

## Materialwissenschaften, SS 2008

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

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

Vorlesung am 7. Juni 2010

## 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  $T$  ( $\beta = k_B T$ )

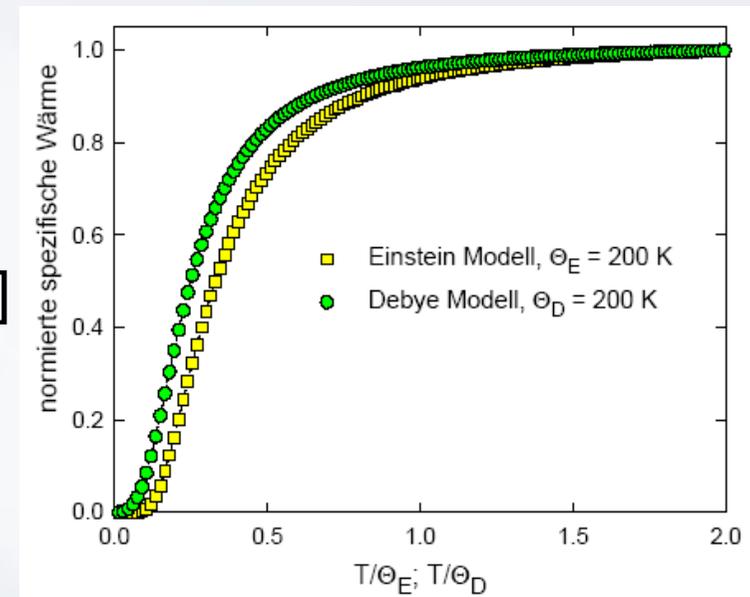
Einsteinmodell:  $N$  Oszillatoren schwingen mit Frequenz  $\omega$

**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**

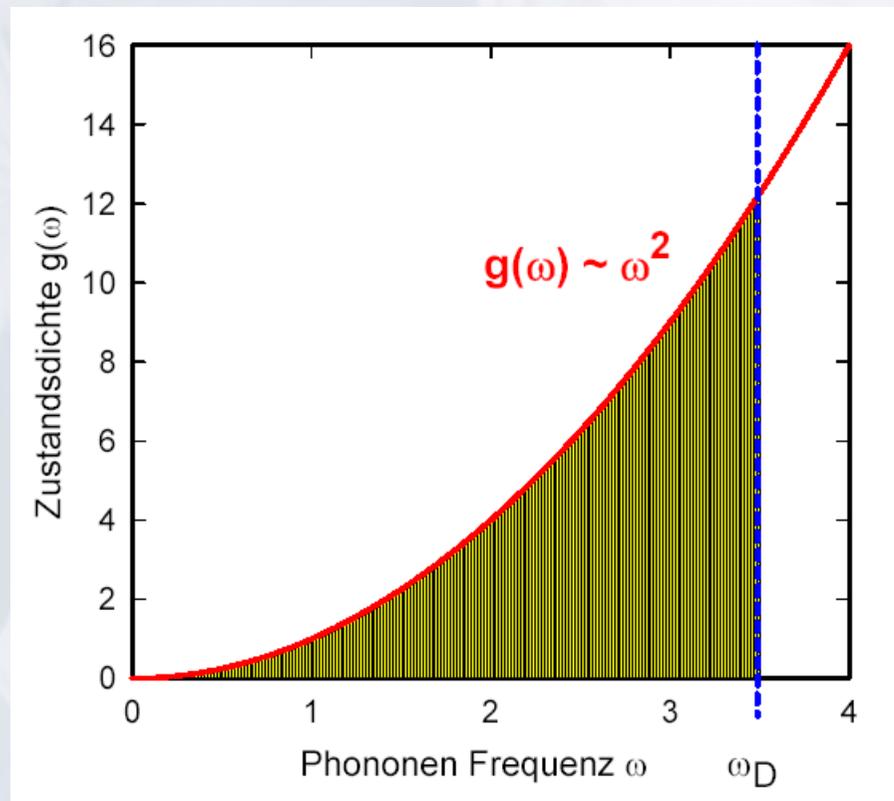
Dichte der Zustände im reziproken Raum (vgl. „freie Elektronen“):

**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:

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



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

Annahme von P. Debye:

