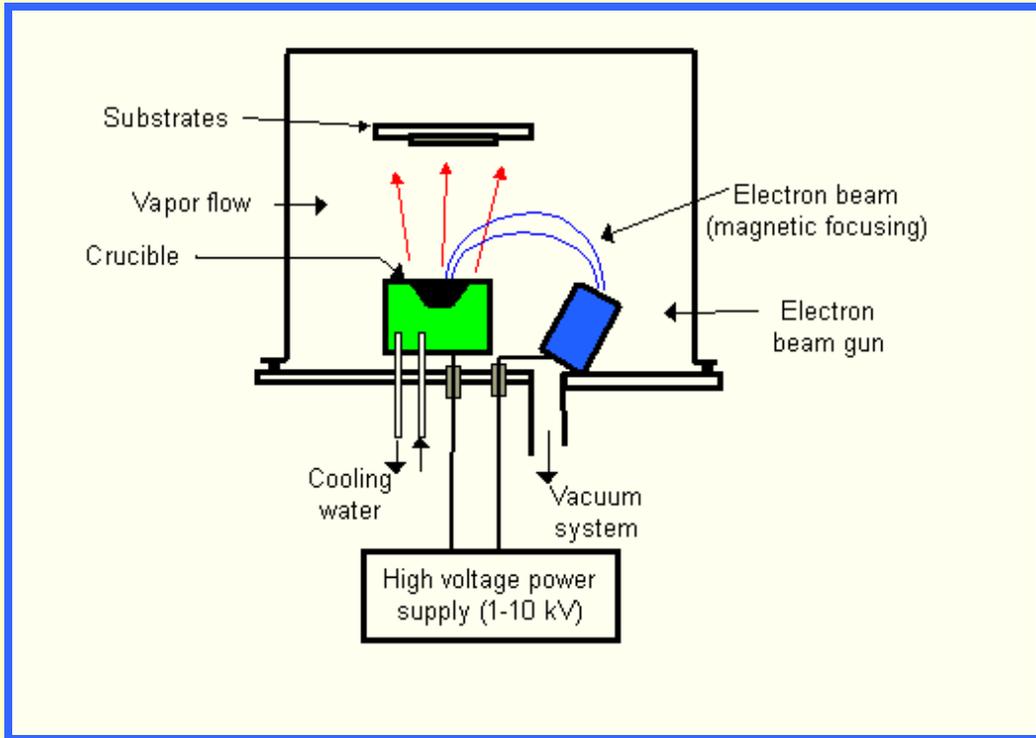


$$\frac{dM_r(\sigma, \theta)}{dA_r} = \frac{M_e}{\pi r^2} \cos \phi \cos \theta$$

## POINT SOURCE

$$\frac{dM_r}{dA_r} = \frac{M_e}{\pi r^2} \cos \phi$$

# ELECTRON BEAM EVAPORATION



# MOLECULAR BEAM EPITAXY

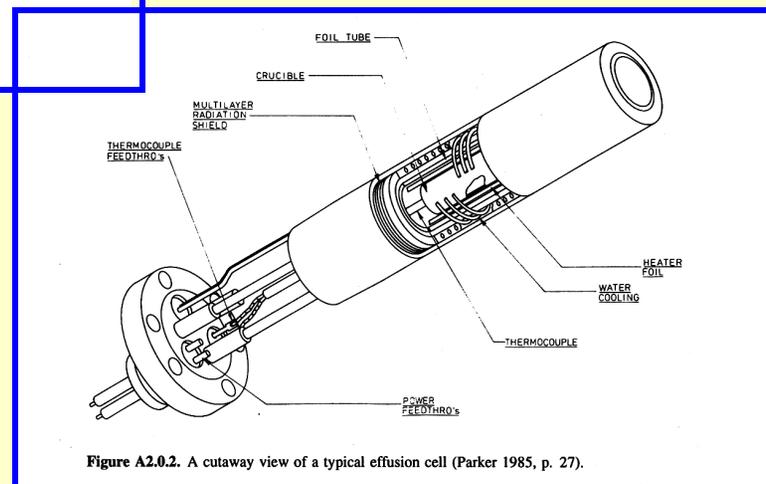
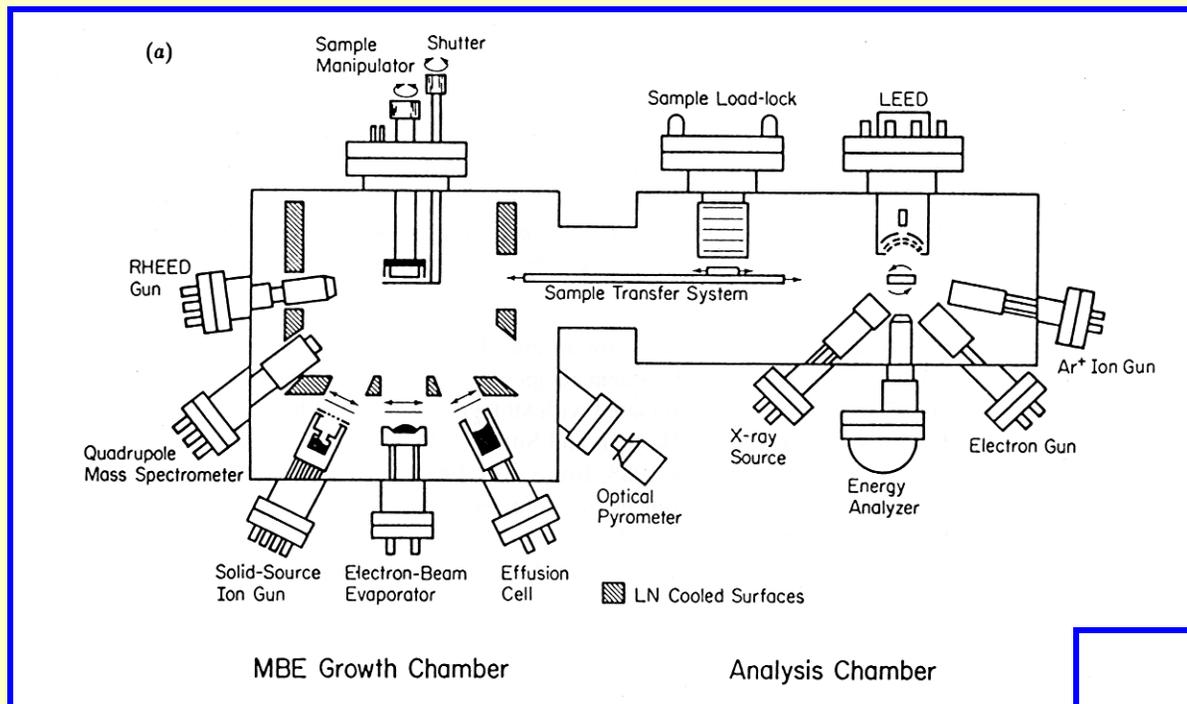
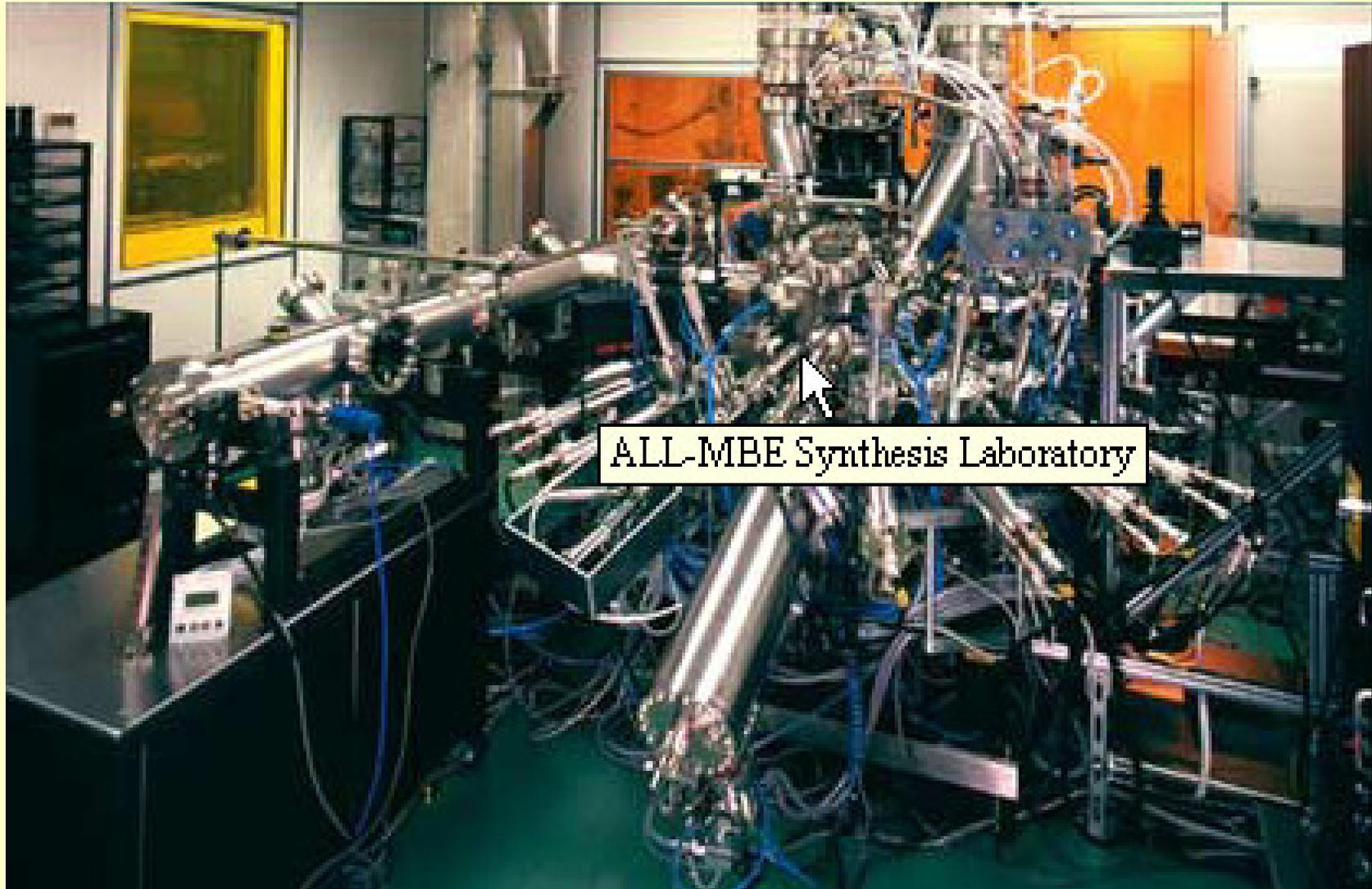


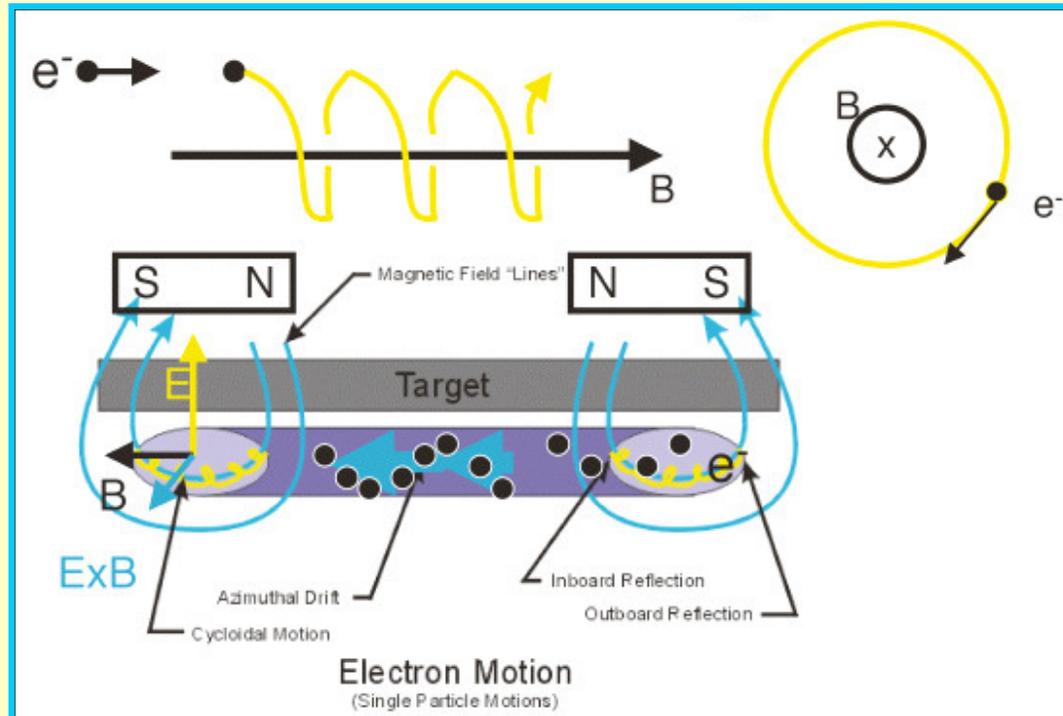
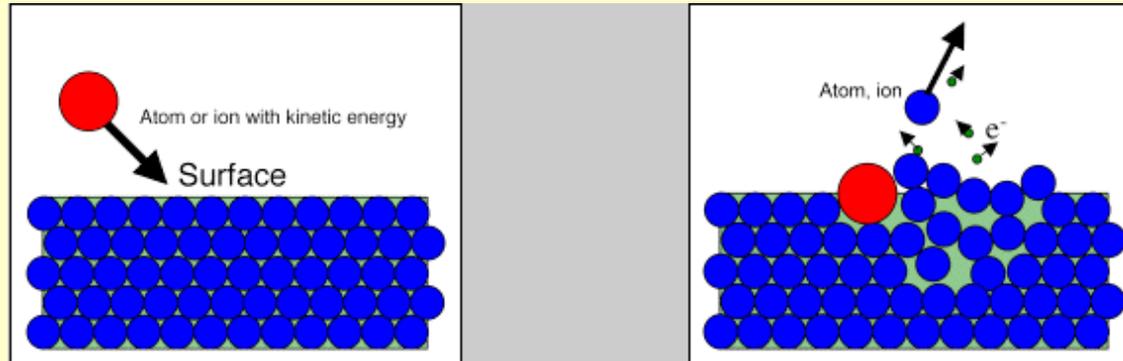
Figure A2.0.2. A cutaway view of a typical effusion cell (Parker 1985, p. 27).

## OXEL MBE SYSTEM



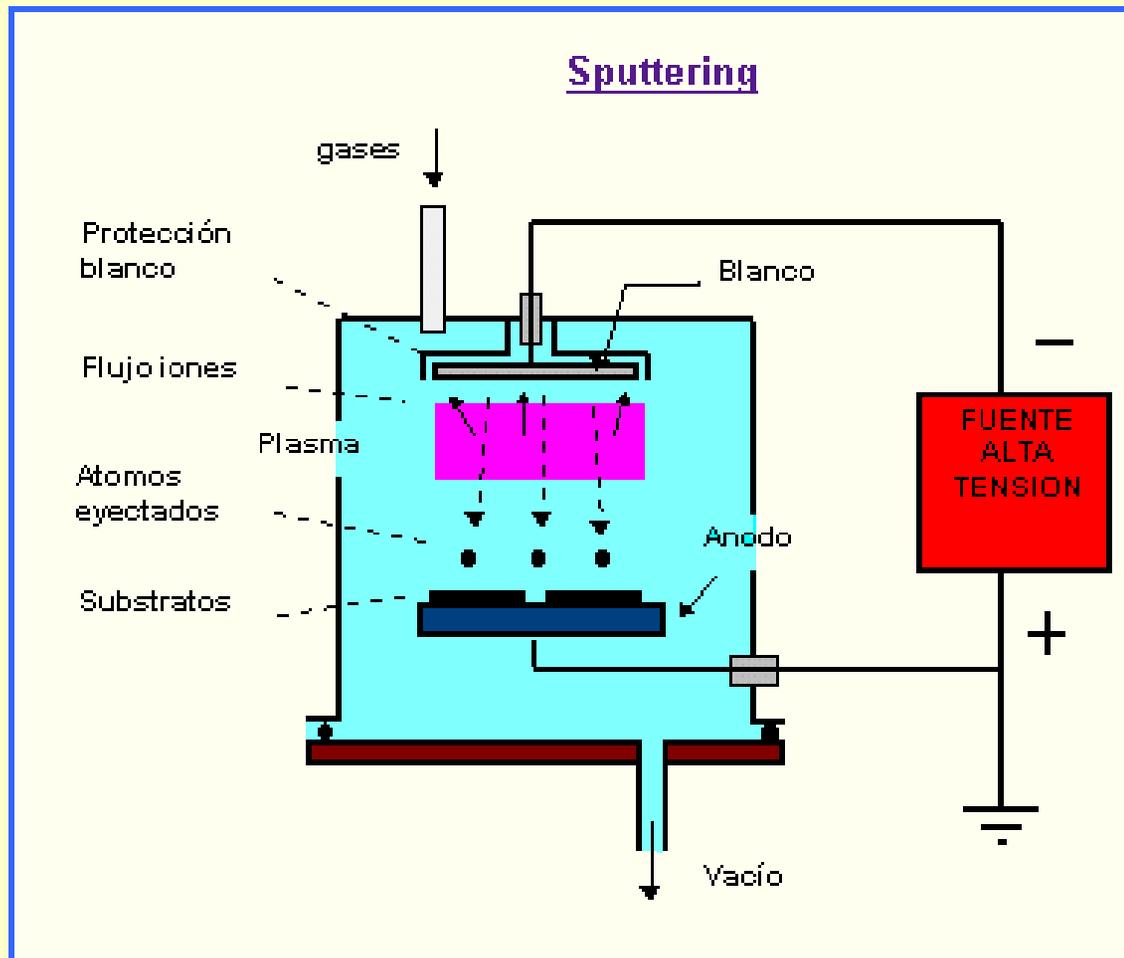
# CATHODE SPUTTERING

## Playing billiard with atoms/ions



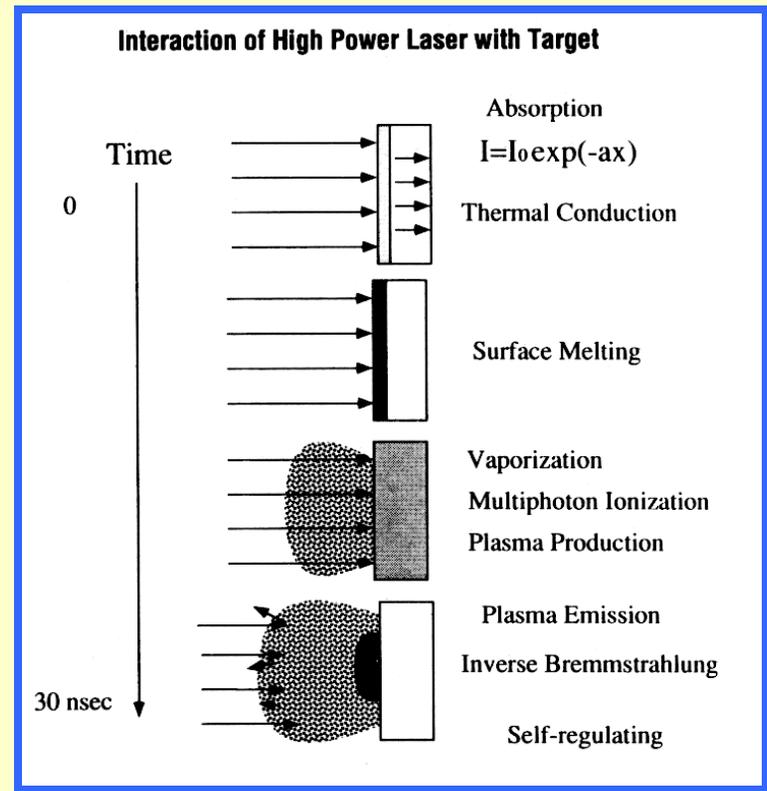
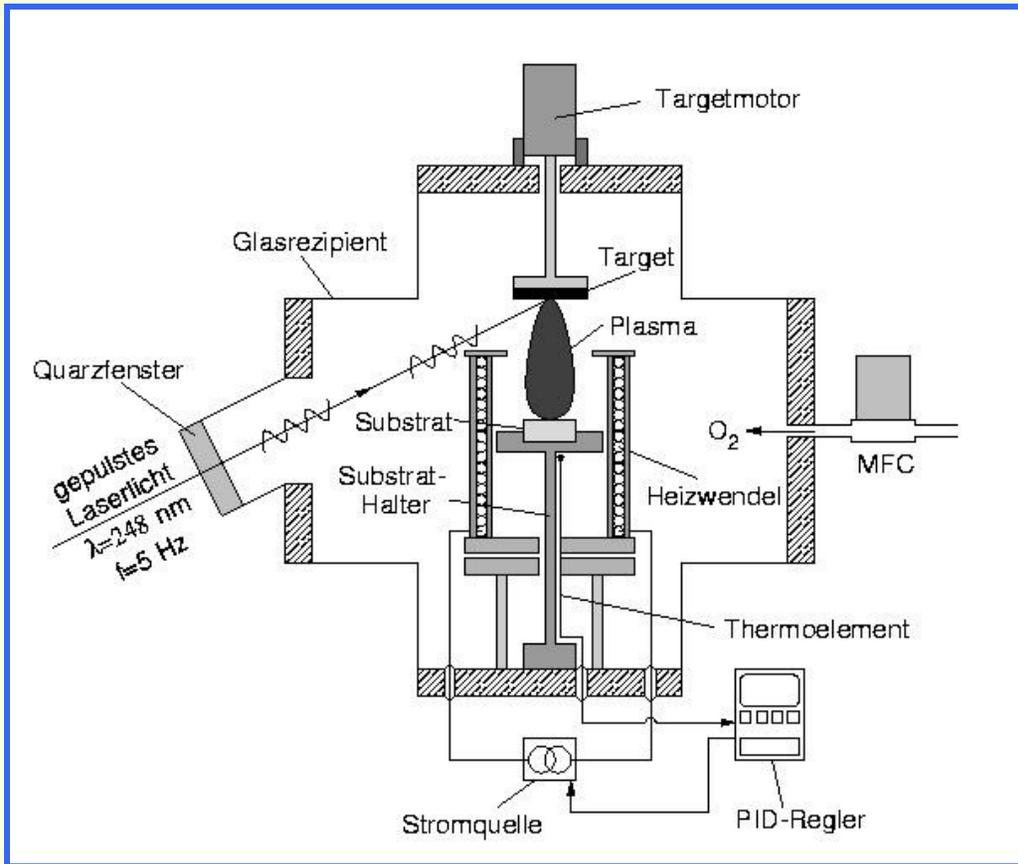
# SYSTEM PRINCIPLE

