

## Materialwissenschaften, WS 2004/2005

*Ernst Bauer, Ch. Eisenmenger-Sittner  
und Josef Fidler*

- 1.) Kristallstrukturen
- 2.) Strukturbestimmung
- 3.) Mehrstoffsysteme
- 4.) Makroskopische Eigenschaften von Festkörpern  
- **thermische Eigenschaften**

Vorlesung am 9. Jänner 2008

## Thermische Eigenschaften

Definition:

### Spezifische Wärme

mit  $H = U + pV$

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

$$C_p \equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

reversible Prozesse:

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad C_p \equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

**definiert ENTROPIE**

Festkörper als System schwingungsfähiger Teilchen: Nach Gleichverteilungssatz gleiche kinetische und potentielle Energie; also **jeweils**  $E_{k,p} = (3/2)k_B T$

Für 1 Grammatom:  $3N_A k_B T = 3RT$

→  $C = dU/dT = 3R = 25 \text{ J / (mol K)}$  **Dulong - Petit**

Energie des **Festkörpers durch Oszillatoren** repräsentiert:

a):  $\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\beta) - 1}$

Besetzungswahrscheinlichkeit der Oszillatoren mit Frequenz  $\omega$  und Temperatur  $T$  ( $\beta = k_B T$ )

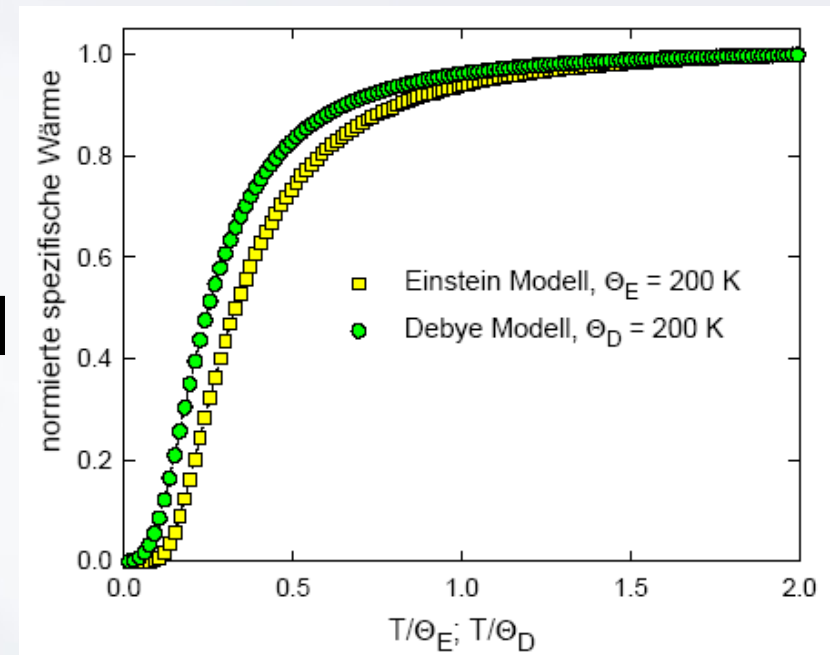
Einsteinmodell:  $N$  Oszillatoren schwingen mit Frequenz  $\omega$

**Gesamtenergie**  $E = N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{N \hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\beta) - 1}$   $\longrightarrow$

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N k_B \left( \frac{\hbar\omega}{\beta} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/\beta)}{[\exp(\hbar\omega/\beta) - 1]^2}$$

tiefe Temperaturen:  $C \sim \exp[-\hbar\omega/(k_B T)]$

hohe Temperaturen:  $C \sim 3 N k_B$   
(wie Dulong Petit)



## Das Debye Modell

System N-gekoppelter Oszillatoren

$$U(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1}$$

Gesamtenergie

$$U = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega g(\omega)}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} d\omega$$

$g(\omega)$  .... Zustandsdichte der Phononen, mit

$$\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 3N$$

Gitterschwingungen als Schallwellen:  $\omega = v_s \cdot q$ . **Dispersionsrelation**

Dichte der Zustände im reziproken Raum (vgl. „freie Elektronen“):

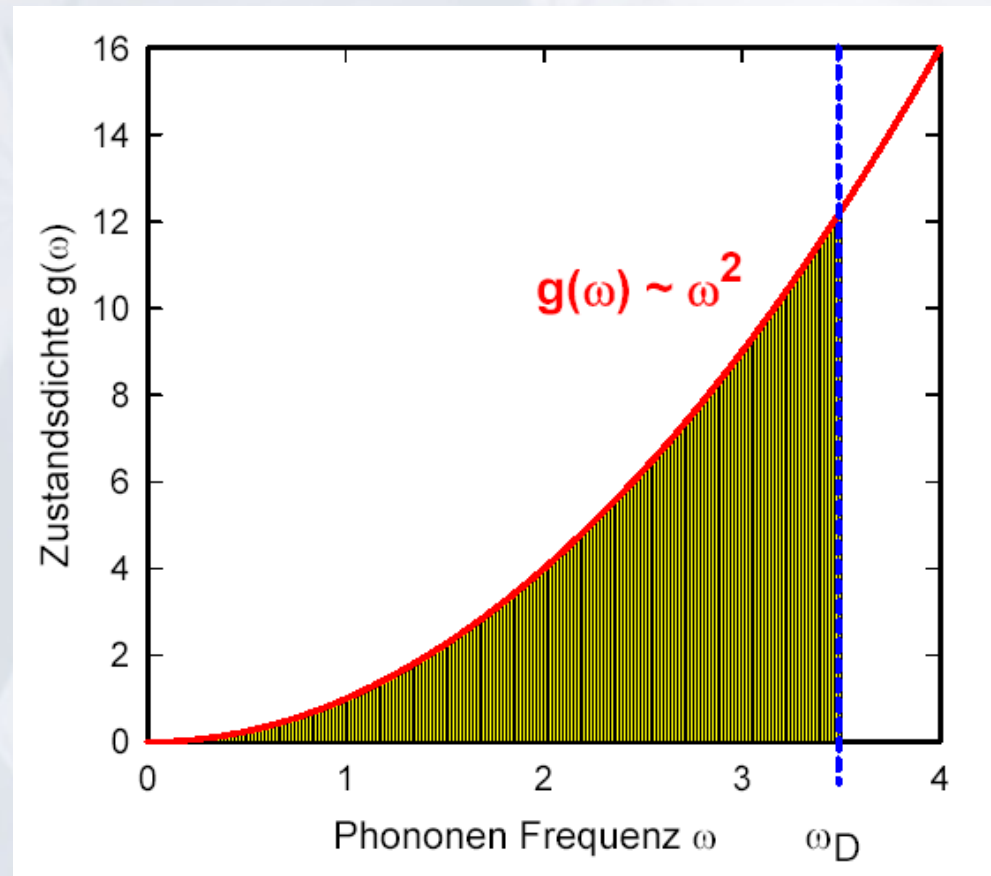
**k-Raum: jeder erlaubte Wert von  $\mathbf{k}$  nimmt Volumen von  $(2\pi/L^3)$  ein**

$$\left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 = \frac{V}{8\pi^3}$$