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

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

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

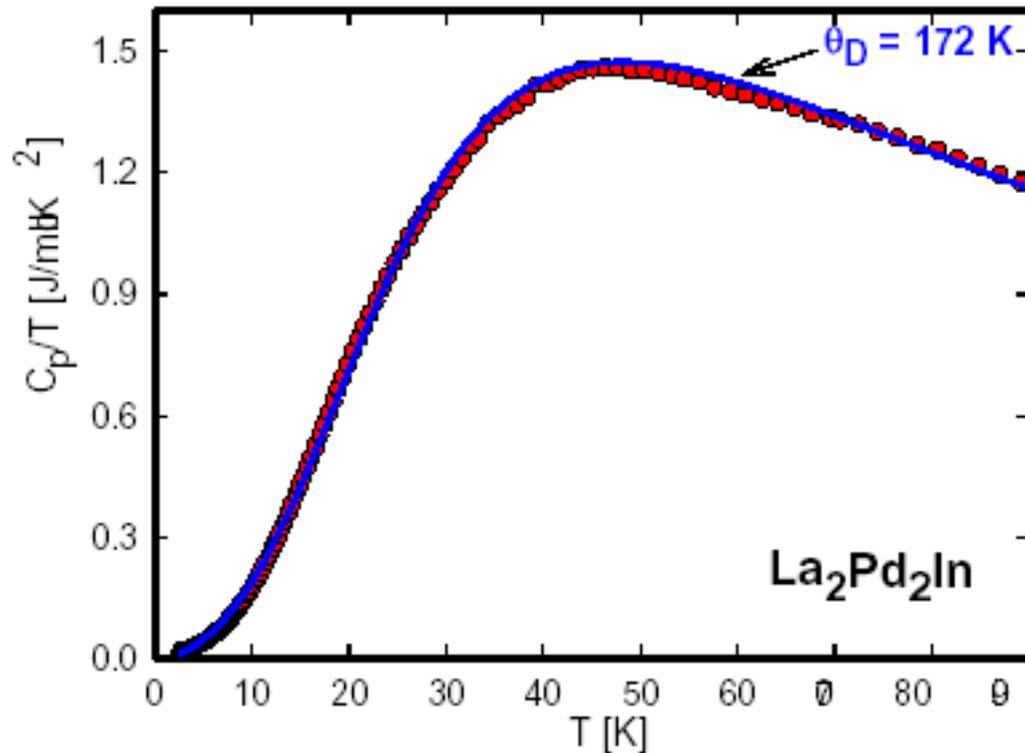
Für hohe und tiefe Temperaturen: **Reihenentwicklung des Debyeintegrals**:

• 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** Maxwell:  $(dS/dB)|_T = (dM/dT)|_H$

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

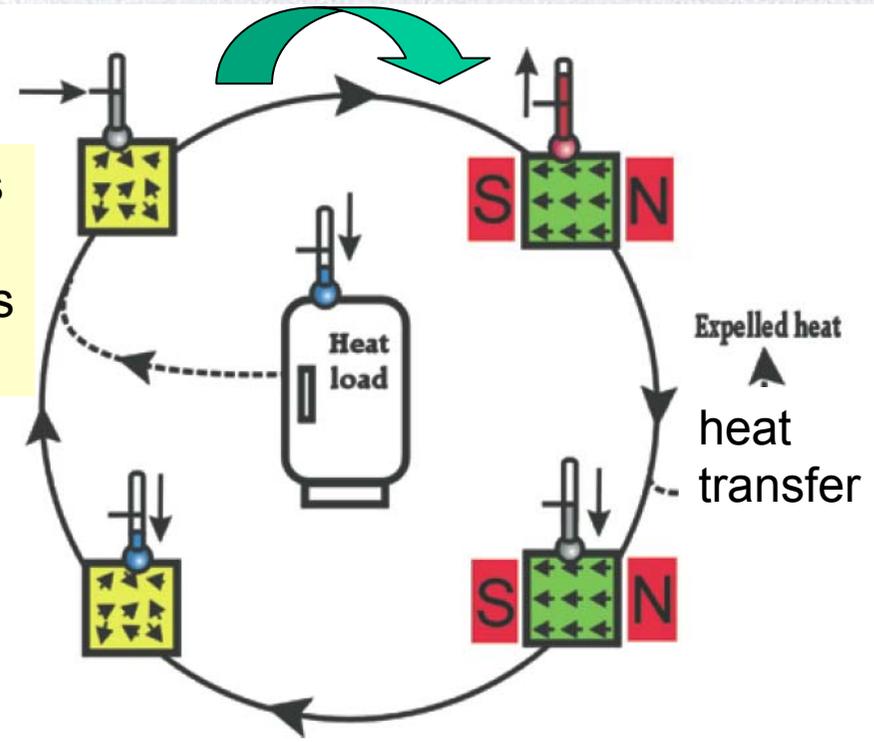
Temperaturänderung des Prozesses aus Magnetisierung und spezifische Wärme Messungen ermittelt.