## DC OR RF

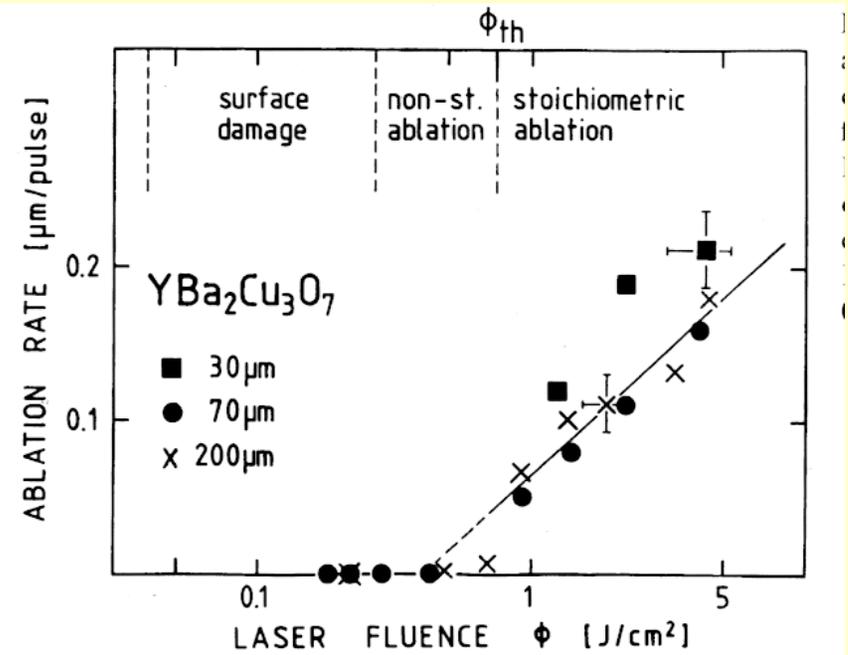
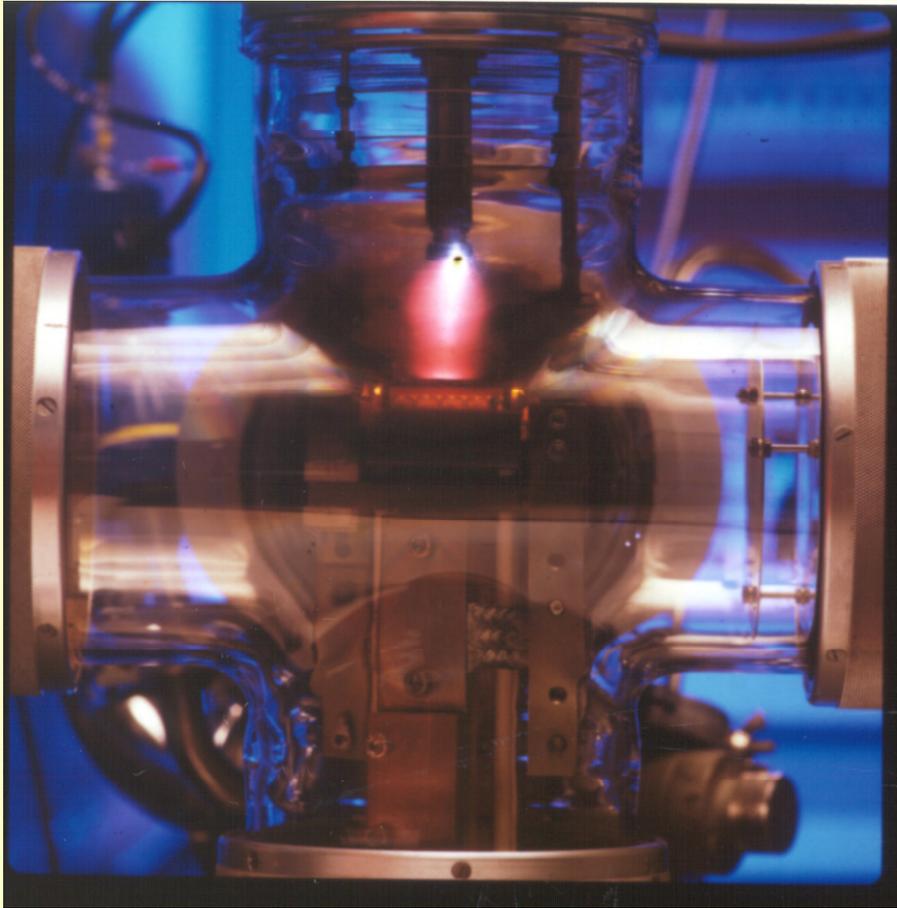


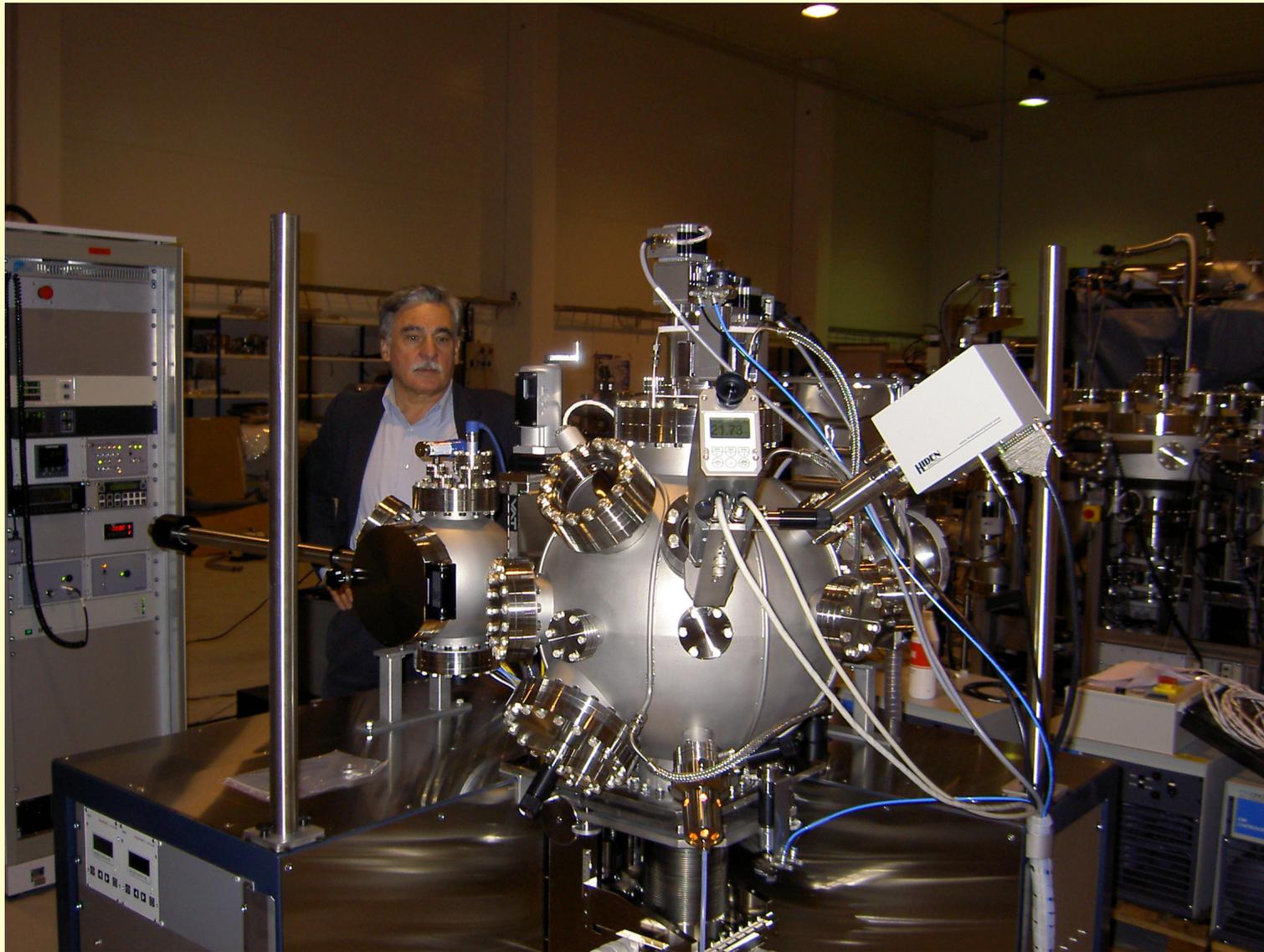
# PULSED LASER DEPOSITION [ PLD ]

## CONTINUOUS vs. PULSED DEPOSITION

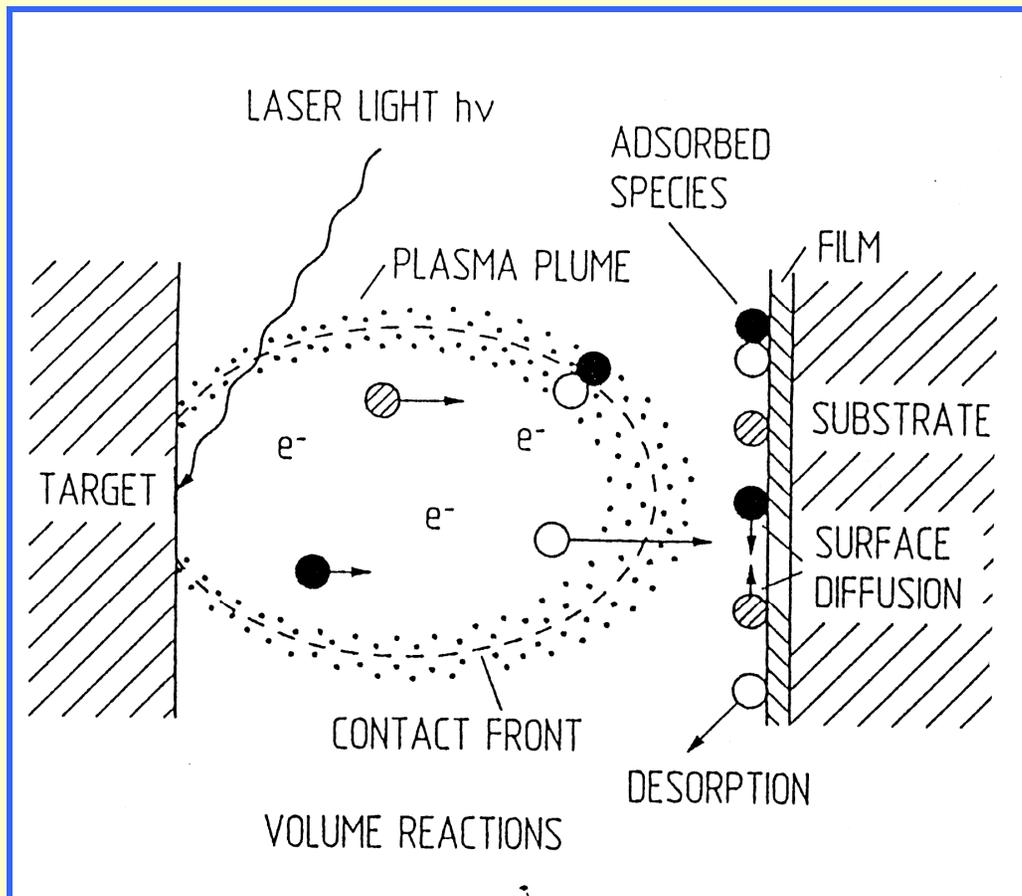
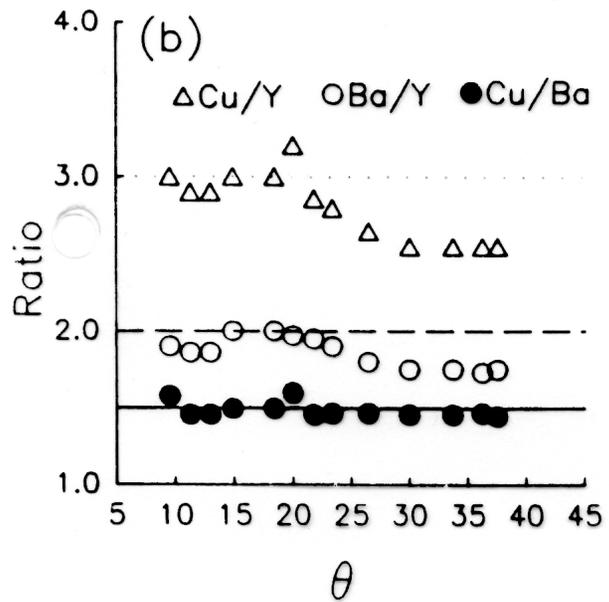
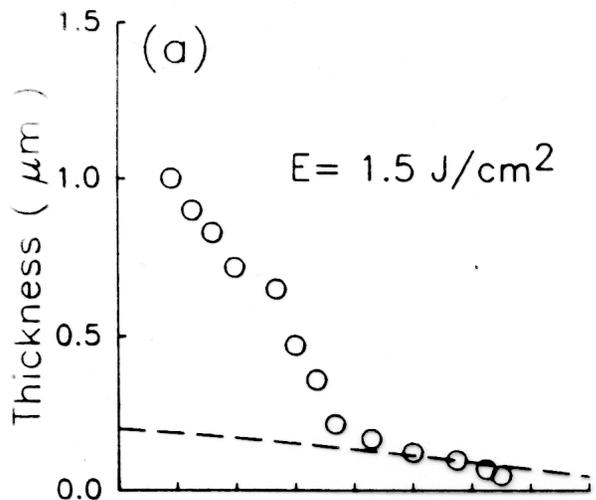


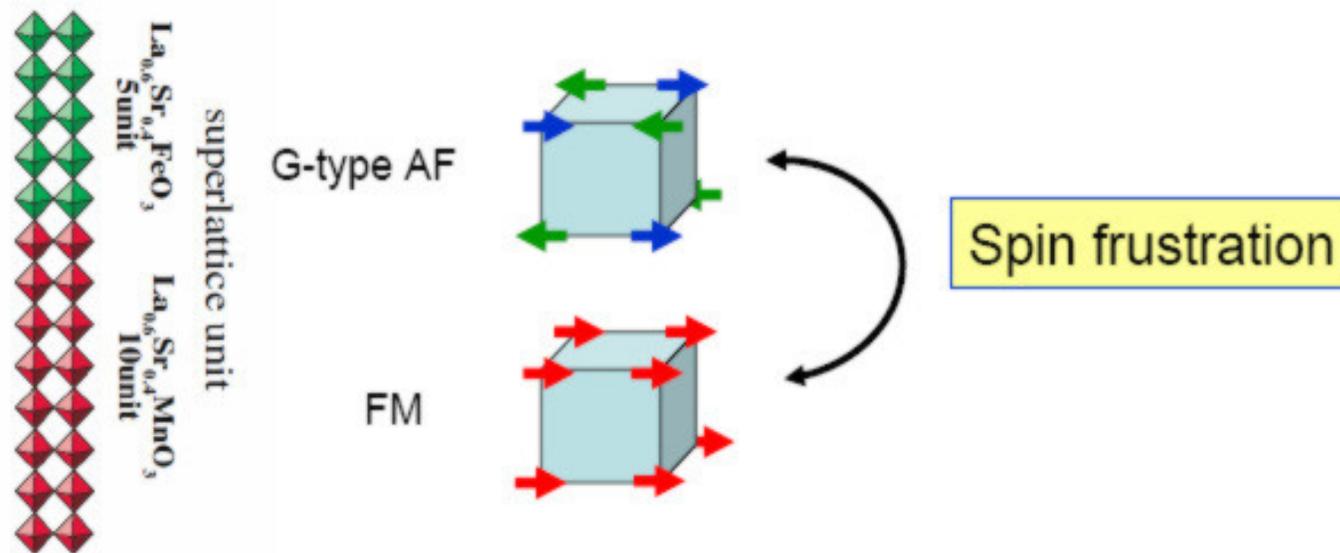
# CONSERVATION OF CHEMICAL COMPOSITION



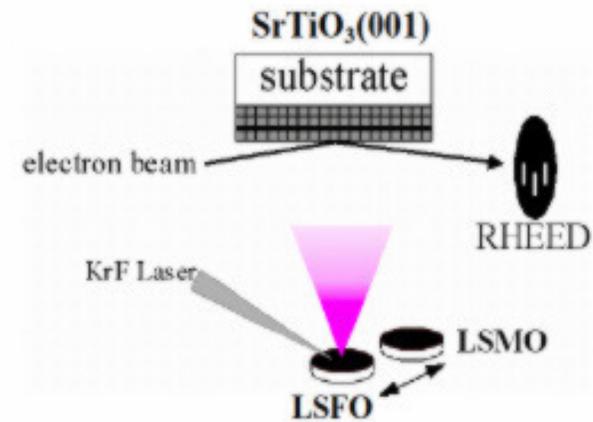
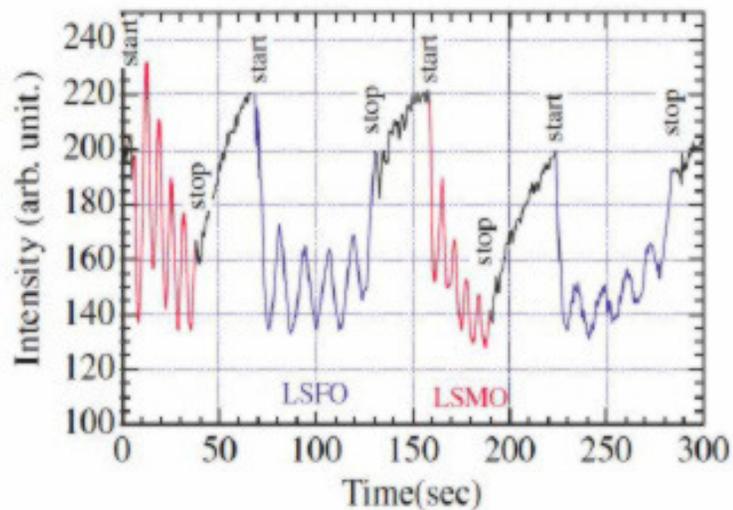


**UHV – PLD SYSTEM MIT RHEED und TRANSFER-  
KAMMER**



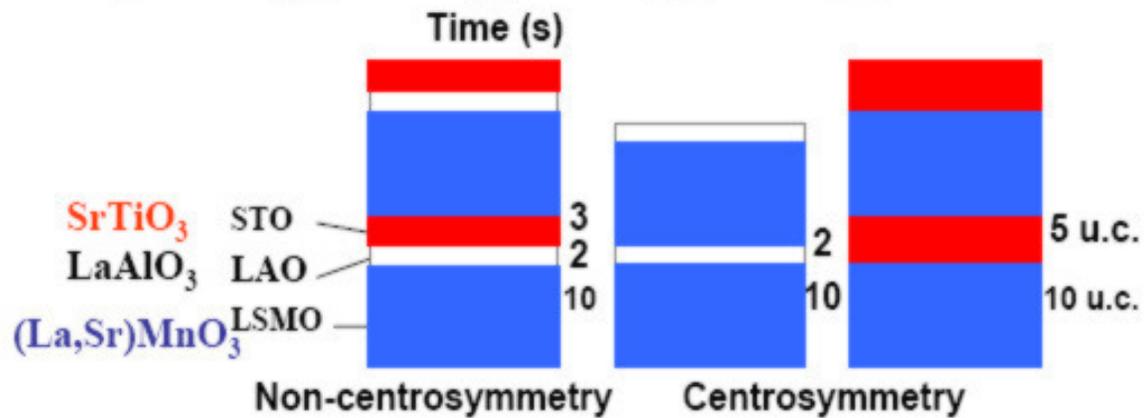
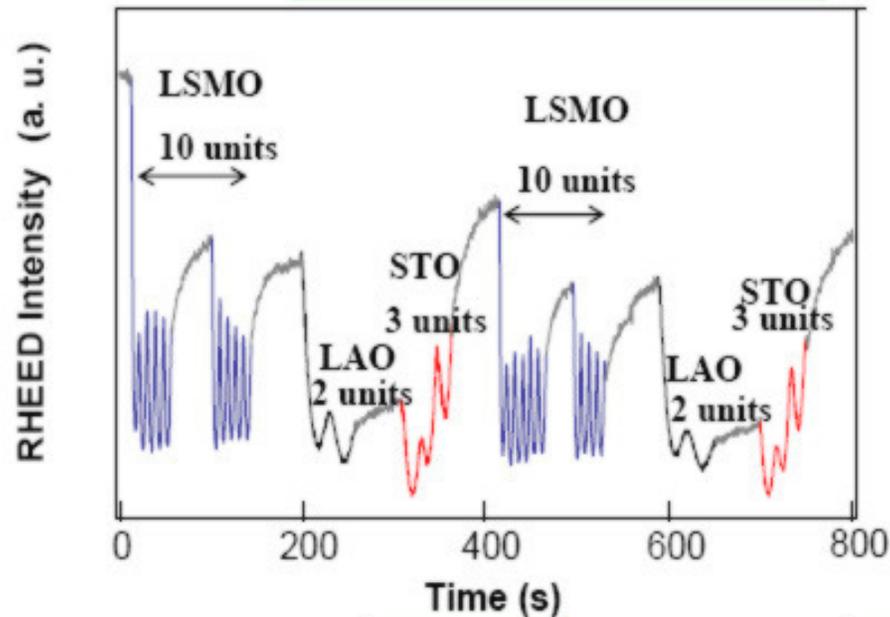


RHEED intensity oscillation during the growth of  
 $[\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3 \text{ 5unit}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3 \text{ 5unit}]$  superlattice

