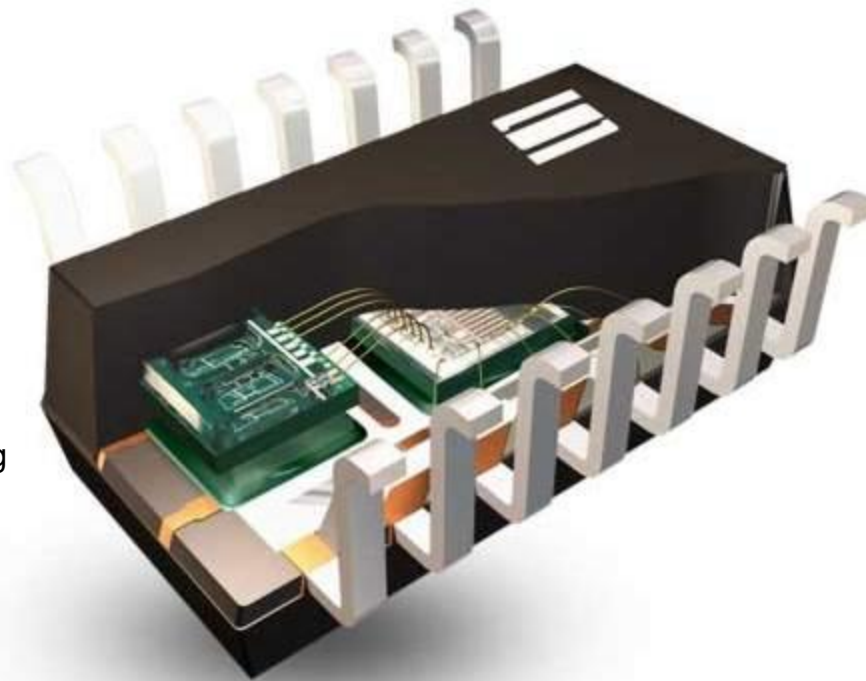


# MENA1001; Materialer, energi og nanoteknologi - Kap. 9

## Fysikalske egenskaper og funksjonelle materialer



Optiske  
Magnetiske  
Dielektriske  
Elektriske

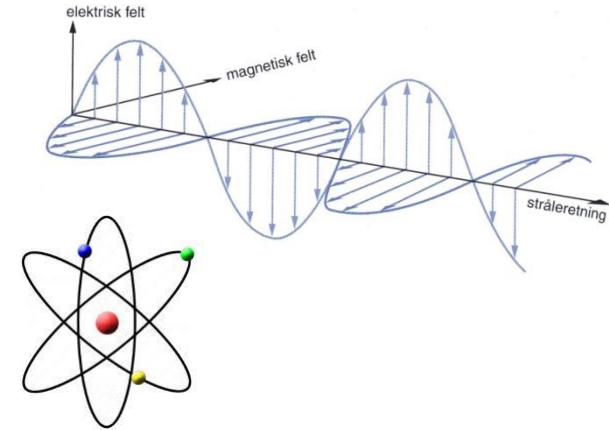
Termodynamiske  
Katalytiske

Truls Norby  
Kjemisk institutt/  
Senter for Materialvitenskap og  
Nanoteknologi (SMN)  
Universitetet i Oslo  
FERMiO/Forskningsparken  
Gaustadalleen 21  
NO-0349 Oslo

truls.norby@kjemi.uio.no

# Optiske egenskaper

- Hva ved et materiale er det som gir materialet dets optiske egenskaper?
- Lys – fotoner - er elektromagnetisk stråling
- Elektroner i materialer er ladning i bevegelse
- Ladning i bevegelse genererer et magnetisk felt
- Elektroner i bevegelse avgir eller kan oppta elektromagnetisk stråling og energi, eller de kan reflektere strålingen.
- Det er elektronene i materialet som gir det dets optiske egenskaper



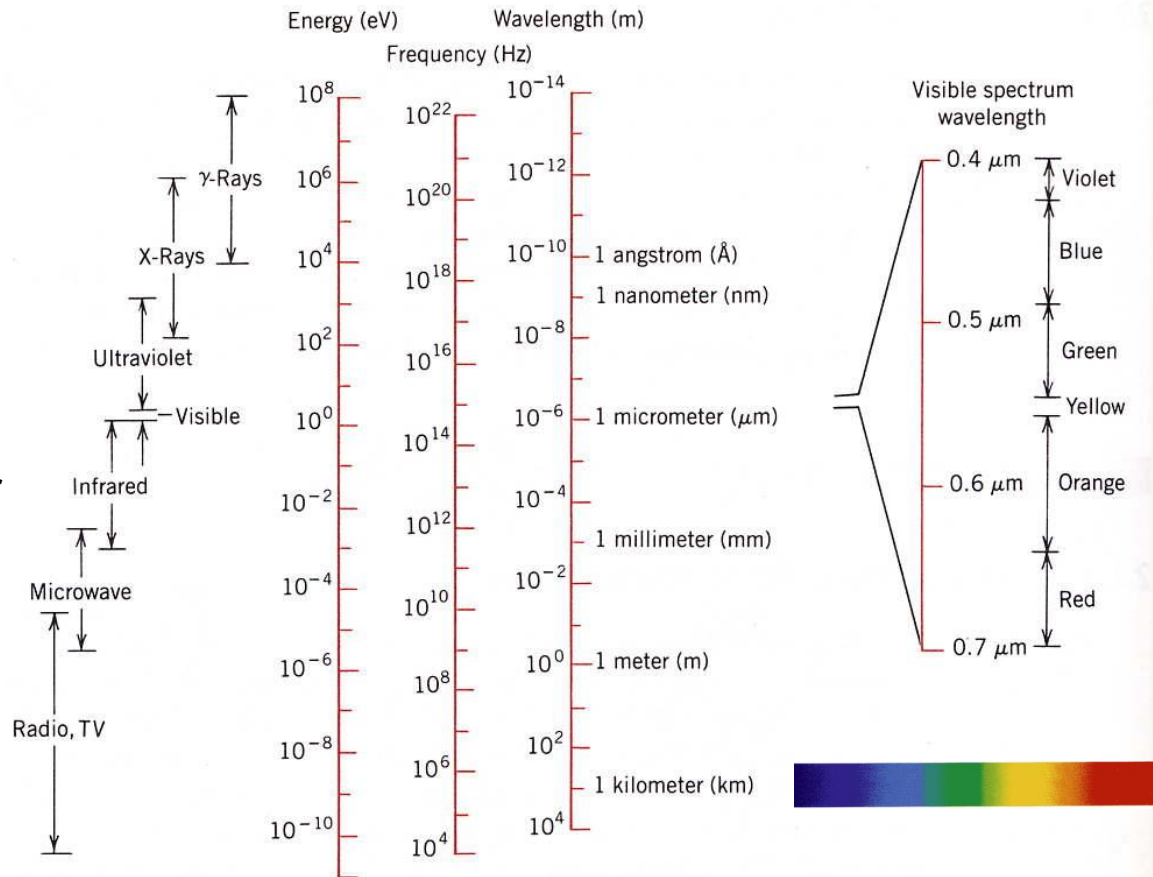
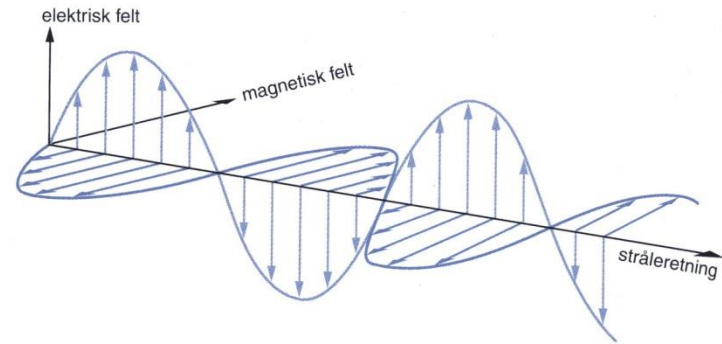
# Optiske egenskaper; Lys

- Lys er kvantifisert elektromagnetisk stråling

- Energi 
$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}$$

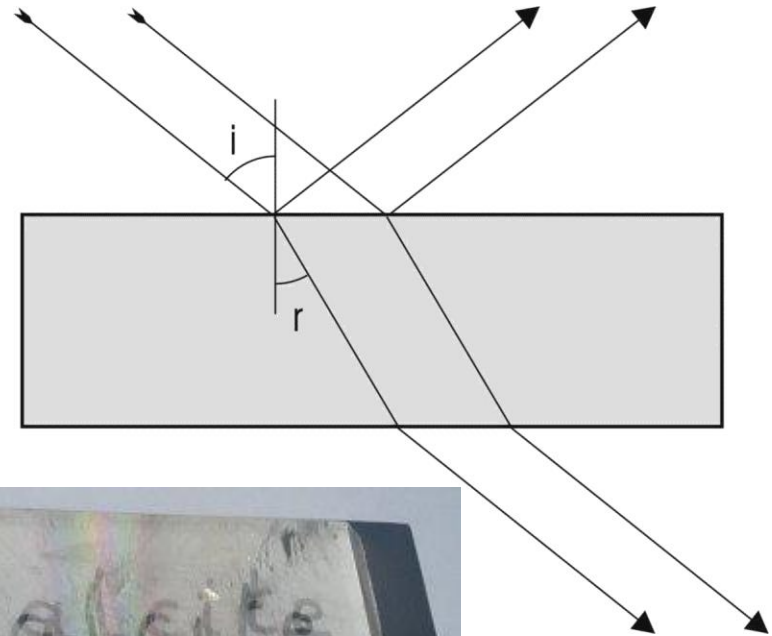
- Farge, frekvens, bølgelengde

- Polarisert lys:  
Elektromagnetisk bølgevektor har dominant retning



# Refleksjon, absorpsjon, transmisjon, brytning

- $I_R + I_T + I_A = I_0$
- $R + T + A = 1$   
 $R = I_R/I_0$  reflektivitet,  
 $T = I_T/I_0$  transmittivitet  
 $A = I_A/I_0$  absorbtivitet



- Brytningsindeks n:

$$n = c/v = \sqrt{\epsilon_r}$$

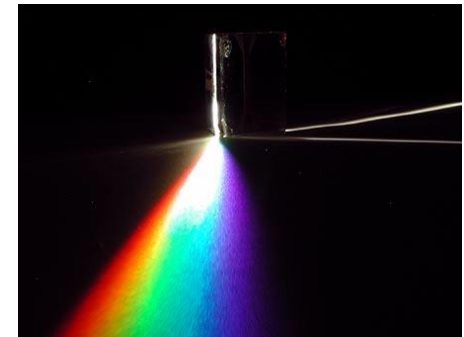
$$\text{Snell: } \frac{\sin r}{\sin i} = \frac{v_r}{v_i}$$

(= n hvis i = vakuum).



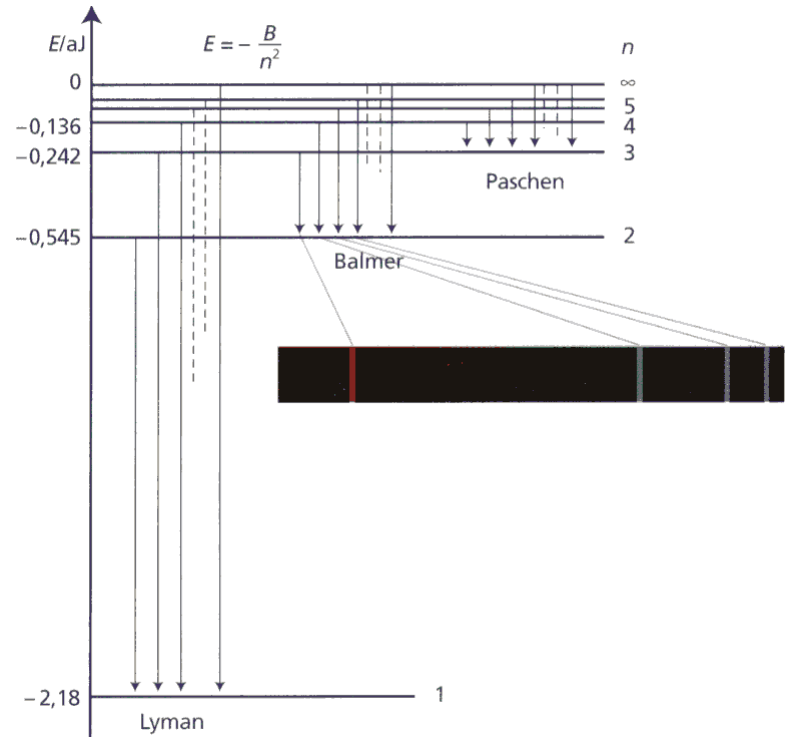
Fermat: Lyset tar raskeste vei

- Dobbeltbrytning
  - forskjellig lyshastighet i forskjellige retninger
- Dispersjon, aberasjon
  - Kortbølget lys har høyere brytningsindeks  $n$

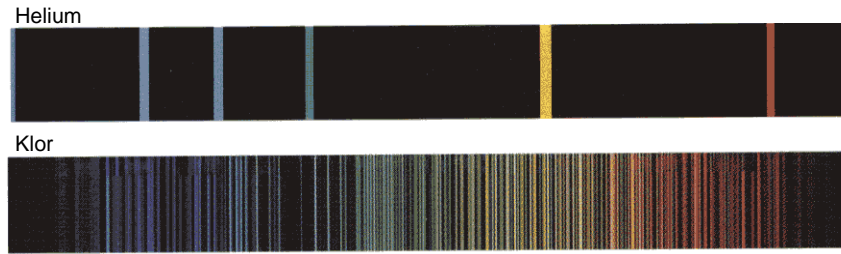


# Emisjon og absorpsjon – elektroniske overganger

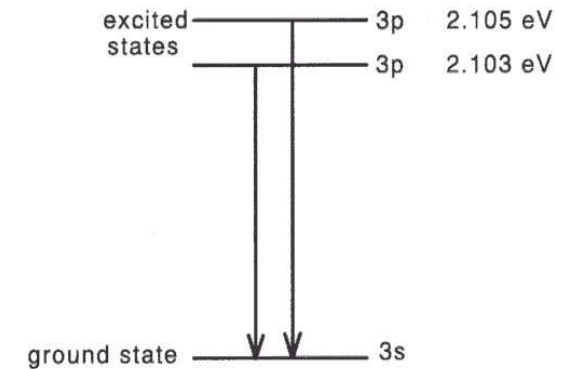
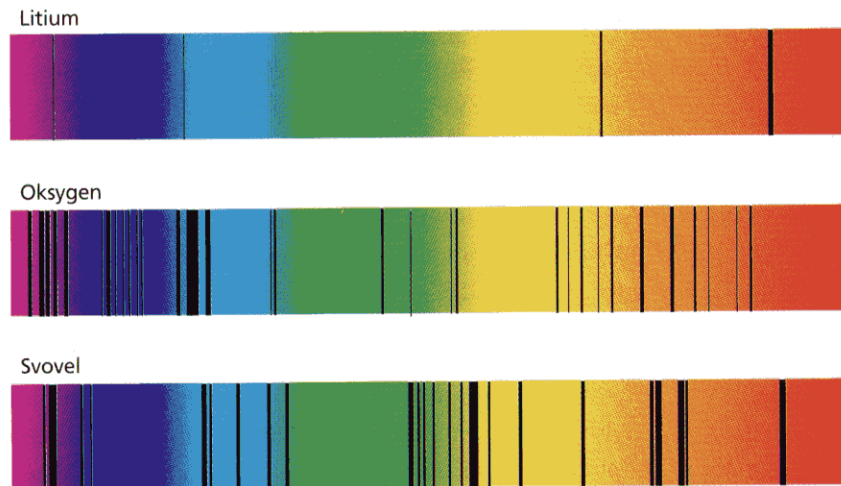
- Gasser
  - Atomer
    - He, Ne, Xe, Ar
    - Na, K, Ca, Sr, Ba
  - Enkle molekyler
    - H<sub>2</sub>
  - Skarpe topper/linjer i spektre



Emisjon



Absorpsjon



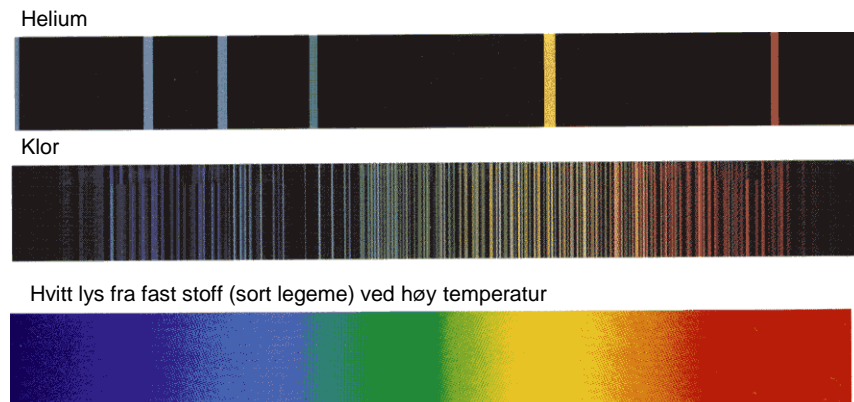
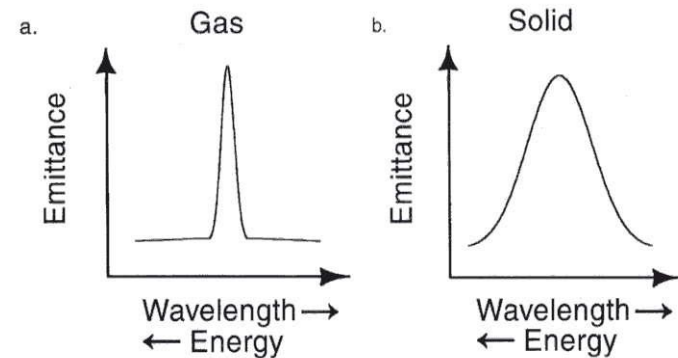
# Emisjon og absorpsjon – elektroniske overganger, forts.