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

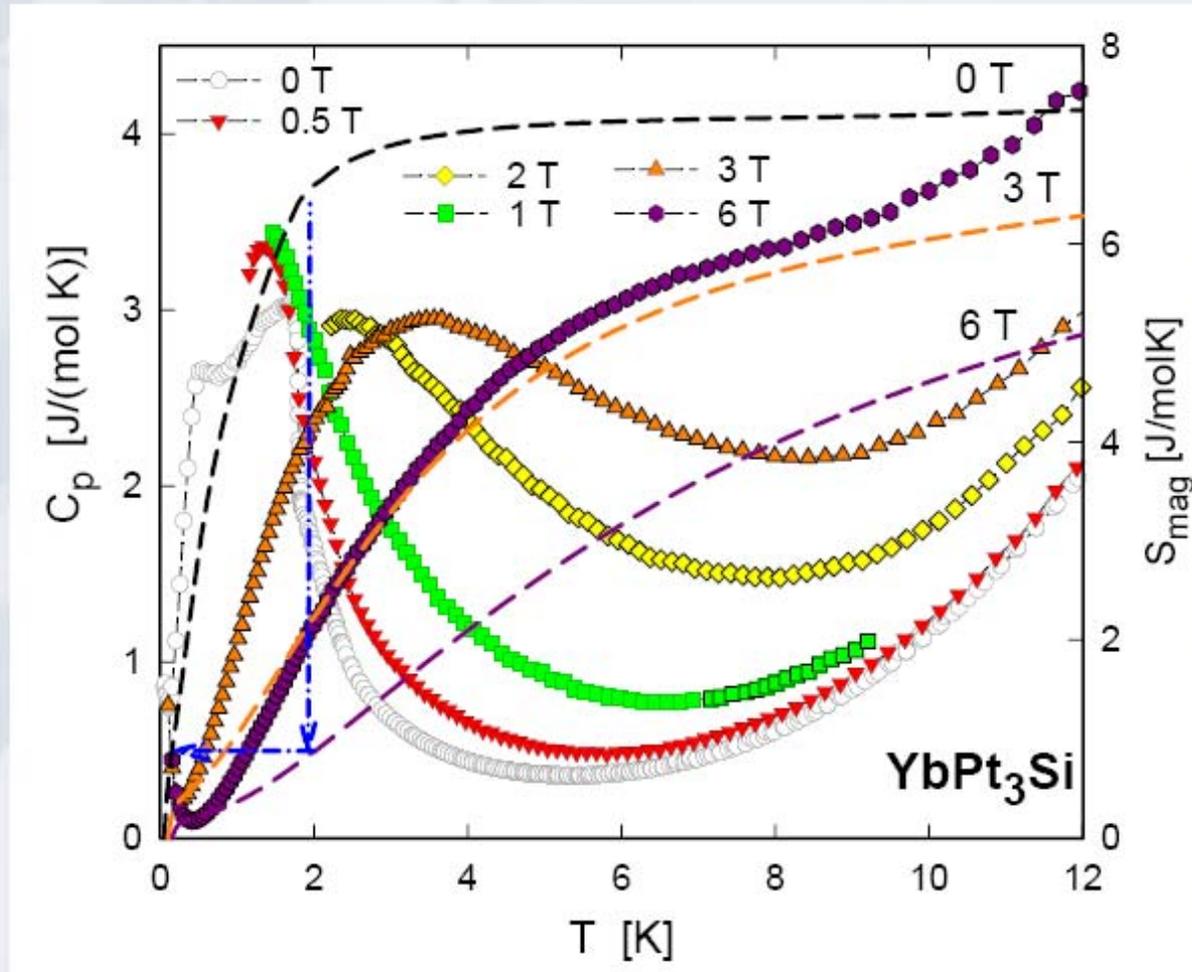
$$\Delta S_m(B, T) = \int_0^B \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB$$

**grün:** hohes Magnetfeld  
**gelb:** kleines Magnetfeld

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



## Magnetokalorischer Effekt bei tiefen Temperaturen



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

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

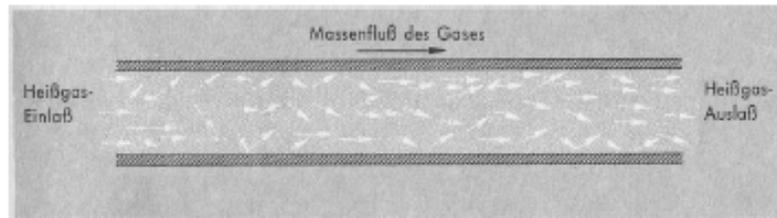
e ... elektronischer Beitrag, ph .... Phononenbeitrag

Definition:  $W_e = 1/\lambda_e$  ... Wärmewiderstand des elektronischen Teilsystems

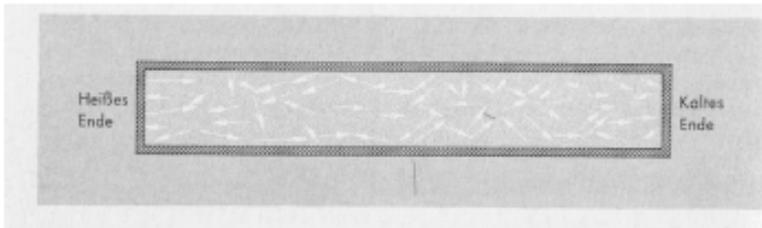
$W_{ph} = 1/\lambda_{ph}$  ... Wärmewiderstand des phononischen Teilsystems

$$W_e = \sum_i W_{e,i} \quad \text{und} \quad W_{ph} = \sum_i W_{ph,i}$$

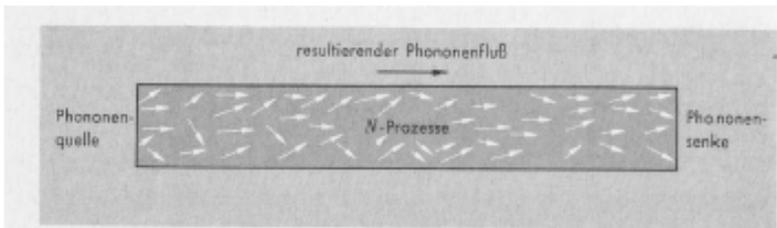
Wärmewiderstand aus Streuprozessen an Gitterfehlern, anderen Phononen, magnetischen Momenten, etc....