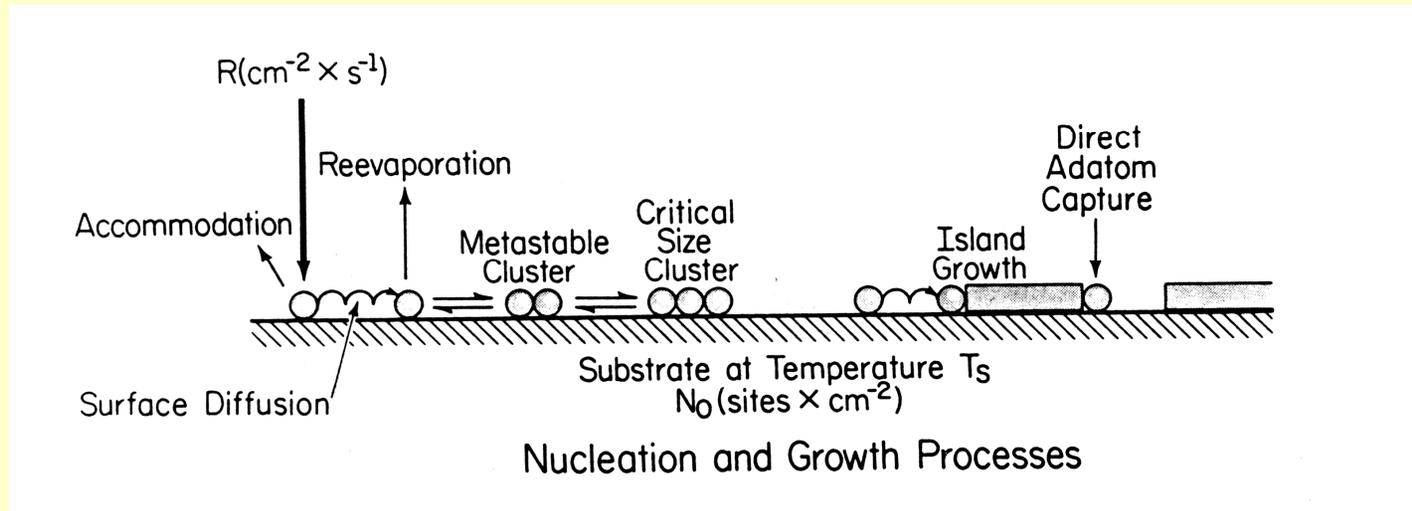


# Fabrication of Non-centrosymmetric Superlattice

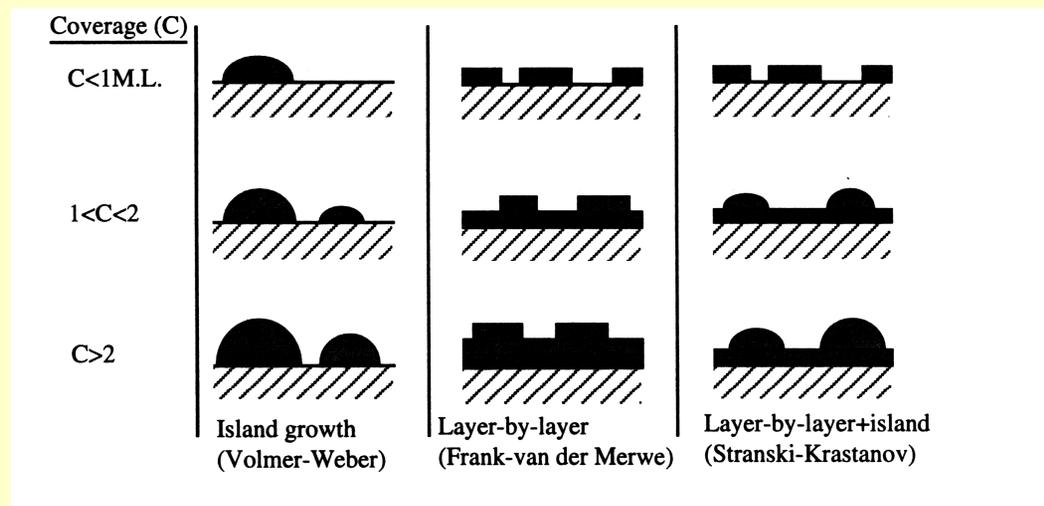
## Laser Ablation Method



# SOME ELEMENTS OF THIN FILM GROWTH



## Growth Modes



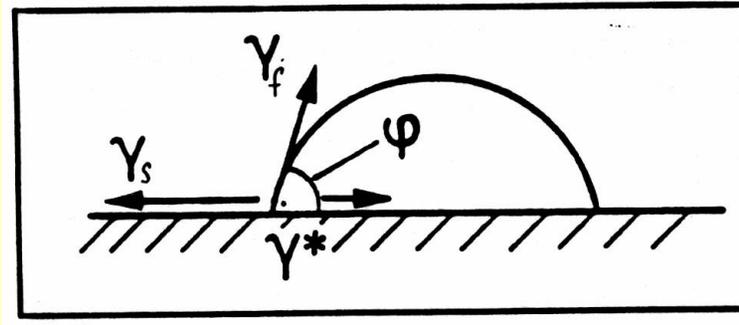
## GROWTH MODE AFFECTED BY

### \* LATTICE MISMATCH

### \* SUPERSATURATION $\Delta\mu = k_B T_s \ln \zeta$

$\zeta = p/p_e$  determines change of Gibbs Free Energy from gas to solid

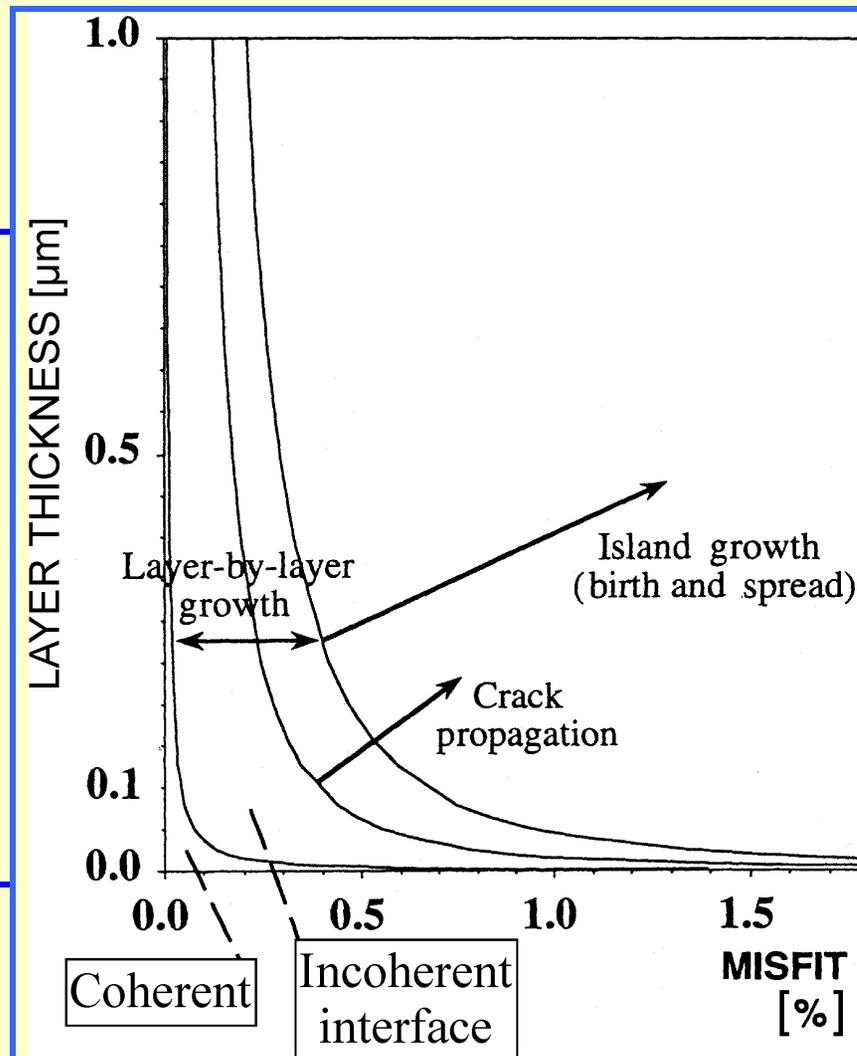
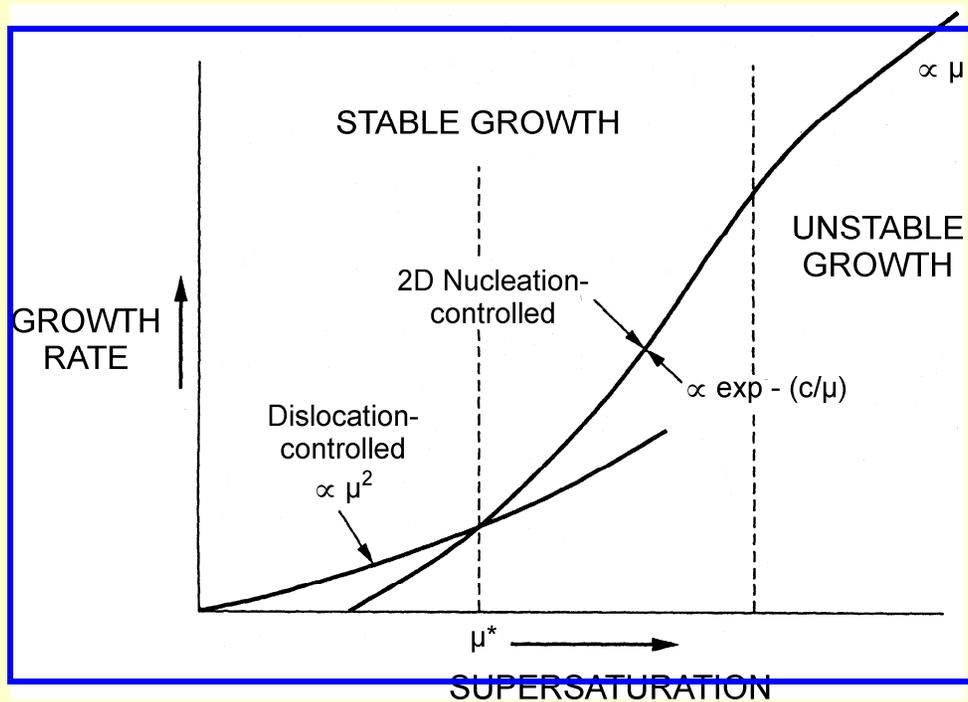
### \* SURFACE, INTERFACE FREE ENERGY



$$\varphi = 0 \quad \gamma_S > \gamma_F + \gamma^* - \beta\Delta\mu \quad \text{LAYER GROWTH}$$

$$\varphi > 0 \quad \gamma_S < \gamma_F + \gamma^* - \nu\Delta\mu \quad \text{ISLAND GROWTH}$$

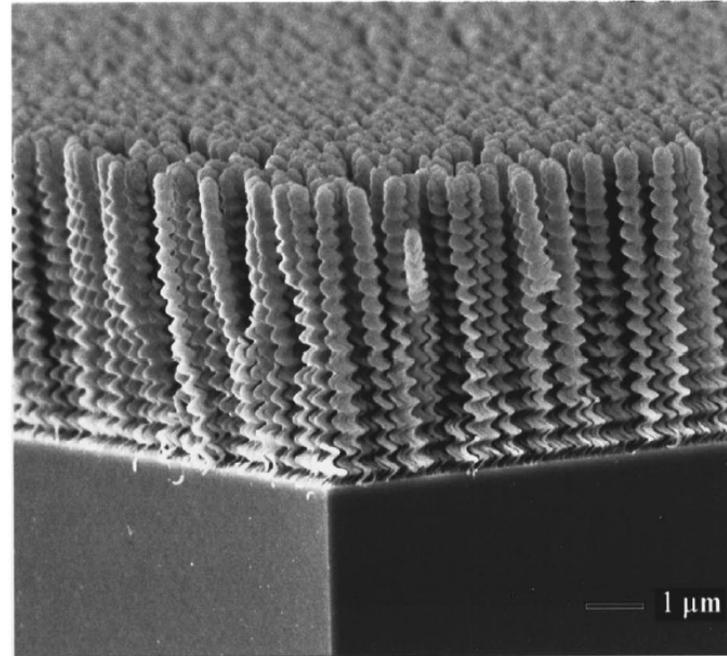
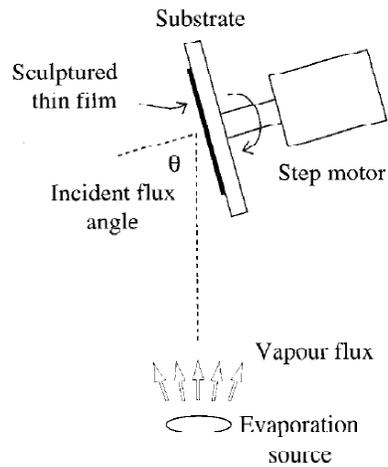
# SOME MORE DETAILS



# SCULPTURING FILM STRUCTURES

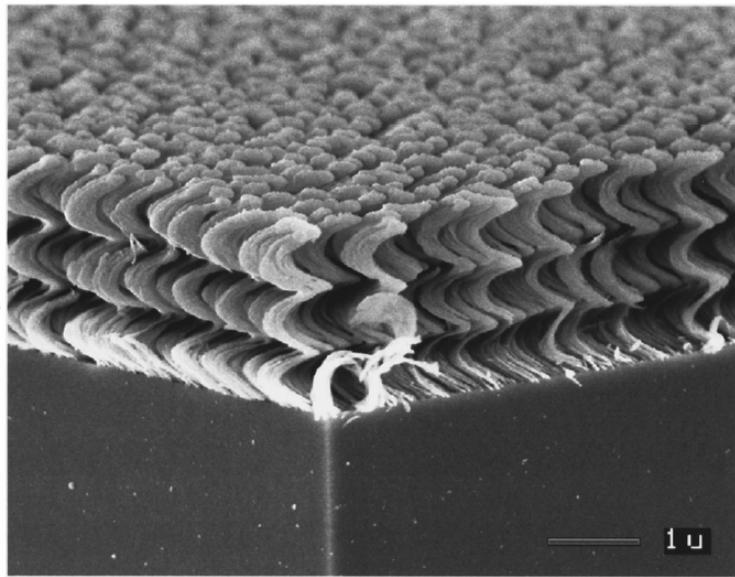
[ Robbie + Pratt J. Vac. Sc. + Techn. A 15 (1997) 1460 ]

1461 K. Robbie and M. J. Brett: Sculptured thin films



c)

FIG. 2. Mechanics of GLAD technique. Oblique flux at  $85^\circ$  from one side produces a slanted microstructure (a), alternating oblique flux at  $85^\circ$  produces a zigzag (b), and rotary substrate motion produces helices (c).



# **THE ROLE OF SUBSTRATES**

**“inert” substrates vs. functional substrates**

**SUBSTRATE MOSTLY REGARDED AS MECHANICAL  
SUPPORT FOR THIN FILMS**

**BUT**

**SUBSTRATE ENGINEERING OPENS NOVEL  
POSSIBILITIES FOR TUNING THIN FILM PROPERTIES**

**Examples [ mostly taken from the research work done in the Technology group of  
MPI – FKF ]**

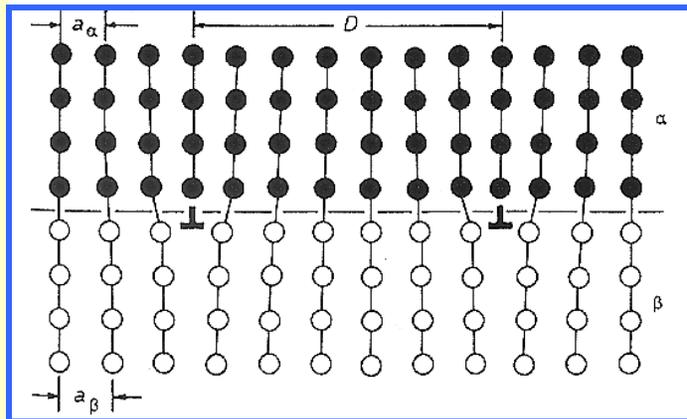
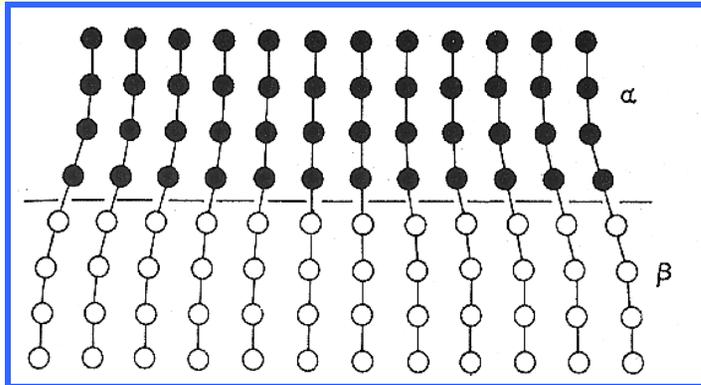
**EPITAXIAL STRAIN**

**VICINAL CUT SUBSTRATES**

**FOCUSED ION BEAM MODIFIED SUBSTRATES**

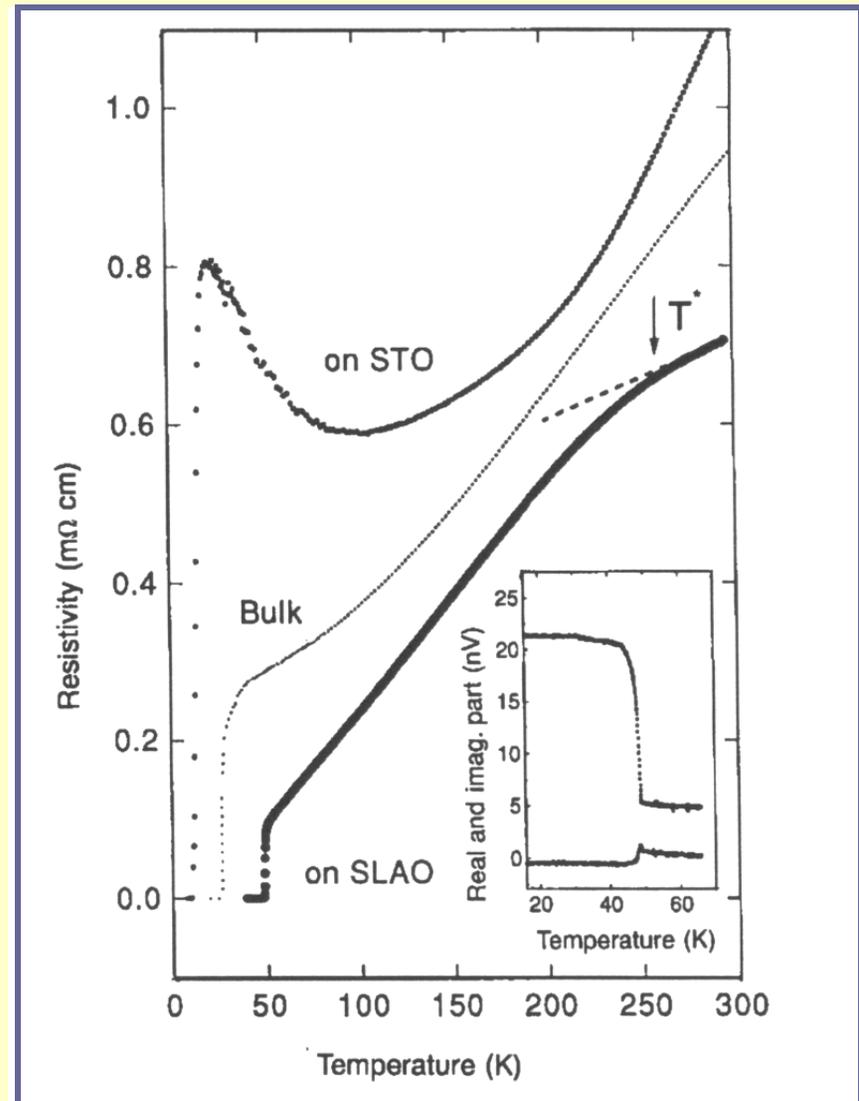
# EPITAXIAL STRAIN

Mismatch of lattice parameter of film and substrate

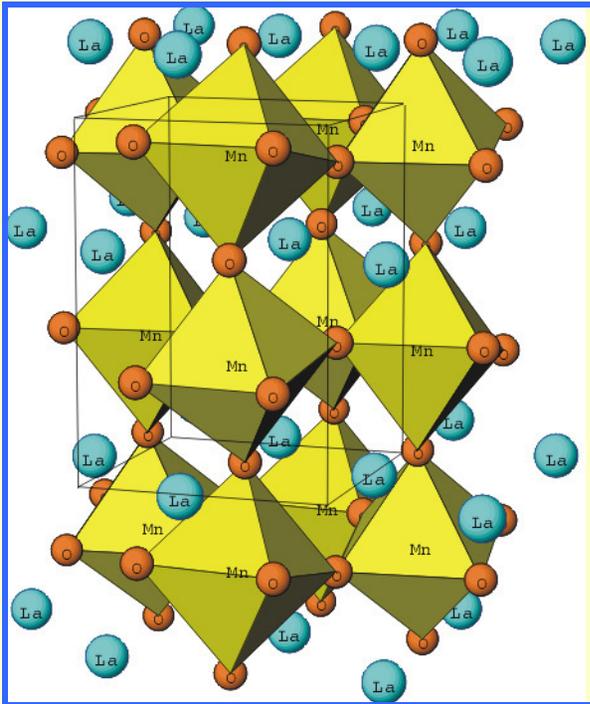


Doubling of  $T_c$  in  
superconducting  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$

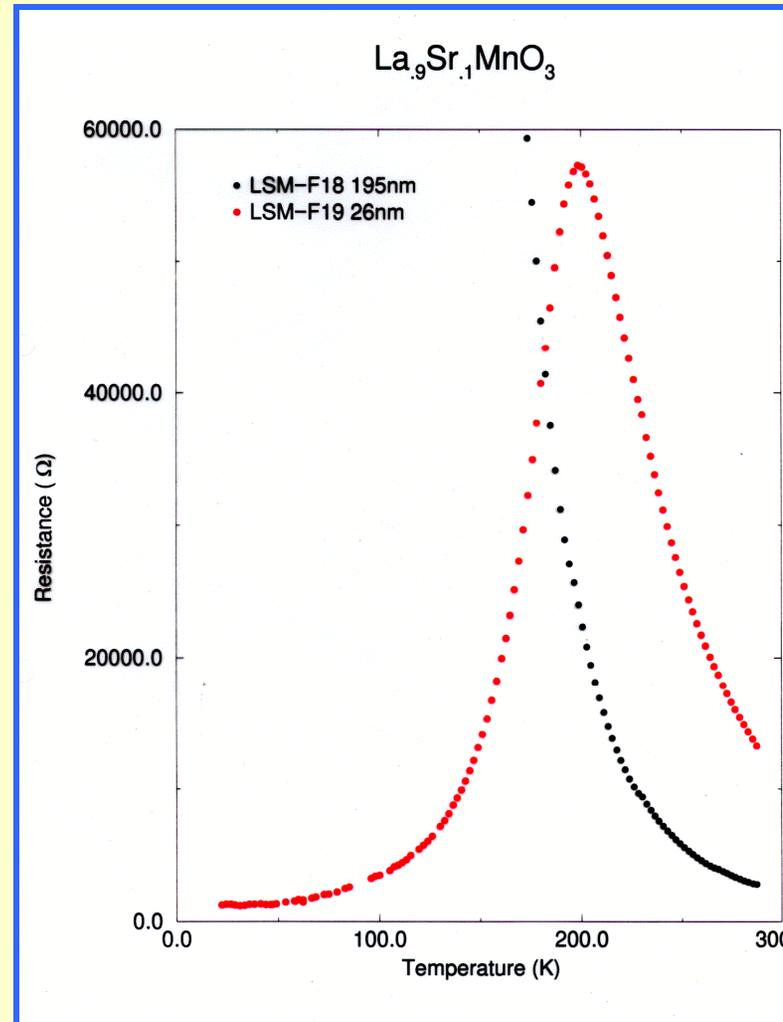
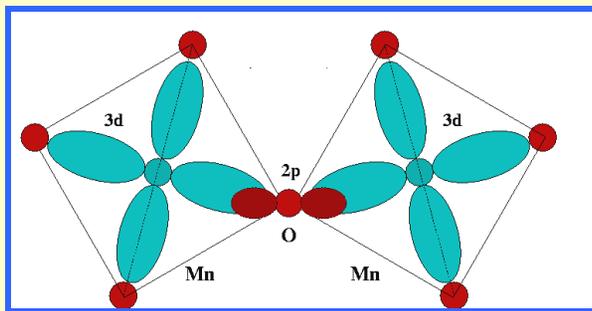
J. P. Locquet Nature 1998