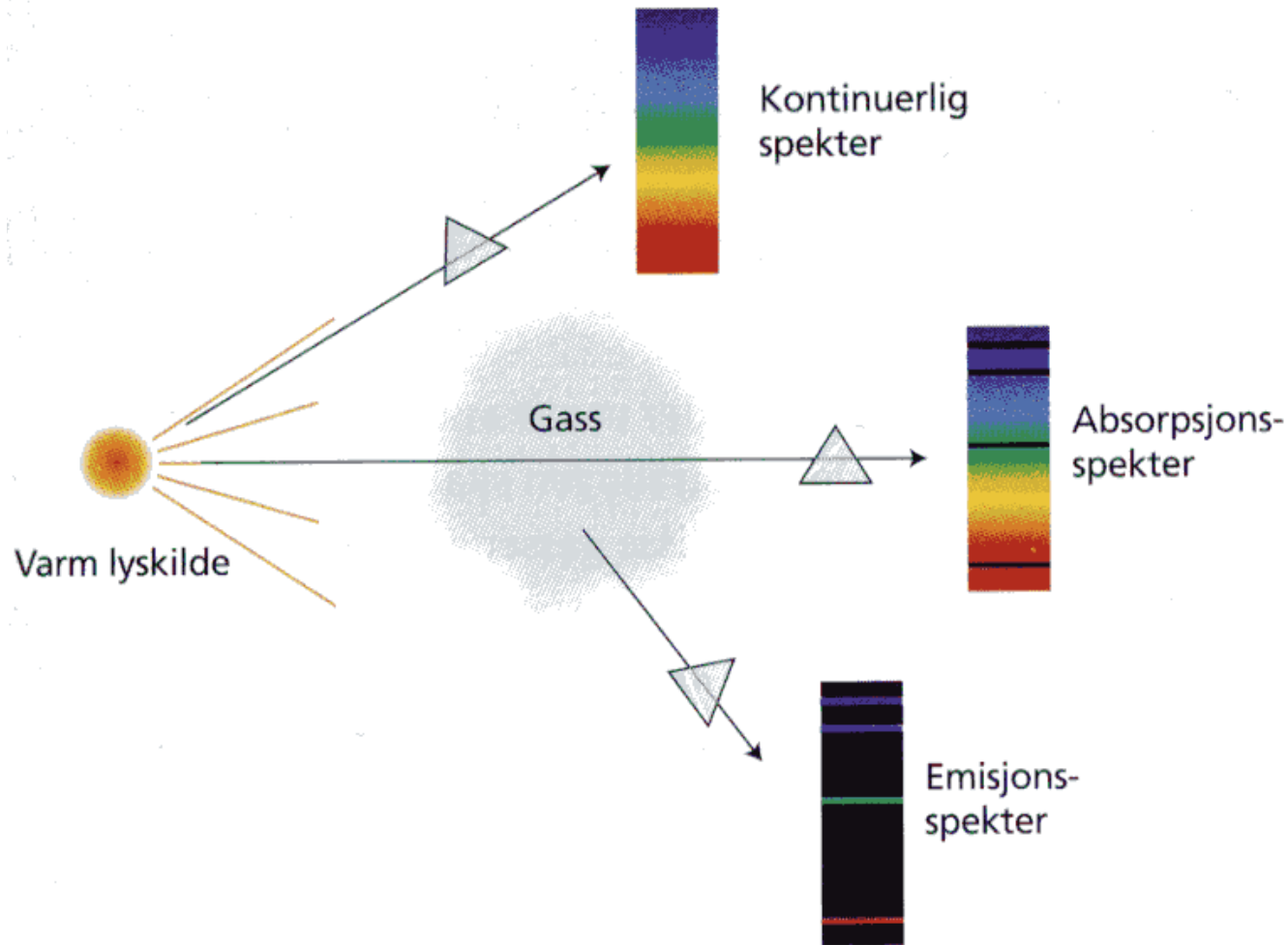
- Større molekyler og kondenserte faser

- Tettere energitilstander
- Reabsorpsjon og –emisjon
- Brede topper i spektre
  - Sorte legemer
    - absorberer alt
    - emitterer over stort spektrum
  - Metaller
    - absorberer alt i løpet av 100 nm
    - reemitteres med samme bølgelengde
  - Ioniske stoffer
    - Stor båndgap: Transparente
    - Lite båndgap: Fargede

Unntak: ITO

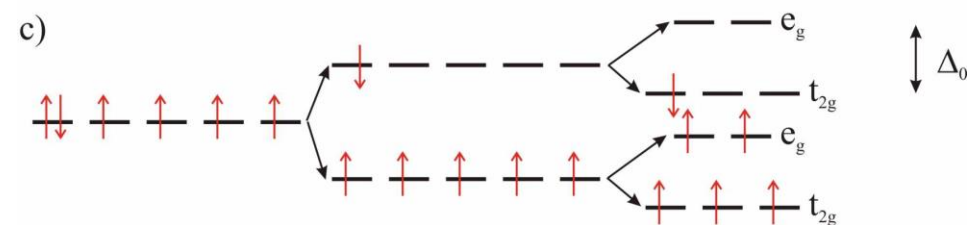
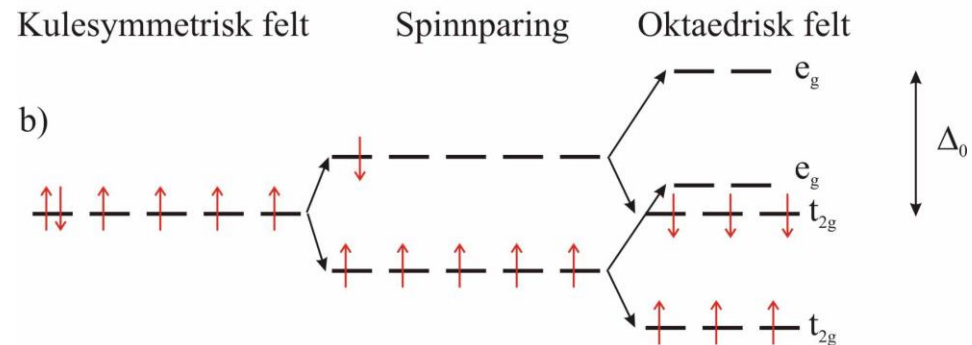
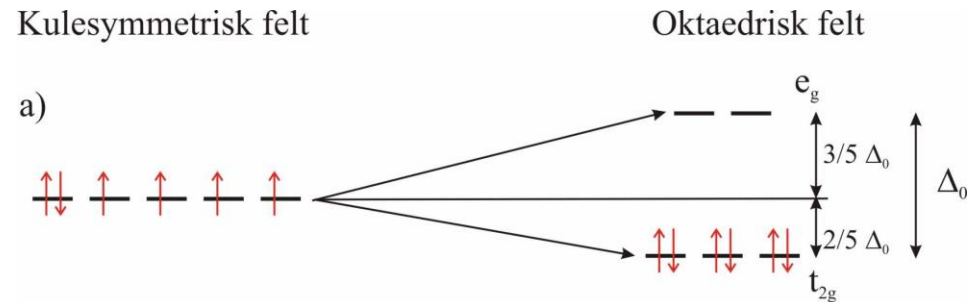
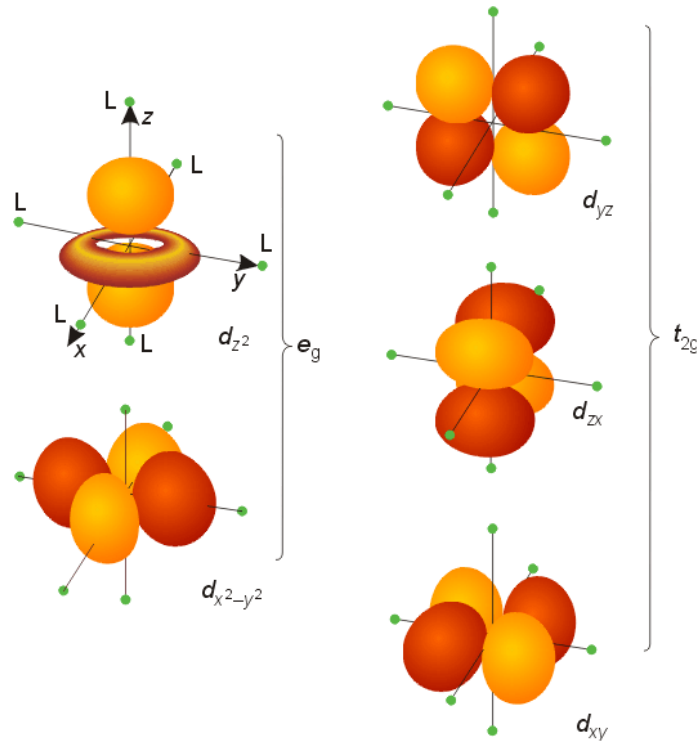


# Emisjon og absorpsjon – skjematisk oppsummering





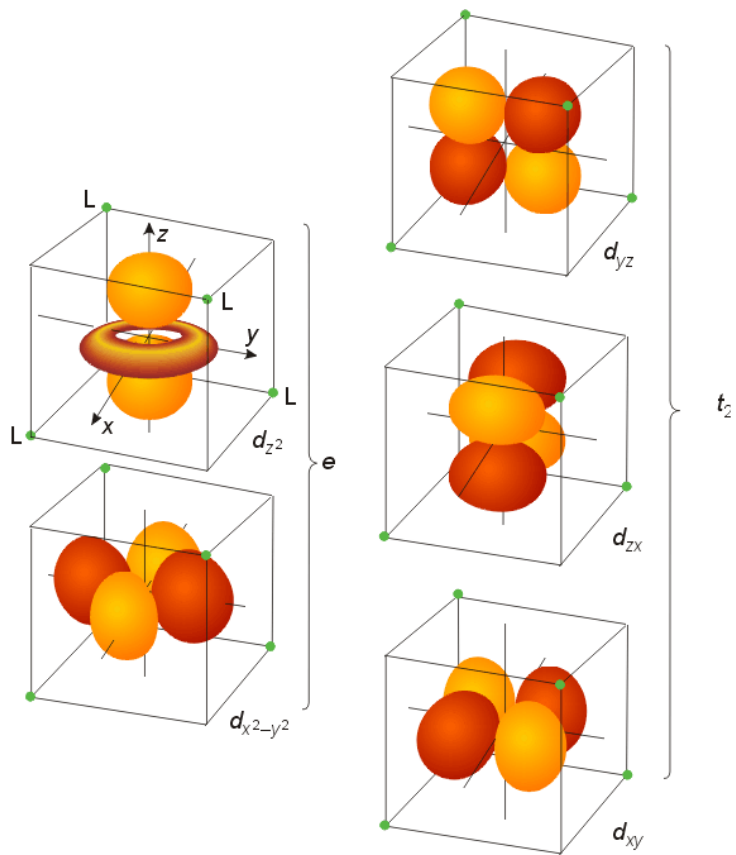
# Farge på d-metallioner; oktaedrisk ligandsymmetri (ikke pensum)



- d-elektronene i utgangspunktet samme energi
- Ligander påvirker d-orbitalene forskjellig (elektrostatisk krefter)
- d-orbitalenes energier splittes, for eksempel  $t_{2g}$  og  $e_g$
- Eksempel:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 
  - $\text{Cu}^{2+}$  et et  $3d^9$ -kation
  - 9 d-elektroner: 6 i  $t_{2g}$ , 3 i  $e_g$
  - 1 ledig plass i  $e_g$
  - Et  $t_{2g}$ -elektron kan eksiteres ved absorpsjon av energi fra lys. Komplekset blir blått!

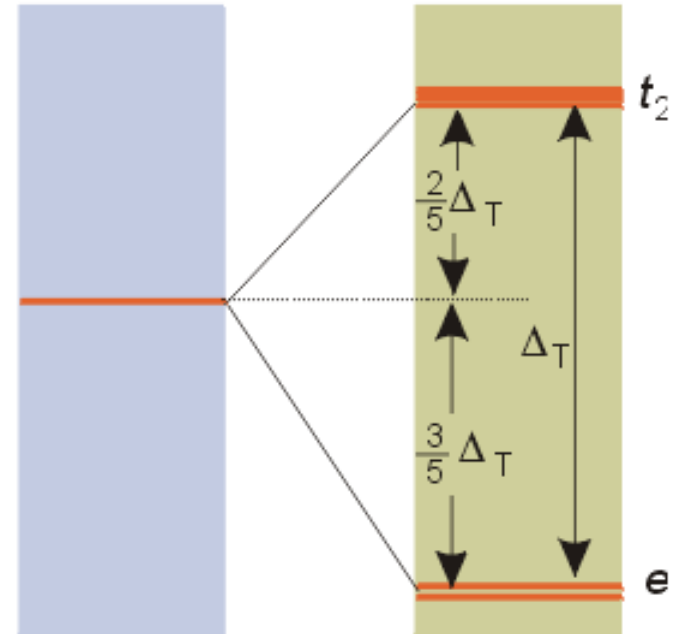


# d-metallioner; tetraedrisk ligandsymmetri (ikke pensum)



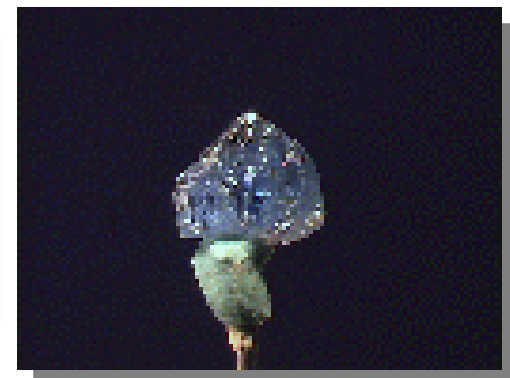
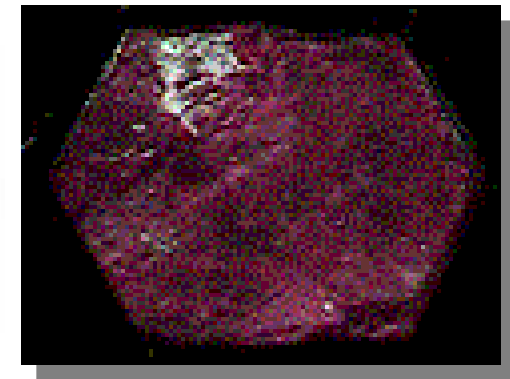
Spherical environment

In tetrahedral crystal field

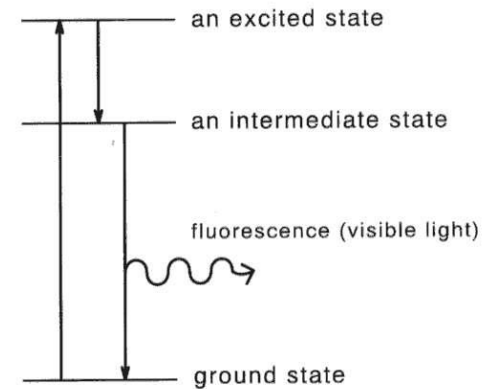


# d-metallioner med delvis fylte orbitaler gir ofte farge

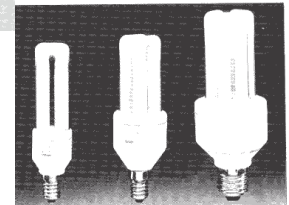
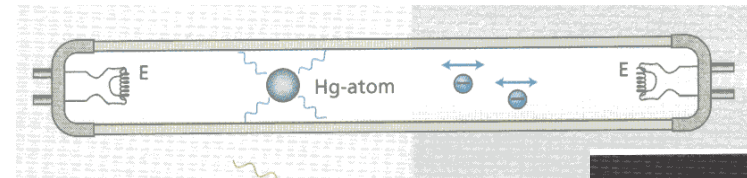
- Rent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  er fargeløst
  - ”korund”
- $\text{Cr}^{3+}$ -ioner løst substitusjonelt
  - Defekt:  $\text{Cr}_{\text{Al}}^x$
  - $\text{O}^{2-}$  -ionene er ligander
  - $\text{Cr}^{3+}$  er et  $3d^3$ -ion; farget
  - rødt, ”rubin”
- Ladningsoverføring:  
 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ 
  - Blå ”safir”



# Luminescens



- Ikke-termisk (kald) emisjon
  - Eksitasjon ved stråling i eller utenfor synlig område
    - Rask deeksitasjon; *fluorescens*
      - Lysstoffrør
    - Langsom deeksitasjon; *fosforescens*
      - Selvlysende skilt
      - TV- og dataskjermer
  - Eksitasjon ved kjemisk reaksjonsenergi; *kjemiluminescens*
  - Eksitasjon ved biokjemisk reaksjonsenergi; *bioluminescens*
    - Lysende insekter; ildflue, sankthansorm
    - Dypvannsfisk
      - Energi: luciferin. Enzym: luciferase
  - *Elektroluminescens*
    - lysdioder