Alle  $N$  Oszillatorzustände müssen in entsprechendem Volumen (definiert durch Wellenvektor  $q$ ) untergebracht werden, also:

$$\frac{4\pi}{3}q^3 = \frac{4\pi}{3}\frac{\omega^3}{v_s^3} = N \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \Rightarrow N = \frac{V\omega^3}{6\pi^2v_s^3}$$

$$g(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v_s^3}$$



Annahme von P. Debye:

$$\bullet \quad g(\omega) = 0 \quad \forall \quad \omega > \omega_D$$

damit wird **innere Energie**:

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \left( \frac{\hbar\omega}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} \right) = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \left( \frac{\omega^3}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} \right) d\omega$$

Mit  $x = \hbar\omega/k_B T$  und  $x_D = \hbar\omega_D/k_B T = \Theta_D/T$  folgt

$$U = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}$$

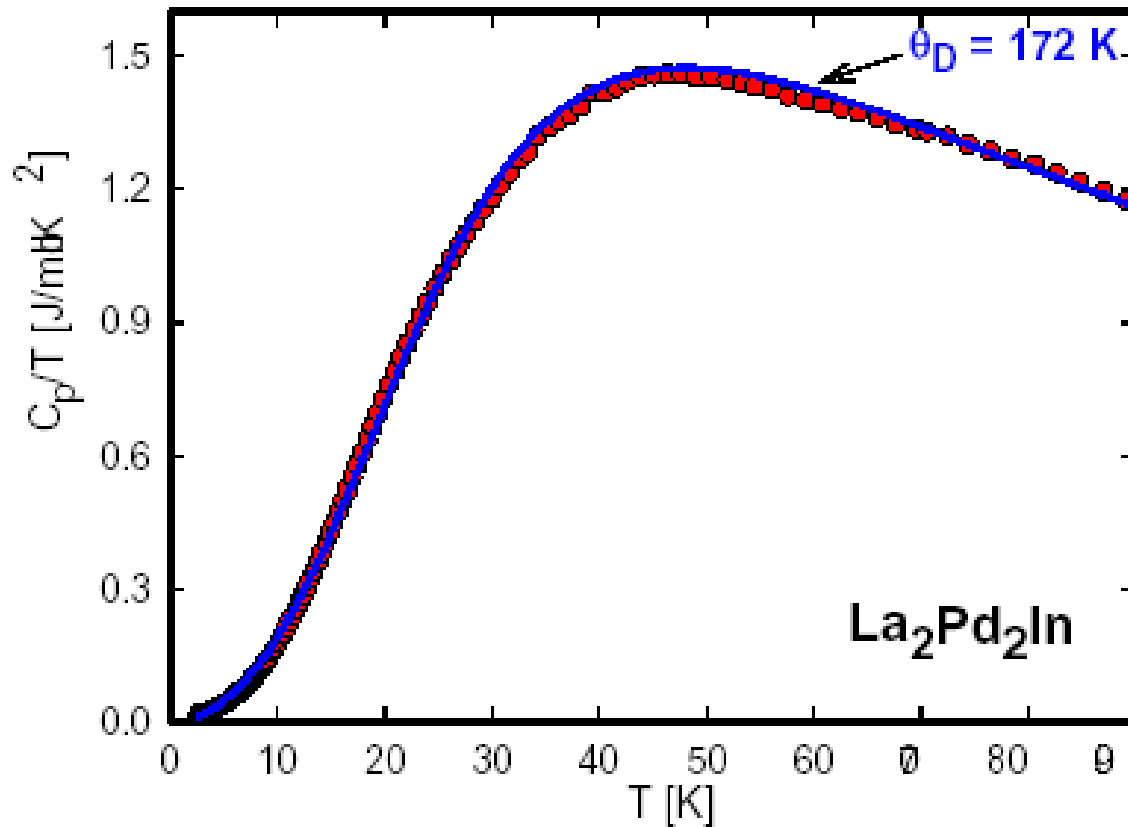
Für hohe und tiefe Temperaturen: **Reihenentwicklung des Debyeintegrals**:

• für  $T \gg \Theta_D$ :  $U = 3Nk_B T \longrightarrow c_v = 3Nk_B$

• Für  $T \ll \Theta_D$ :  $U = \frac{3}{5}\pi^4 Nk_B \frac{T^4}{\Theta_D^3} \longrightarrow c_v = \frac{12}{5}\pi^4 Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3$

gesamter Temperaturbereich:

$$c_v = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 J_4(T/\Theta_D)$$



durchgezogene Linie:

least squares Fit mittels  
Debyemodells und  
 $\theta_D = 172 \text{ K}$

hohe Debyetemp: starrer  
Festkörper (Diamant)

geringe Debyetemperatur:  
soft materials (Pudding)

spezifische Wärme eines metallischen Festkörpers:

$$C = C_{ph} + C_{el} + C_{mag} + C_{nuc} \rightarrow \text{nur bei tiefsten Temperaturen}$$

magn. Subsystem speichert Energie!

elektronischer Beitrag;  $\sim$  el. Zustandsdichte

## Magnetokalorischer Effekt

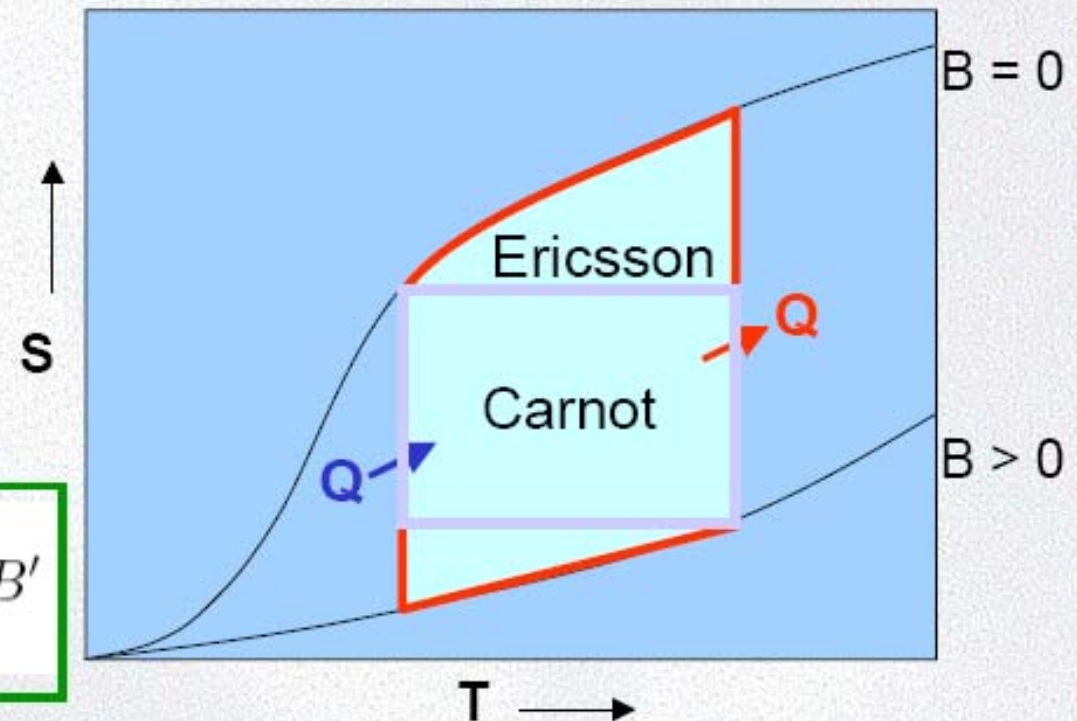
Änderung der Entropie eines magnetischen Materials im externen Magnetfeld führt zu Temperaturänderung. Besonders effizient bei magnetischen Phasenumwandlungen 1. Ordnung!