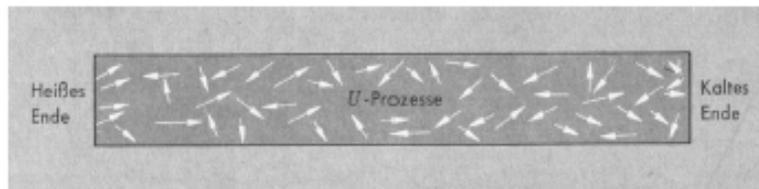
(a)



(b)



(c)



(d)

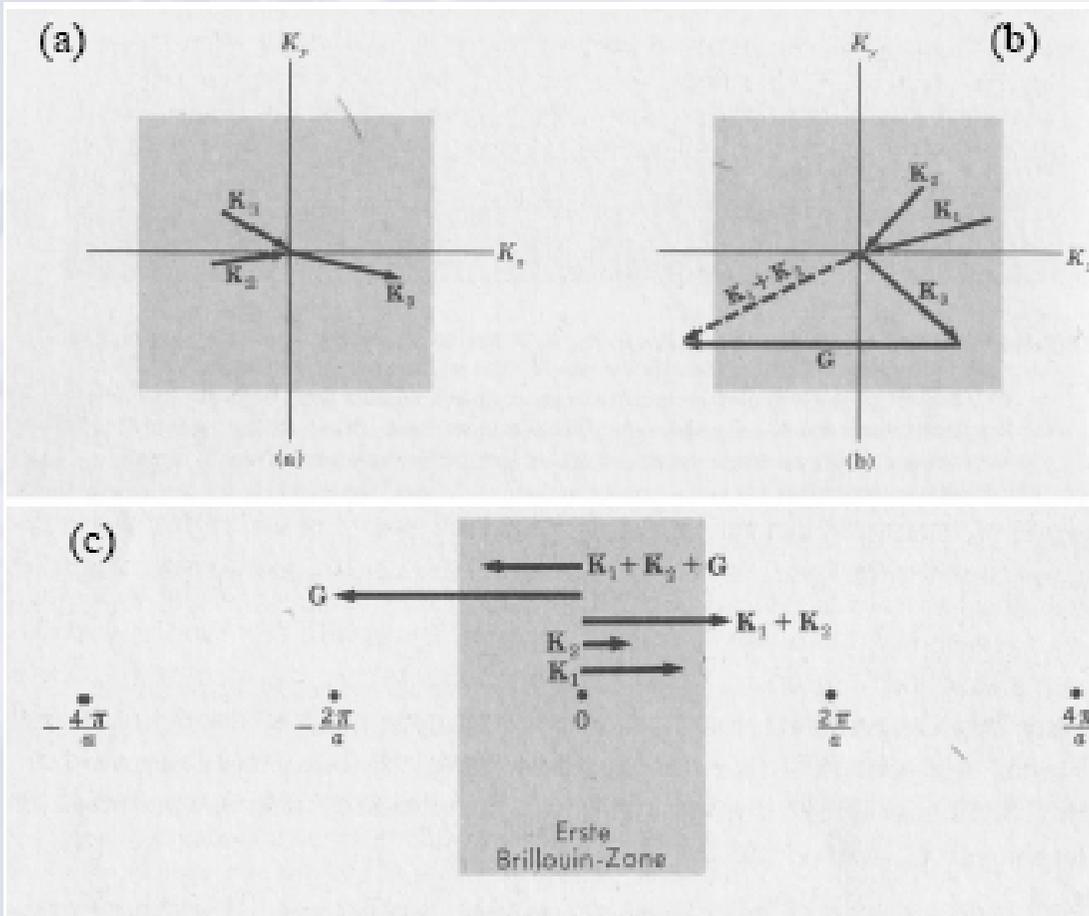
elastische Stöße ändern Impuls und Energie im Gasfluß nicht.

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

→ Gesamtenergietransport.