# Hvitt lys fra lysdioder

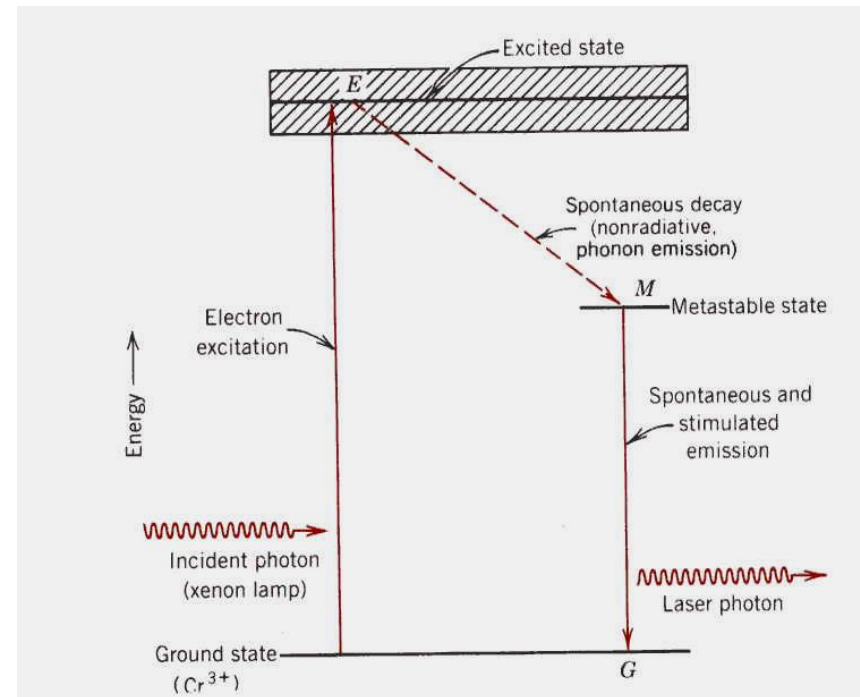
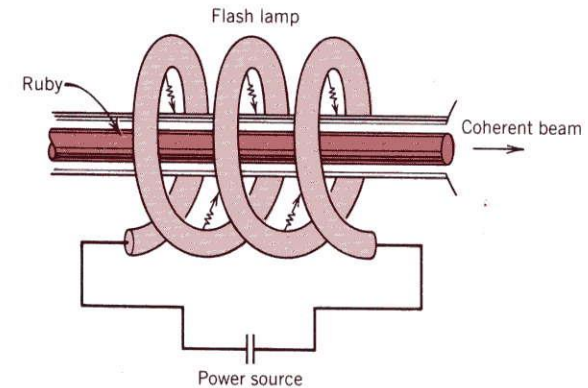
- Blande lys fra rød+blå+grønn  
  
eller
- UV LED + luminescerende belegg



# LASER

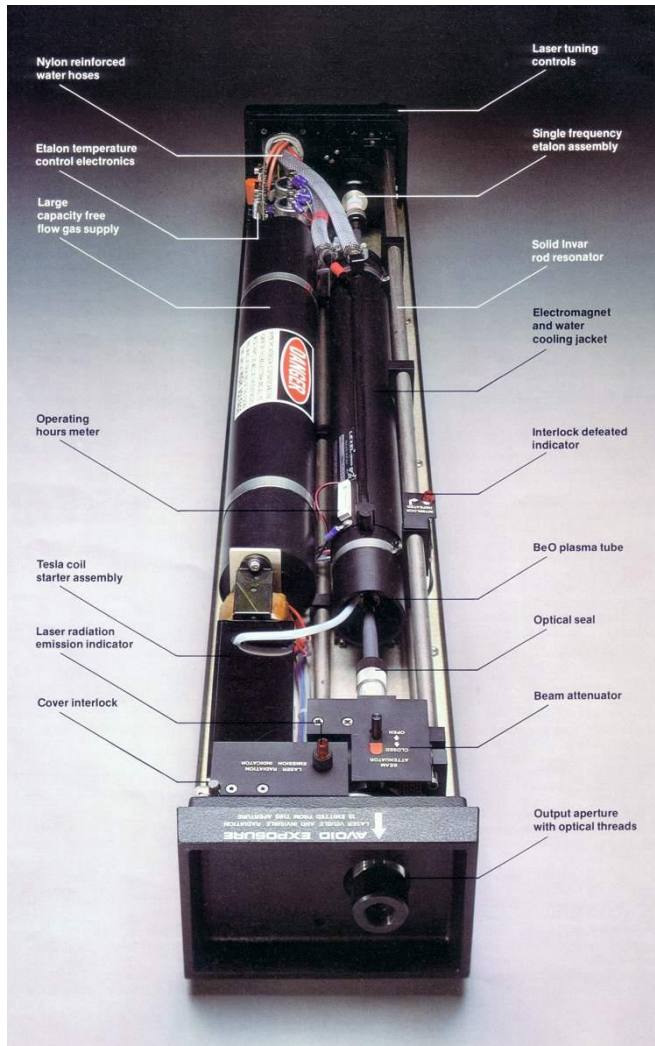
## Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

- Elektroner eksiteres i en krystall eller et gassvolum ved ekstern stimulus og energikilde
- Faller ned i en metastabil tilstand
- Samles opp over "lang" tid
- Lysbølge passerer frem og tilbake, med sølvspeil i planslipte ender.
- Stimulerer "ras" av metastabile elektroner, og *koherent* avgivelse av *monokromatisk, polarisert* lys
- Lyset tas ut ved at ett av speilene er semitransparent



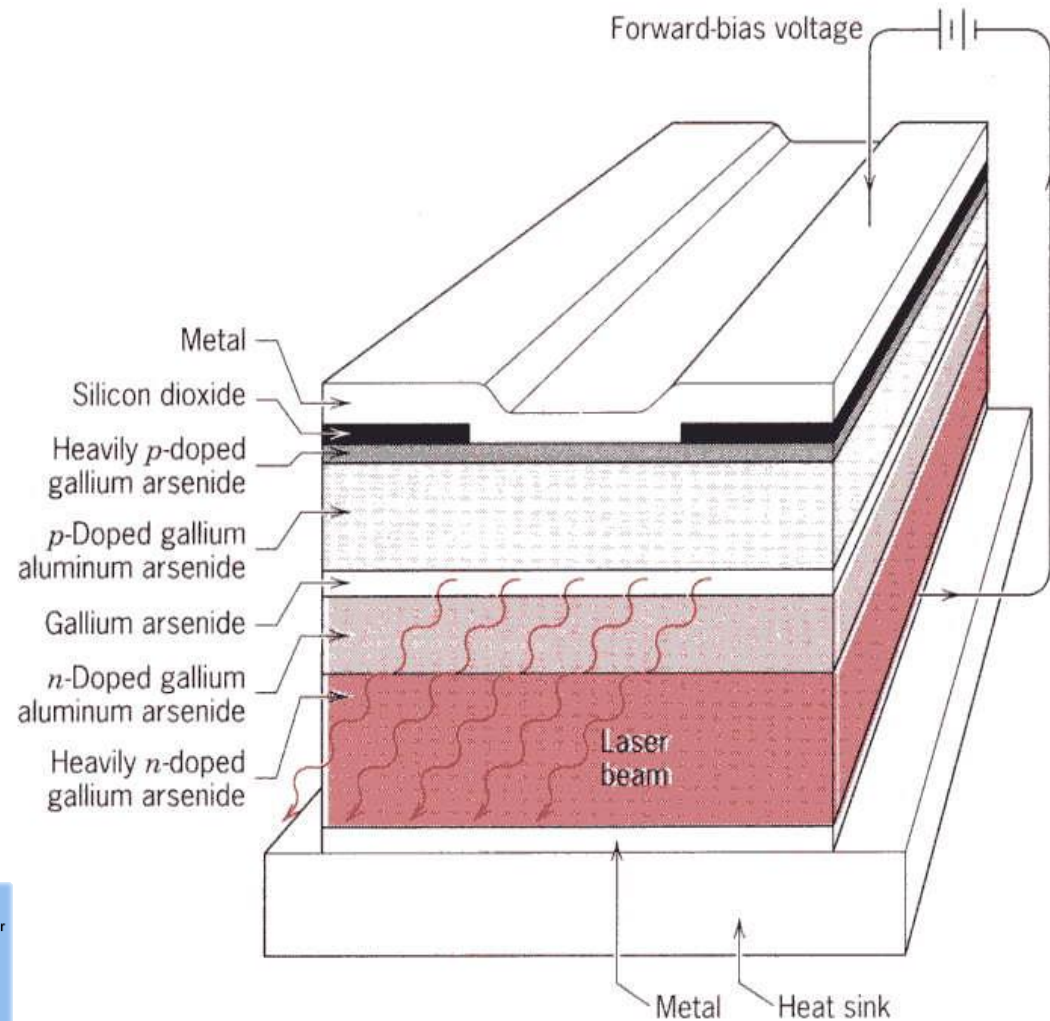
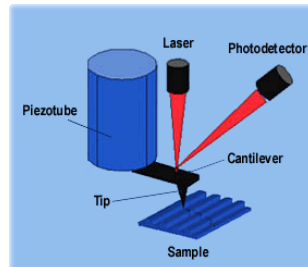


# Lasere



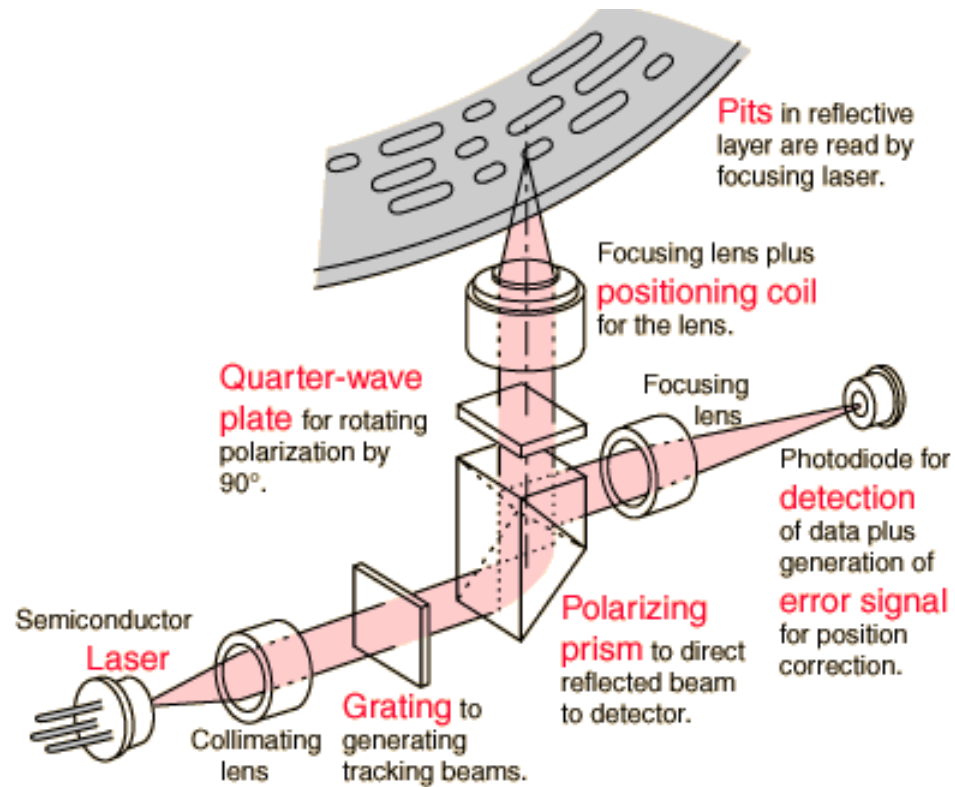
# Halvleder-laser

- Spenning over udopet GaAs, formidlet med n- og p-dopet GaAs elektroder injiserer elektroner og hull over båndgapet.
- Det passerende lyset stimulerer rekombinasjons-ras over båndgapet: Lys!
- CD-spillere
- SPM
- OSV...





# Laseren i CD-spillere



# Vibrasjonelle overganger

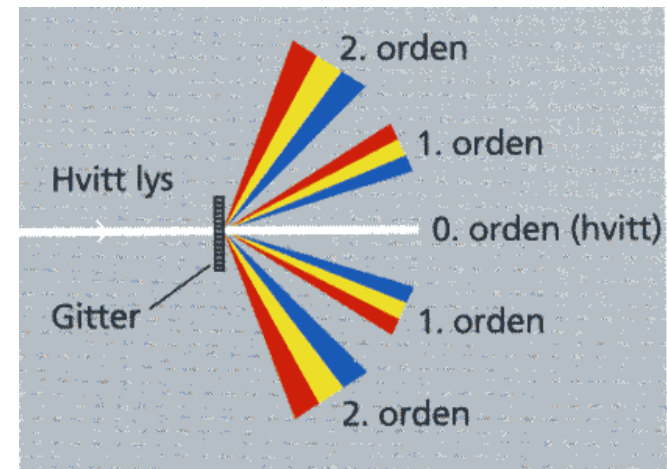
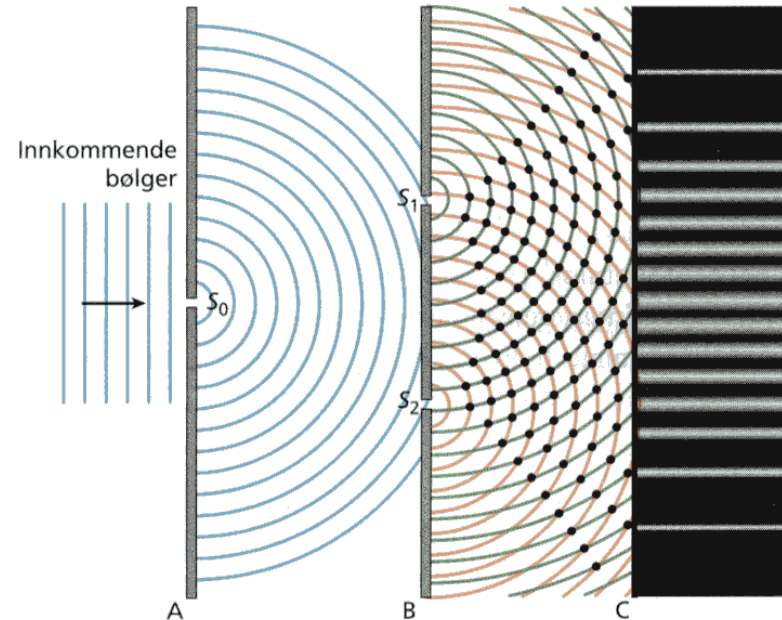
- Atomære/molekylære vibrasjoner kan også absorbere lys, men ved lavere energier
  - For det meste IR; påvirker ikke synlig farge
  - Noe synlig rødt lys kan absorberes i noen tilfeller
  - Gjelder for eksempel hydrogenbindinger
  - derfor fremstår vann og is som svakt blått i tilstrekkelige tykkelser

...men slike farger har ofte like mye med himmelen å gjøre.....

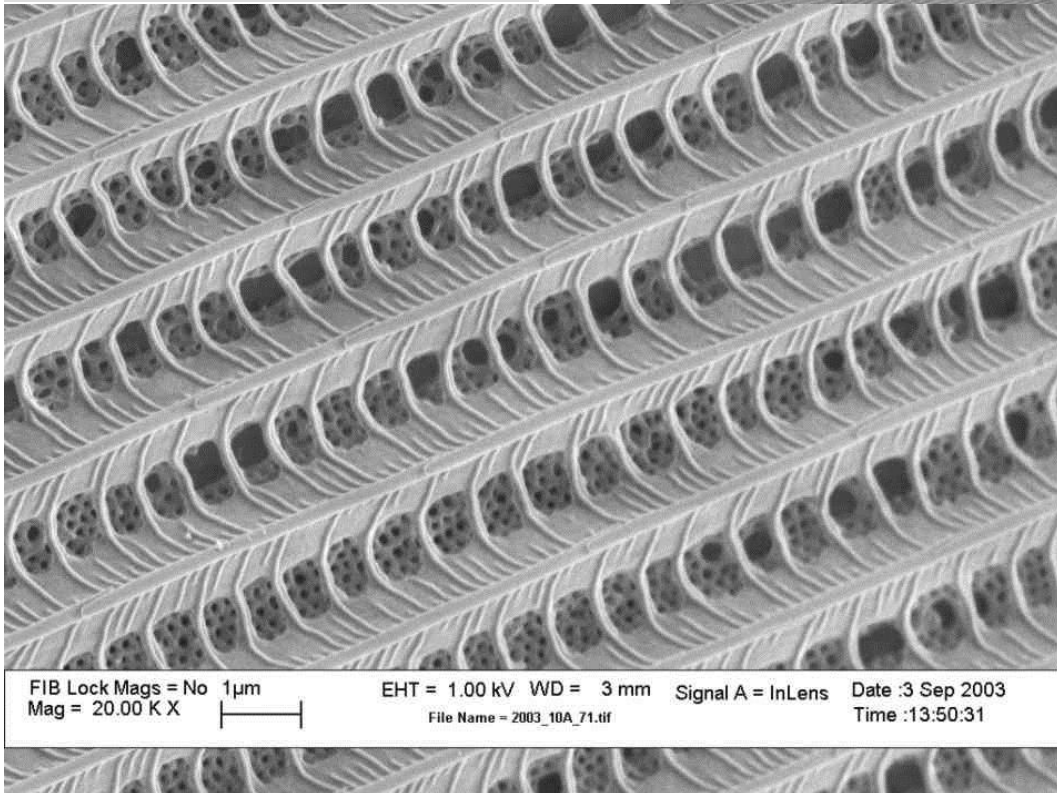
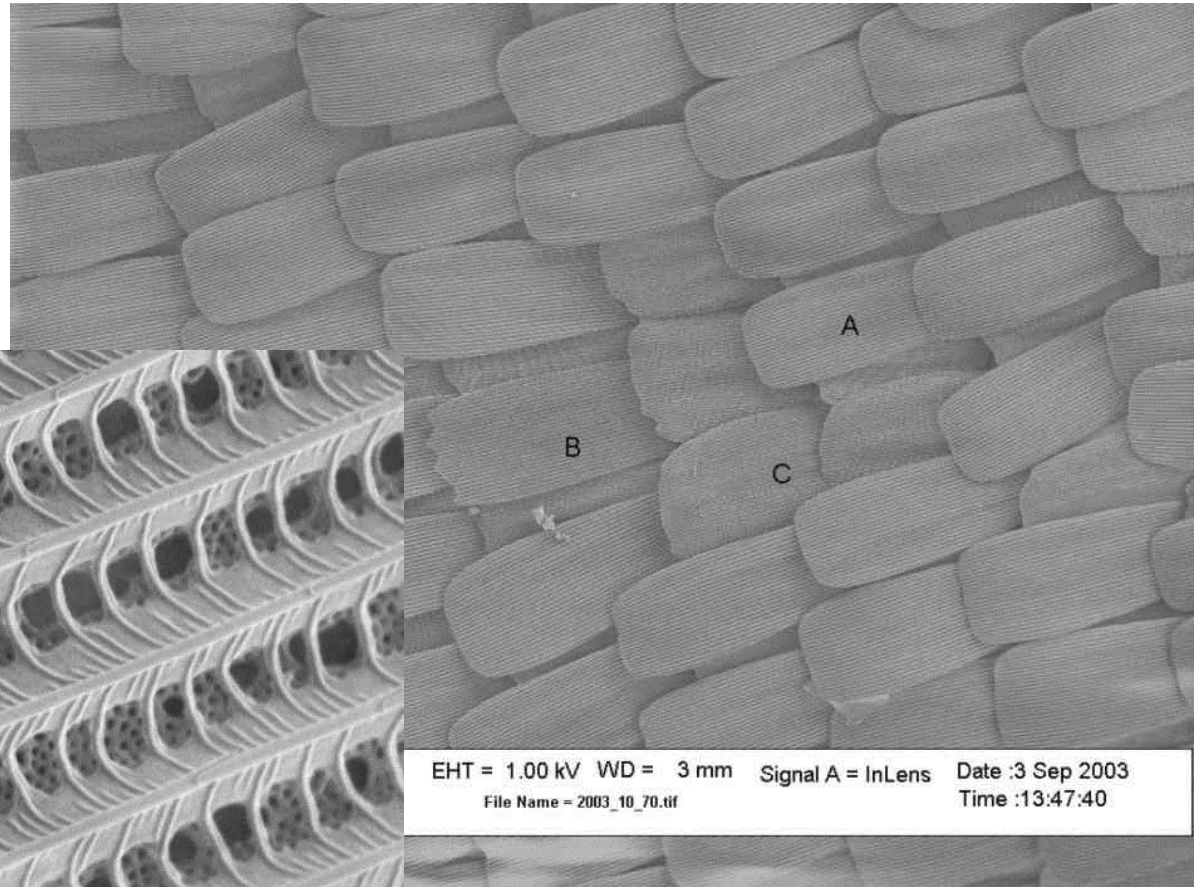