Temperaturänderung des Prozesses aus Magnetisierung und spezifische Wärme Messungen ermittelt.

$$S(B, T) = S_{mag}(B, T) + S_{phonon}(T) + S_{el}(T)$$

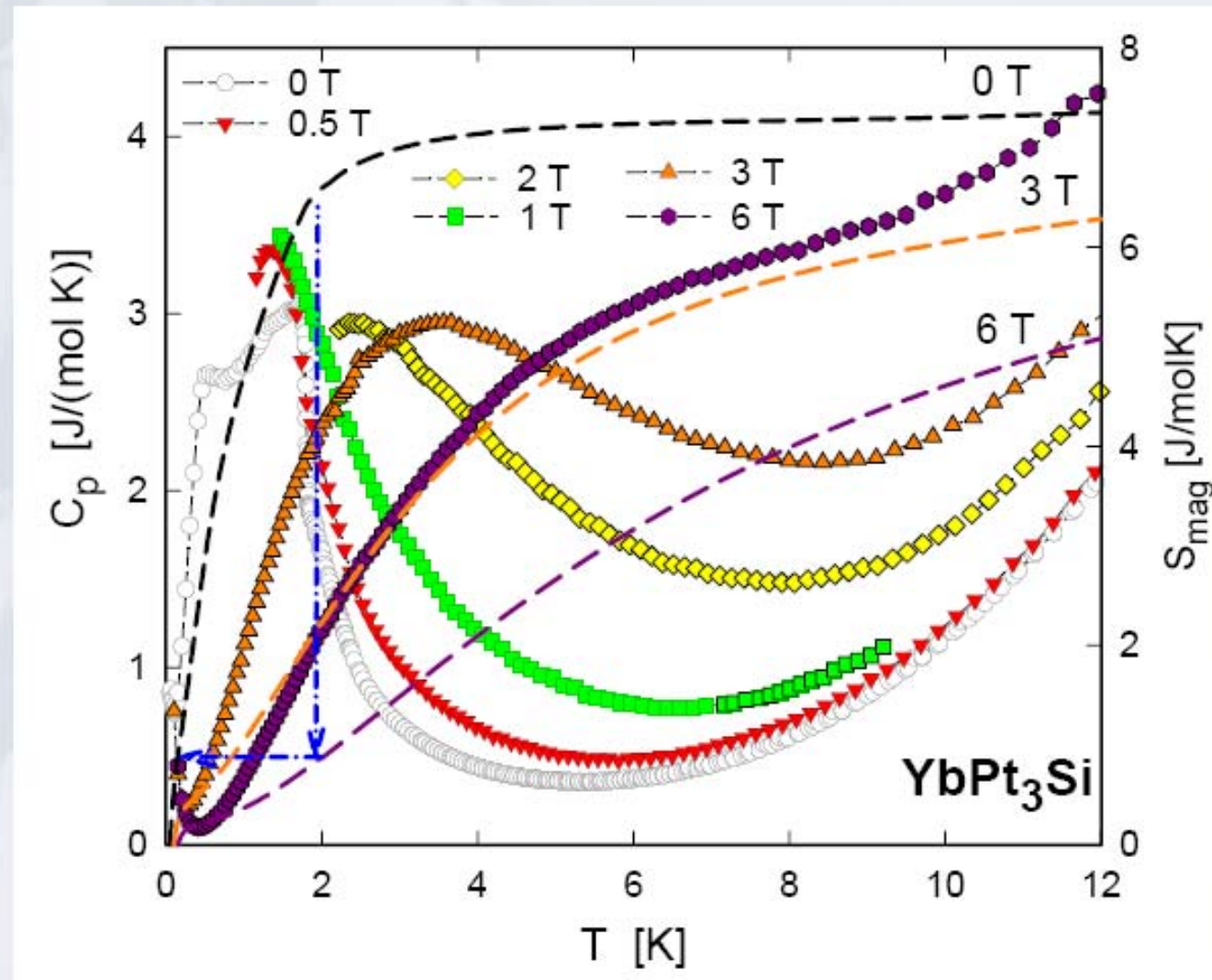
$$\Delta S_m(B, T) = \int_0^B \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB$$

$$\Delta T_{ad}(T, B) = - \int_0^B \frac{T}{C(T, B')} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right) dB'$$





## Magnetokalorischer Effekt bei tiefen Temperaturen



- entropy can be spread by relatively small fields to higher temperatures
- large cooling effect at  $2\text{ K}$  and field change from  $0$  to  $6\text{ T}$ .
- calorimeter cooled down to about  $0.5\text{ K}$ !

## Thermische Leitfähigkeit

Definition:  $Q = \lambda \frac{dT}{dx}$

C...spez. Wärme  
v...Teilchengeschw.  
l...freie Weglänge

aus kinetischer Gastheorie:  $\lambda = (1/3) C v l$

thermische Leitfähigkeit eines einfachen metallischen Festkörpers:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$$

e ... elektronischer Beitrag, ph .... Phononenbeitrag

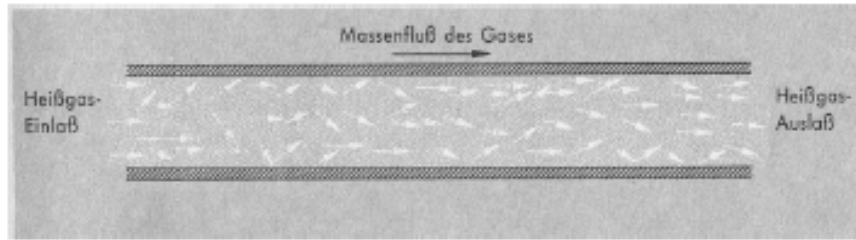
Definition:  $W_e = 1/\lambda_e$  ... Wärmewiderstand des elektronischen Teilsystems  
 $W_{ph} = 1/\lambda_{ph}$  ... Wärmewiderstand des phononischen Teilsystems

$$W_e = \sum_i W_{e,i}$$

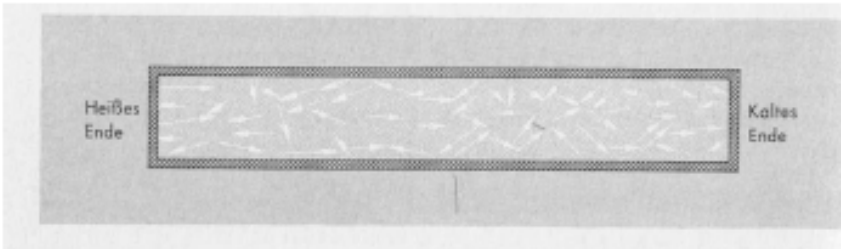
und

$$W_{ph} = \sum_i W_{ph,i}$$

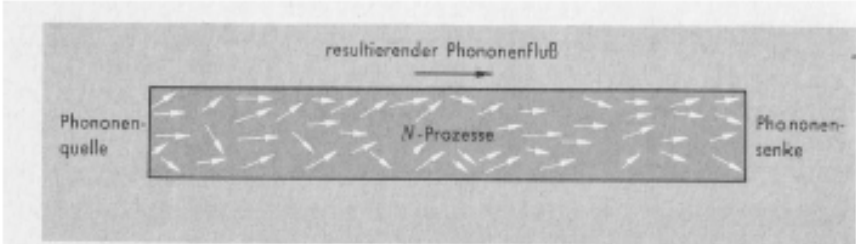
Wärmewiderstand aus Streuprozessen an Gitterfehlern, anderen Phononen, magnetischen Momenten, etc....