# Converting an antiferromagnetic insulator into a ferromagnetic metal $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ [ F. Razavi, H.-U. H. APL 2000 ]

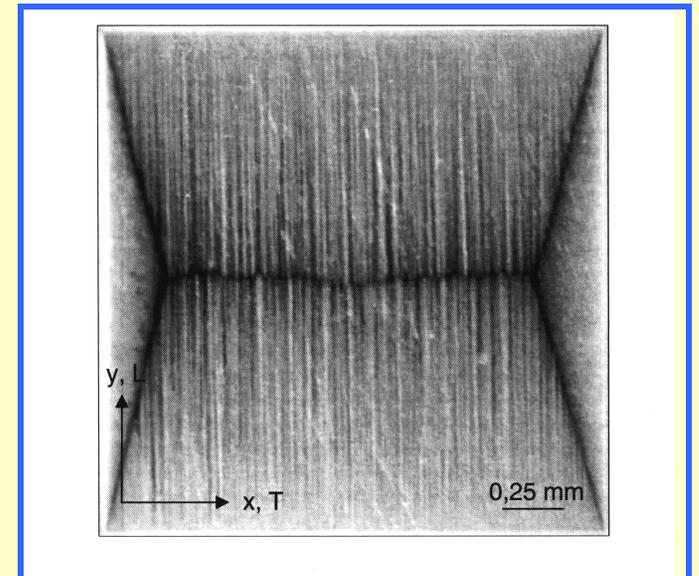
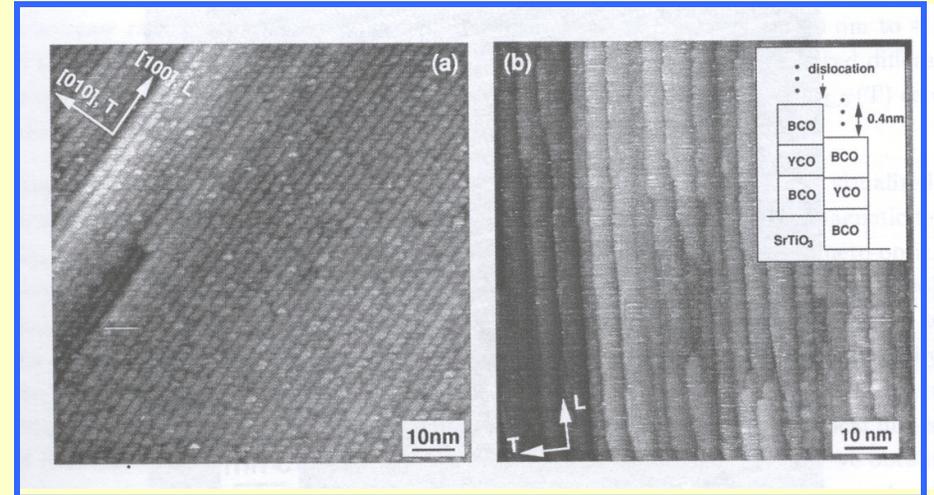
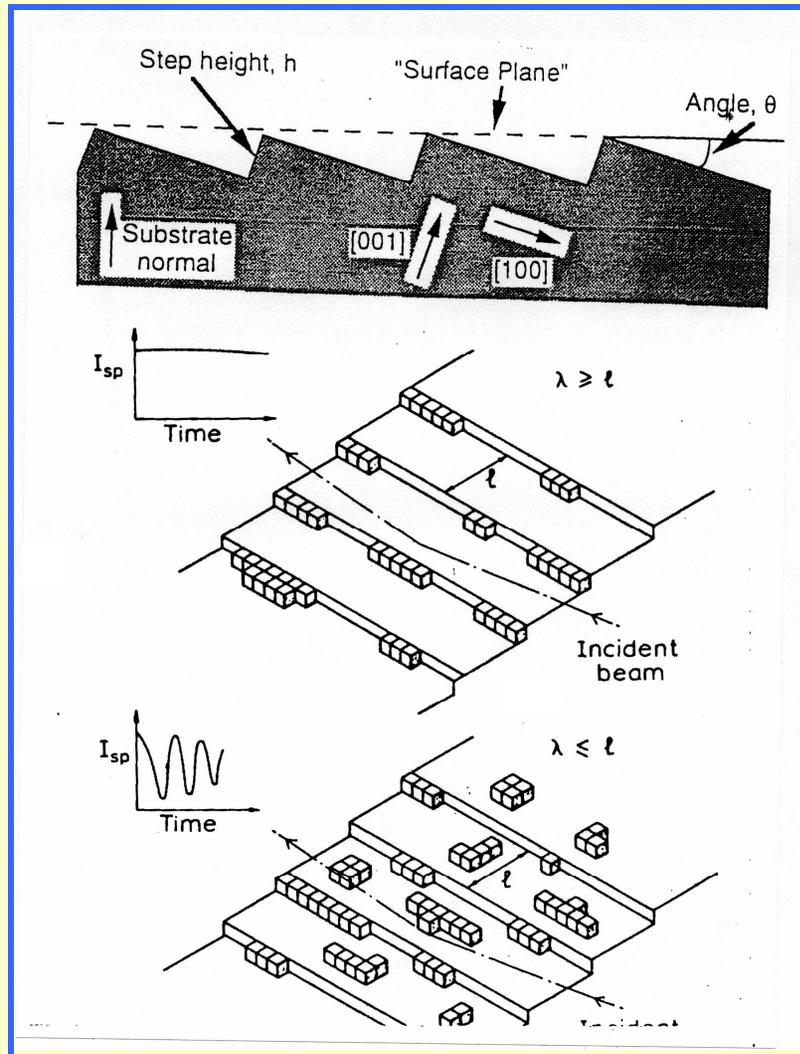


Electron transfer  $t \sim \cos(\Theta)$



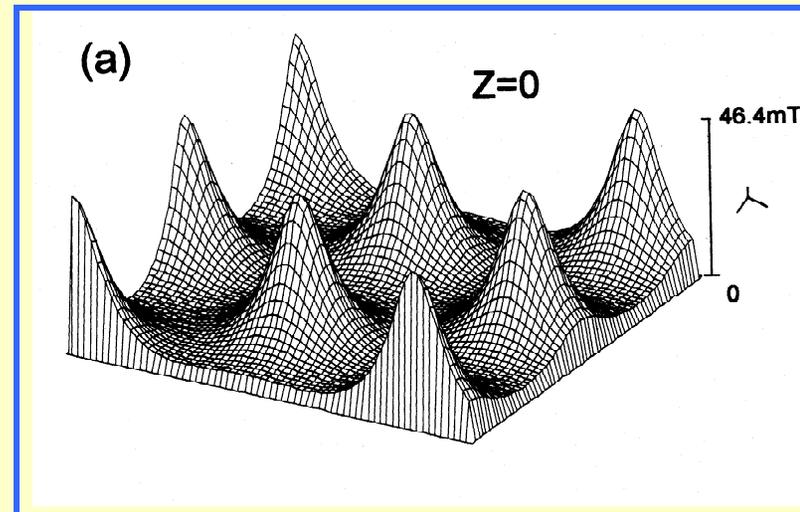
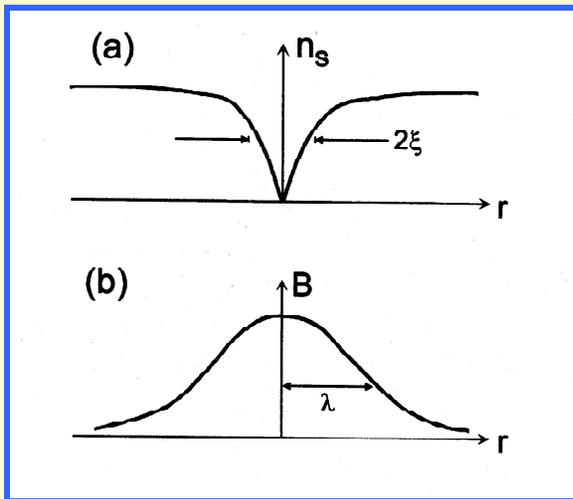
# CHANGE OF GROWTH MODE USING VICINAL CUT SUBSTRATES

From Stranski-Krastanov to step-flow



# 1. INTERACTION OF FLUX - LINES WITH MAGNETIC STRUCTURES

## Structure of a flux-line



## Energy of a flux-line

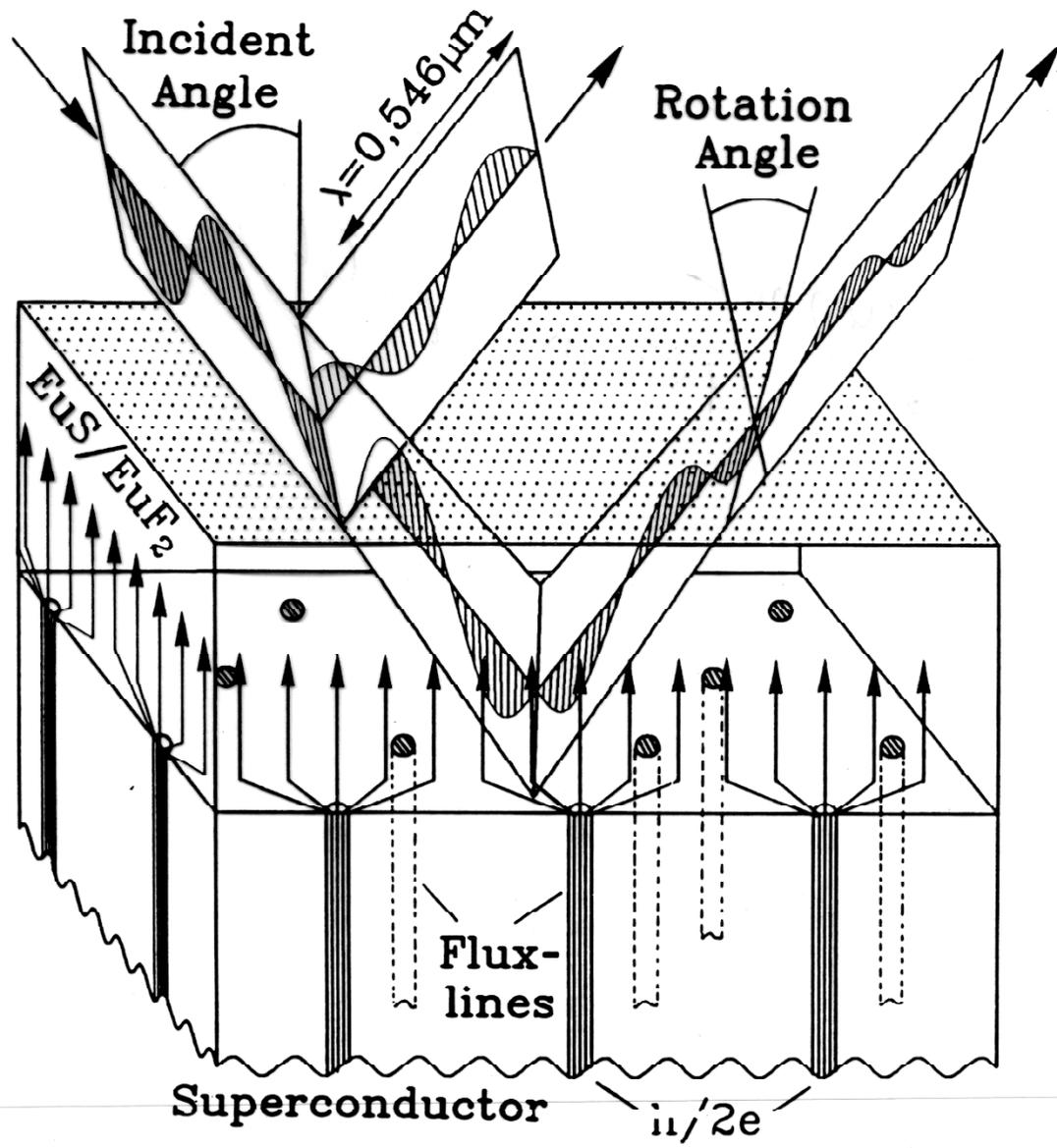
$$\varepsilon = \int dr \left[ \underbrace{(a |\Psi|^2 - |\Psi_0|^2)}_{\text{Condensation energy}} + \underbrace{\beta (|\Psi|^4 - |\Psi_0|^4)}_{\text{kinetic energy}} + \underbrace{1/2m^* |p\Psi|^2 + 1/2\mu_0 B^2}_{\text{magnetic energy}} \right]$$

Condensation energy

kinetic energy

magnetic energy

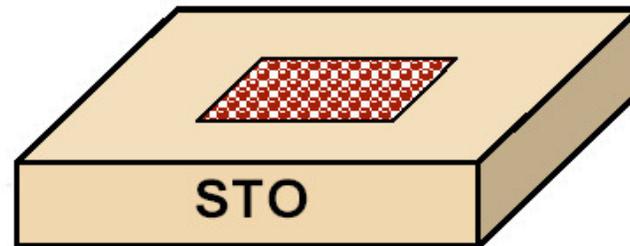
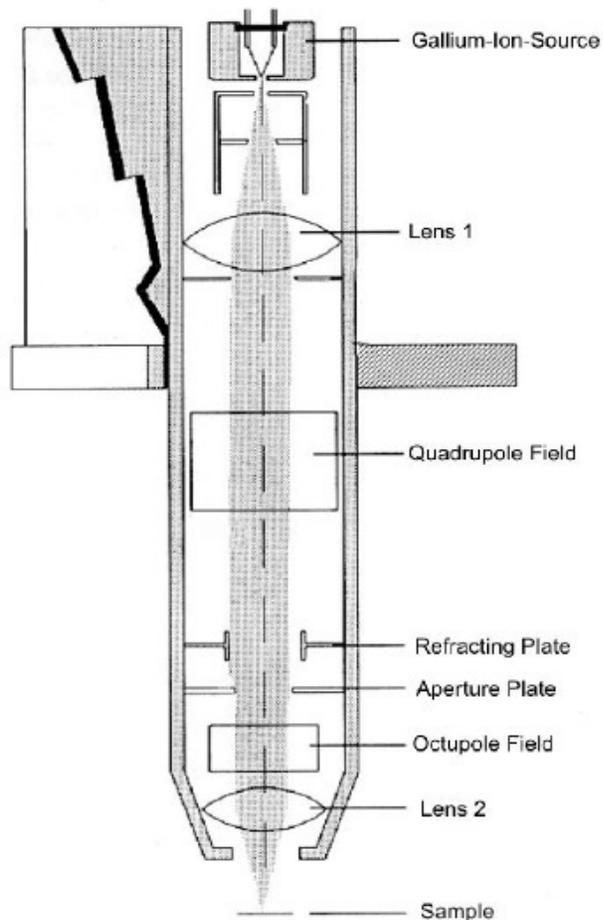
**PINNING REQUIRES SPATIAL VARIATION OF FL- SELFENERGY**



# FOCUSED ION BEAM MODIFIED SUBSTRATES

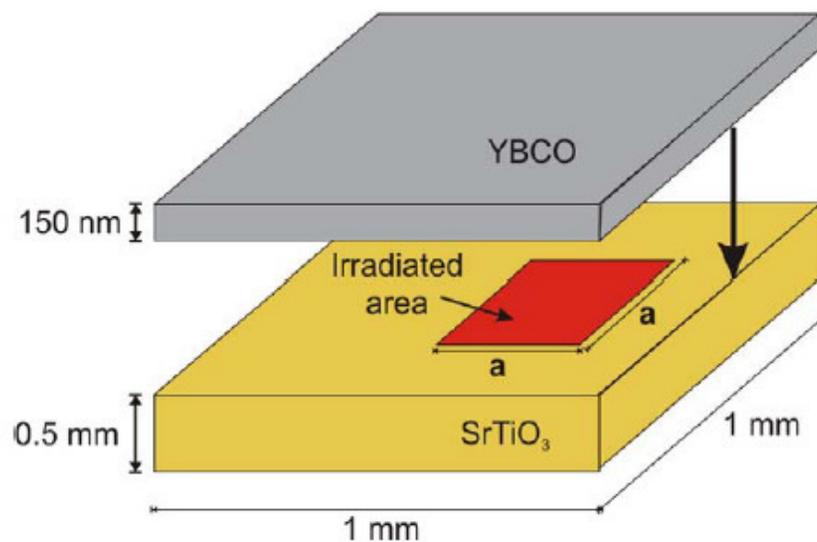
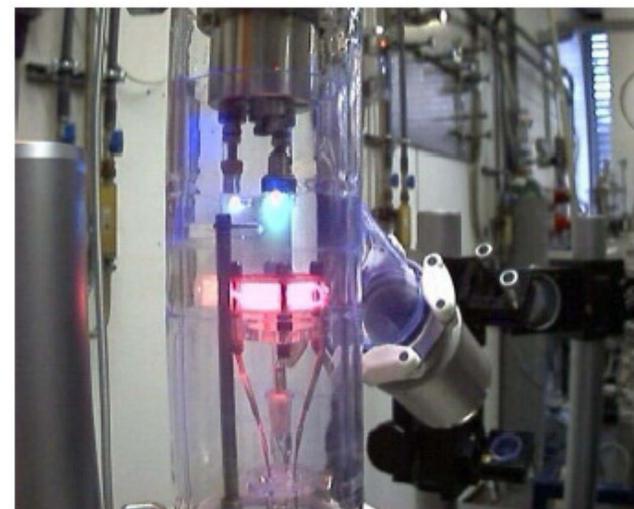
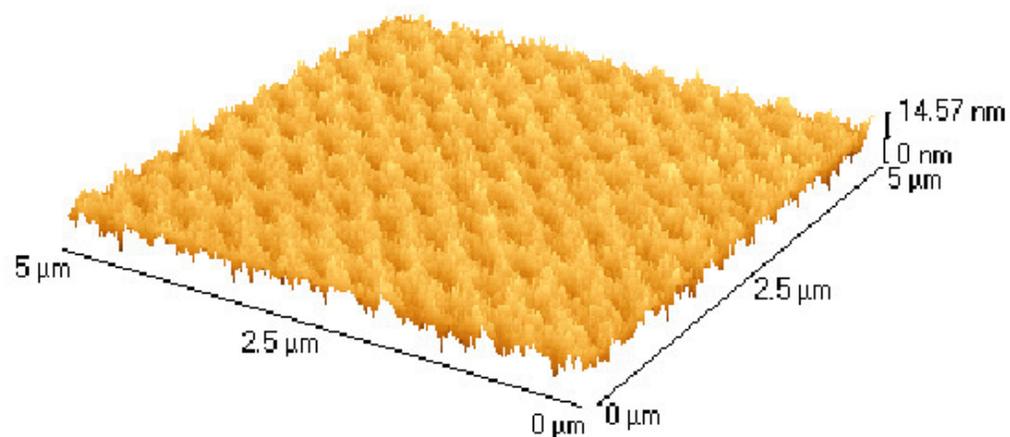
[ S. Leonhardt, J. Albrecht, S. Brück, R. Spolenak, H.-U. H., H. Kronmüller and many more 2002-2004 ]

## STO substrates – patterned with a focused ion beam (FIB)



- Liquid gallium ion source
- 30 keV gallium ions
- Ion currents : 1 – 1000 pA
- beam size : **5 - 100 nm**
- scanning facility:
  - 1000 x 1000 dots
  - 10 - 200  $\mu$ s** per dot
  - dot-dot distance 100 – 500 nm

## Preparation of the samples



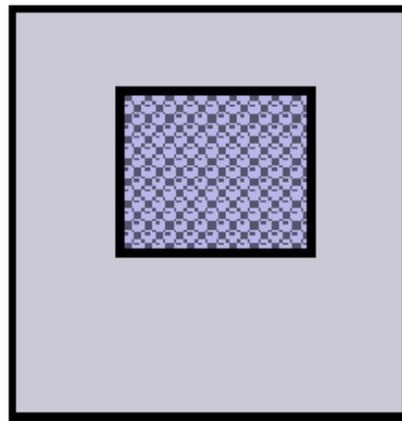
Investigation  
by means of  
quantitative  
magneto-optics