# Spredning, interferens; diffraksjon

- Lysbølger spres av atomer
  - Faste legemers kanter
  - Gjennomskinnelige stoffer
- Interferens mellom spredte bølger
  - To eller flere regulært plasserte spalter
  - Andre regulært ordnede strukturer
  - Krystallgitter
  - (samme effekt som i røntgen-diffraksjon for strukturbestemmelser)
- Store bølgelengder spres med høyere vinkel enn små



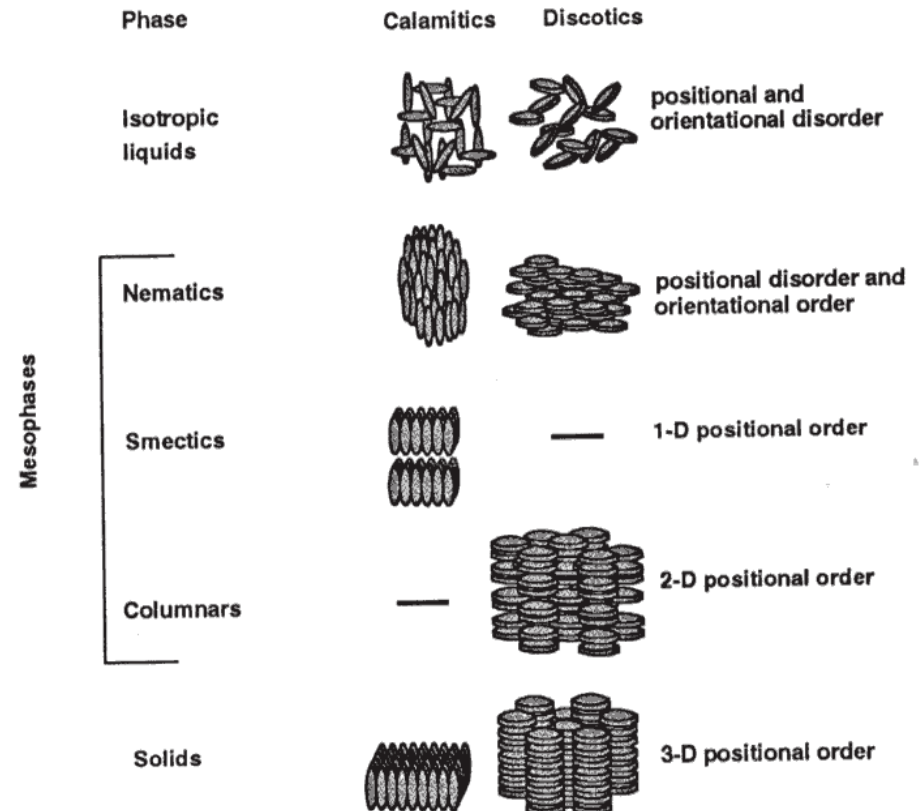
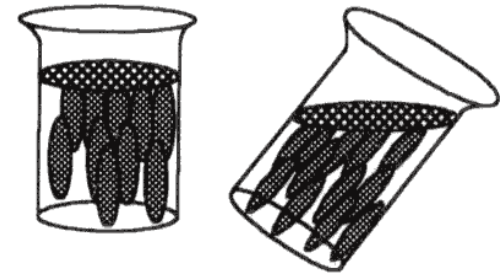
# Eksempel: fotoniske sommerfuglvingeskjell; kan vi lage tilsvarende strukturer?



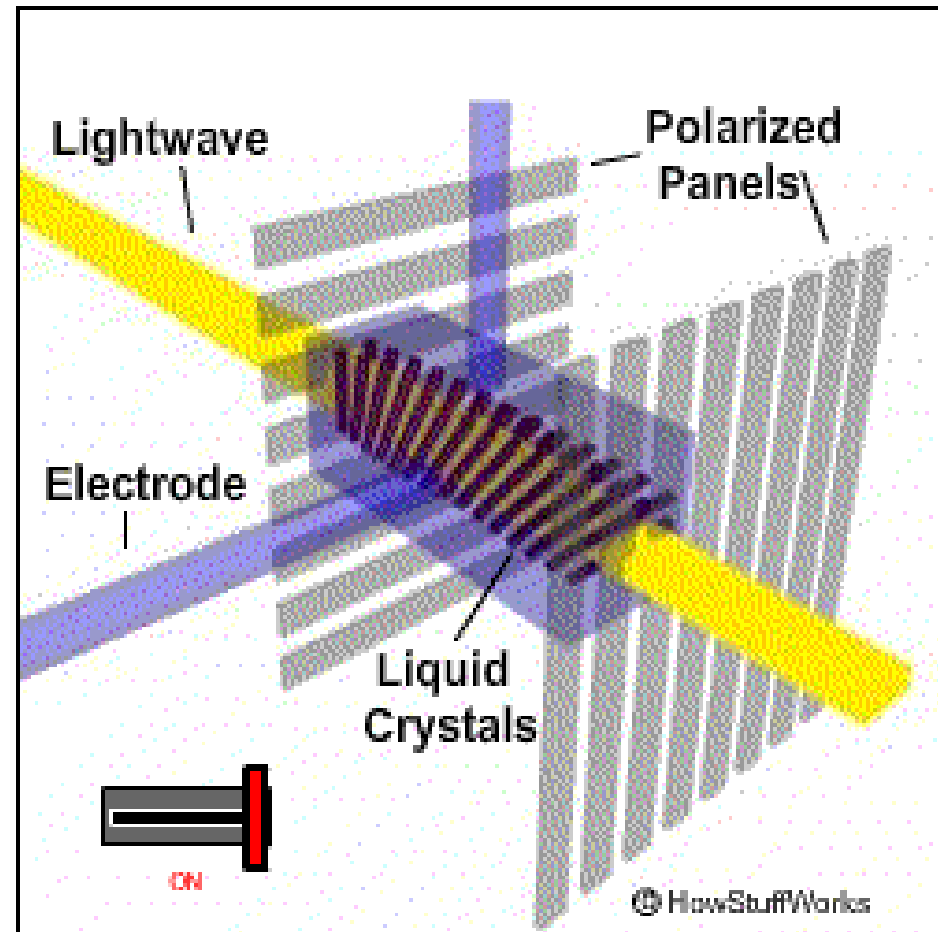


# Flytende krystaller (Liquid crystals, LC)

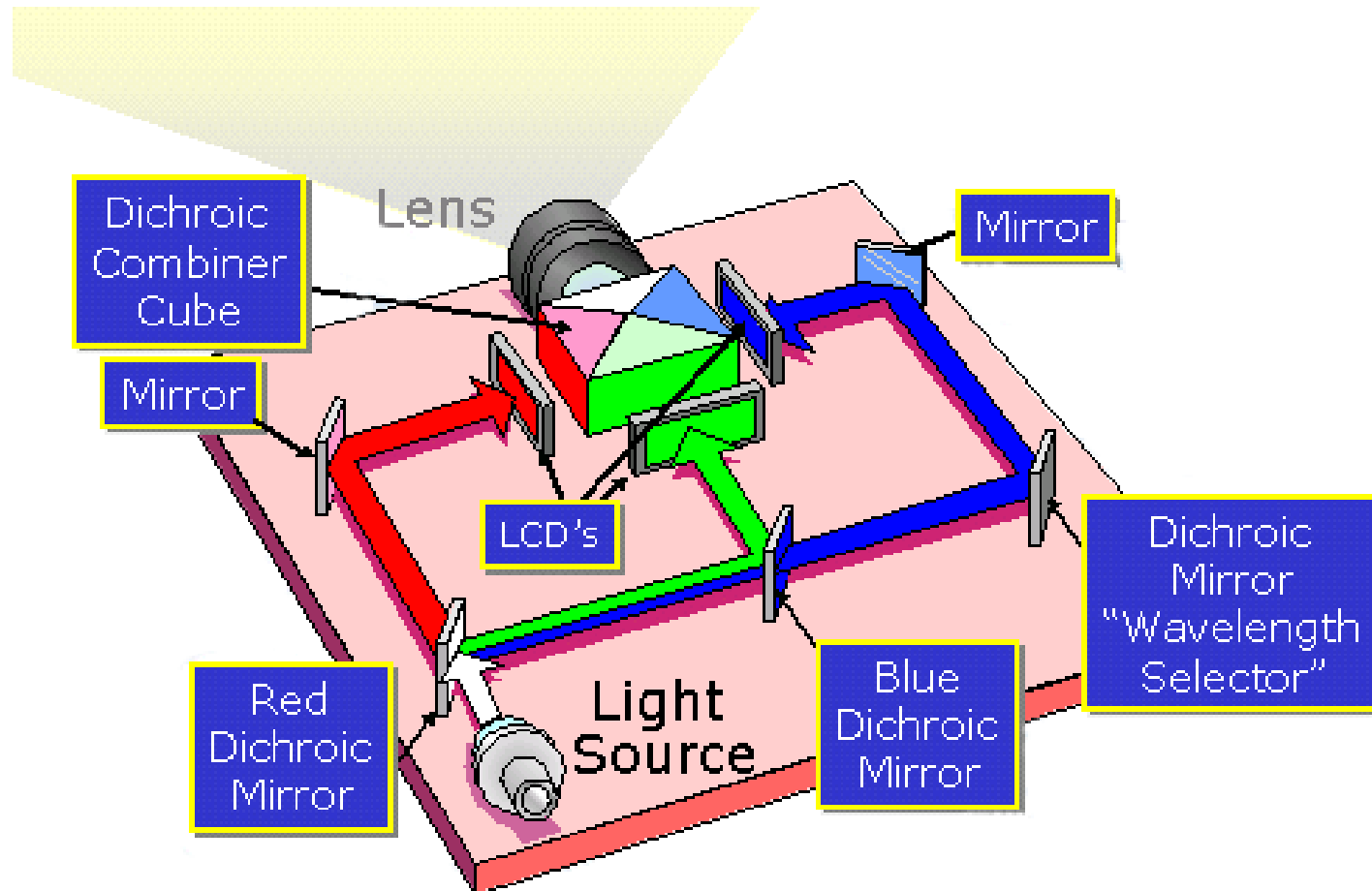
- Molekyler flyter, men er ordnet
- Hvis polare/ladete kan de ordnes og/eller roteres med elektrisk felt
- Kan påvirke gjennomgang av lys
- Spredning av lys
- Diffraksjon/fargesplitting
- Anisotrope (flate, avlange) fargestoffer kan blandes inn; roterer med LC
- Farge slås "av" og "på"



# LCD



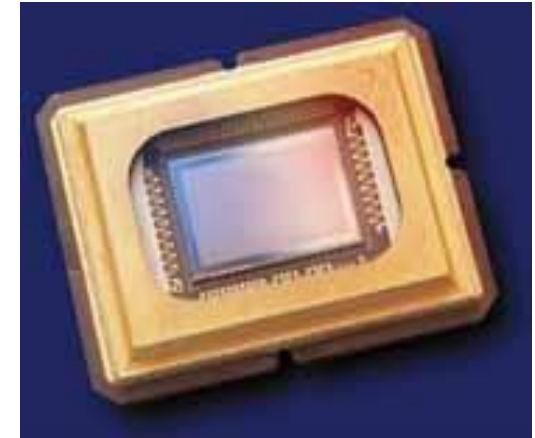
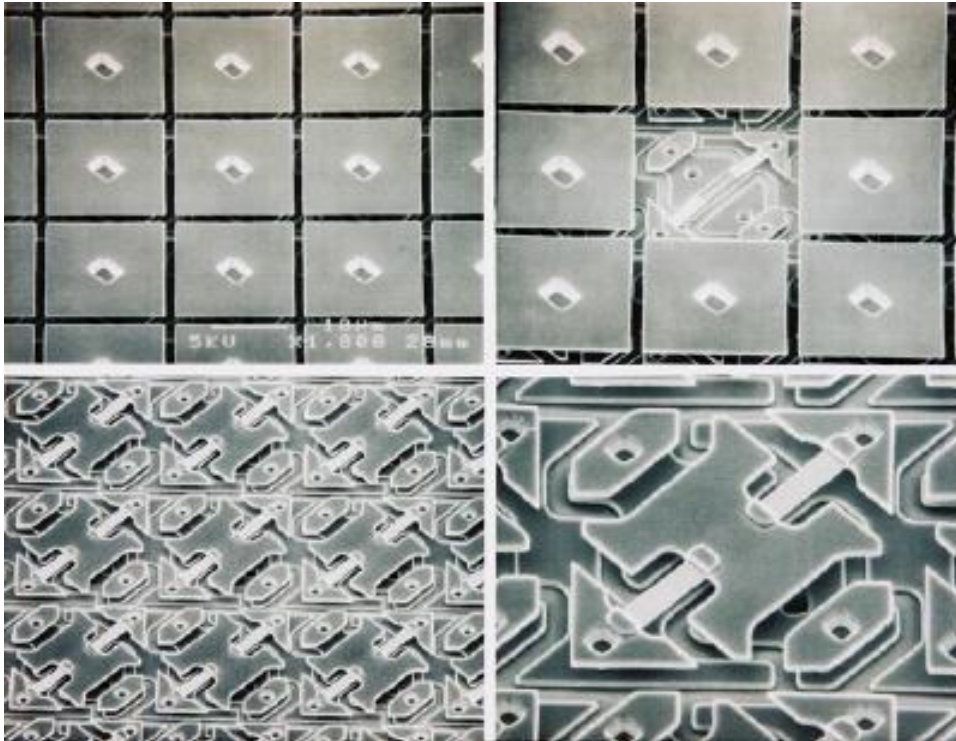
# LCD-videoprojektør



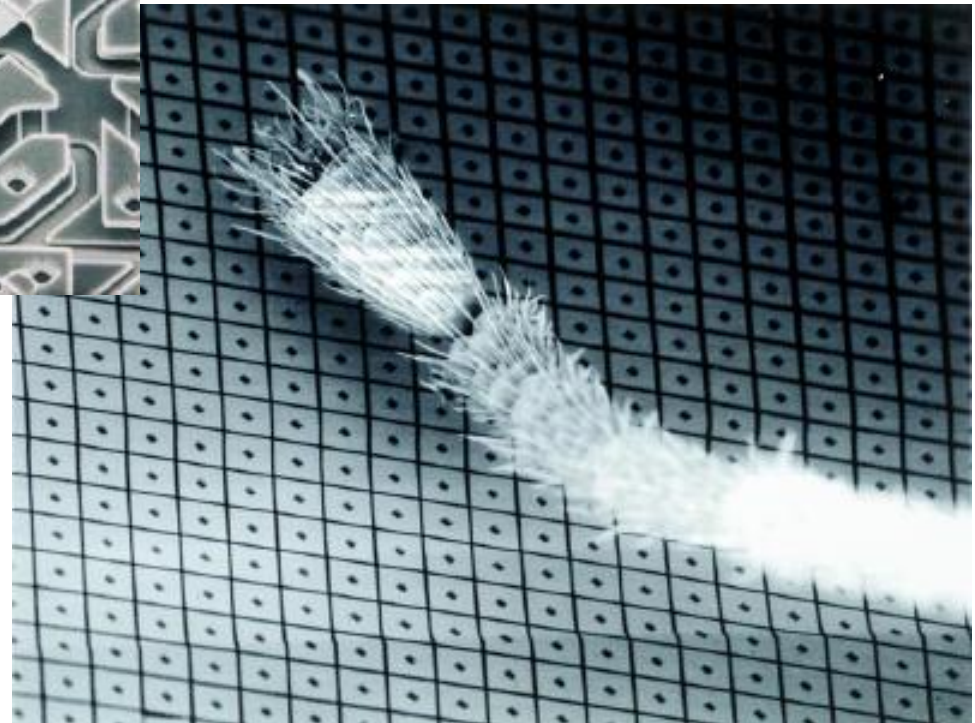
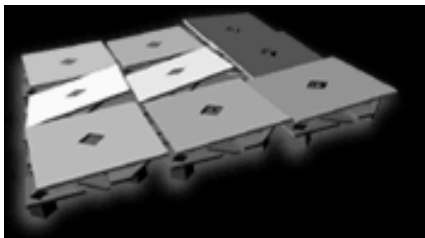