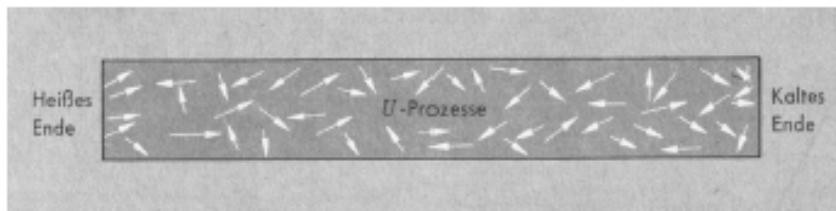
(a)



(b)



(c)



(d)

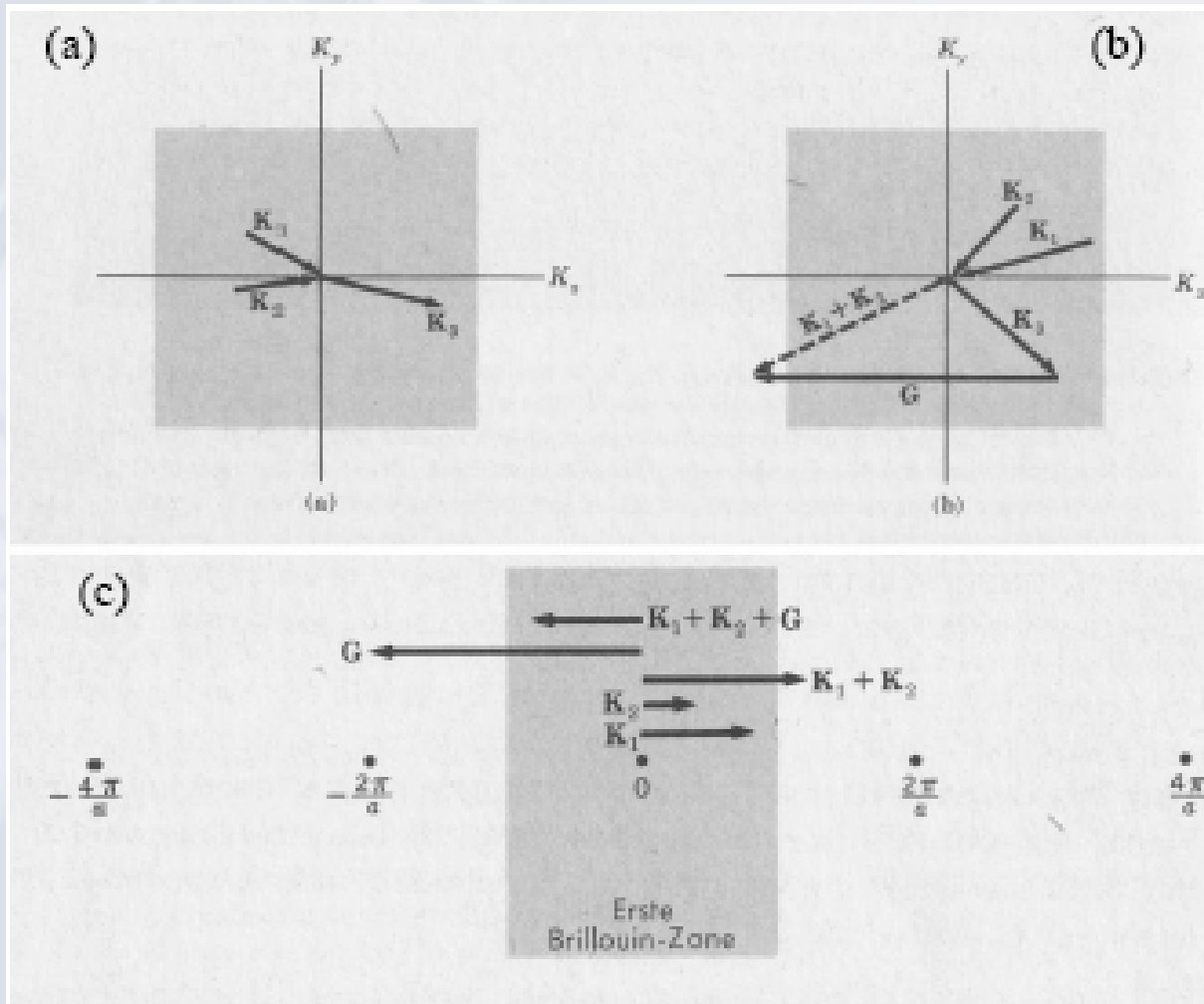
elastische Stöße ändern Impuls und Energie im Gasfluß nicht.

bei Wärmeleitfähigkeit ist KEIN Massefluss erlaubt; Stoßpaare mit hoher Energie wandern nach rechts, jene mit geringer Energie nach links

→ Gesamtenergie transport.

Normalprozesse ändern Phononenimpuls nicht.

Umklappprozesse ändern Phononenimpuls bei jedem Stoß.



### Normalprozesse

$$K_1 + K_2 = K_3$$

erzeugen kein thermisches Gleichgewicht; lassen den Gesamtwärmestrom unverändert.