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:

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

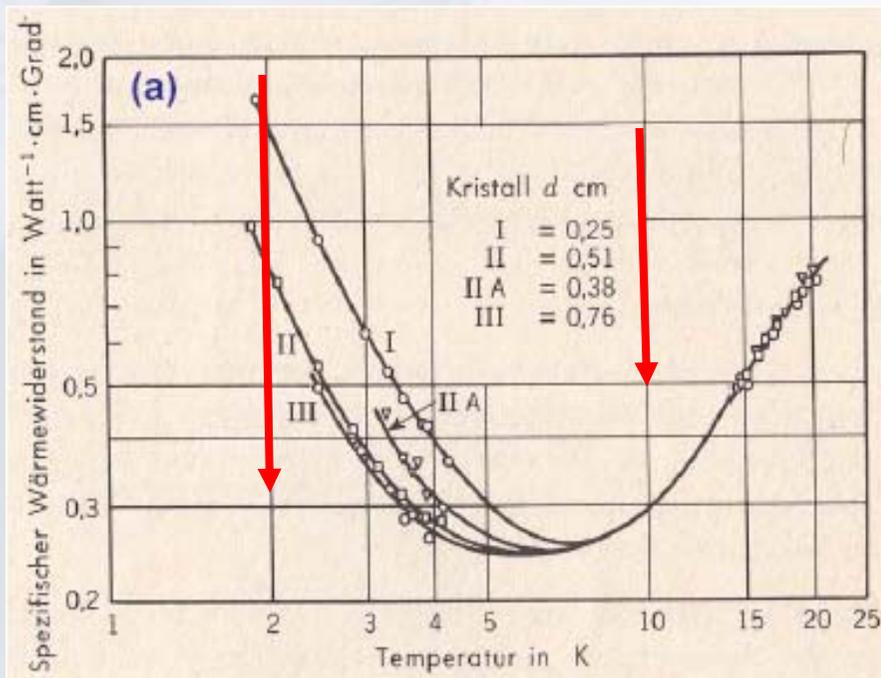
bei hohen Temperaturen: alle Phononen angeregt; Umklappprozesse bewirken große Impulsänderung;  $\lambda$  nimmt mit  $1/T$  ab.

Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen

mittlere freie Weglänge der Phononen vergleichbar mit Probendimensionen

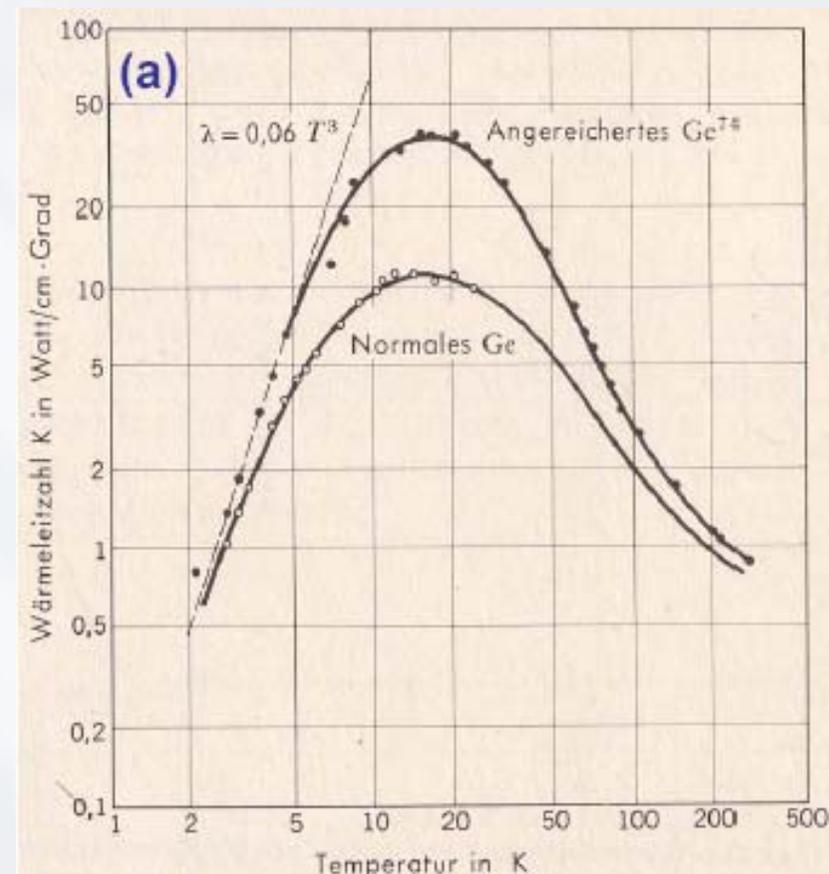
$$\lambda \approx CvD \sim T^3$$

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



Punktdefekte, z.B. Isotope

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

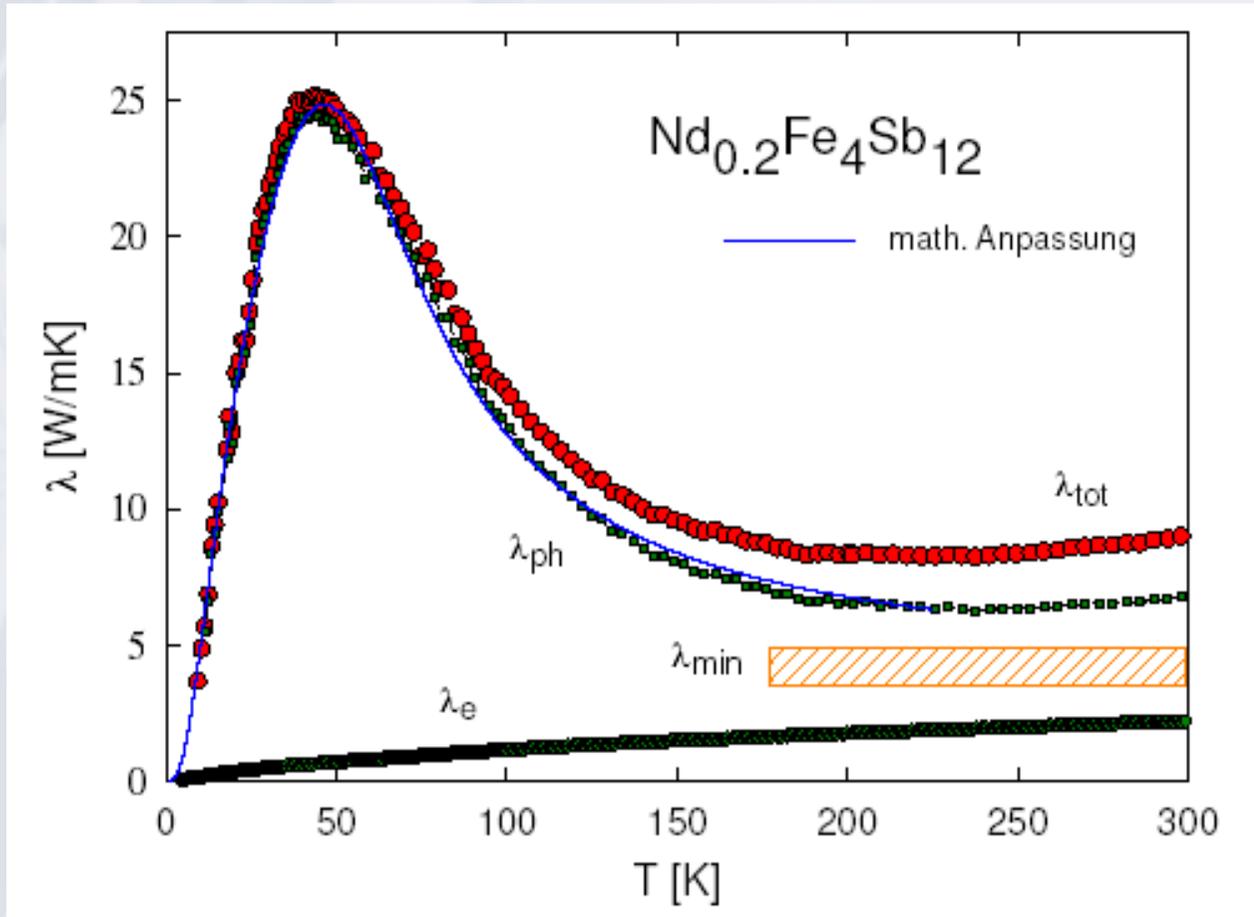
Debyemodell der thermischen Leitfähigkeit:

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

gesamte Relaxationszeit:  $\tau_c^{-1} = \tau_B^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_e^{-1}$  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



●  $\lambda_{ph} \gg \lambda_e$

$\lambda_{ph}$  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:  $\beta_{fl} = a + bT + cT^2$

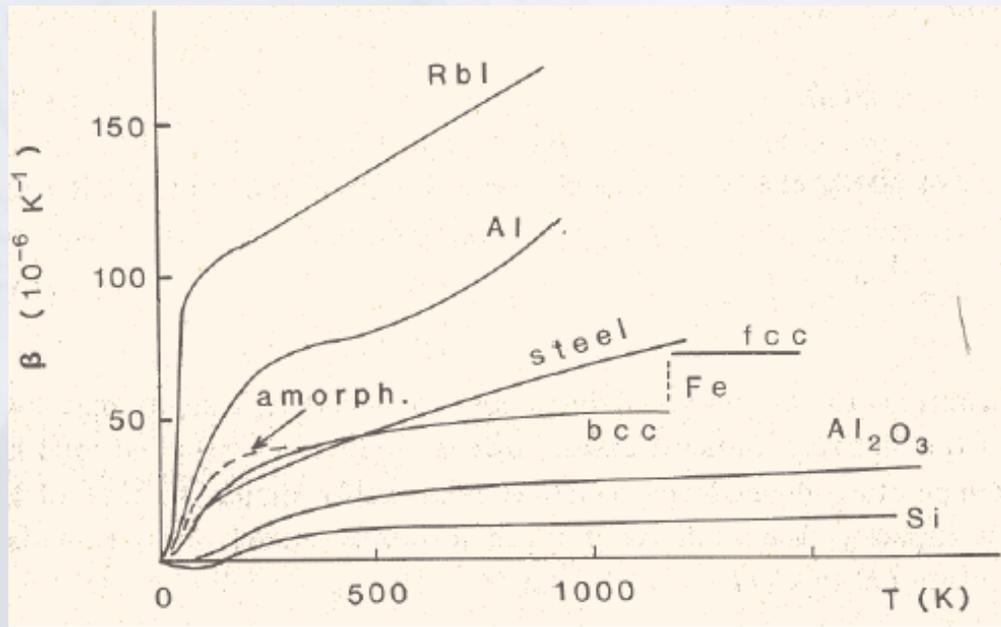
	NaCl	Fe (bcc)	SiO <sub>2</sub> (hex.)	In	Teflon	U	SiO <sub>2</sub> (Glas)
200 K	35.3	10.1	4.9	39.5	85	22	-0.13
300 K	39.7	11.8	7.4	52.9	> 500	23	+0.41
400 K	43.0	13.2	8.8	77.3	150	24	0.55