# Nye display-teknologier

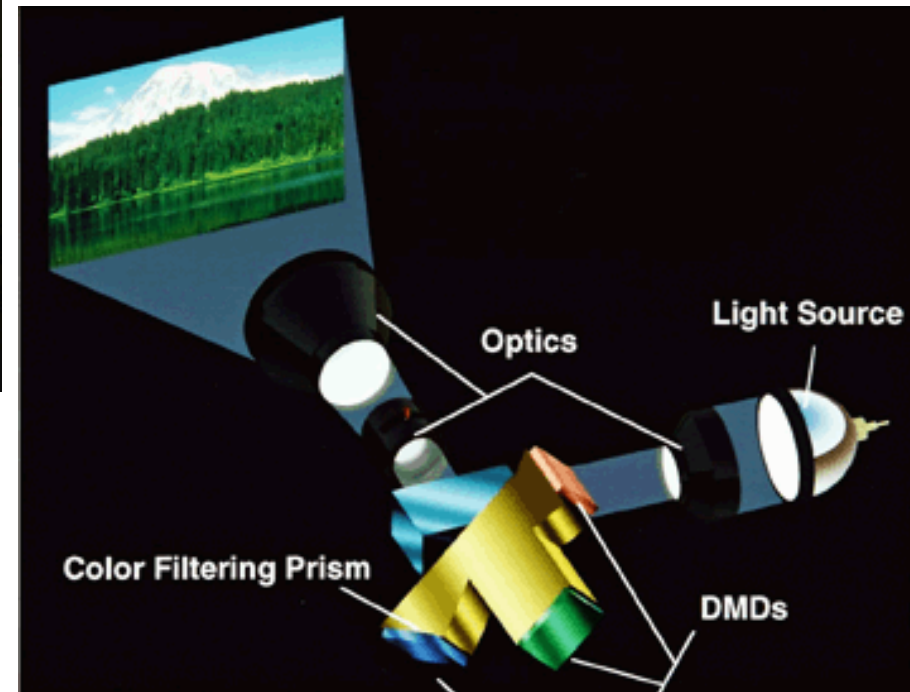
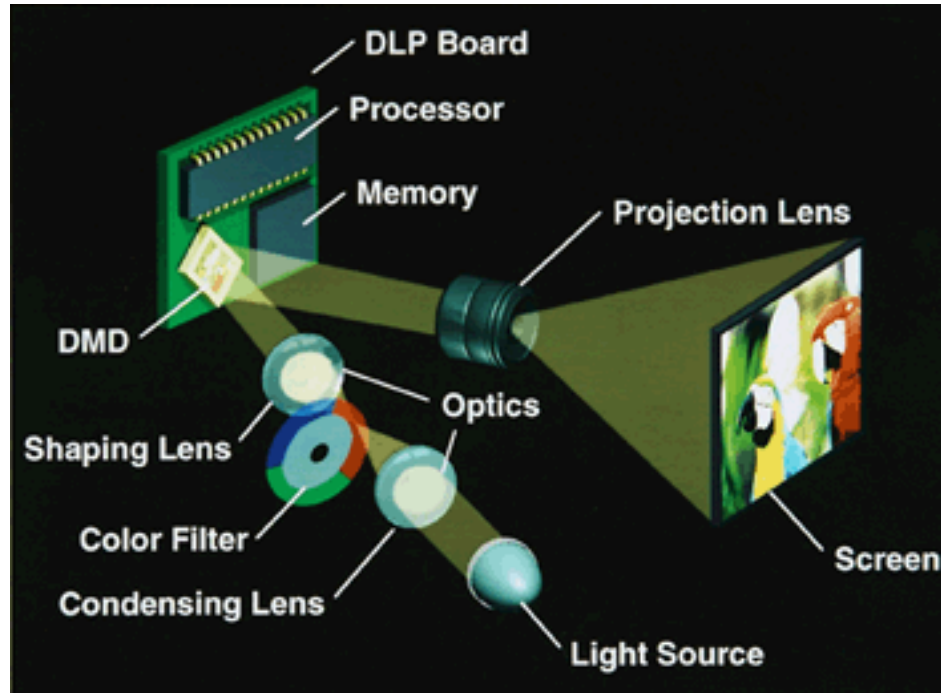
## Digital Mirror Device (DMP)



Micro ElectroMechanical  
System (MEMS)

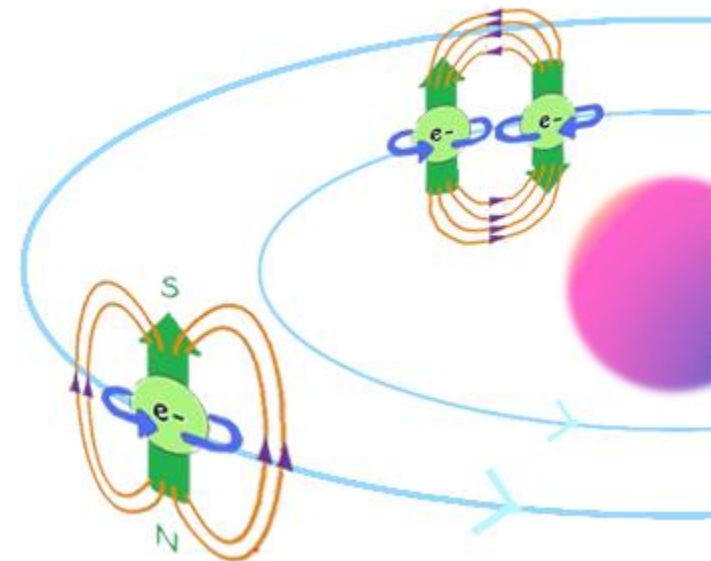


# Nye display-teknologier (DMD)



# Magnetiske egenskaper

Magnetisme og respons på magnetisk felt har opphav i elektronenes *spinn*

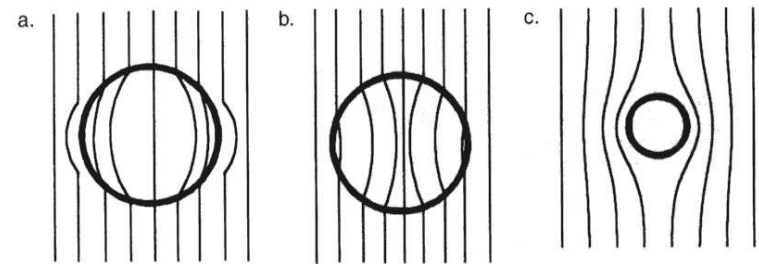
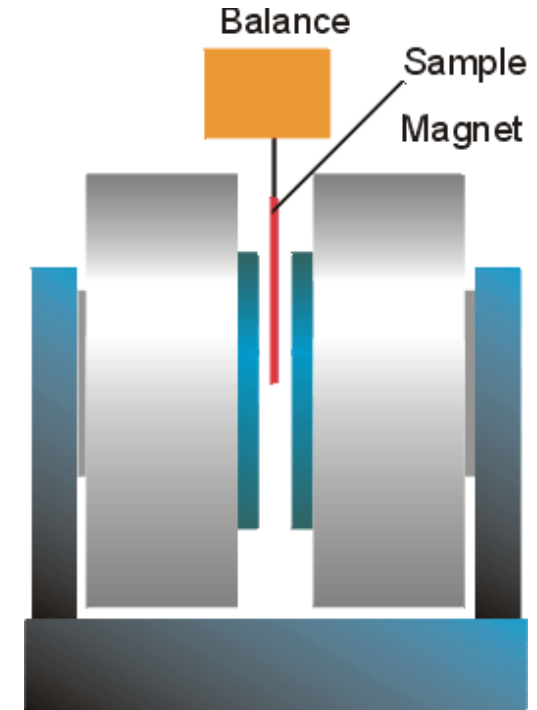


# Magnetiske egenskaper

- Magnetfelt oppstår rundt ladninger i bevegelse – eks. netto spinn eller strøm
- Magnetfeltet har feltstyrke  $H$  med enhet A/m
- Et magnetfelt inducerer en magnetisk flukstetthet  $B$  med enhet T (tesla):

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H}$$

- Flukstetthet (induksjon)  $B$  er proporsjonal med magnetisk feltstyrke  $H$ .
- Faktoren  $\mu$  kalles permeabilitet
- $\mu_0$  er vakuumpermeabiliteten
- Magnetisk susceptibilitet  $\chi$  sier noe om mediets (materialets) relative evne til å indusere fluks
- Susceptibilitet og magnetisering kan være svakt negative (diamagnetisk), eller positive (paramagnetisk)

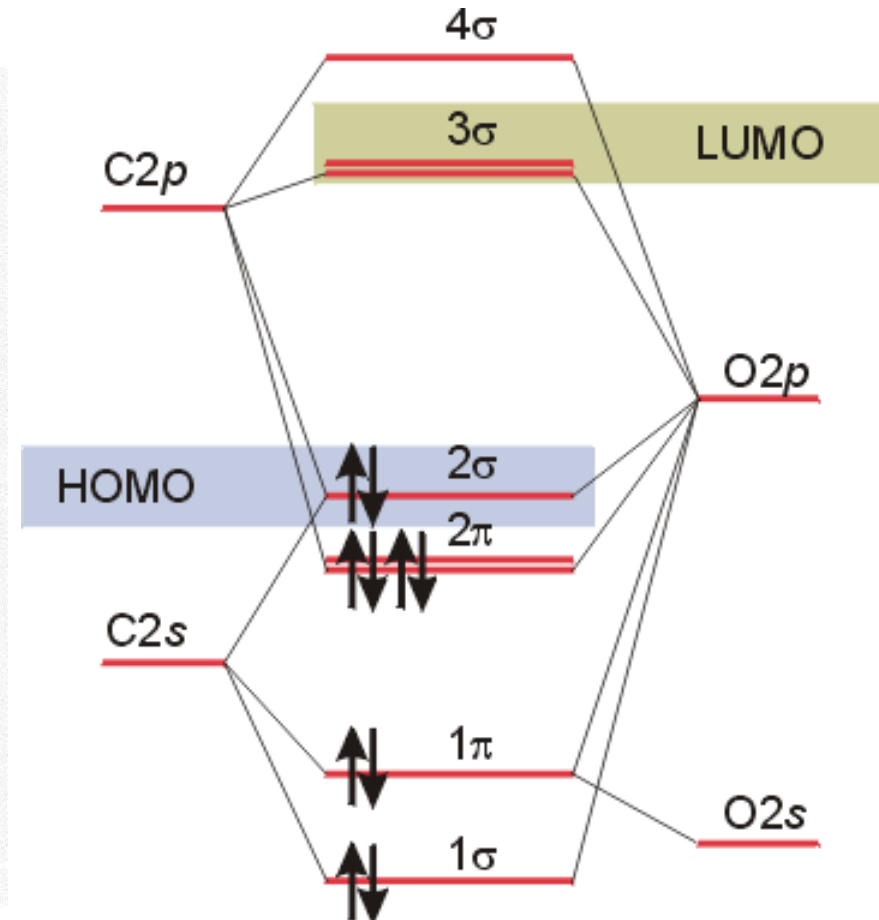
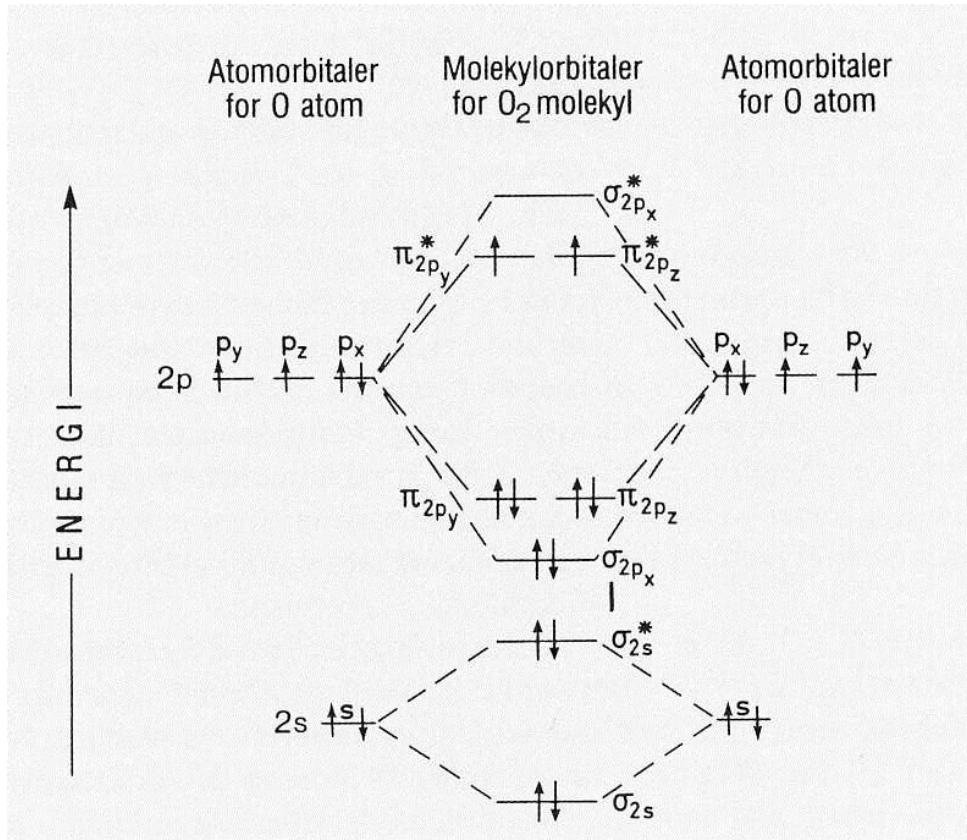


Diamagnet, paramagnet og superleder i magnetisk felt.



# Opphav til magnetisme – netto spinn

## Eksempel fra molekylorbitaler; O<sub>2</sub> (paramagnetisk) og CO (diamagnetisk)

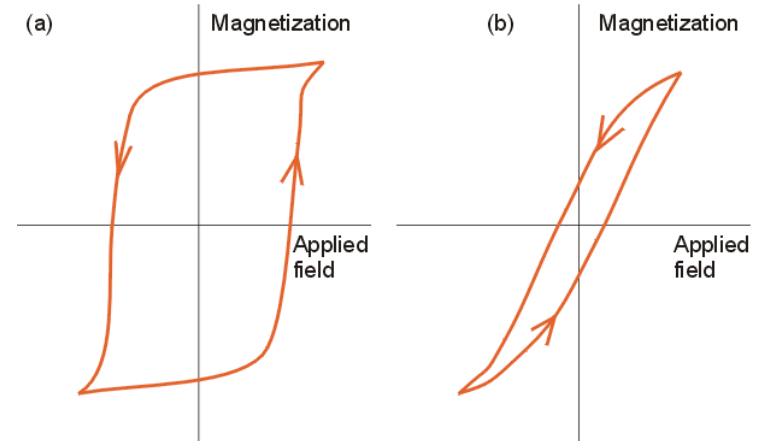
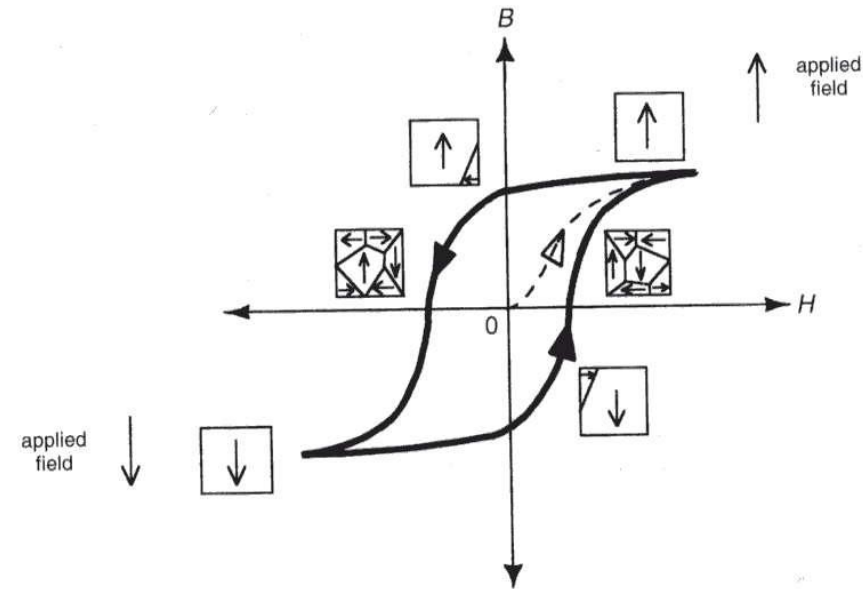




- Ingen netto spinn: **Diamagnetisme**
  - I systemer med fylte skall
  - $\chi < 0$
  - Frastøtes svakt av magnetfelt
  - Oppfattes som ikke-magnetiske
  
- Netto spinn: **Paramagnetisme**
  - Ofte i systemer med delvis fylte skall
  - $\chi > 0$  ( $10^{-5} - 10^{-2}$ )
  - Tiltrekkes av magnetfelt
  - Oppfattes som magnetiske
  - Netto spinn innen hvert atom, men uordnede i retning mellom atomene