## Current density distribution in samples on irradiated substrates

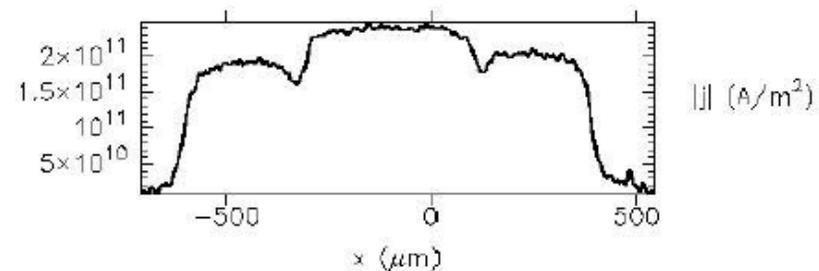
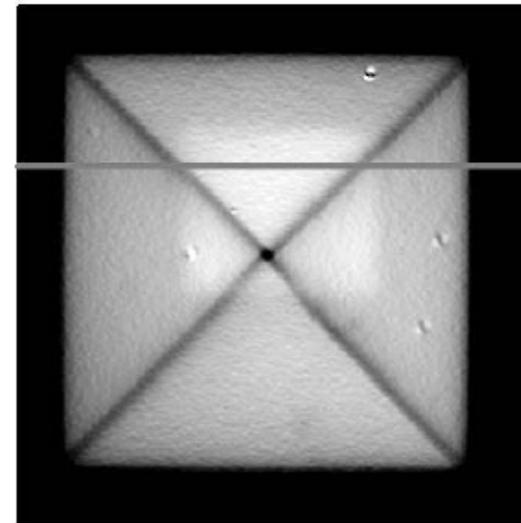
$T = 7 \text{ K}$

film thickness  $d = 150 \text{ nm}$

remanent state



1mm



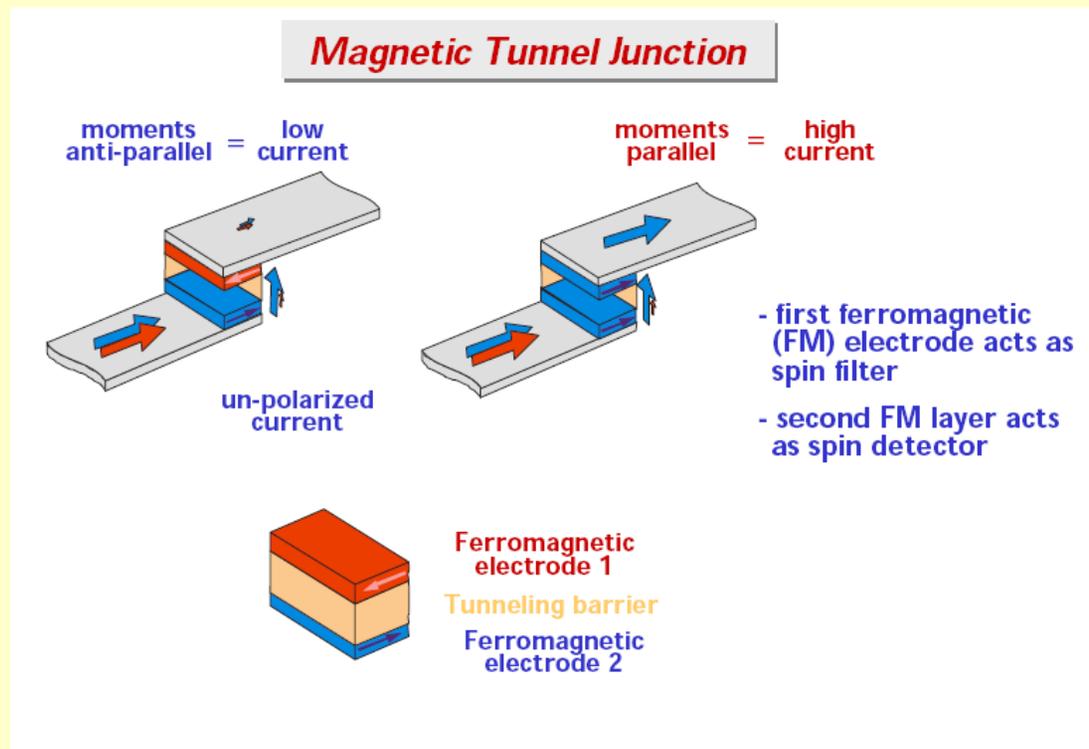
Enhancement of the critical current density of  $\Delta j \approx 4 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$

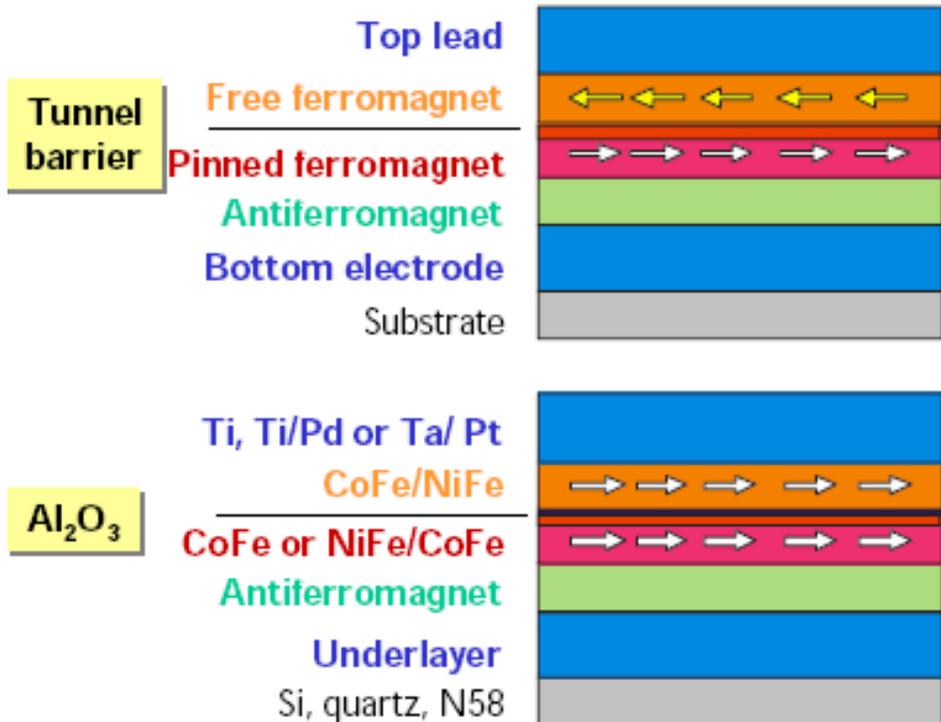
# ANWENDUNGEN FERROMAGNETISCHER OXIDE ( vom Kühlschrank zum Computer )

Ferrite - siehe Teil I

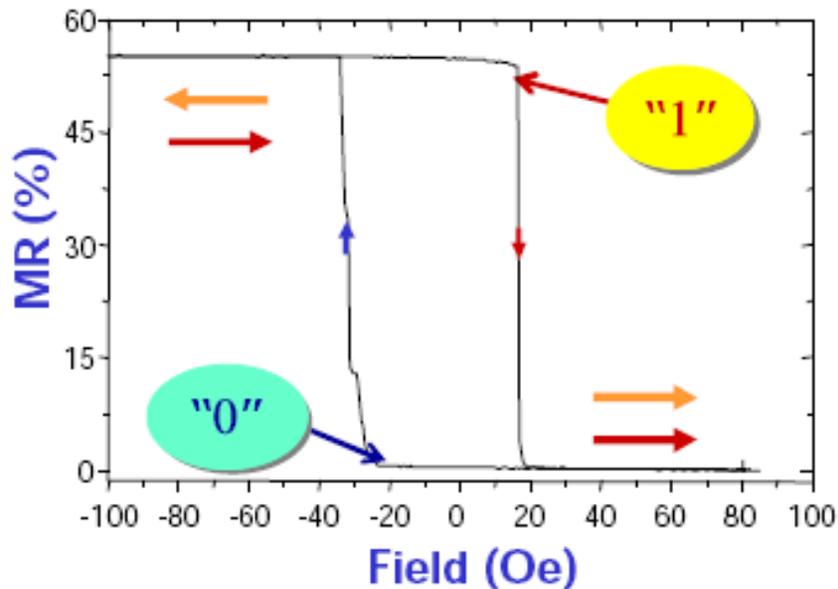
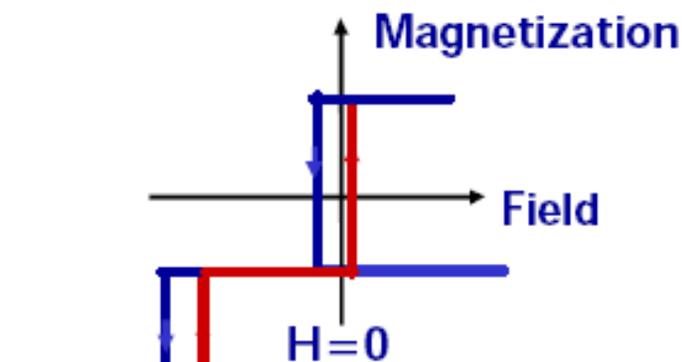
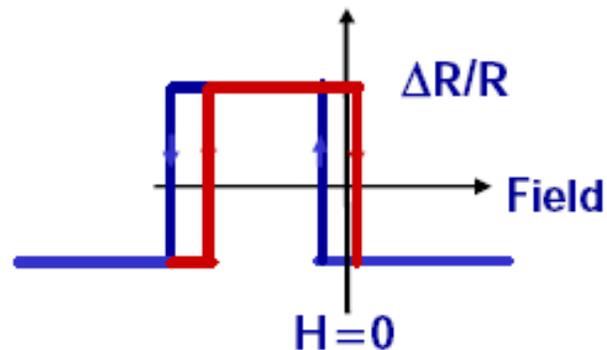
## MÖGLICHE ANWENDUNGEN MANGANATE

KONZEPTE FÜR METALLISCHE GMR ANWENDUNGEN  
SOLLEN AUF MANGANATE ÜBERTRAGEN WERDEN





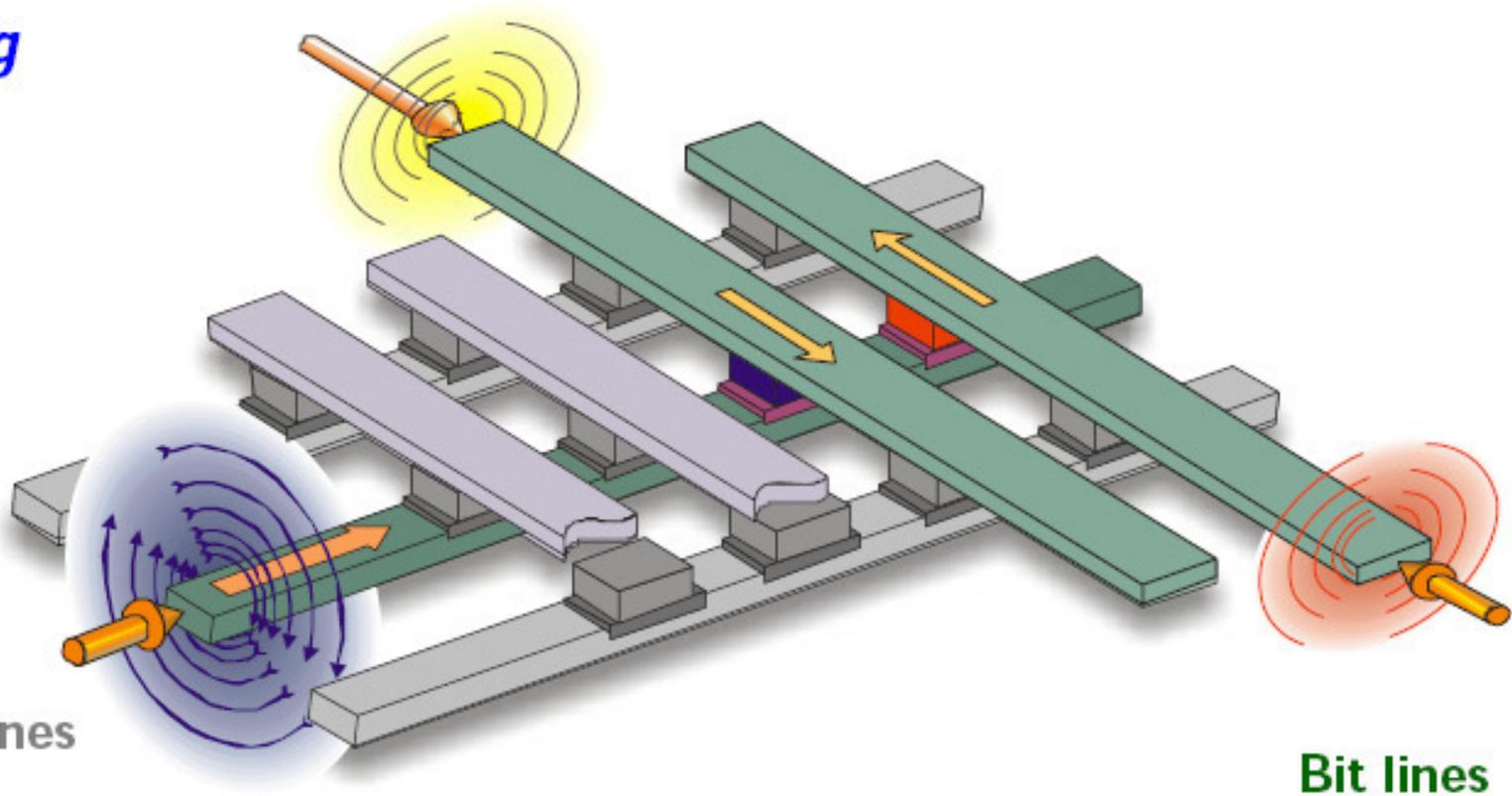
## Exchange-Biased Magnetic Tunnel Junction (MTJ)



**Non-Volatile Memory!**

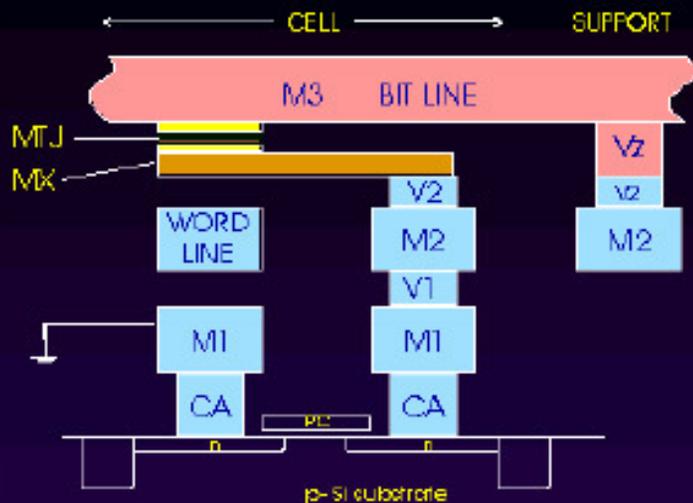
# *MTJ Magnetic Random Access Memory: Cross-point Architecture*

*Writing*



MRAM

# MTJ MRAM Demonstration



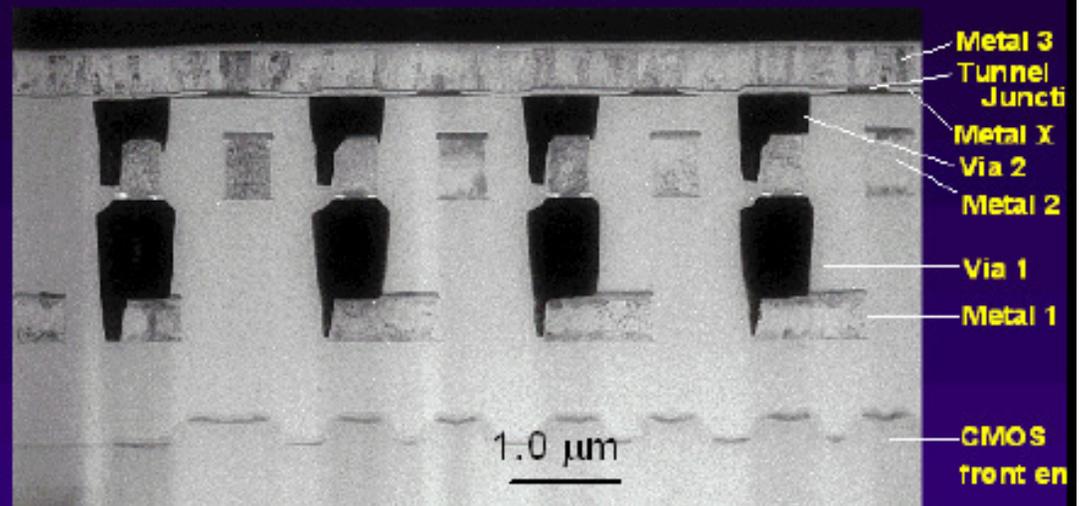
## MTJ MRAM

As fast as SRAM, As dense as DRAM and  
Non-volatile - no power needed to maintain memory

## MRAM1 Characteristics

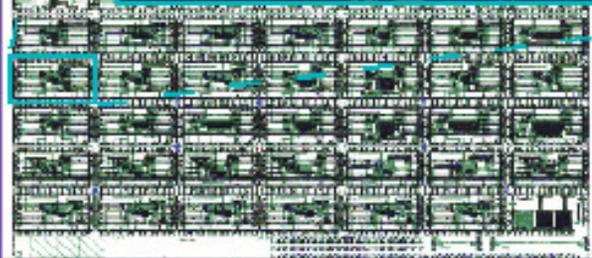
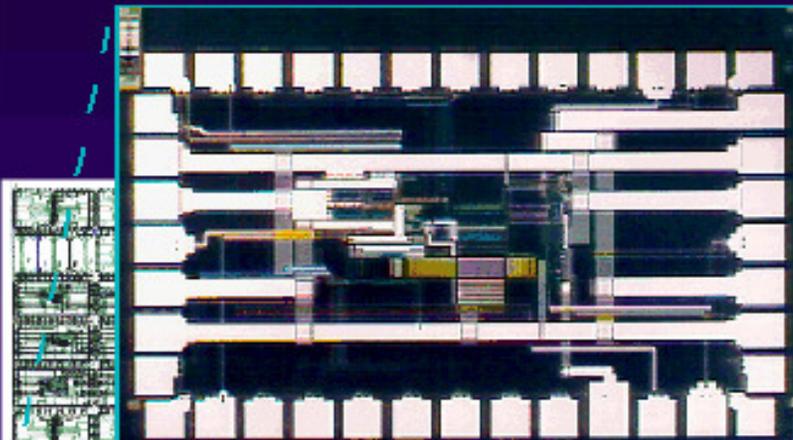
- 77 chiplets, 1 mm x 1.6 mm, 1K bit to 4K bit arrays
- Access time achieved: 2.25 ns
- Write time demonstrated: 2.3 ns
- Cycle time exercised: 10 ns (tester limited)

## Via/ROM Cell 1 Cell 2 Cell 3



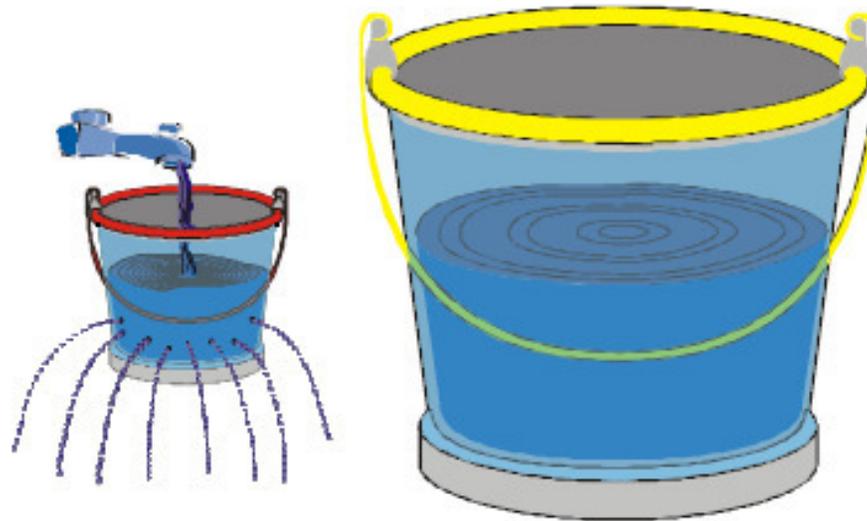
## MRAM1 Processing

- CMOS 6SF fabricated in BTV on 200 mm Si, 3 special steps
- Wafers diced into 1" squares
- MTJ and MX materials (8 layers) deposited in Almaden
- MX, TJ, Vz, and M3 processed in Yorktown with e-beam lith



## ***Magnetic Random Access Memory (MRAM)- The Perfect Memory!***

**DRAM is like a  
leaky bucket:  
Must be  
constantly  
refreshed  
to maintain  
contents**

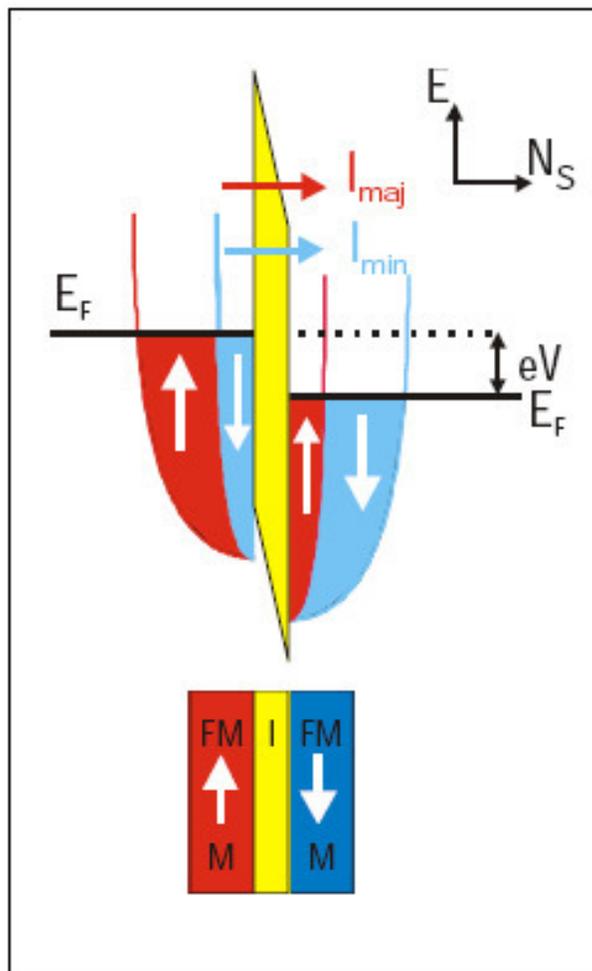
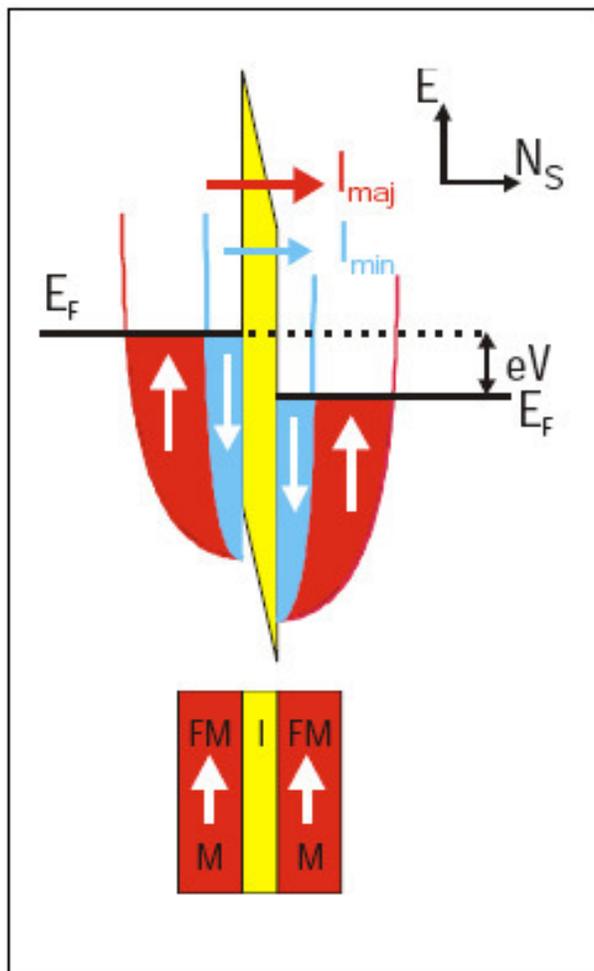