### Umklappprozesse

$$K_1 + K_2 = K_3 + G$$

$G$  ... reziproker Gittervektor;  
kubisches Gitter:

$$G = \frac{2\pi}{a}$$

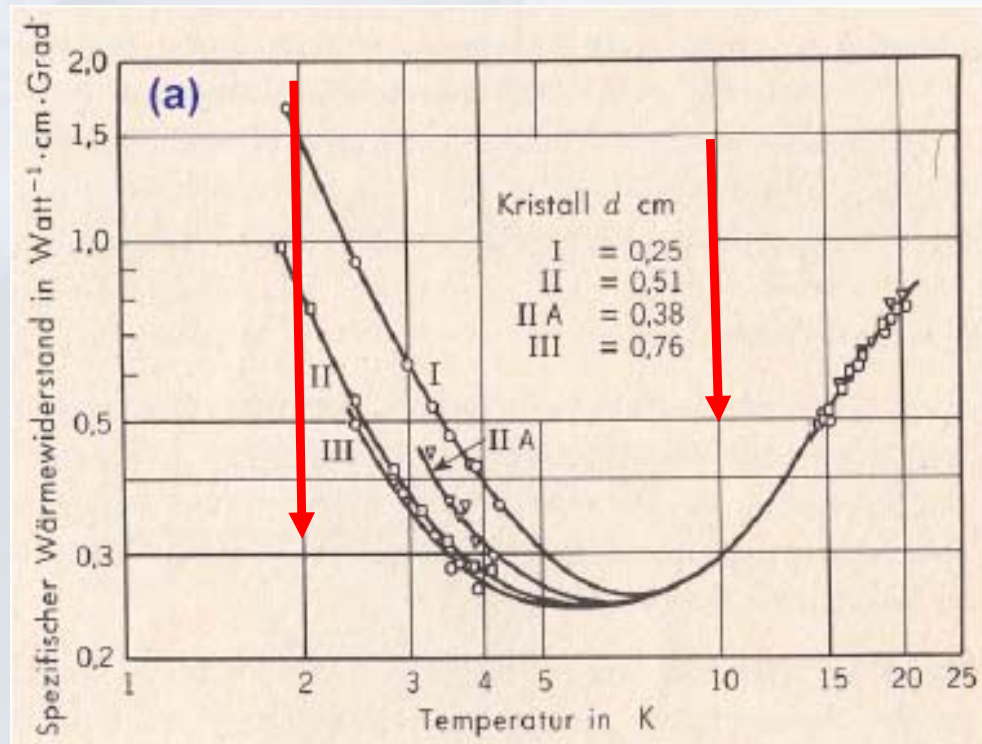
bei hohen Temperaturen: alle Phononen angeregt; Umklappprozesse bewirken große Impulsänderung;  $\lambda$  nimmt mit  $1/T$  ab.

Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen

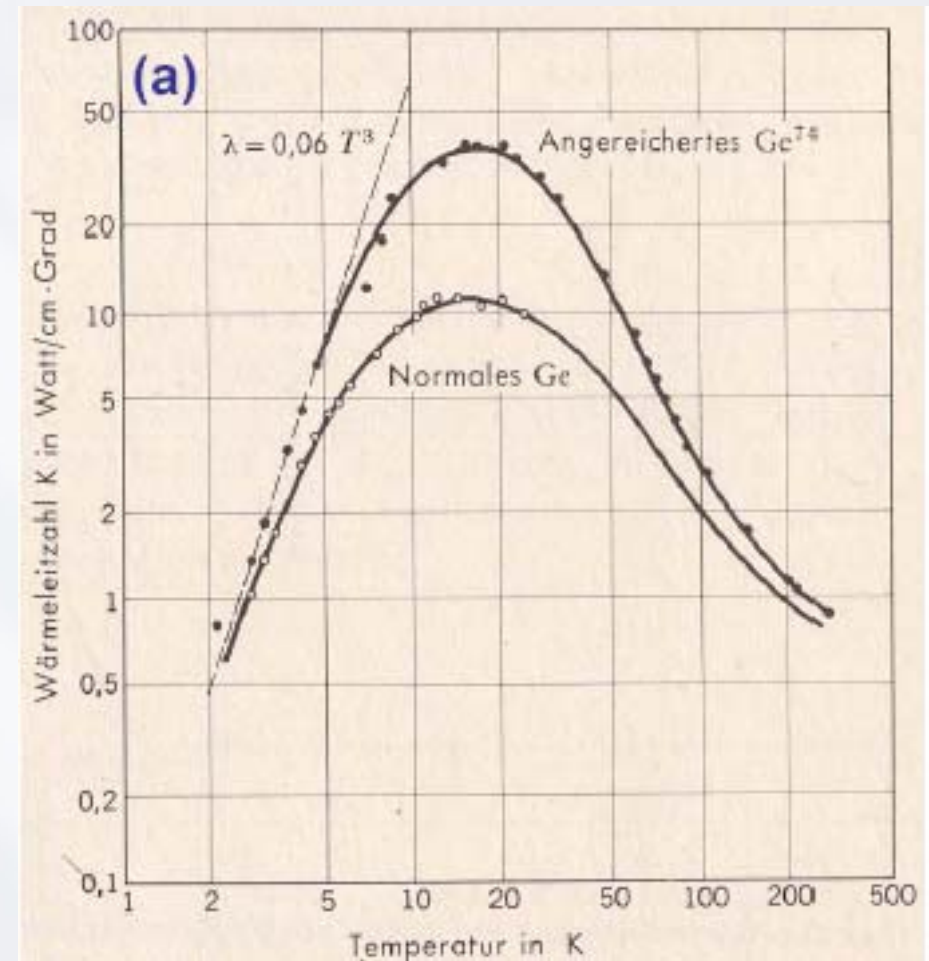
mittlere freie Weglänge der Phononen vergleichbar mit Probendimensionen

$$\lambda \approx CvD \sim T^3$$

C ... spez. Wärme, D ... Probendimensionen



**Punktdefekte, z.B. Isotope**  
 isotonenreine Materialien haben höhere thermische Leitfähigkeit;  
**weniger Streuprozesse**



Reale Metalle:

Elektronischer - und Gitterbeitrag von vergleichbarer Größe, d.h.,  $\lambda_e \sim \lambda_{ph}$

Wiedemann-Franz Gesetz:

$$\lambda_e = \frac{L_e T}{\rho} \approx \frac{L_0 T}{\rho}$$

$$\text{Lorenzzahl } L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$$

Gitterbeitrag  $\lambda_{ph}$  aus:

$$\lambda_{ph} = \lambda - \frac{L_0 T}{\rho}$$

**Debyemodell der thermischen Leitfähigkeit:**

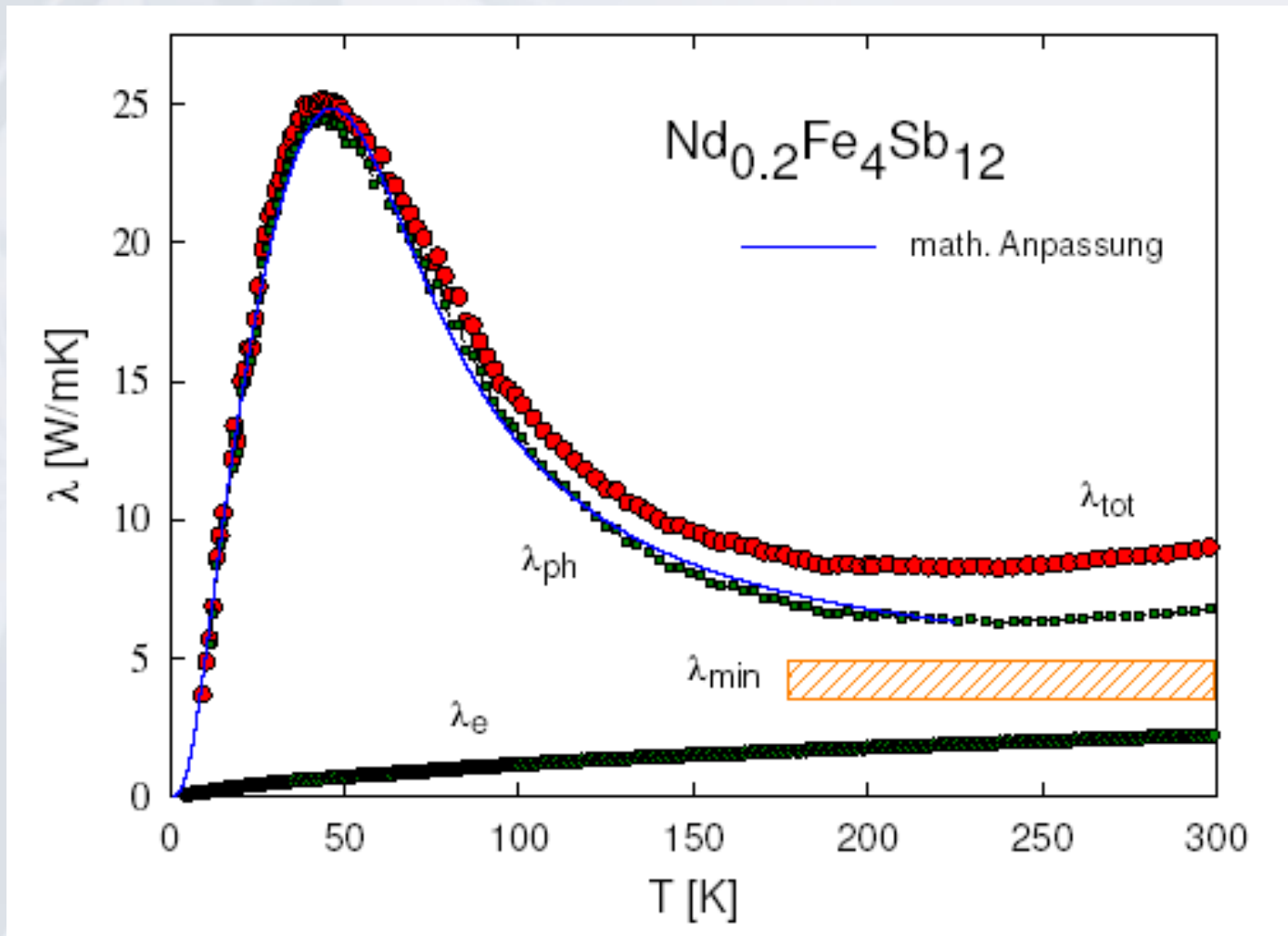
$$\lambda_{ph} = CT^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_c x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2} dx$$

gesamte Relaxationszeit:

$$\tau_c^{-1} = \tau_B^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_e^{-1} \quad \text{mit}$$

$$\tau_B^{-1} = B \quad \tau_D^{-1} = D\omega^4 \quad \tau_U^{-1} = U\omega^2 T \exp(-\theta_D/3T) \quad \tau_e^{-1} = E\omega$$

# Thermische Leitfähigkeit von Skutteruditen



●  $\lambda_{\text{ph}} \gg \lambda_{\text{e}}$

$\lambda_{\text{ph}}$  nahe am theoretischen Limit (Streuung an jedem Gitterbaustein)

thermoelektrische Leistungsfähigkeit:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \lambda} > 1$$

notwendig, für technische Anwendung

## Thermische Ausdehnung

**Definition:**

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

..... für Änderung des Volumens,  
ähnlich für Fläche und Längen

1. Näherung für Flüssigkeiten:  $\beta_{fl} = a + bT + cT^2$

	NaCl	Fe (bcc)	SiO <sub>2</sub> (hex.)	In	Teflon	U	SiO <sub>2</sub> (Glas)
200 K	35.3	10.1	4.9	39.5	85	22	-0.13
300 K	39.7	11.8	7.4	52.9	> 500	23	+0.41
400 K	43.0	13.2	8.8	77.3	150	24	0.55

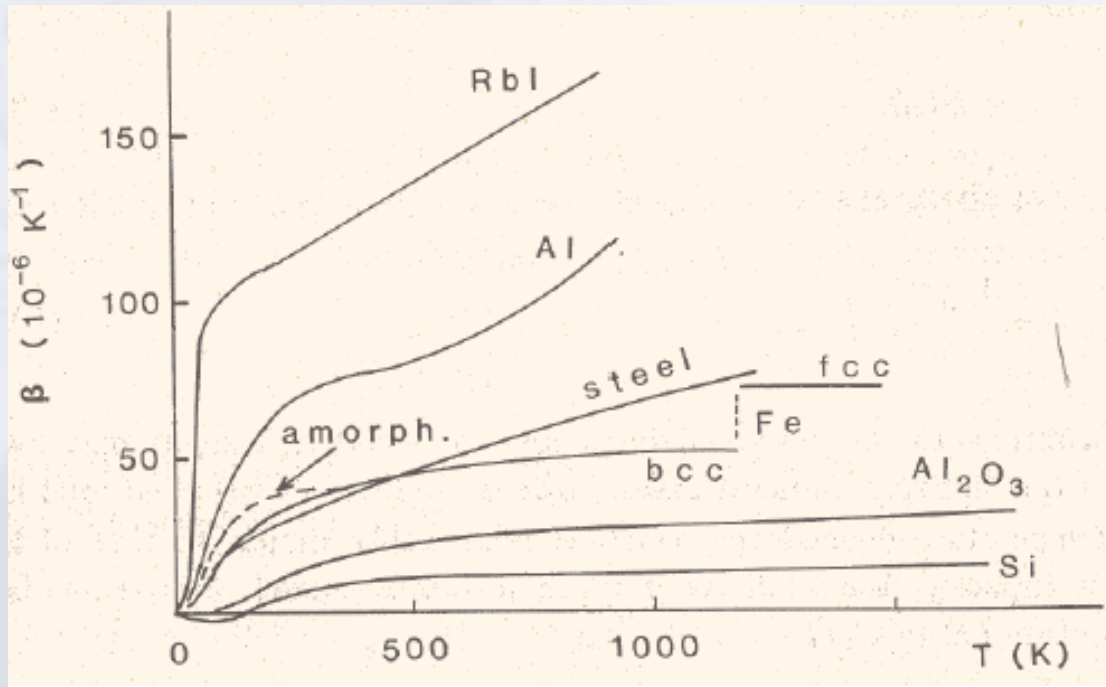
Tabelle 4.1: Koeffizient der linearen thermischen Ausdehnung verschiedener Festkörper bei verschiedenen Temperaturen. Alle Ausdehnungswerte mal  $10^{-6}$ !

Grund der thermischen Ausdehnung: **Asymmetrie des Bindungspotentials** zwischen Atomen; d.h. **Anharmonizitäten**; nicht erklärbar durch harmonische Oszillatoren.