# Ferromagnetisme

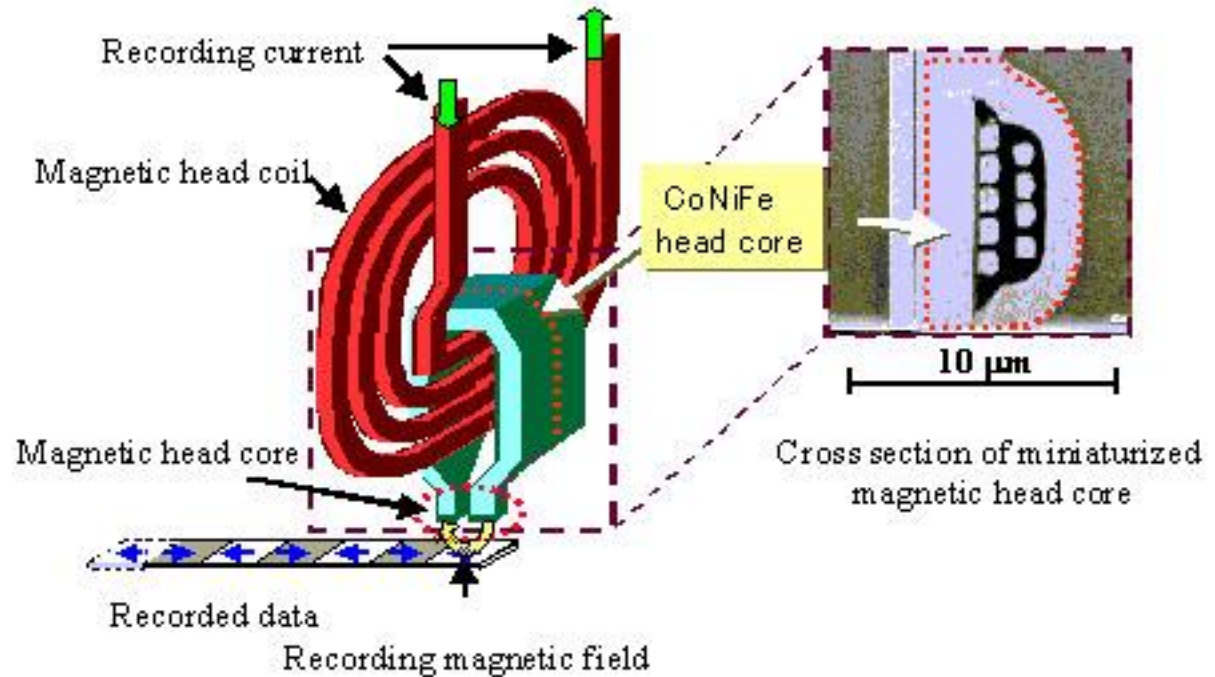
- Metaller er i prinsippet paramagneter, men spinnene kan vinne energi ved å ordne seg i områder med parallelle spinn. Dette kalles **ferromagnetisme**.
- I et magnetfelt vil spinnene få øket tendens til å rette seg etter feltet; områder med slik retning vokser på bekostning av de andre.
- Magnetiseringen blir ved dette sterkere;  $\chi$  øker med  $H$ , men effekten mettes når alt er parallellisert.
- Ved fjerning av feltet vil magnetiseringen kunne vedvare og vi beholder et magnetfelt; *hysterese*.
- *Stor hysterese: Hardt magnetisk materiale; permanent magnet*
  - *Magneter, lagringsmedia*
- *Liten hysterese: Bløtt magnetisk materiale; ikke-permanent magnet*
  - *Lese- og skrivehoder, transformator kjerner*





# Magnetisk datalagring

- Bløte magnetiske materialer til hodet:
  - Permalloy
  - Fe, NiFe, CoNiFe
  - Ferritter ( $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- Harde magnetiske materialer til mediet:
  - Ferritt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

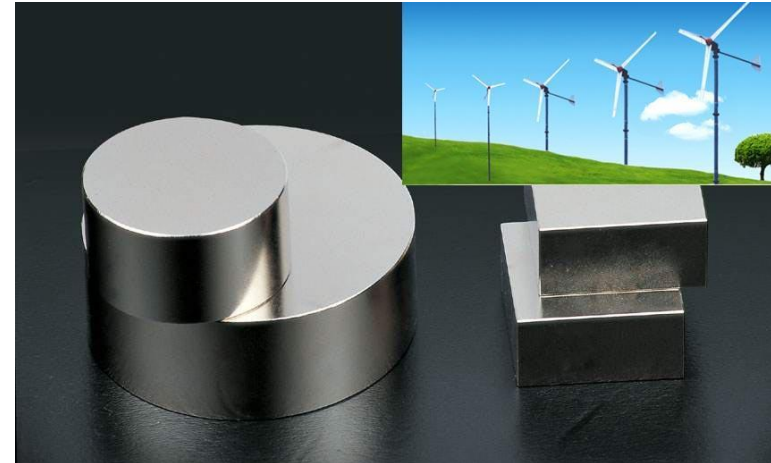


# Permanentmagneter

- Harde ferromagnetiske materialer
  - Karbon-stål, AlNiCo
  - $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
  - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
- Elektromotorer og –generatorer
- Sortering (minerale, avfall...)
- Vitenskapelige/medisinske formål
- Levitasjon

Husk forskjellen til elektromagneter

- Vanlige
- Superledende
  
- Bløte kjernematerialer

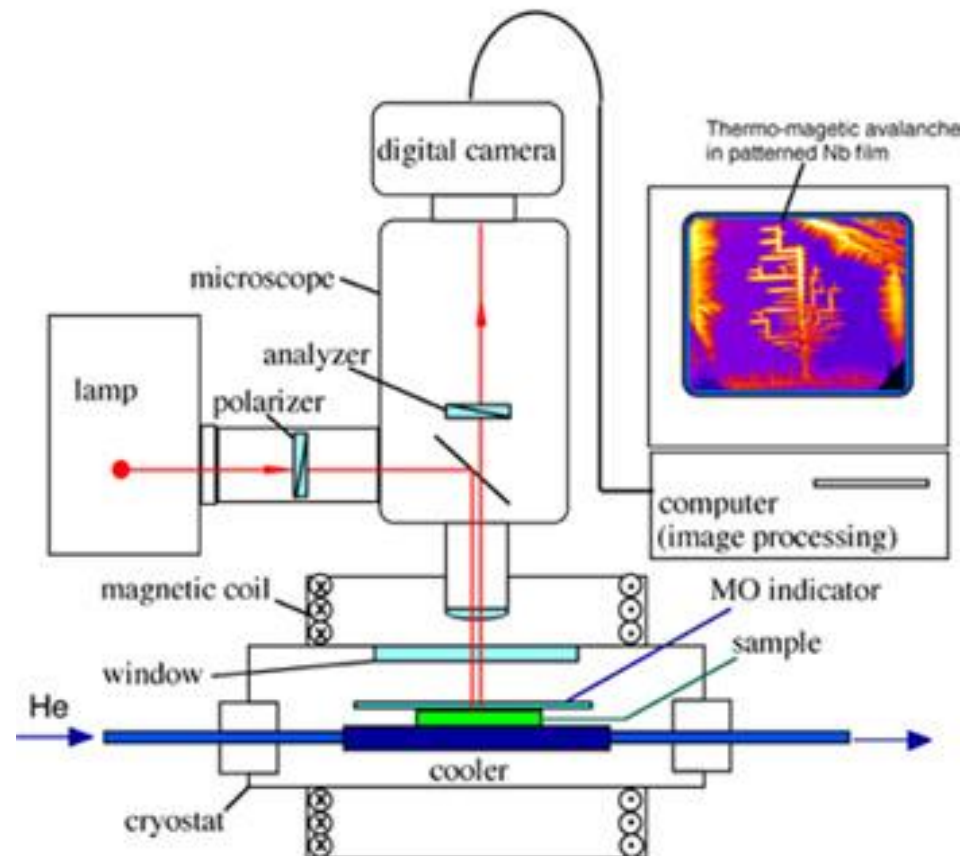


# Kombinasjon av magnetiske og andre fenomener og egenskaper

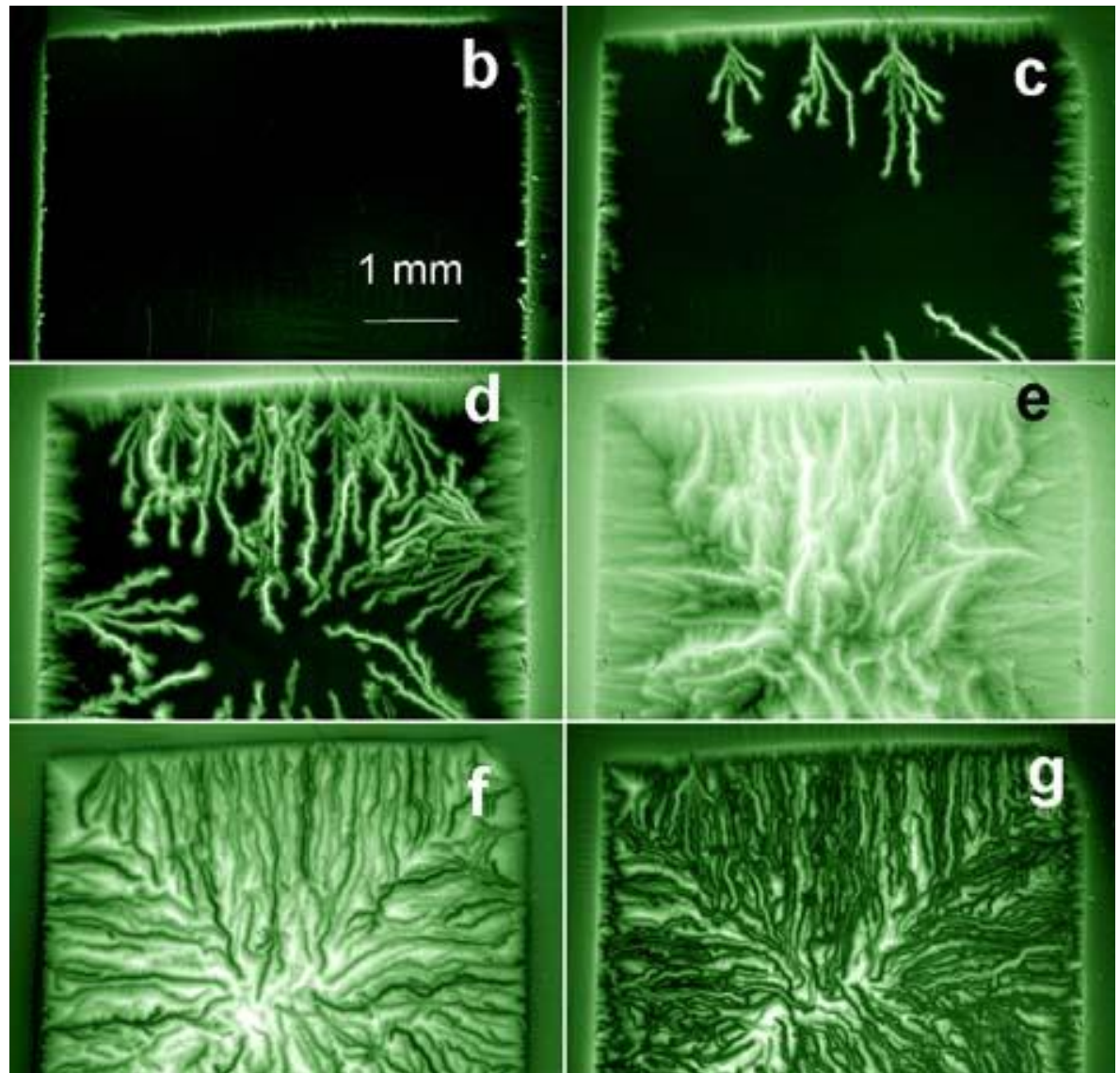


- Magnetostriksjon
  - Magnetfelt kan føre til elastisk deformasjon av ferromagnetiske materialer
  - Tilsvarende piezoelektrisitet (elektrostriksjon)
  - Derfor ”synger” transformatoren...!
- Magnetooptiske egenskaper
  - Magnetfelt kan polarisere lys gjennom visse krystaller; Faraday-effekten
    - granater

Scheme of the Magneto-Optical Microscope



# Magneto-optisk avbildning





# Dielektriske egenskaper

Elektroner og ioner

Bevegelse

Men bare lokalt; polarisering

# Dielektriske egenskaper

- Omhandler lokale elektriske forhold; polarisering  
(ikke elektrisk langtransport)

Kapasitans = Ladning/spenning:

$$C = Q/U \quad \text{enhet} \quad C/V$$

Vakuüm:

$$C_0 = \epsilon_0 A/d$$

A= areal, d=avstand

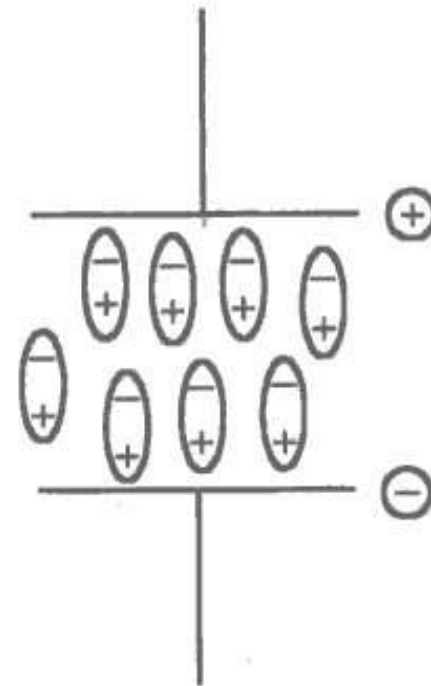
Medium annet enn vakuüm:

$$\epsilon_r = C/C_0,$$

$$C = \epsilon_r C_0 = \epsilon_r \epsilon_0 A/d$$

Høy C: Lagring av ladning, glatting av spenning

Lav C: Isolator i databrikker





# Ferroelektrika

- Paraelektriske dielektrika:

Polarisering vs spenning er lineær, uten hysteresese

- Ferroelektrika:

Permanente ladningsforskyvninger mulig under kritisk temperatur  $T_C$

$P$  vs  $E$  har hysteresese

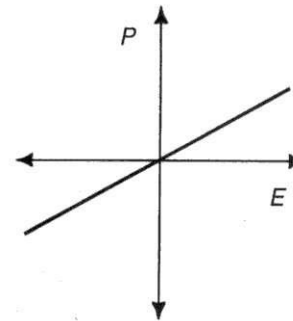
Polarisering vedvarer etter at elektrisk felt er fjernet ( $E=0$ )

Bruk:

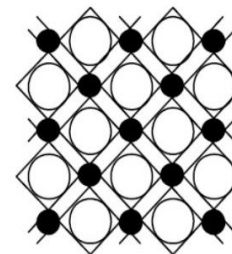
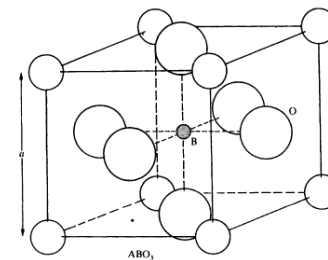
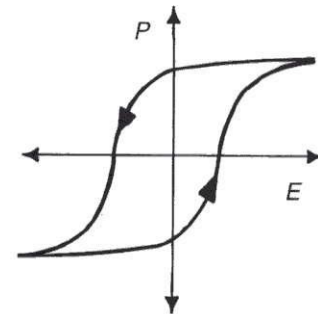
Svært høye kapasitanser; mye brukt i kondensatorer,  $\text{BaTiO}_3$

Ferroelektrika: Datalagring

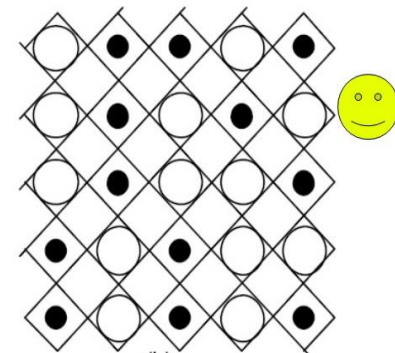
a.



b.