**The SRAM  
bucket  
doesn't leak,  
but is a much  
bigger bucket**



**MRAM is a  
small bucket  
that does not  
need constant  
refilling**

# Spin Polarized Electron Tunneling: FM-I-FM



Julliere (1975)

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

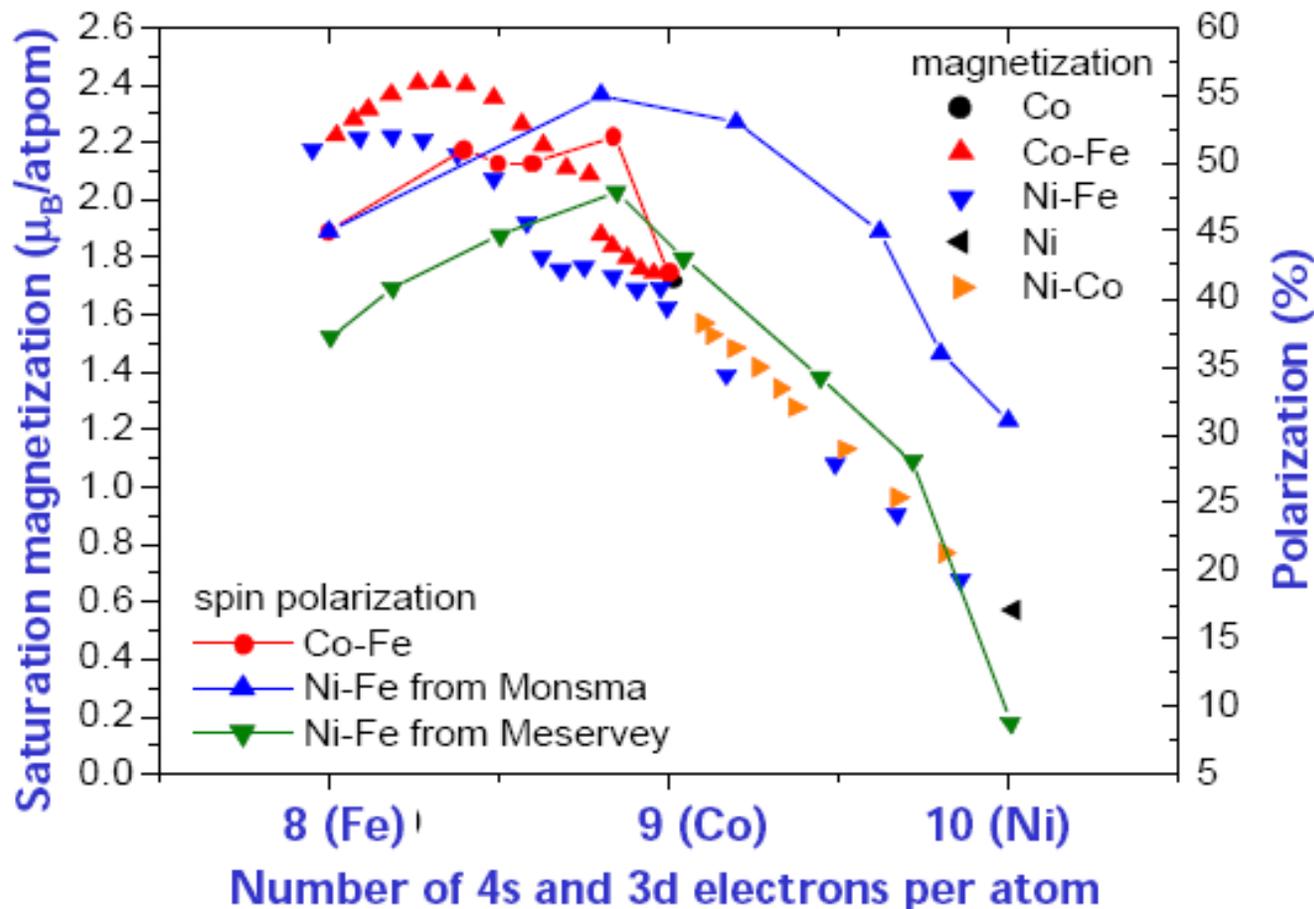
with  $P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$



$$I_P \approx N_{\uparrow}^1 N_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^1 N_{\downarrow}^2$$

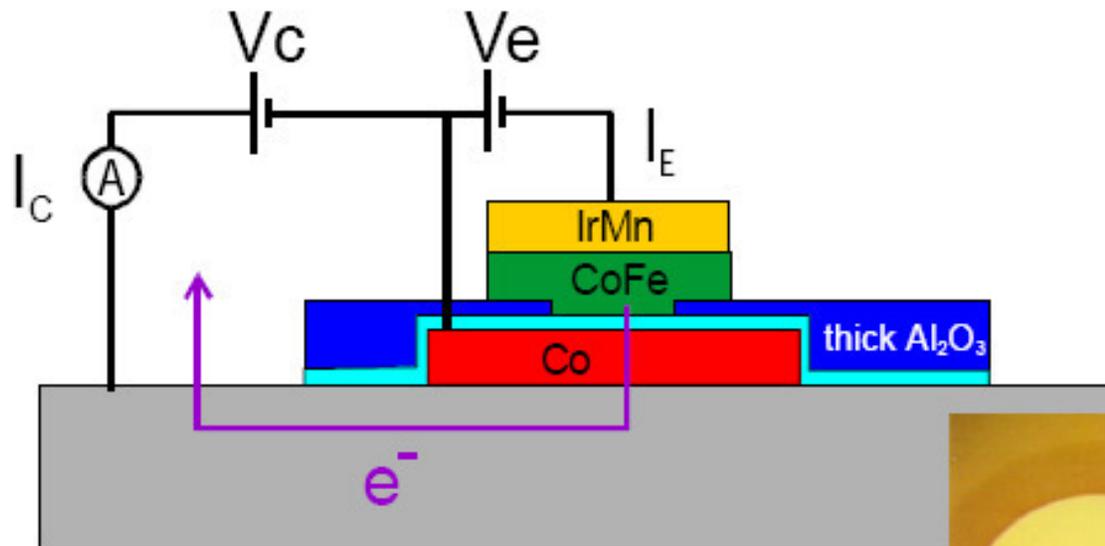
$$I_{AP} \approx N_{\uparrow}^1 N_{\downarrow}^2 + N_{\downarrow}^1 N_{\uparrow}^2$$

## Relationship of Spin Polarization to Magnetization



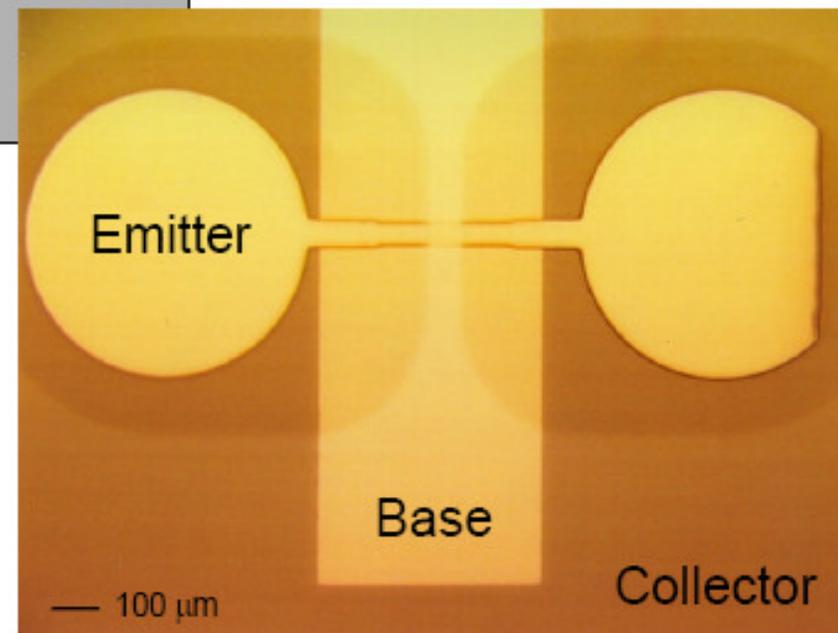
- ◆ Spin-polarization for Fe, Co and Ni and their alloys measured to be positive and around 45%
  - ◆ Weak relationship between TMR and magnetization (c.f.  $[\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}]\text{B}_{20}$ : TMR~60%)
- ◆ Results are in contradiction to photoemission results

## Magnetic Tunnel Transistor: Common Base Operation

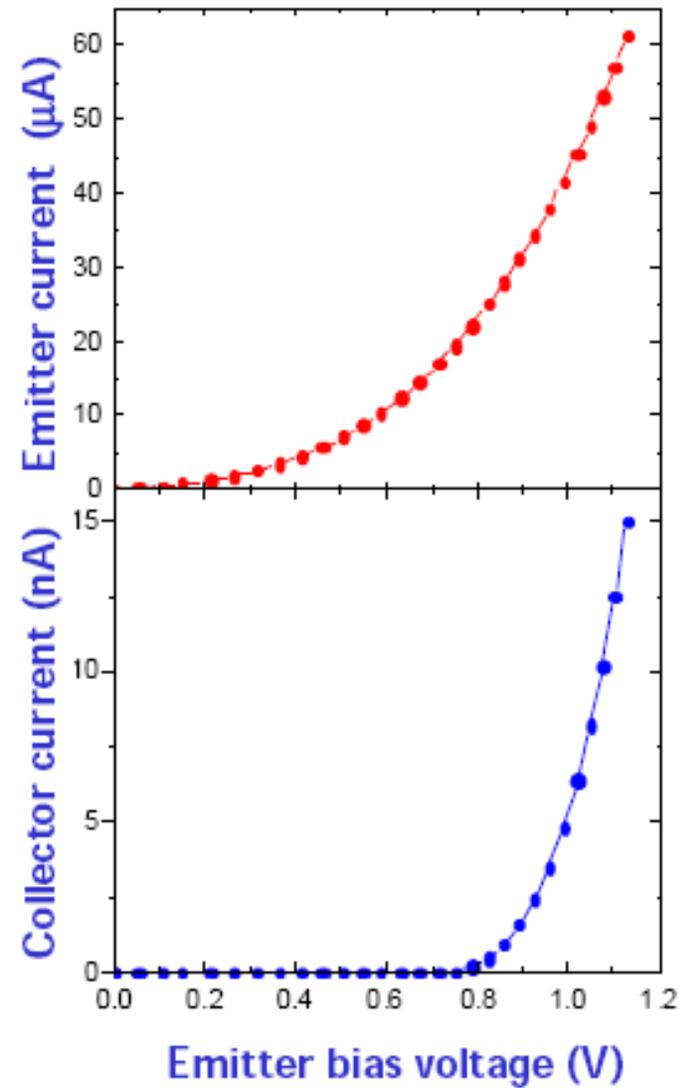
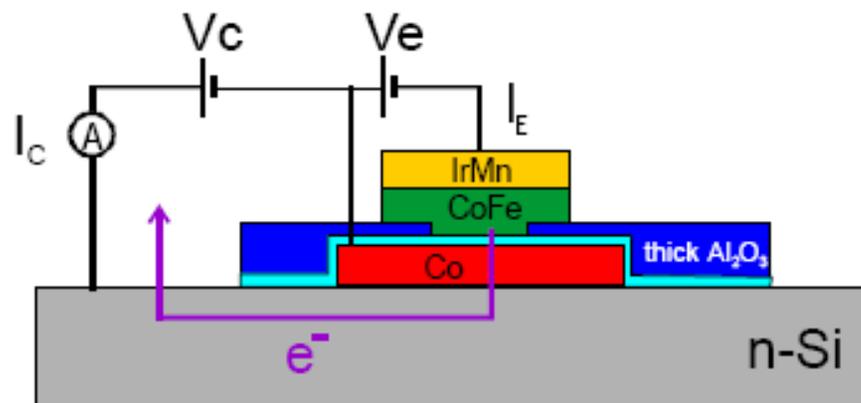
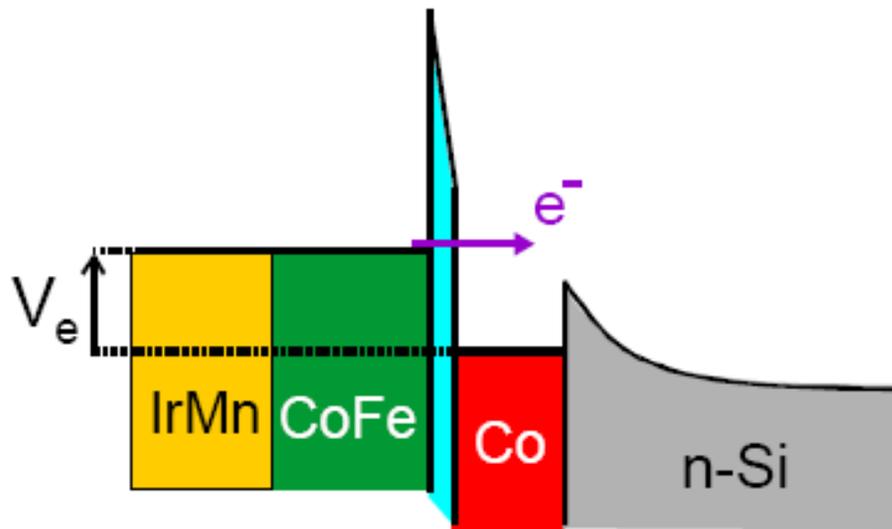


- Hot electron device
- Three terminal device
- Perpendicular current
- Metal- semiconductor hybrid
- $I_c = I_c(H)$

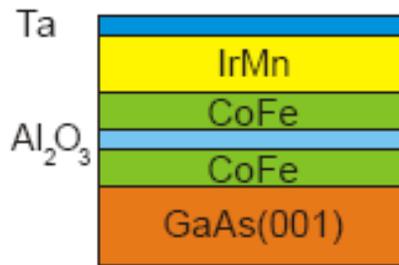
- MTJ prepared on H-terminated n-doped Si(100) (resistivity  $\sim 5-10 \Omega\text{cm}$ ) or n doped GaAs
- MTJ forms emitter and base of metal base transistor
- Si or GaAs is collector of metal base transistor



# Magnetic Tunnel Transistor: Common Base Operation



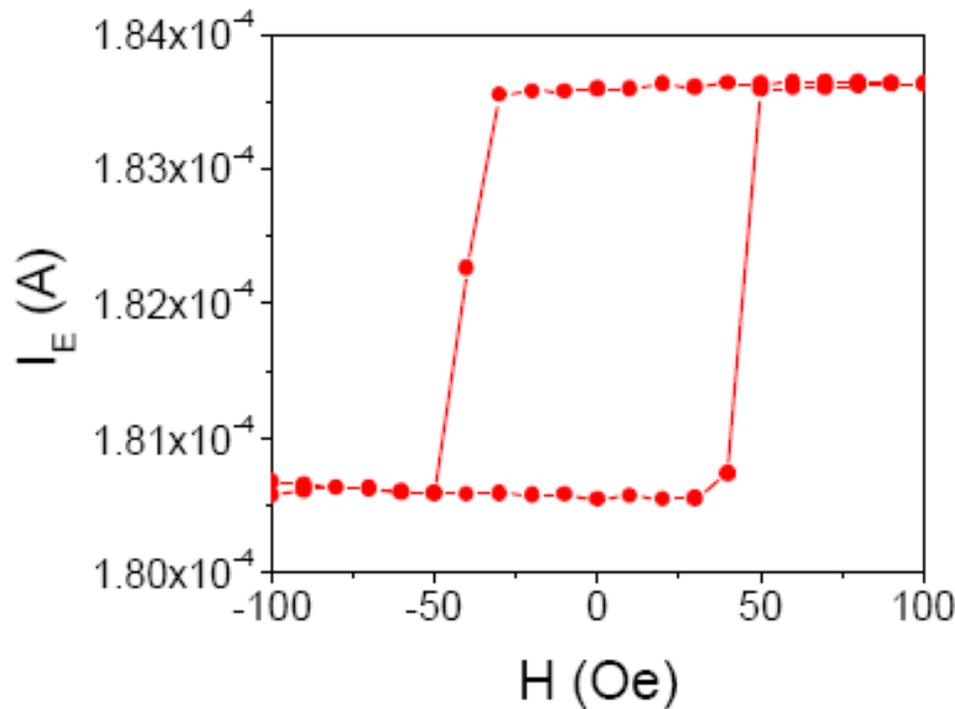
# The Magnetic Tunnel Transistor: TMR/MC



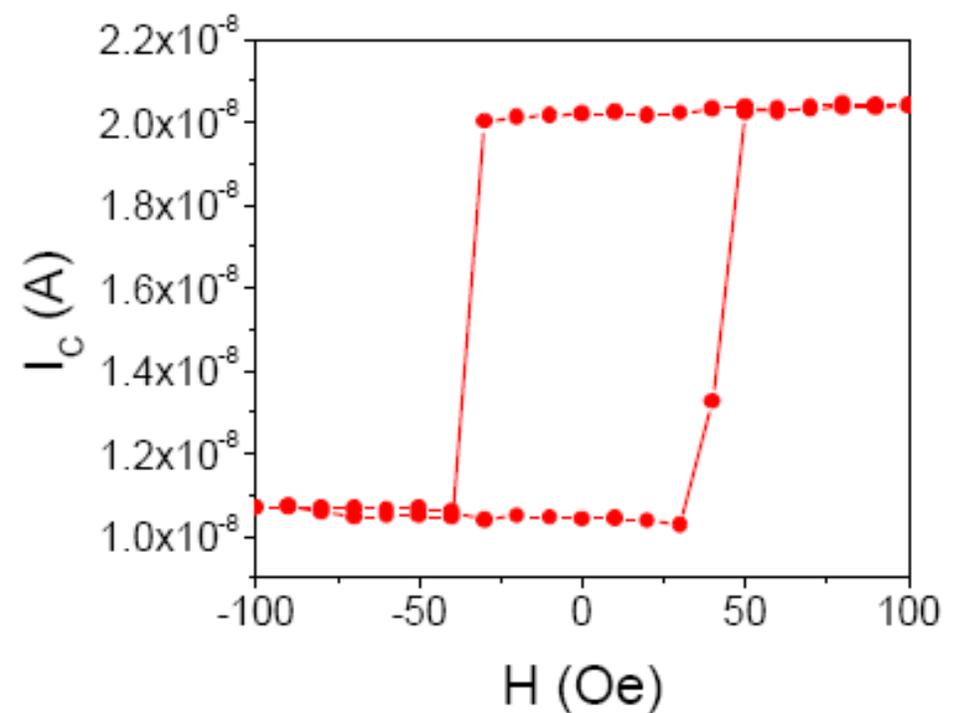
GaAs(001)/30 Å Co<sub>84</sub>Fe<sub>16</sub>/18 Å Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/50 Å  
Co<sub>84</sub>Fe<sub>16</sub>/300 Å Ir<sub>22</sub>Mn<sub>78</sub>/50 Å Ta

$V_{EB} = 1.2 \text{ V}$  77 K

**TMR = 2 %**



**MC = 100 %**



# SUMMARY

1. COMPLEX OXIDES WITH STRONG ELECTRON CORRELATION REPRESENT AN IMPORTANT PART OF CURRENT CONDENSED MATTER PHYSICS
2. THIN FILM TECHNOLOGY FOR THE PREPARATION OF SINGLE CRYSTAL TYPE COMPLEX OXIDE THIN FILMS IS AN ENABLING TECHNOLOGY FOR THE POTENTIAL APPLICATION OF COMPLEX OXIDES
3. CURRENTLY THE EXPLORATION OF CONCEPTS DEVELOPED FOR GMR- TYPE DEVICES IS AT THE CORE OF APPLIED RESEARCH IN THE FIELD OF COMPLEX MAGNETIC OXIDES

# 4. Piezoelektrizität

- **Grundlagen**
- **Herstellung und Eigenschaften**
- **Anwendungen**
- **Ferroelektrisch-antiferroelektrisch  
schaltende Materialien**
- **Elektrostriktion**

## 4. Piezoelektrische Keramik und elektrisch-mechanische Energiekonversion

### 4.1 Grundlagen

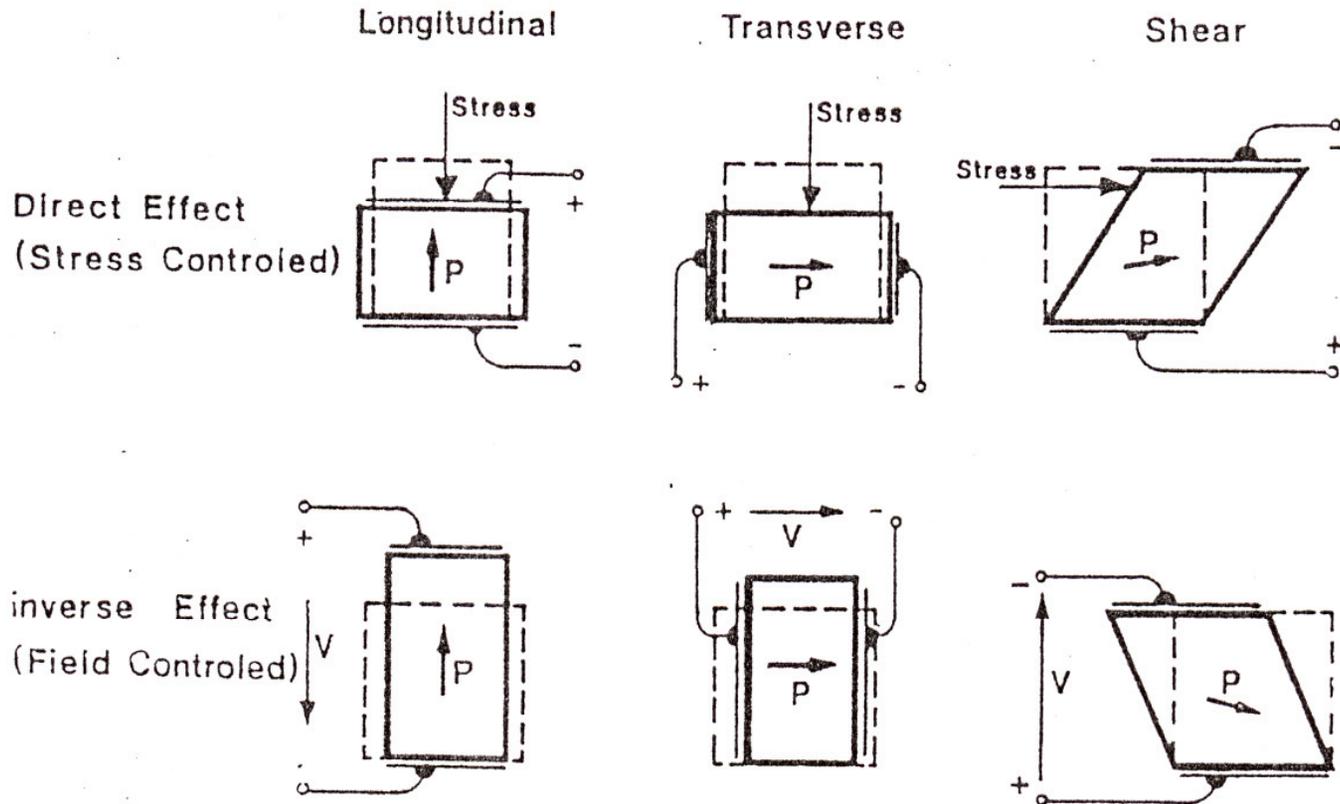
Kopplung elektrischer und mechanischer Materialeigenschaften, Kreuzeffekt zwischen je zwei elektrischen und mechanischen Tensoren. Materialgleichungen:

$$\mathbf{P} = \mathbf{d} \boldsymbol{\sigma} \quad \mathbf{E} : \text{elektrische Feldstärke, } \mathbf{P} : \text{elektrische Polarisierung}$$
$$\boldsymbol{\sigma} : \text{elastische Spannung, } \mathbf{S} : \text{elastische Dehnung}$$

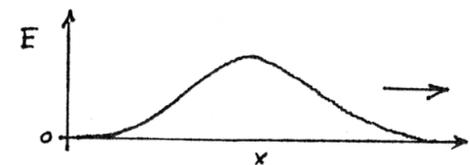
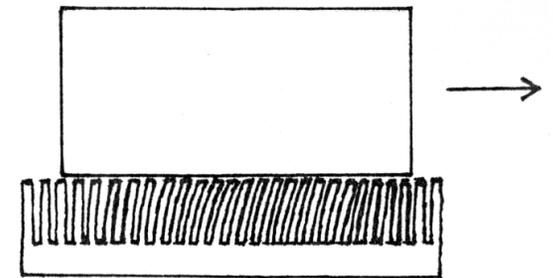
$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{c} \mathbf{S} - \mathbf{e} \mathbf{E} \quad \mathbf{c} : \text{elastische Steifigkeit}$$
$$\mathbf{d}, \mathbf{e} : \text{piezoelektrische Kopplungskoeffizienten}$$

- Direkter piezoelektrischer Effekt (J. & P. Curie, 1880): mechanische Spannungen bewirken elektrische Polarisierung bestimmter Kristalle, z. B. *Schwingquarz* ( $\text{SiO}_2$ ).
- Inverser Effekt: elektrische Felder bewirken Dehnung / Stauchung des Festkörpers.
- Ferroelektrische Materialien zeigen aufgrund der großen Polarisierbarkeit ( $\rightarrow$ Verzerrung der Kristallstruktur) einen besonders großen piezoelektrischen Effekt.