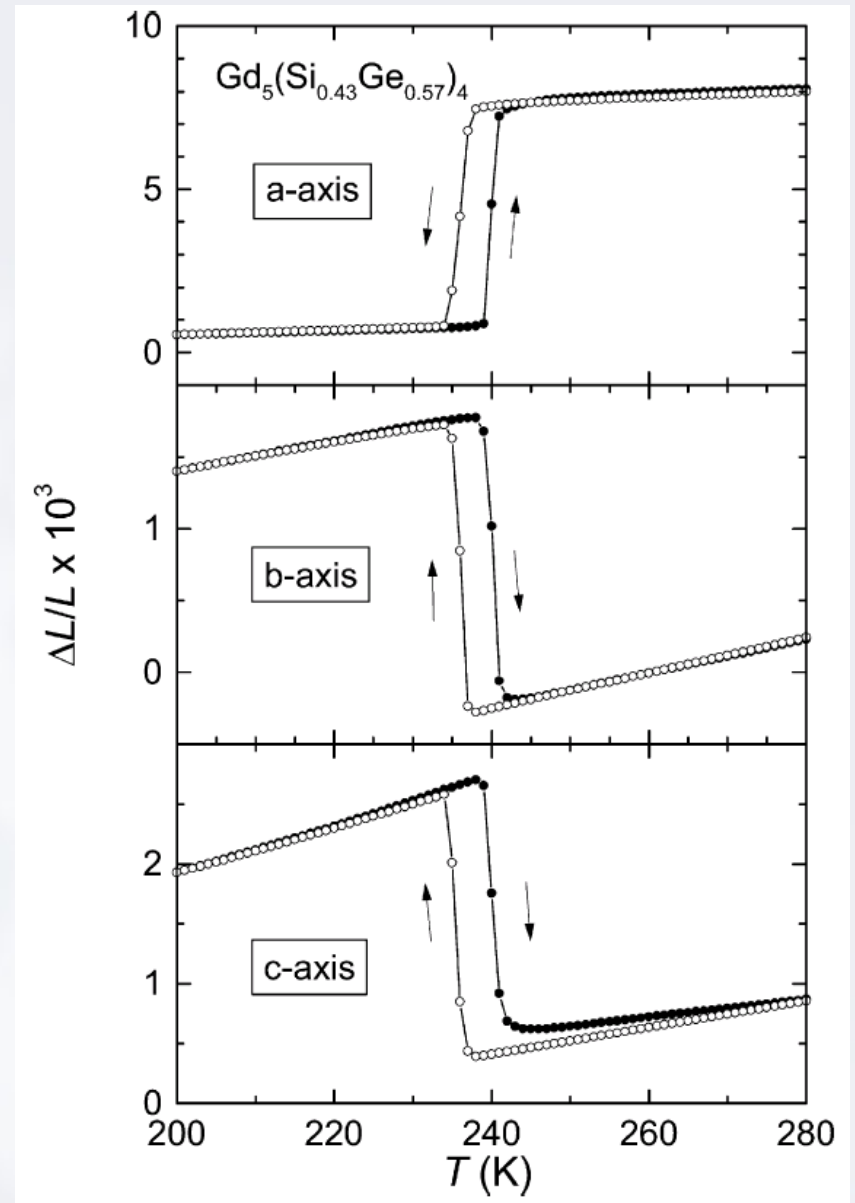
Neben Gitterschwingungen auch Elektronen, magnetische Momente, Phasenübergänge; kann zu negativen Werten führen!



# Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung verschiedener Festkörper



Thermische Ausdehnung kann richtungsabhängig sein!



Die thermische Ausdehnung ist korreliert mit der spezifischen Wärme  $C_p$

$$\beta = \frac{\Gamma C_p}{V B_s}$$

$\Gamma$  ... Grüneisenparameter, Größenordnung 1 für stabile Systeme; 100 für anormale Systeme (bei tiefen Temp.)  
 $B_s$  ... Kompressionsmodul (= **bulk modulus**)

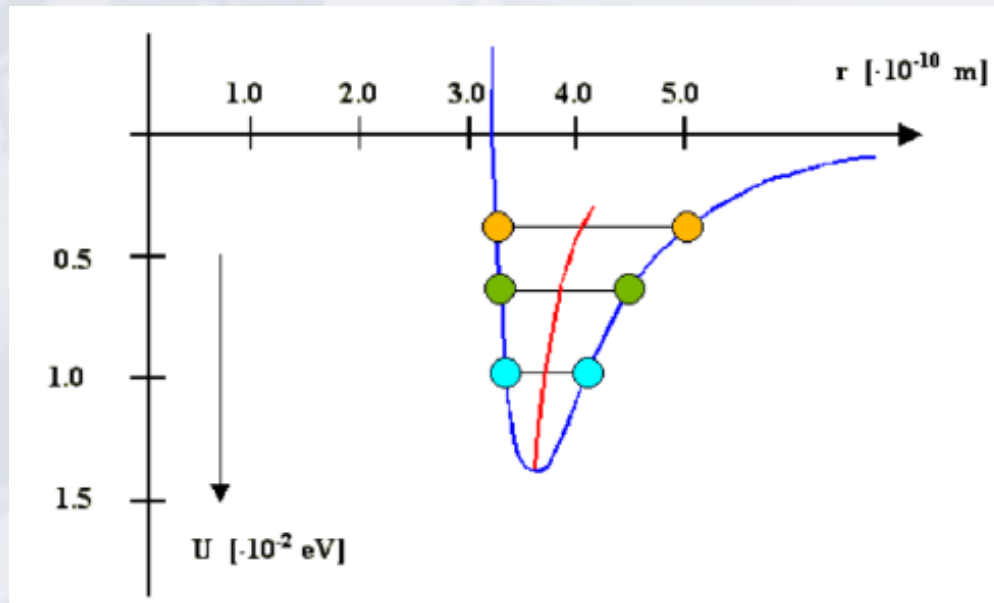
$\Gamma$  gibt Volumenabhängigkeit physikalischer Größen an!

Mit  $C_p = a_{el}T + a_{gitt}T^3$  folgt  $\beta = \frac{1}{V B_s} (\Gamma_{el}\alpha_{el}T + \Gamma_{gitt}\alpha_{gitt}T^3)$

Gitterschwingungen in **harmonischer Näherung**: keine thermische Ausdehnung ( $\mathbf{F} = \mathbf{c}\cdot\mathbf{x}$ ;  $\mathbf{U} = \frac{1}{2} \mathbf{c} \mathbf{x}^2$ )! Anharmonische Beiträge (Terme höherer Ordnung) des Gitterpotentials relevant.

Durch steilere Potentialskurve ist für Schwingung die Auslenkung in Richtung eines näheren Nachbaratoms kleiner und gleichzeitig die rücktreibende Kraft größer; weniger Zeit in Nähe des Nachbaratoms, Abstände zwischen den Atomen sind im Mittel größer als der Gleichgewichtsabstand.