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

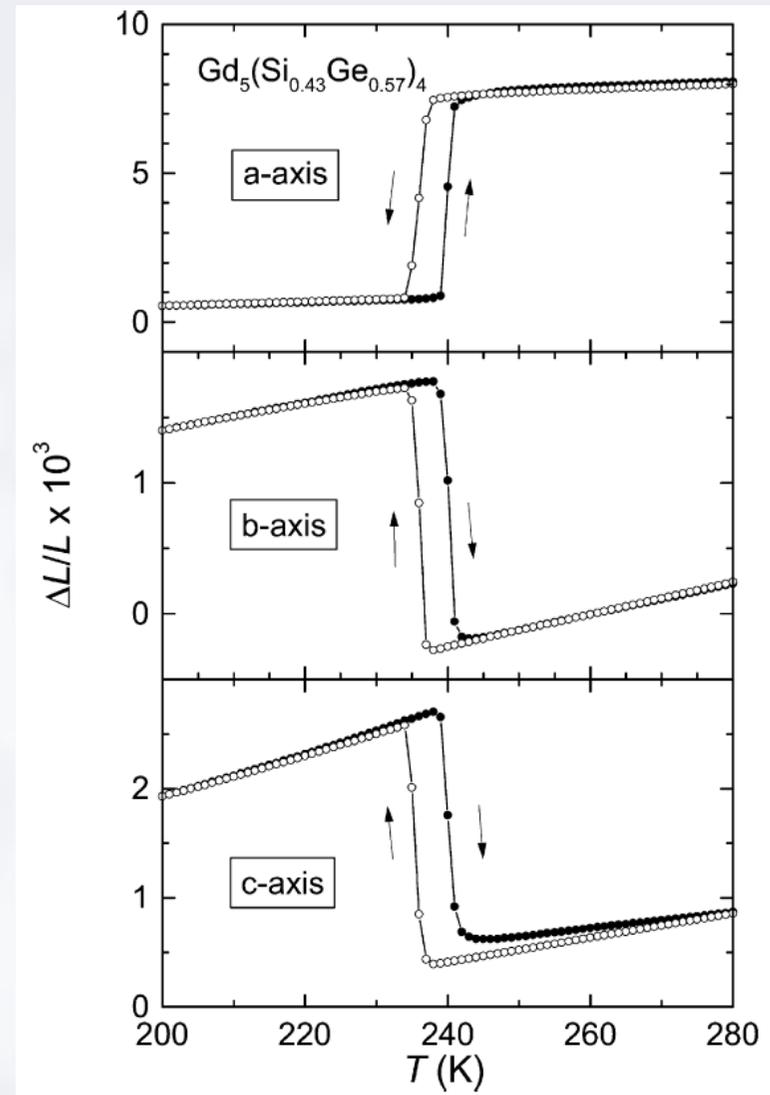
Grund der thermischen Ausdehnung: **Asymmetrie des Bindungspotentials** zwischen Atomen; d.h. **Anharmonizitäten**; nicht erklärbar durch harmonische Oszillatoren.

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**)

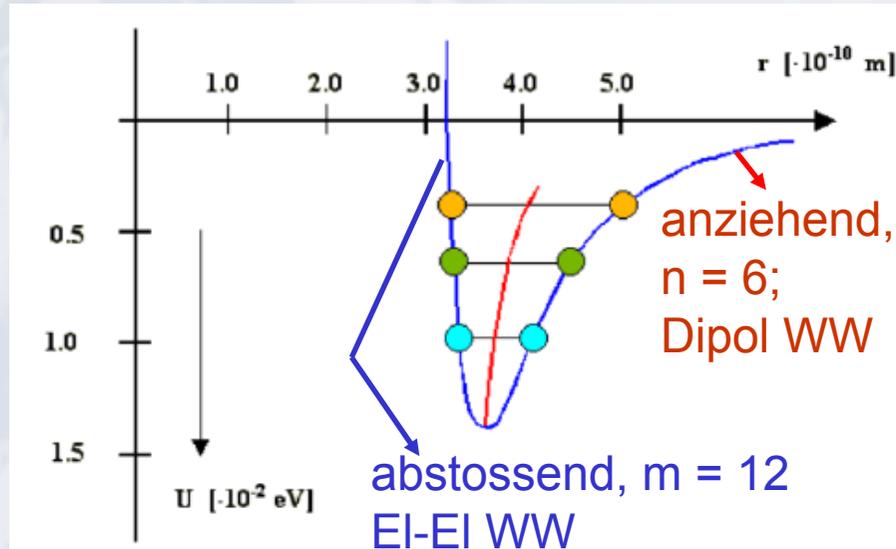
$\Gamma$  gibt Volumenabhängigkeit physikalischer Größen an!