Drei grundsätzliche Betriebsarten: Dickenänderung, Biegung, Scherung



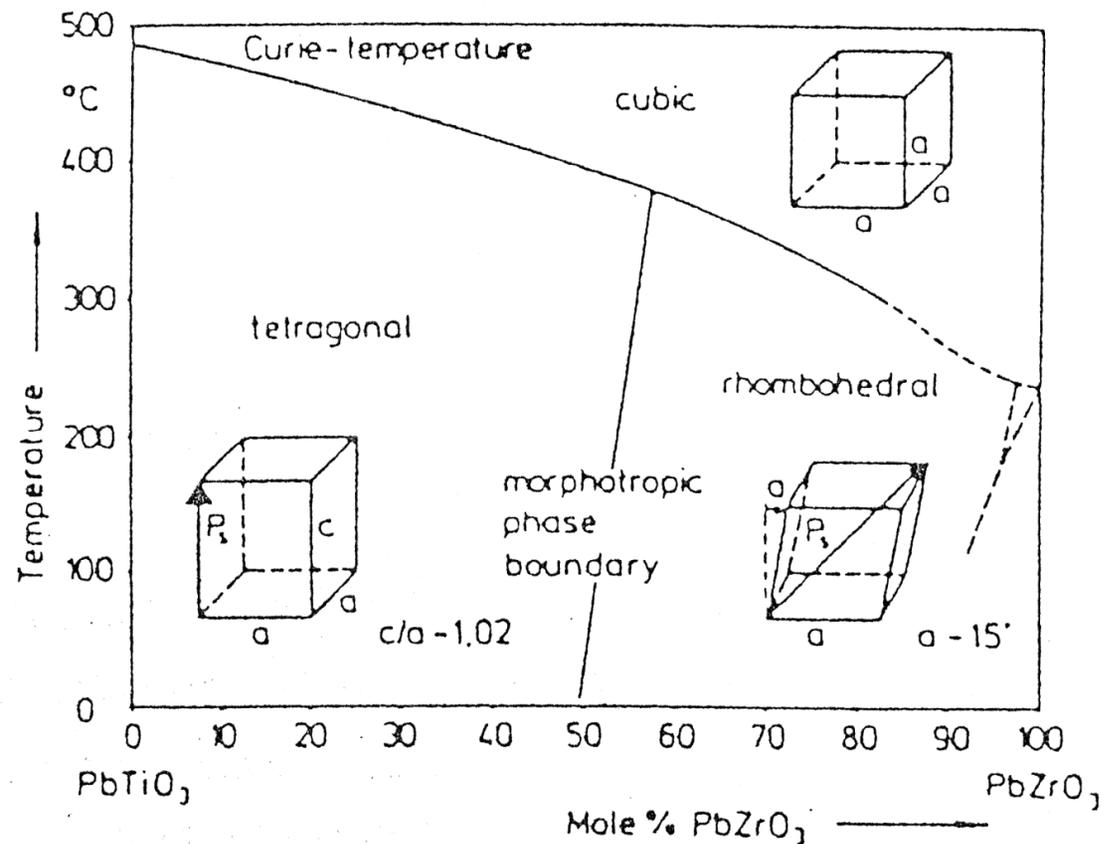
Anwendung: Wanderwellen-Linearmotor



## Technisch eingesetztes Material: "PZT"

Quasibinäres System  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  mit *morphotroper Phasengrenze (MPB)* zwischen t- $\text{PbTiO}_3$  und r- $\text{PbZrO}_3$ . Beide Phasen sind piezoelektrisch und koexistieren an der MPB in einem schmalen Bereich um 52 %  $\text{PbZrO}_3$  (präparationsabhängig).

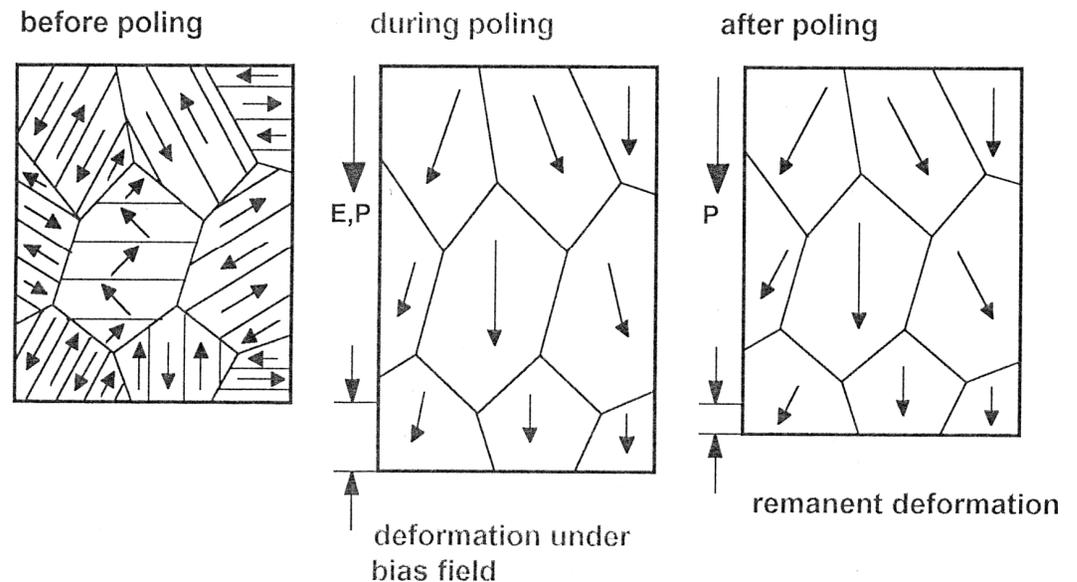
An der MPB sind die piezoelektrischen Eigenschaften besonders ausgeprägt. 8 mögliche kristallografische Richtungen der spontanen Polarisierung in der rhomboedrischen Phase und 6 in der tetragonalen Phase addieren sich zu insgesamt 14 Richtungen im Koexistenzgebiet  $\rightarrow$  minimale spontane Polarisierung, maximale Domänenbeweglichkeit



## Polung

- Keramik ist nach dem Sintern makroskopisch isotrop (nicht piezoelektrisch)
  - Polen bei  $\sim 150\text{ °C}$  ( $< T_C$ ), mit  $\sim 3 \cdot 10^6\text{ V/cm}$  (nahe Durchschlagfeldstärke)
  - Mikroskopische Polarisationsvektoren an Kristallrichtungen gebunden
    - Einstellung innerhalb eines Raumwinkels
- Dabei kommen Richtungsänderungen um  $90^\circ$  oder  $180^\circ$  vor  
Durch  $90^\circ$ -Änderungen werden die Kristallite verzerrt → remanente Verformung

### Domain Reorientation



### Depolarisation:

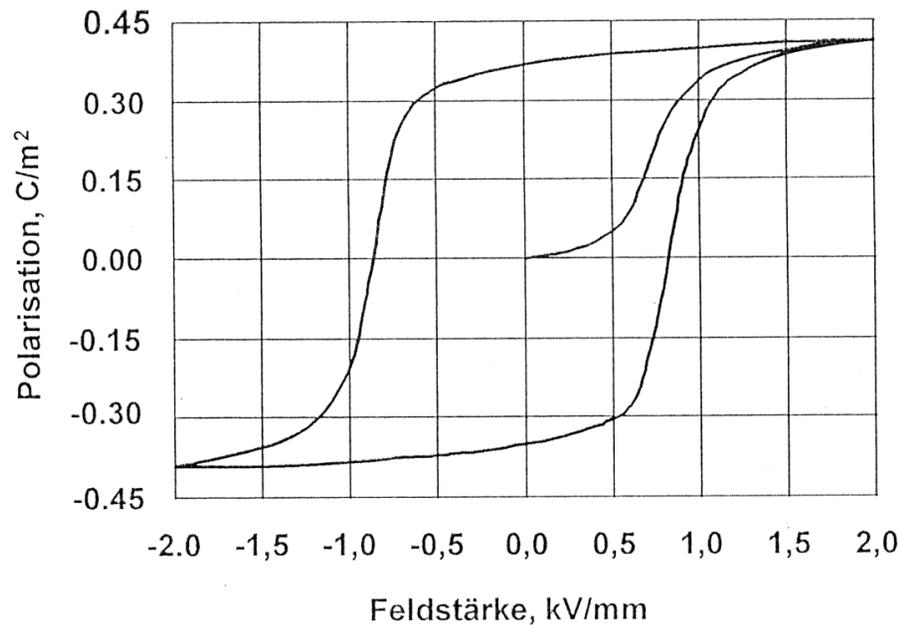
Zerstören der Domänenausrichtung;

- thermisch durch Erwärmen bis nahe  $T_C$  (→ Arbeitsbereich  $T \leq T_C/2$ )
- elektrisch durch negative Feldstärken  $> E_C$  (→ Arbeitsbereich  $|-E| \leq E_C/3 \dots E_C/2$ )
- durch elektrischen Durchbruch
- mechanisch durch hohe Druckspannungen, besonders bei kurzgeschlossenen Elektroden

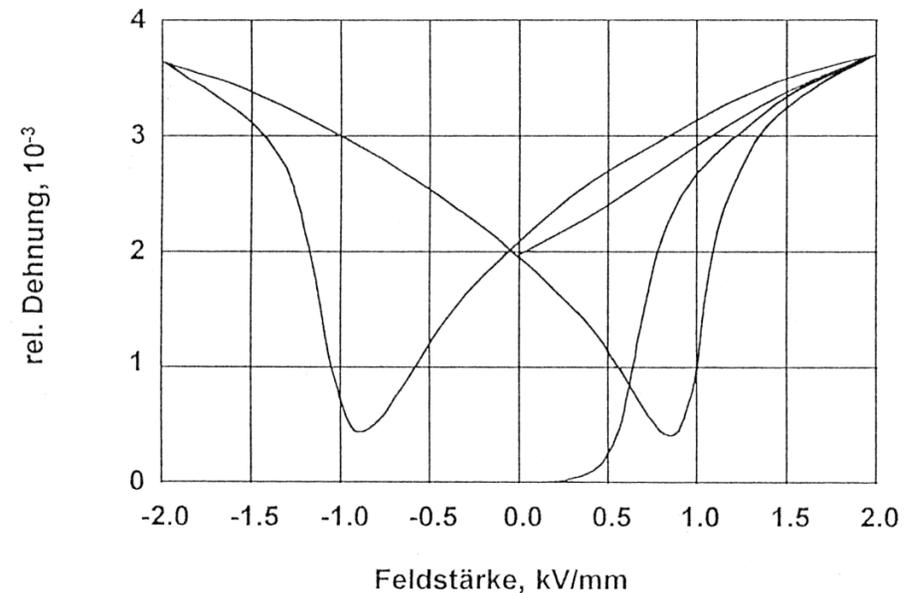
## Elektrische und mechanische Hysterese

- Remanente Verformung → Arbeitspunkt
- proportionale Längenänderung bei positiver elektrischer Feldstärke
- Erhöhung der nutzbaren Längenänderung durch Verwendung negativer elektrischer Feldstärken; Druck-Vorspannung durch Feder zur Vermeidung von Zugspannungen

### Ferroelektrische Hysterese



### Hysterese in der Beziehung $S = S(E)$



## 4.2 Herstellung und Eigenschaften

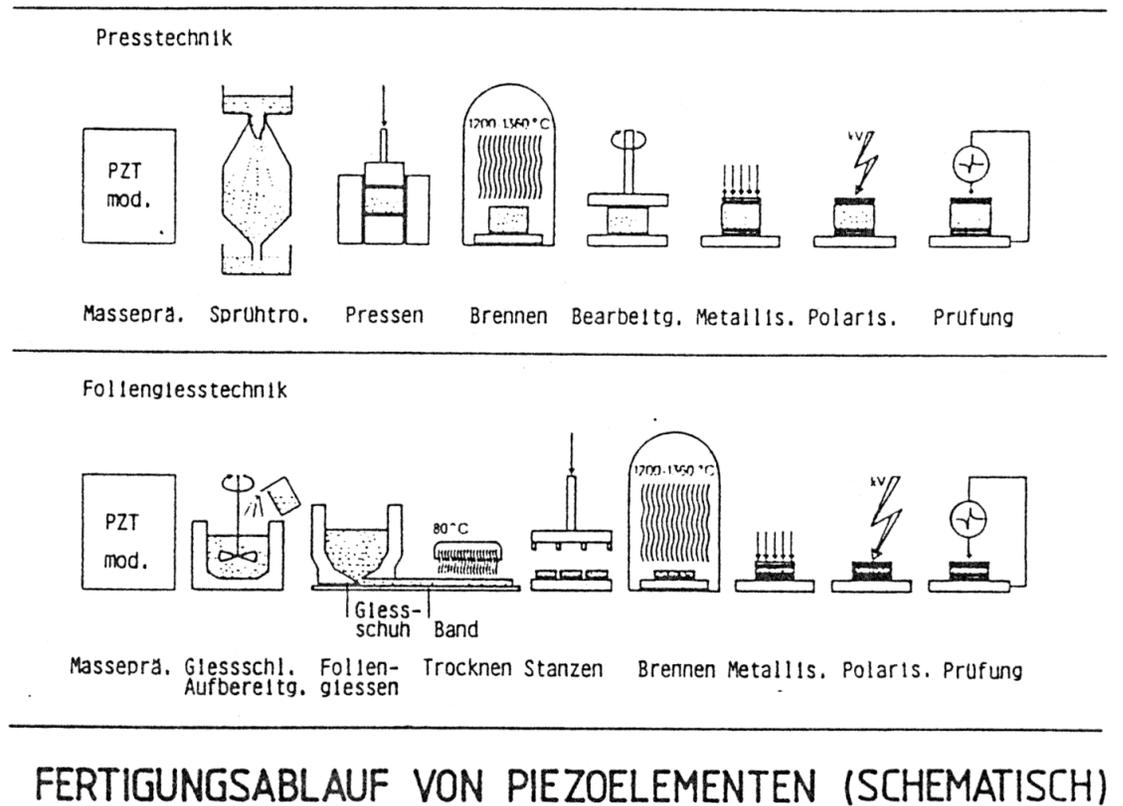
Sintern: Abdampfen von Pb,  
Problem der Reproduzierbarkeit

Korngröße: für piezoelektrische  
Anwendungen ist eine Mindest-  
korngröße notwendig, da sonst  
keine 90°-Domänen vorkommen.

Nur bescheidene bruchmechanische  
Eigenschaften, vergleichbar Quarzglas

Dotierung: die praktisch eingesetzten  
PZT-Piezoelektrika sind auch  
ferroelektrisch; Zusätze → Domänen-  
beweglichkeit → Koerzitivfeldstärke

- “Weiches” Verhalten durch Donatordotierung  
( $\text{La}^{3+}$  für  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  für  $\text{Ti}^{4+}$ , Ladungsausgleich durch Kationenleerstellen)  
 $\tan \delta > 10^{-3}$ , niedrige Resonanzfrequenz ( $\sim 1$  kHz),  
bessere Alterungsbeständigkeit, hohe Polarisierungsspannung
- “Hartes” Verhalten durch Akzeptordotierung:  
( $\text{Ag}^+$  für  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  für  $\text{Ti}^{4+}$ , Ladungsausgleich durch Anionenleerstellen)  
 $\tan \delta < 4 \cdot 10^{-3}$ , hohe Resonanzfrequenz ( $\sim 40$  kHz),  
schlechtere Alterungsbeständigkeit, niedrige Polarisierungsspannung,  
nur Wechselstrombetrieb wegen Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen

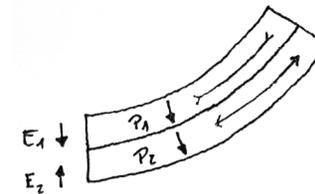


## 4.3 Anwendungen und Ausführungsformen piezoelektrischer Bauteile

- Direkter piezoelektrischer Effekt:  
mechanisch → elektrisch  
Spezielle Anwendungen: Generatoren, Zündelemente,  
Druck- und Schallsensoren  
Mikrofone, Hydrofone, Tonabnehmer
- Inverser piezoelektrischer Effekt:  
elektrisch → mechanisch  
Spezielle Anwendungen: Aktuatoren, Schwinger,  
Schallwandler, Signalgeber  
Schaltventile, Motoren, Ultraschallerzeugung;  
im Resonanzbetrieb: Aerosolzerstäubung  
(Einspritzaktor, Tintenstrahldrucker),  
Ultraschallreinigung, -desintegration, -schweißen
- Kombinierte Anwendungen von  
Ultraschallsendern und -empfängern: Bewegungsmelder, Entfernungsmesser,  
Ultraschall-Bildgebung
- Elektrisch → mechanisch →  
elektrische Umwandlung: Quarzoszillatoren, Filter, Transformatoren

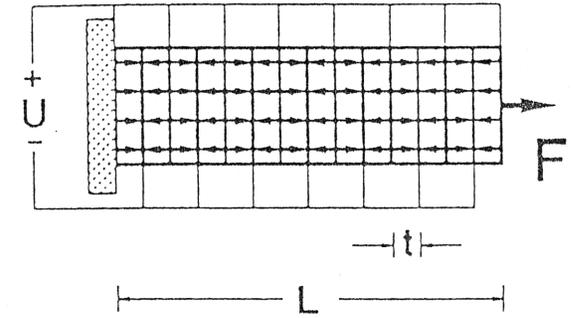
### Bauteile:

- Bimorph Bieger, speziell in Kalottenform
- Multimorph größere Kraft, aber mehr Reibung  
zwischen den Schichten



- Stapel-Aktuator

Elektrisch parallelgeschaltet,  
 Steuerspannung sinkt gegenüber  
 monolithischem Bauteil auf  $1/n$ ,  
 Kapazität steigt auf  $n^2$ ;



- Vielschicht-Aktuator Herstellung in Dickschichttechnologie

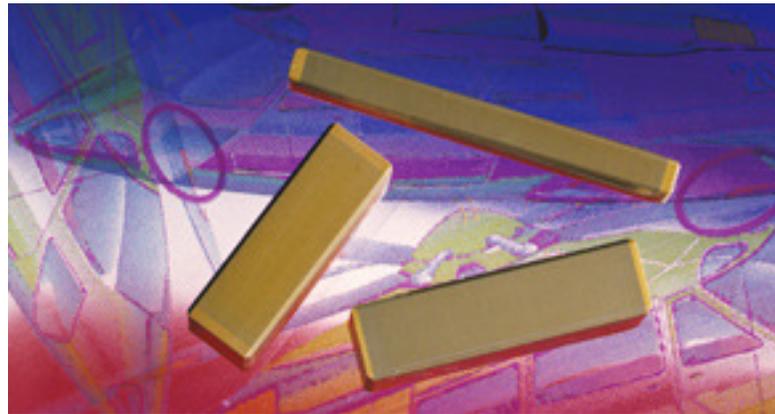
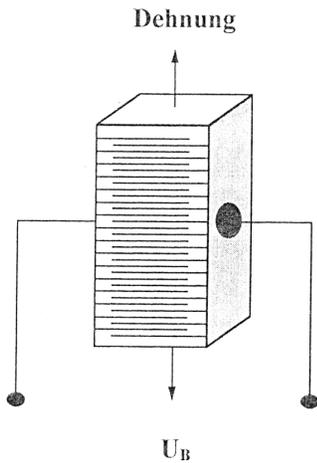
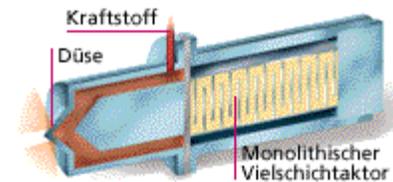
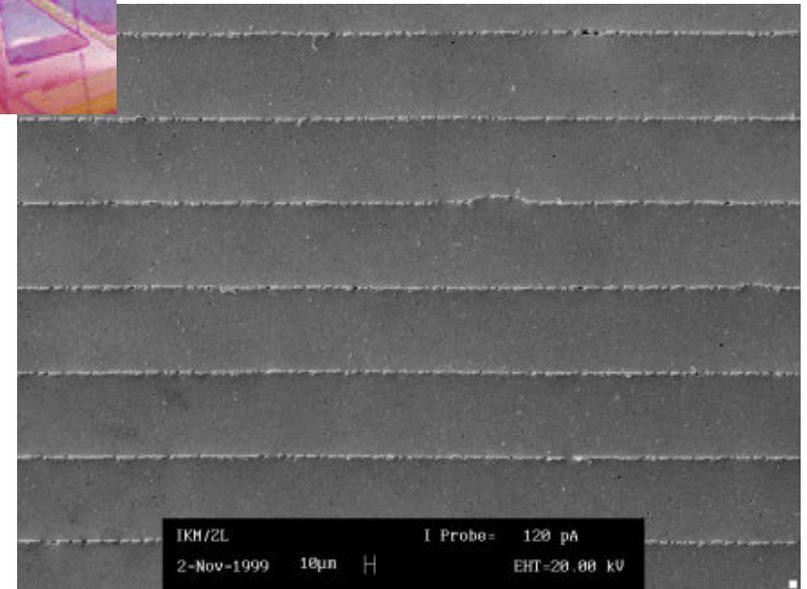


Fig. 10. Stapelaktuator. Der Scheibenstapel ist links gelagert und übt nach rechts eine Kraft aus. Die erforderliche Vorspannfeder ist nicht gezeichnet.