(a)

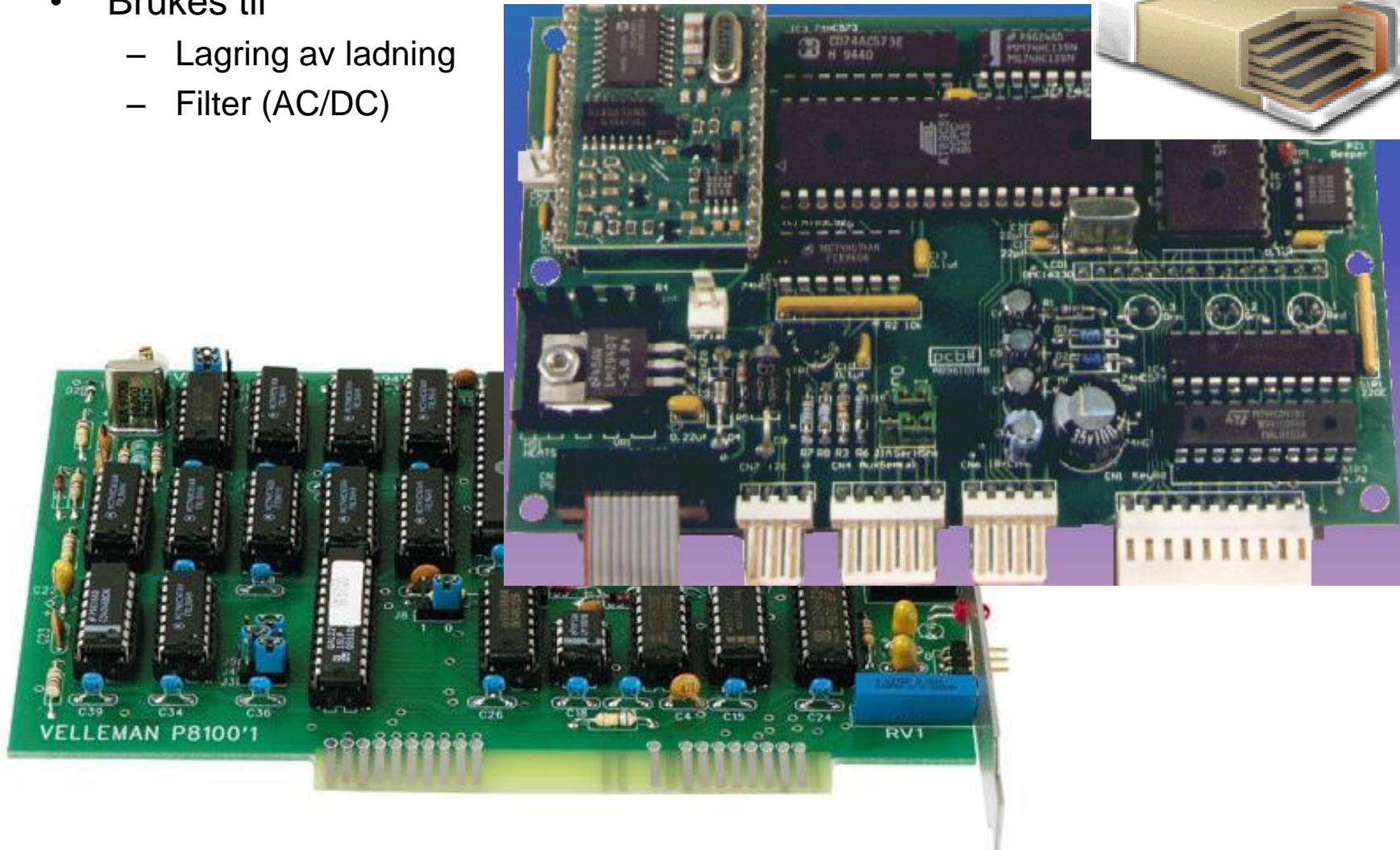


(b)



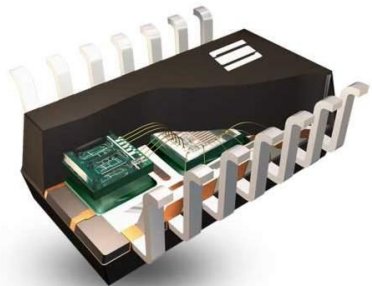
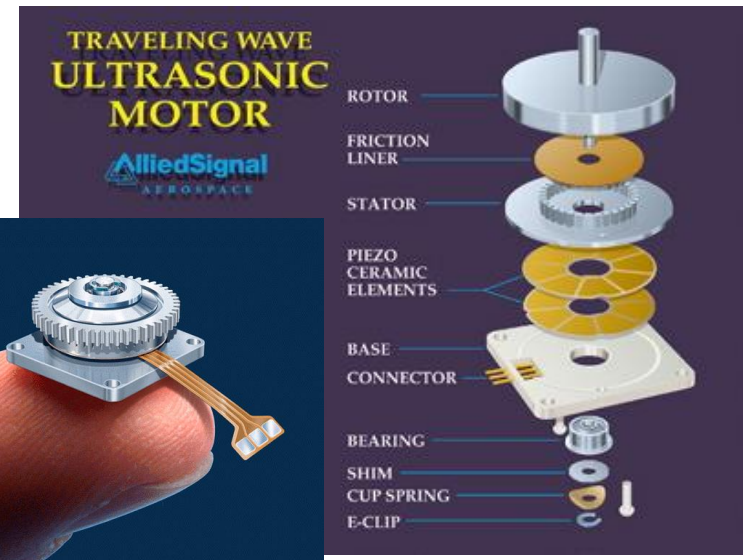
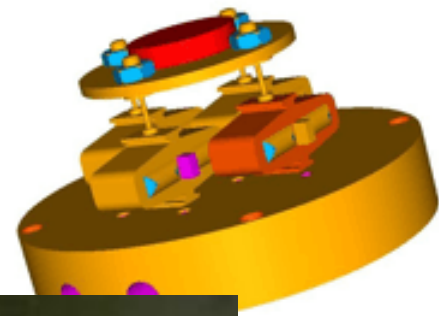
# Kondensatorer

- Dielektrika og ferroelektrika
- Brukes til
  - Lagring av ladning
  - Filter (AC/DC)



# Piezoelektrika

- Elastisk deformasjon av en sentrosymmetrisk ionisk krystall fører ikke til netto polarisasjon eller elektrisk spenning over krystallen.
- Elastisk deformasjon av en ikke-sentrosymmetrisk ionisk krystall kan føre til netto polarisasjon og elektrisk spenning over krystallen: Piezoelektrisitet.
  - Eksempler:  $\text{SiO}_2$ (kvarts), ferroelektrisk  $\text{BaTiO}_3$
  - Platespiller-stift, kollisjonssensor, dekktrykksensor, vekt, blinkende joggesko, lighter-tenner, osv.
- Omvendt: Pålagt spenning fører til elastisk deformasjon:
  - Posisjonering, SPM, aktuatorer, ventiler, pumper, høyttalere, printere, motorer





# Elektriske egenskaper

Elektroner og ioner

Bevegelse

Langtransport



# Elektriske egenskaper

- Langtransport av ladningsbærere
- Ladningsbærerne er i utgangspunktet i tilfeldig bevegelse pga. termisk energi ( $kT$ ).
  - I metalliske materialer og mange halvledere er denne bevegelsen friksjonsfri for elektroner i de delvis fylte båndene der mobile elektroner finnes. Men de kolliderer med gittersvingninger og med forurensninger og andre defekter og dette gir mobiliteten.
  - I ioniske materialer og mange andre halvledere er ioner og elektroner knyttet til strukturplasser, og det kreves energi for å flytte dem over barrieren som kreves for å komme til en naboplass. Dette kalles diffusjon.
- Langtransport skyldes at ladningsbærerne påvirkes av krefter – vi får en viss netto hastighet og fluks av ladningsbærere.

# Geometri, ohms lov m.m.

- Ledningsevne, eller konduktans,  $G$ , har benevning Siemens (S).
- Spesifikk ledningsevne, eller konduktivitet, har benevning S/m.

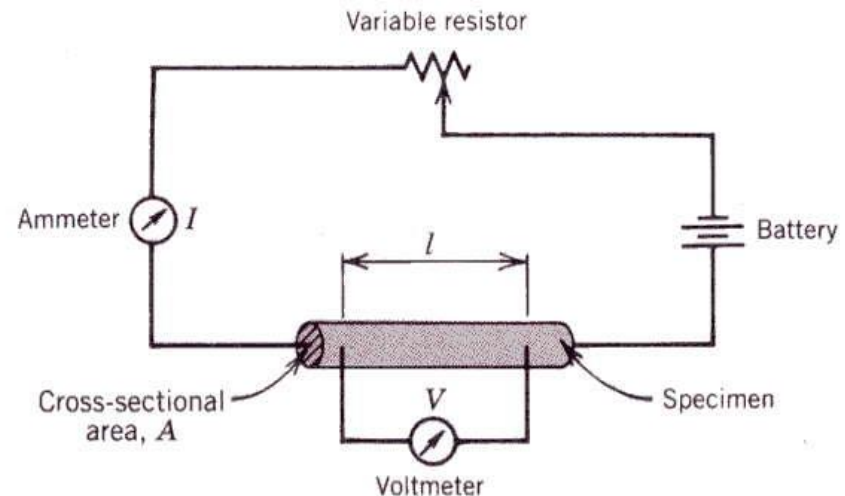
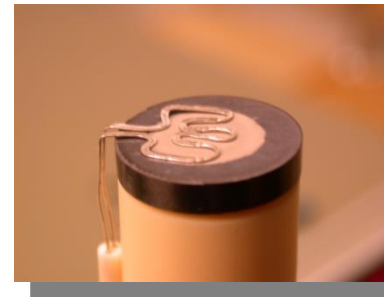
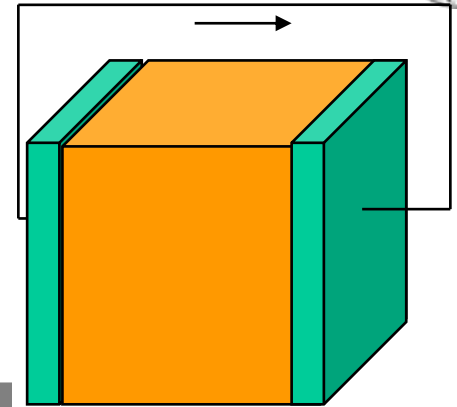
$$G = \frac{\sigma A}{l}$$

- Konduktans er invers av resistans.
- Konduktivitet er invers av resistivitet

$$G = \frac{1}{R} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$$

- Ohms lov:

$$\sigma = \frac{i}{E} \quad G = \frac{I}{U} \quad R = \frac{U}{I}$$



# Ledningsevne – elektronisk og ionisk

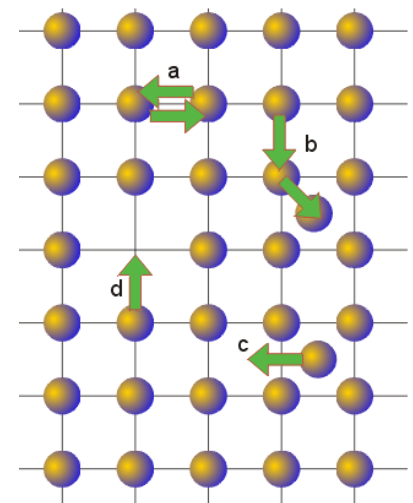
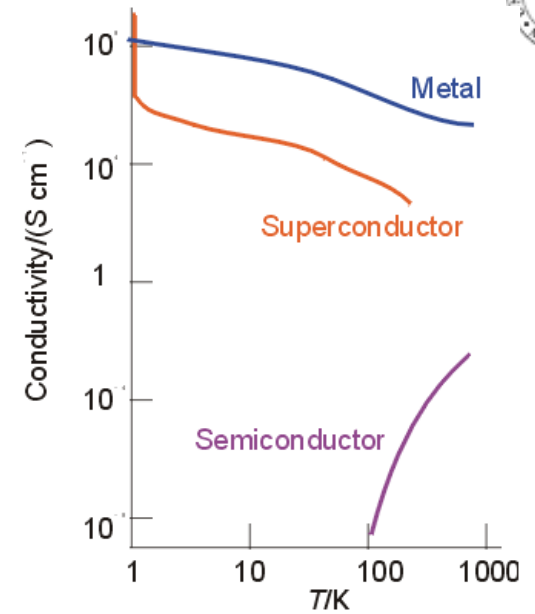
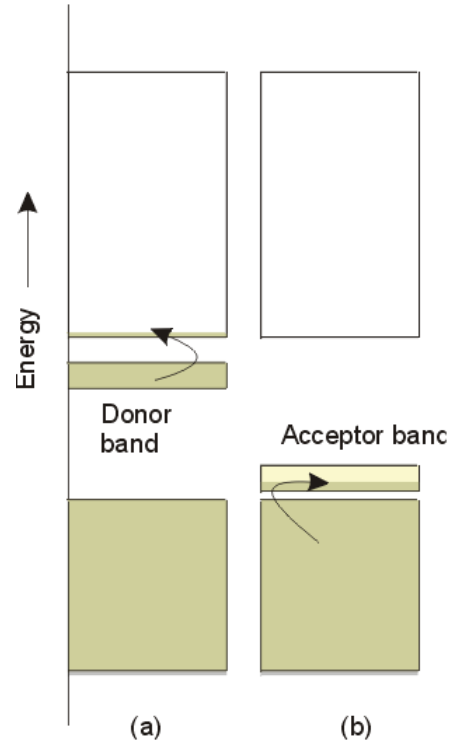
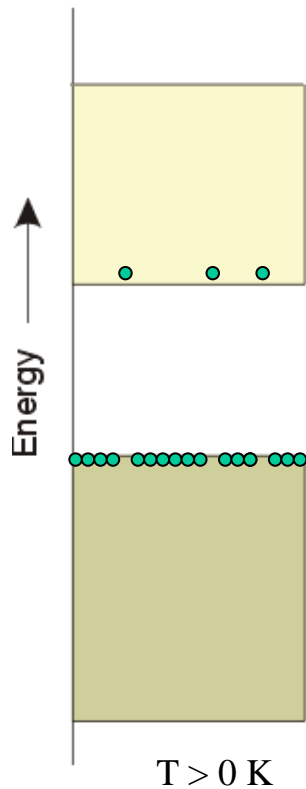
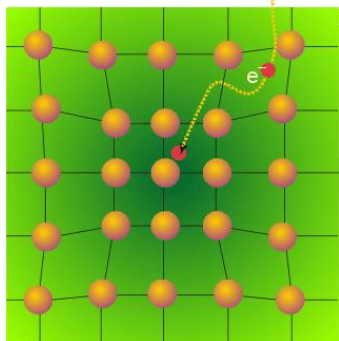
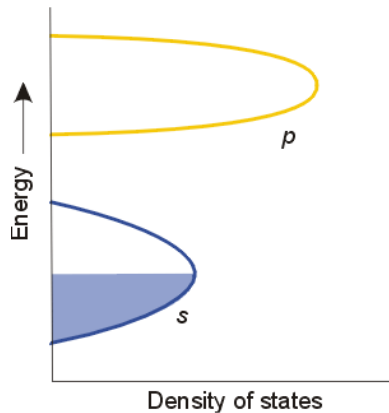
$$u_e = \frac{eL_m}{m_e v_F}$$

$$0 = e' + h^{\bullet}$$

$$K_i' = np$$

$$n = [P_{Si}^{\bullet}]$$

$$p = [B_{Si}']$$





# Halvlederkomponenter

## p-n-overganger

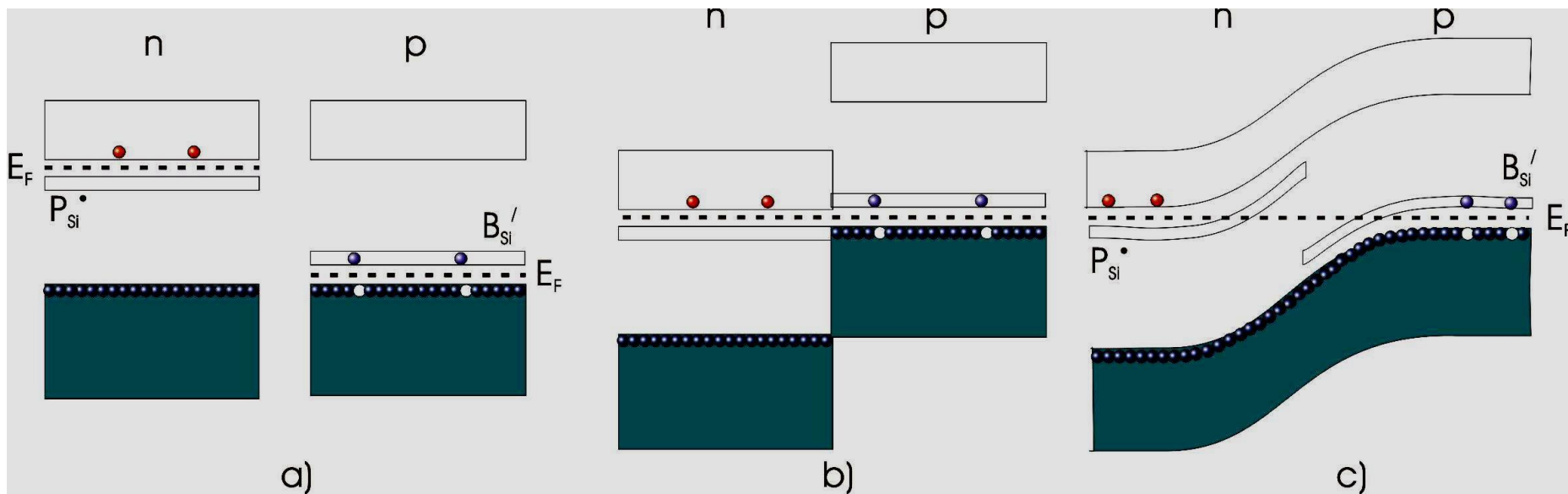
- p-leder: elektronhull
- n-leder: elektroner

$$n = [P_{Si}^{\bullet}]$$

$$p = [B_{Si}^{\prime}]$$

$$e^{\prime} + h^{\bullet} = 0$$

- a) n- og p-ledere separat
- b) n- og p-ledere i kontakt
  - Elektroner strømmer fra høyt til lavt Fermi-nivå, som blir negativt ladet
  - Fermi-nivåene (elektronenes kjemiske potensial) utlignes
- c) fra skarp til jevn overgang; båndene bøyes