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, z.B. Lennard-Jones

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  $U_0 + (3/2)k_B T$

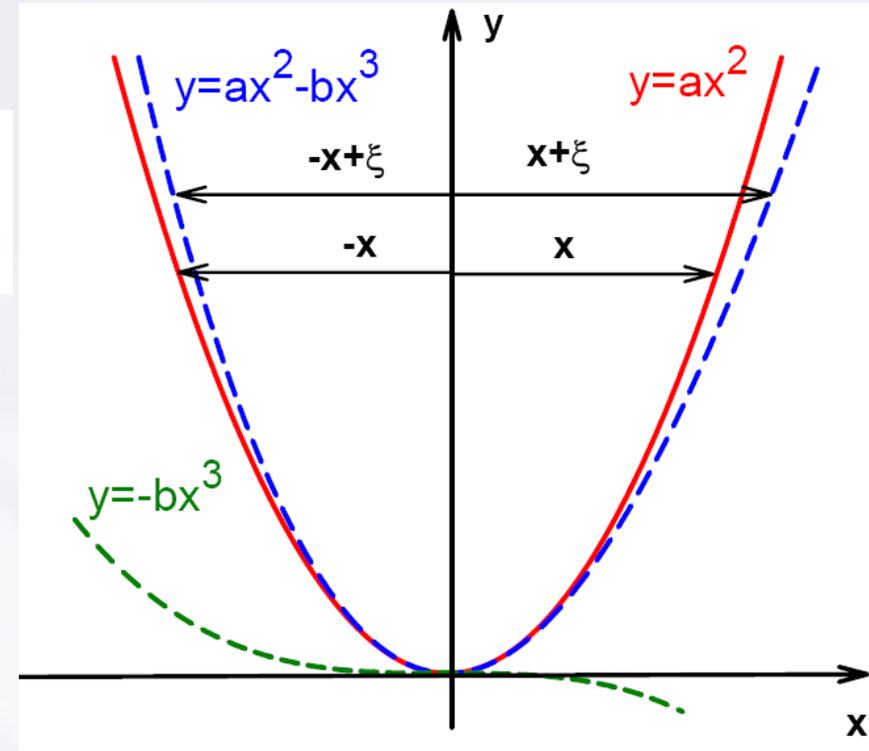
$$(3/2)k_B T = \left( \frac{nm x^2}{2r_0^2} - \frac{nm(n+m+3)x^3}{6r_0^3} \right)$$

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

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

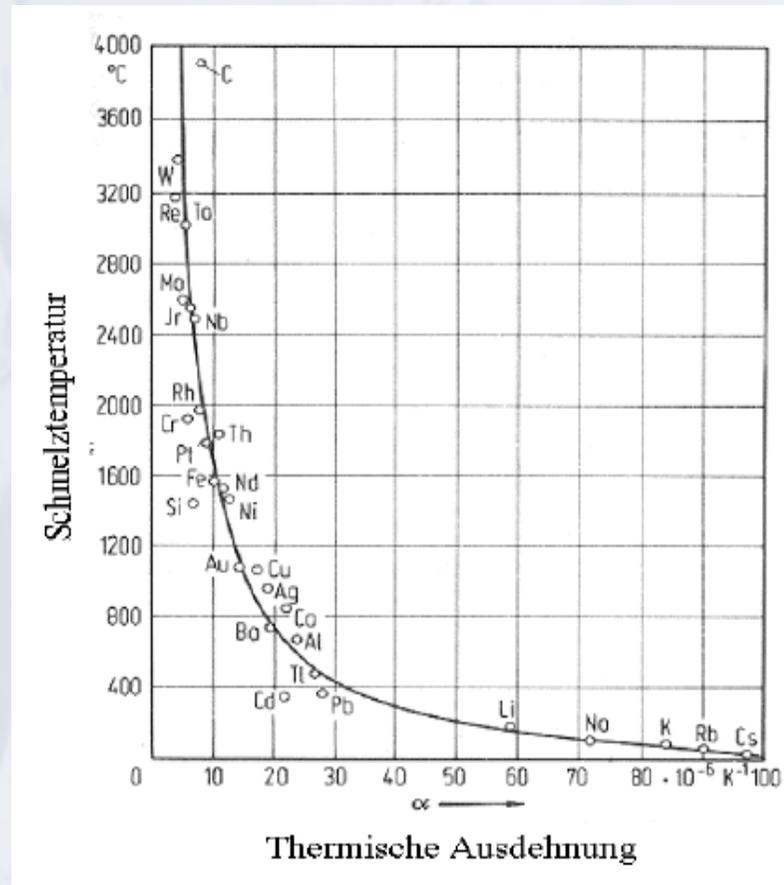
Mit Definition  $\alpha = \frac{\epsilon_{therm}}{T} = \frac{\xi}{r_0 T}$

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