## Berechnung der thermischen Ausdehnung einfacher Festkörper:



### Potential im Kristall

$$U = (3/2)k_B T = -\frac{A}{r_{ex}^n} + \frac{B}{r_{ex}^m}$$

A, B, n, m .... Parameter für Potential

Potential sorgt für  
Gleichgewichtsabstand  $r_0$

Energie an Extremalposition entspricht  $(3/2)k_B T$ ;

für  $m, n > 4$  keine analytische Lösung -> **Taylorreihenentwicklung**

$$U = U_0 + (1/2)U_0''x^2 + (1/6)U_0'''x^3 + \dots, \text{ Sowie } U'_0 = U'(r=r_0) = 0$$

Bildung der 1., 2., und 3. Ableitung  
(vgl. Skriptum), ergibt:

$$U(x) = U_0 \left( 1 + \frac{nm x^2}{2r_0^2} - \frac{nm(n+m+3)x^3}{6r_0^3} \right)$$

Amplitude für Wert bei  $U_0 + (3/2)k_B T$

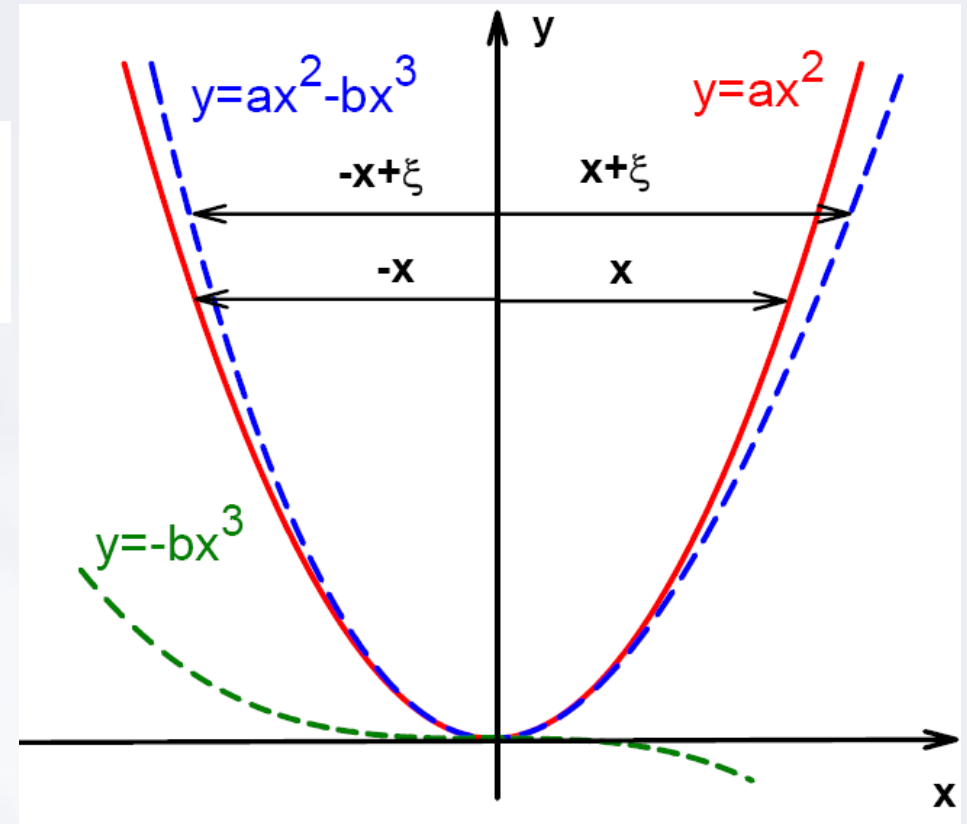
$$(3/2)k_B T = \left( \frac{nm x^2}{2r_0^2} - \frac{nm(n+m+3)x^3}{6r_0^3} \right)$$

mit  $\xi = r - r_0 = \epsilon_{therm} r_0$

folgt (vgl. Skriptum):  $\xi = -\frac{k_B T U_0'''}{2(U'')^2}$

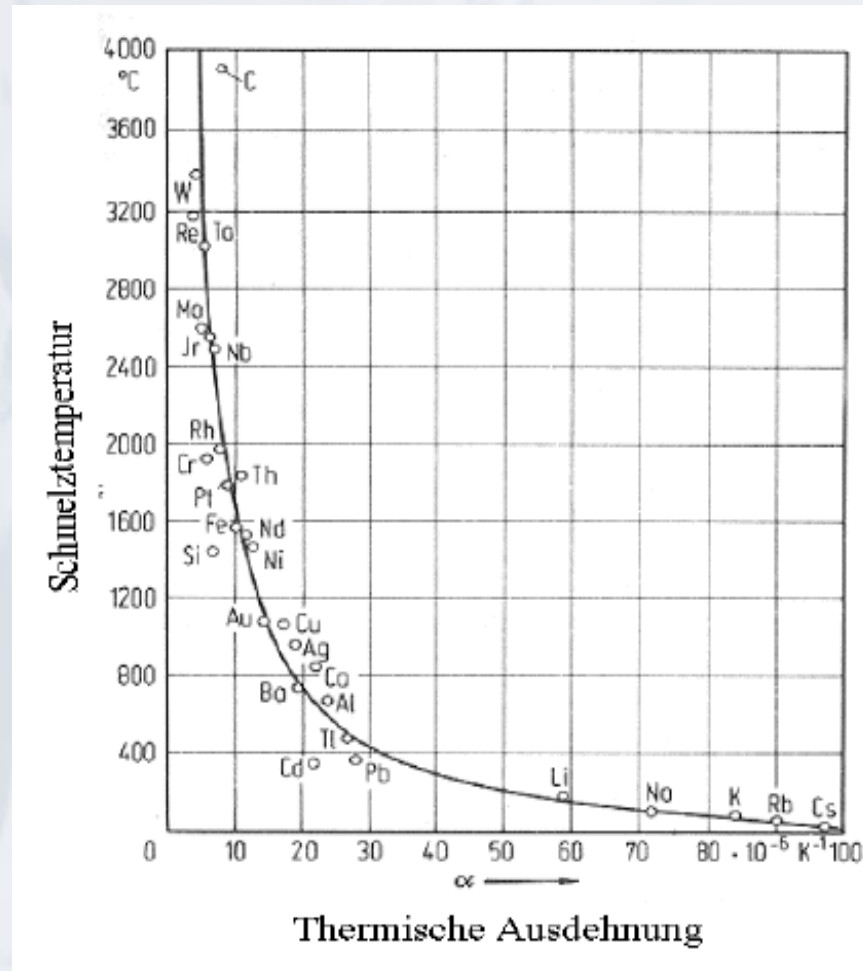
Mit Definition  $\alpha = \frac{\epsilon_{therm}}{T} = \frac{\xi}{r_0 T}$

gilt  $\alpha = -\frac{k_B T U_0'''}{2(U'')^2 r_0 T} = -\frac{-U_0 [nm(n+m+3)/r_0^3] k_B T}{2r_0 T [U_0 (nm/r_0^2)]^2} = \frac{(n+m+3)k_B}{2nmU_0}$



Thermische Ausdehnung umgekehrt proportional zur Bindungsenergie  $U_0$

Bekannt: Schmelzpunkt des Festkörpers proportional zu  $U_0$ ,  
d.h.,  $U_0 = k_B T_m$



$$\alpha = \frac{(n + m + 3)}{2nmT_m} = \text{const.} \cdot \frac{1}{T_m}$$

**Invar**: Material zeigt in ausgedehnten Temperaturbereichen KEINE thermische Ausdehnung; magnetische und phononische Beiträge kompensieren sich!

Bsp: **Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>**; entdeckt durch Ch. Guillaume, 1897; wesentliche technologische Bedeutung