Anwendungsbeispiel: Einspritzventil-Betätigung



Hauptproblem: mechanische Spannungen



- Frequenzfilter

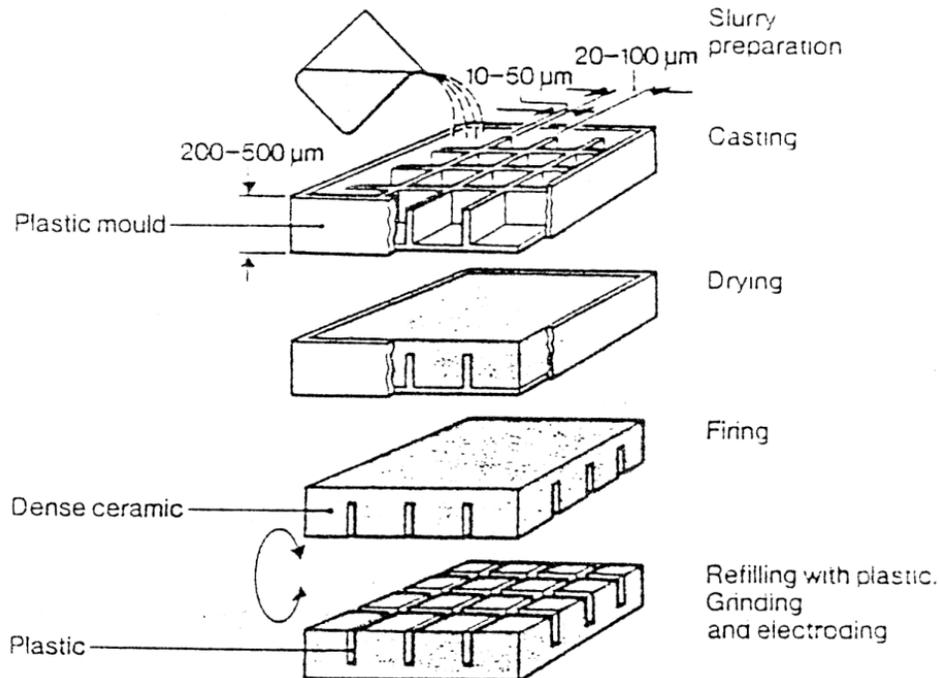
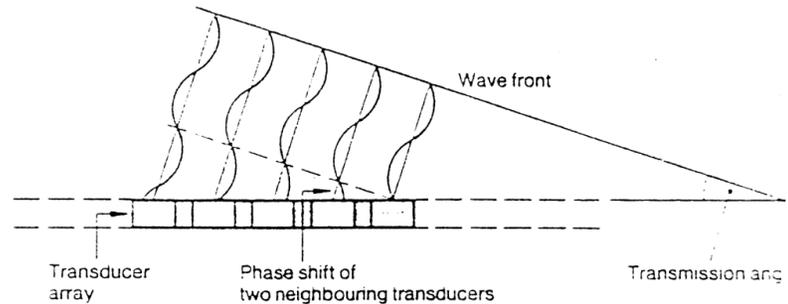
Anregung und Detektion mechanischer Oberflächenwellen mit auf eine Dickschicht aufgetragenen Interdigitalelektroden

- Phased Array

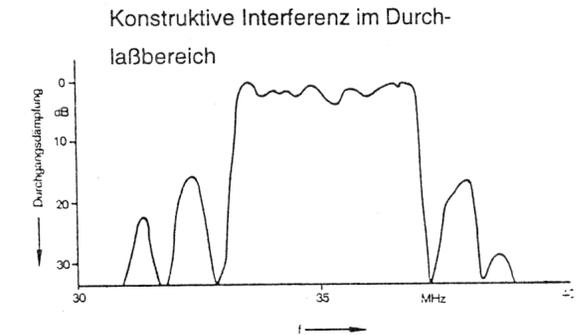
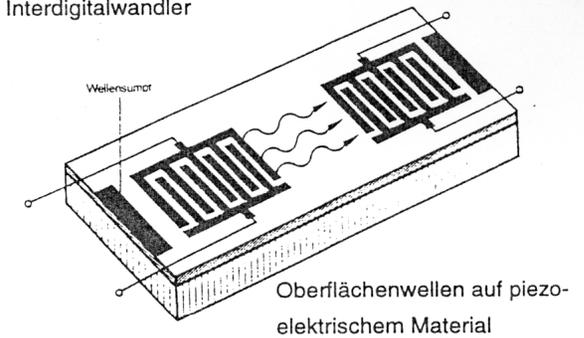
### Ultraschall-Bildgebung

Prinzip des Phased Array.

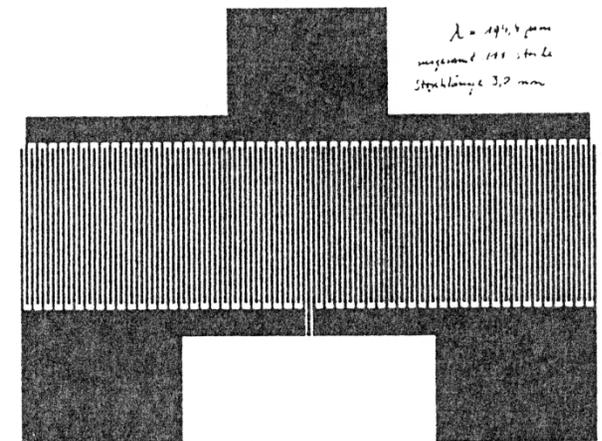
Durch zeitverzögerte Ansteuerung einzelner Wandler können Wellen in verschiedene Winkel gesendet und ebenso die Echos winkelselektiv empfangen werden.



Piezoelektrisches Oberflächenwellenfilter  
Eingangs- und Ausgangswandler:  
Interdigitalwandler



Piezoelektrisches Oberflächenwellenfilter  
UKW-Zwischenfrequenzfilter  
10,7 MHz auf Piezokeramik



## 4.4 Ferroelektrisch-antiferroelektrisch schaltende Materialien

System  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{PbZrO}_3$  -  $\text{PbSnO}_3$ . Im Prinzip sind durch die Volumenänderung am feldinduzierten Phasenübergang zwischen ferroelektrischem und antiferroelektrischem Zustand größere Dehnungen realisierbar als in Piezoelektrika. Die Lebensdauer ist aber wegen der größeren mechanischen Beanspruchung des Materials im Moment noch unzureichend.

## 4.5 Elektrostriktion

Alle Dielektrika sind elektrostriktiv (zur Erinnerung: nur diejenigen mit nicht zentrosymmetrischer Kristallsymmetrie sind piezoelektrisch). Die Elektrostriktion ist ein quadratischer Effekt (Effekt 2. Ordnung):

$$S = Q P^2$$

S : elastische Dehnung, P : induzierte Polarisierung,  
Q : Kopplungskoeffizient ( $\sim 10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2}$ )

Die Kopplungskoeffizienten sind im Vergleich zum piezoelektrischen Effekt viel kleiner; wegen der quadratischen Abhängigkeit von der (sehr hohen) Polarisierbarkeit werden trotzdem Längenänderungen um 0.1 % erreicht. Wesentlich größere Verformungen sind auch bei Piezoelektrika nicht nutzbar, weil sie die Langzeitstabilität zu sehr beeinträchtigen. Diese ist in elektrostriktiven Materialien generell besser als bei Piezoelektrika, weil die Alterungseffekte (lokal abweichende Umwandlungstemperaturen, Ansteigen des Verlustfaktors, mechanische Verspannungen) geringer sind.

Wichtig für Anwendungen: die mechanische Verformung ist unabhängig vom Vorzeichen des elektrischen Feldes; im elektrischen Wechselfeld Schwingen mit der doppelten Feldfrequenz. Materialsystem:  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$

# 5. Pyroelektrizität

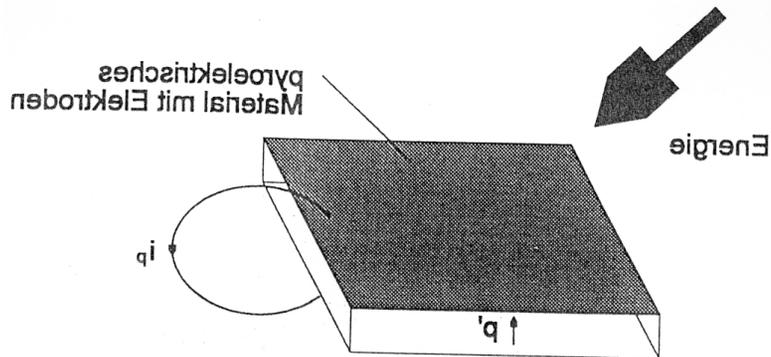
- **Grundlagen**
- **Betriebsarten**
- **Materialien**
- **Anwendungen und Bauformen**

Pyroelektrika: spontan polarisierbar; Temperaturerhöhung verursacht Abnahme der spontanen elektrischen Polarisation

Polarisationsänderung → Pyrostrom

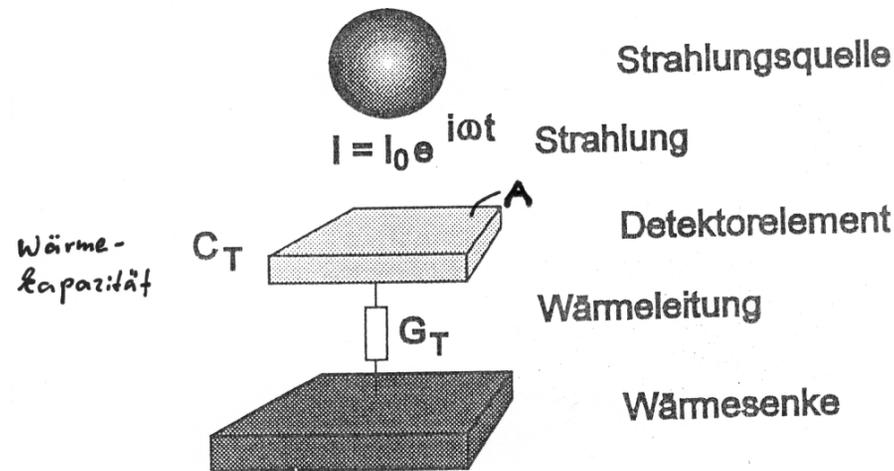
$$i_p = A p_{\perp} dT/dt;$$

A : bestrahlte Fläche,  
p<sub>⊥</sub> : Polarisationskomponente senkrecht dazu  
(pyroelektrischer Koeffizient),  
dT/dt : zeitliche Änderung der Elementtemperatur



- Infrarotdetektoren für veränderliche Bestrahlungsstärke (Bewegungsmelder)
- bei gleichbleibender Bestrahlungsstärke: Pyrostrom klingt ab → *Chopper* zur periodischen Unterbrechung der IR-Strahlung

## Prinzipieller Aufbau eines pyroelektrischen Infrarotdetektors:



## Empfindlichkeit

– Definition:

Stromempfindlichkeit (Responsivität)  $R_I := |I / P|$ , Ausgangsstrom / Eingangsleistung

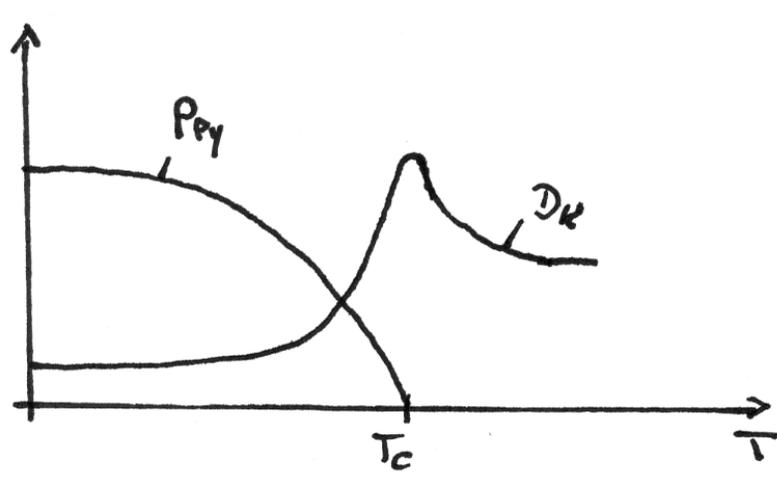
$$R_I = \rho_{\perp} A \omega / (G_T \sqrt{1 + (\omega \tau_T)^2}) \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} \omega : \text{Kreisfrequenz der Wärmestrahlung} \\ \tau_T = C_T / G_T : \text{thermische Zeitkonstante} \\ C_T : \text{Wärmekapazität, } G_T : \text{Wärmeleitung} \end{array}$$

$C_T$  und  $G_T$  sollten möglichst klein sein!

– Daneben lassen sich *Figures of Merit* definieren, in die zusätzlich elektrische Kenngrößen des Pyroelektrikums eingehen: relative Dielektrizitätskonstante (→ Frequenzabhängigkeit), dielektrischer Verlust (→ elektronisches Rauschen). Beide Parameter sollten klein sein.

## Betriebsarten

- konventionelle pyroelektrische Betriebsart bei  $T \ll T_C$   
nutzt die Abnahme der spontanen Polarisation als Funktion der Temperatur
- dielektrische *Bolometer*-Betriebsart  
Ausnutzung der starken Änderung der Permittivität knapp oberhalb der pyroelektrischen Curie-Temperatur zur Generierung eines Spannungssignales:  
statt durch spontane Polarisation wird die Ladungstrennung durch eine Vorspannung (*Bias*) herbeigeführt.  
Vorteil: kleinere dielektrische Verluste, weil der Beitrag der Domänenbewegung wegfällt



## Materialien

### Einkristalle von Salzen

Triglycinsulfat  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (TGS) und deuteriertes TGS (DTGS)

Die Ferroelektrizität beruht auf der Polarisierung der Glycingruppe

- Hoher pyroelektrischer Koeffizient auf Grund der niedrigen ferroel. Curie-Temperatur
- Hohe Spannungsempfindlichkeit  $(\text{FOM})_V$
- Hohe dielektrische Verluste
- Wasserlöslich, hygroskopisch

### Ferroelektrische Polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF)

- Eignung für großflächige Dünnschichten: billig
- Niedriger pyroelektrischer Koeffizient im Vergleich zu TGS

### $\text{LiTaO}_3$ - Einkristalle

- Hoher Schmelzpunkt ( $1650^\circ\text{C}$ ), hohe Curie-Temperatur ( $665^\circ\text{C}$ )
- Niedrigere Dielektrizitätskonstante, niedrigere dielektr. Verluste als TGS
- Niedrigerer pyroelektrischer Koeffizient;  $(\text{FOM})_V$  ca. 1/4 von TGS
- Etwas höhere Wärmeleitfähigkeit
- Zum Einsatz in Einzeldetektoren / Zeilenarrays auf ca.  $20\ \mu\text{m}$  gedünnt: teuer

### Dotierte $\text{PbTiO}_3$ - und $\text{PbZrO}_3$ - Keramik

(Dotierung von r- $\text{PbZrO}_3$  mit Ti, La, Fe, Ni, Cr, Nb / von t- $\text{PbTiO}_3$  mit Mn, RE, Ca, Co, W)

Die spontane Polarisierung ist v. a. bei  $\text{PbTiO}_3$  sehr groß; undotierte Keramik ist wegen der starken Gitterverzerrung beim Abkühlen unter die Curie-Temperatur nicht herstellbar

- Große pyroelektrische Koeffizienten; hohe Curie-Temperatur ( $490^\circ\text{C}$  bei  $\text{PbTiO}_3$ )
- Hohe Dielektrizitätskonstanten und dielektrische Verluste,  $(\text{FOM})_V$  niedriger als bei TGS

Material	Pyroko- effizient $p'$ [ $10^{-4} \text{ C/m}^2 \cdot \text{K}$ ]	$\epsilon$	$\tan \delta$	Spezifische Wärme $c'$ [ $10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$ ]	$(\text{FOM})_V$ [ $\text{m}^2/\text{C}$ ]	$(\text{FOM})_{D^*}$ [ $10^{-5} \text{ Pa}^{-0.5}$ ]	Curie- Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
TGS (35 $^{\circ}\text{C}$ )	5,5	55	0,025	2,6	0,43	6,2	49
DTGS (40 $^{\circ}\text{C}$ )	5,5	43	0,02	2,4	0,6	8,3	61
PVDF	0,27	12	0,015	2,43	0,1	0,88	80
LiTaO <sub>3</sub>	2,3	47	0,005	3,2	0,17	5,0	665
Pb(Sc,Ta)O <sub>3</sub>	38	4200	0,002	2,7	0,04	16	20-30
mod. PZT- Keramik	4,4	310	0,007	2,5	0,06	4,0	
mod. PT-Keramik	3,8	220	0,006	2,5	0,08	4,4	
mod. PZT- Keramik, Zr reich	3,9	200	0,006	2,5	0,09	4,8	
PZT-Schicht	2	320	0,01	2,5	0,03	1,5	

Tab. 1: Pyroelektrische Eigenschaften und Figure of merit (FOM) einiger wichtiger ferroelektrischer Materialien

### Pyroelektrika im Vergleich mit Halbleiterdetektoren:

- Nur auf Leistungsänderungen empfindlich
- Große spektrale Bandbreite (zu niedrigen Energien hin nicht durch die Bandlücke begrenzt)
- Preisgünstig, geringer Kühlaufwand

Photodetektoren	Betriebstemperatur [K]	Spektralbereich [ $\mu\text{m}$ ]	Rel. Leistungsbgz. Detektivität
Cd <sub>0.35</sub> Hg <sub>0.65</sub> Te	195	2-5	100 %
Cd <sub>0.2</sub> Hg <sub>0.8</sub> Te	77	8-11.5	46.7 %
Pyrodetektoren			
LiTaO <sub>3</sub>	300	beliebig	13.3 %
(Pb,Lu)TiO <sub>3</sub>	300	beliebig	3.3 %

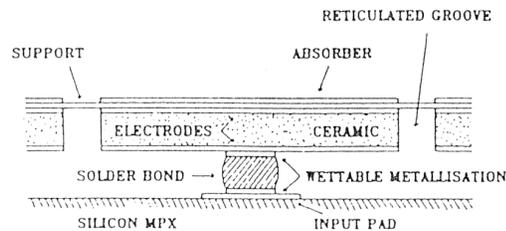
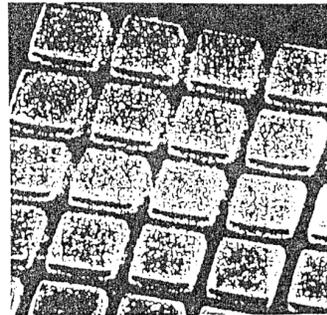
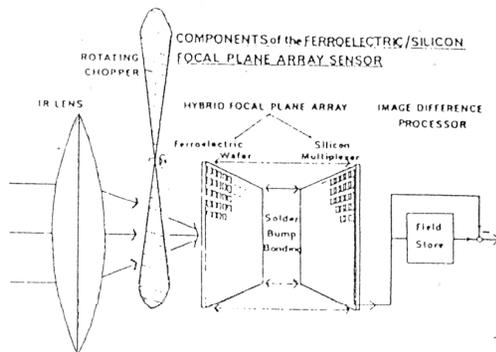
# Anwendungen

Bewegungsmelder (meist aus PVDF), berührungslose Temperaturmessung, IR-Spektrometer, Gasanalyse, Wärmebildkameras

## Bauformen von Detektorarrays für Wärmebildkameras

- Solder-Bump-Technologie aus Bulk-Keramik bzw. Einkristallen  
 Bearbeitungsschritte Schleifen + polieren, Schneiden und Sägen von Gräben → sehr teuer, begrenzt miniaturisierbar

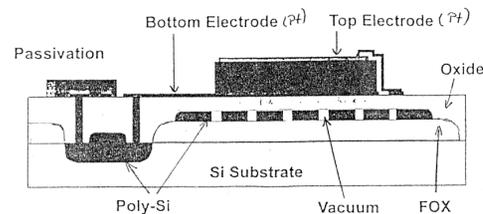
Solder-Bump Array



IR-Kamera

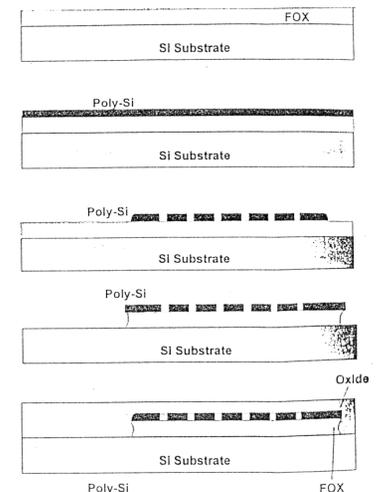
- Integrierte Arrays in keramischer Dünnschicht-technik auf Siliziumsubstraten (Entwicklungsziel)  
 Problem der Hitzebeständigkeit; thermische Isolierung der Detektorschicht vom Substrat → Hohlstrukturen, Mikrostrukturierung notwendig

Thin Film Array



Surface Micromachined Pyroelectric Pixel (schematic)

Siemens



Surface Micromachining (schematic)