# Halvlederkomponenter

## p-n-overganger - dioder

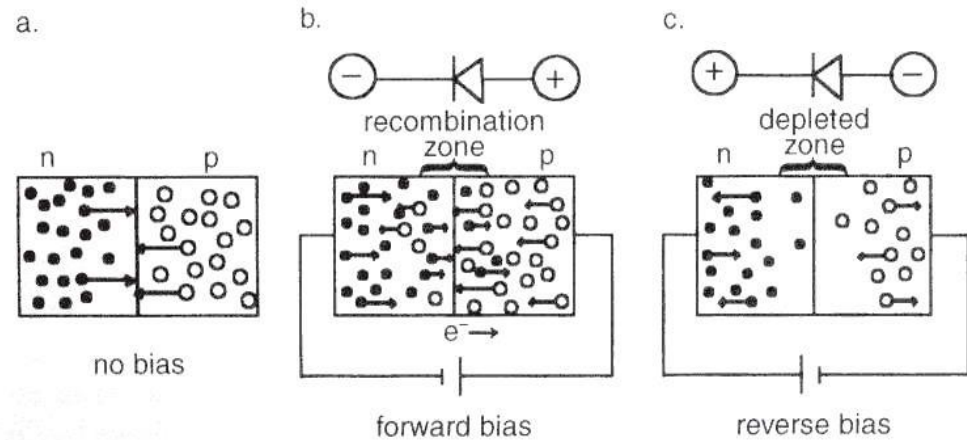
- p-leder: elektronhull
- n-leder: elektroner

$$n = [P_{Si}^{\bullet}]$$

$$p = [B_{Si}^{\prime}]$$

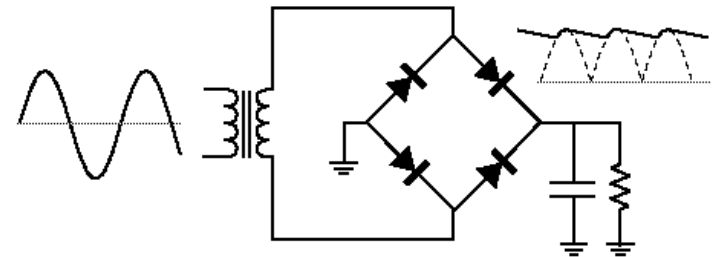
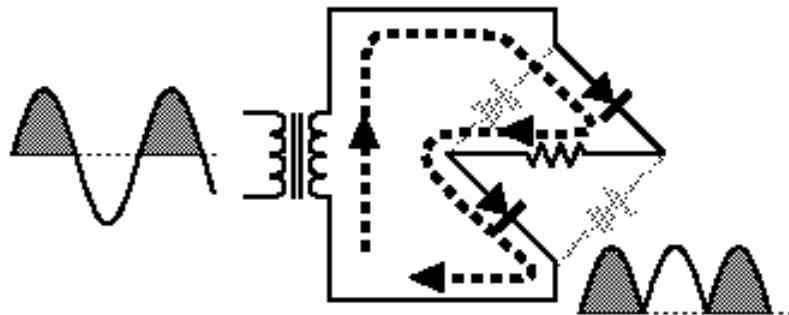
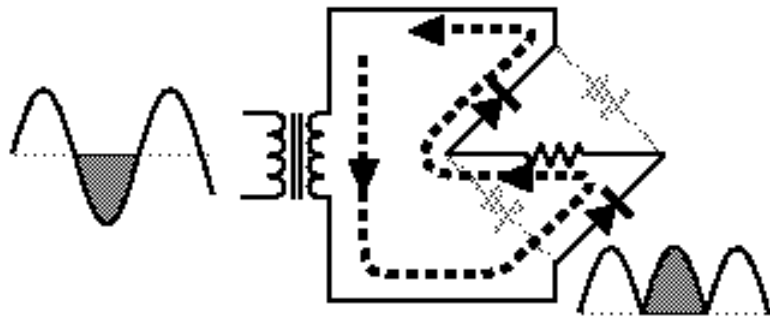
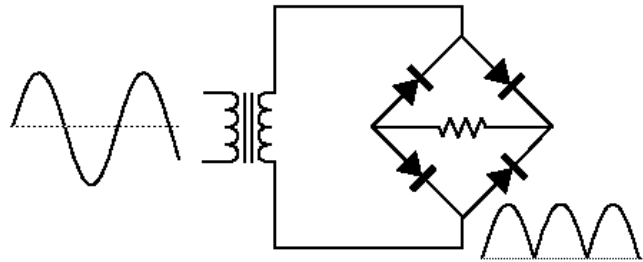
$$e^{\prime} + h^{\bullet} = 0$$

- Ingen polarisering (=bias)
  - Bakgrunnsrekombinasjon
- Positiv polarisering (=forward bias)
  - Strøm ved rekombinasjon på p-n-overgangen
- Negativ polarisering
  - Ingen strøm pga. uttømming på p-n-overgangen



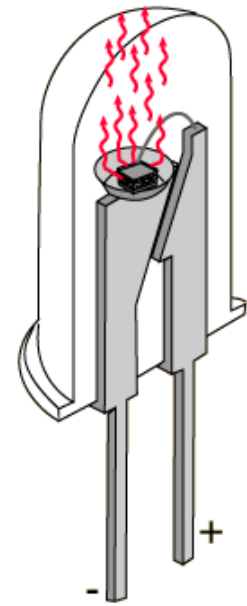
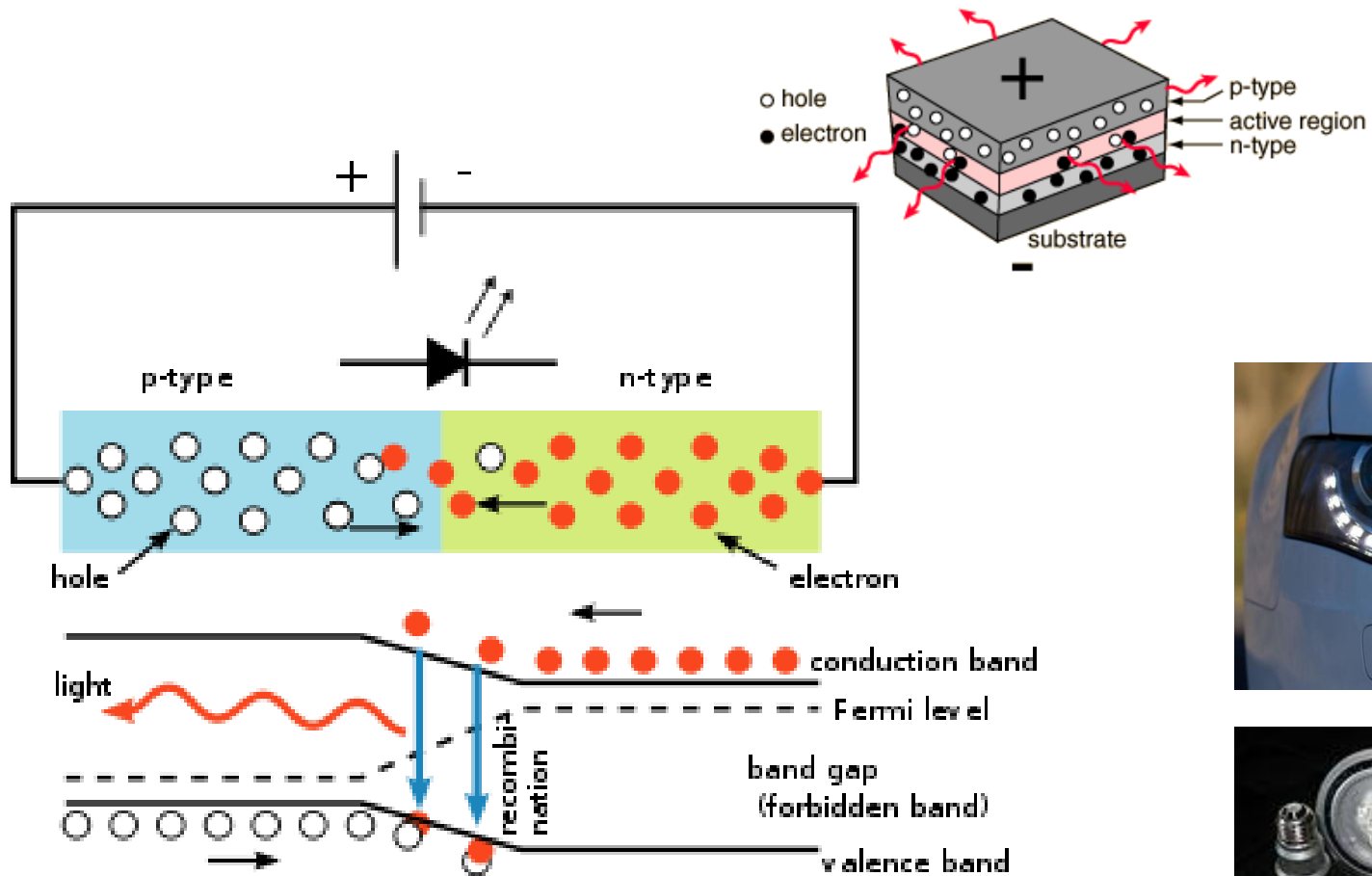
- Dioder
  - Likerettere
  - Elektromotorbeskyttelse
  - Lysemitterende dioder (LED)

# Vanlig AC/DC strømforsyning: Typisk bruk av transformator, dioder (bro-likeretter) og kondensator;



Fra <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html>

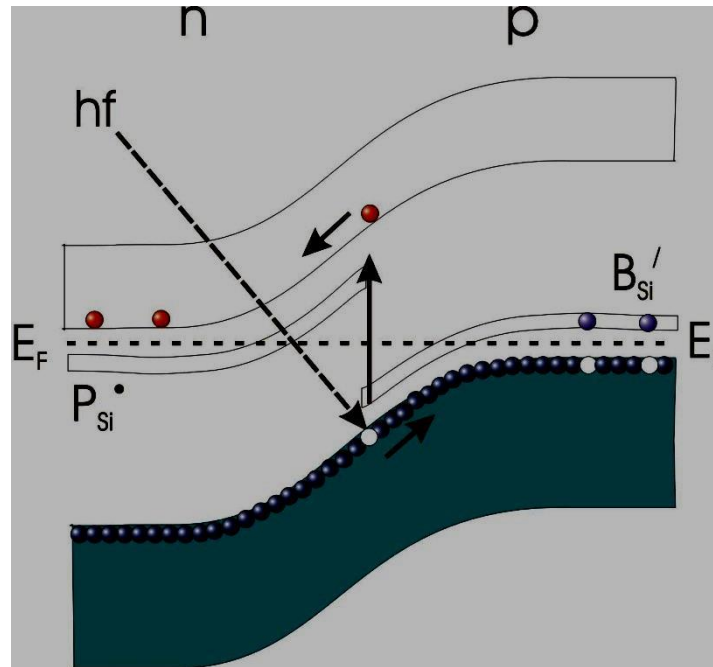
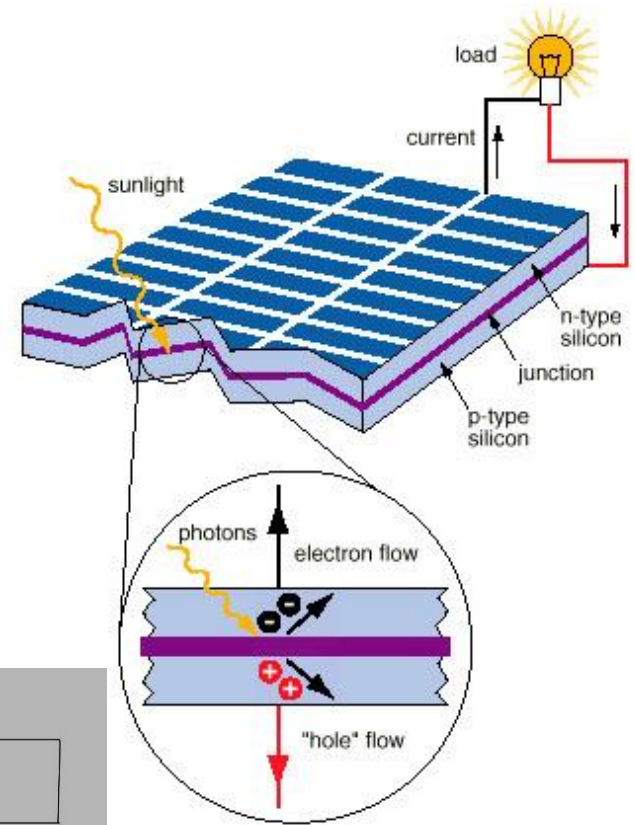
# Lysemitterende diode (LED)



Figurer: Wikipedia

# Solceller

- Mest brukt er silisium
  - krystallinsk
  - amorf
- Andre halvledere kan også brukes
  - Krav:
    - Passende båndgap
    - God ledningsevne
    - Få defekter
  - Ge
  - GaAs
  - $\text{TiO}_2$



# Transistorer

pnp og npn

Kollektor-base er stengt av en stor negativ polarisering

Uten polarisering av emitter-base.  
Kollektor-base forblir stengt

Med forover-polarisering av emitter-base:

Basen oversvømmes av "feil" ladningsbærere fra emitter. Ved tilstrekkelig polarisering (bias) blir kollektor-base ledende.

Nå kan emitter-base moduleres, og vi får en tilsvarende modulasjon av kolektor-base-strømmen.

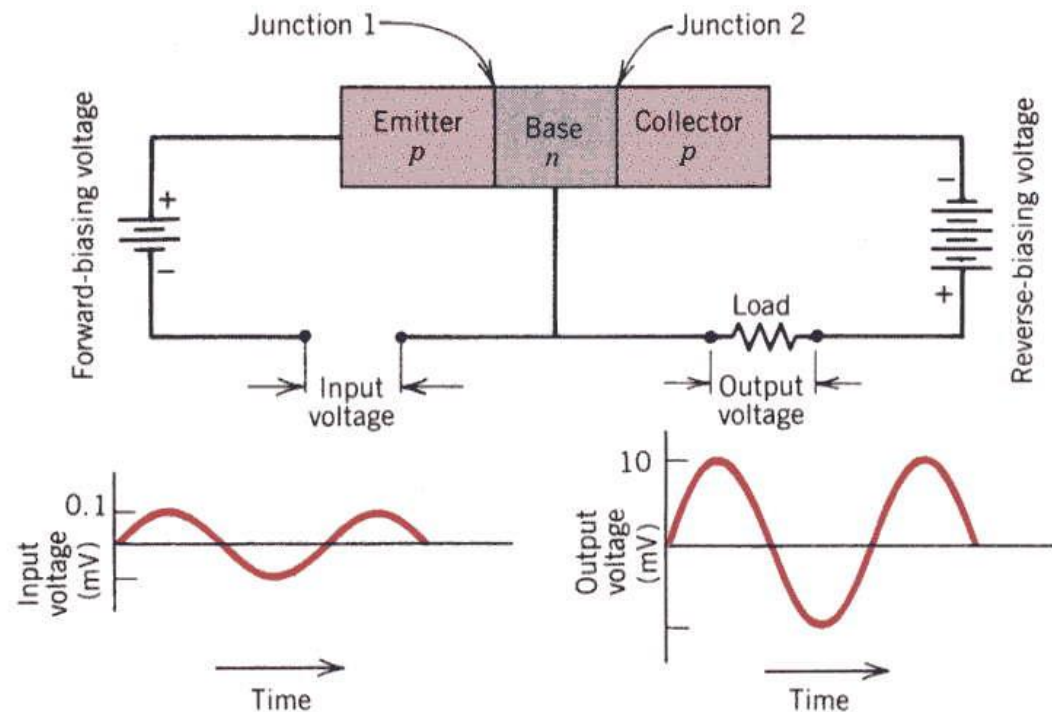
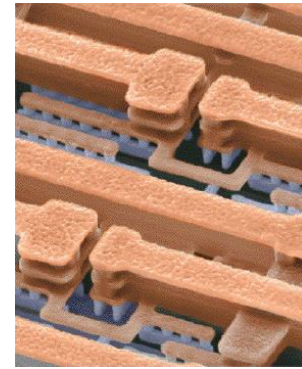
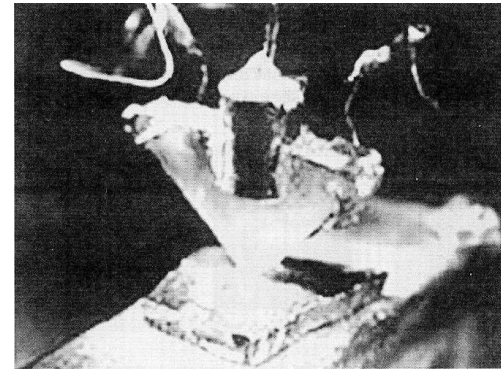
Forsterkning

Analog; forsterkere, regulatorer

Digitale:

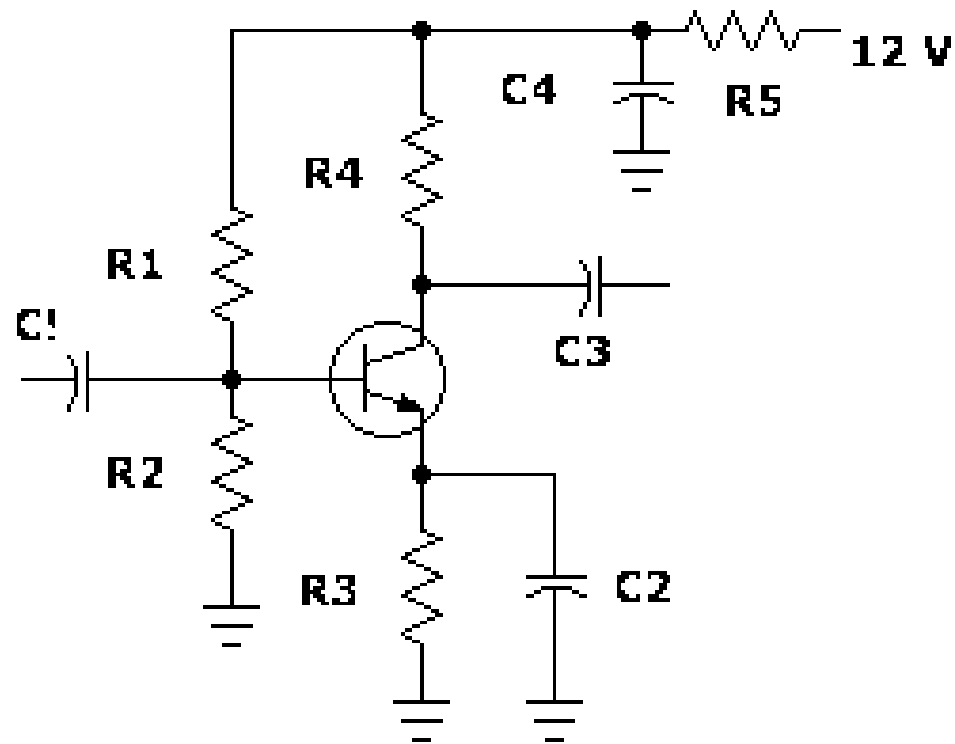
Lager: Av-på vha. feedback

Prosesor (addisjon/subtraksjon)





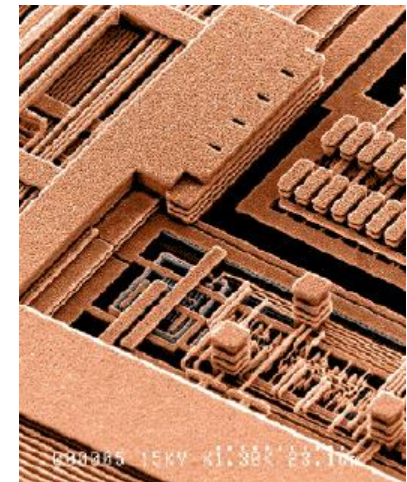
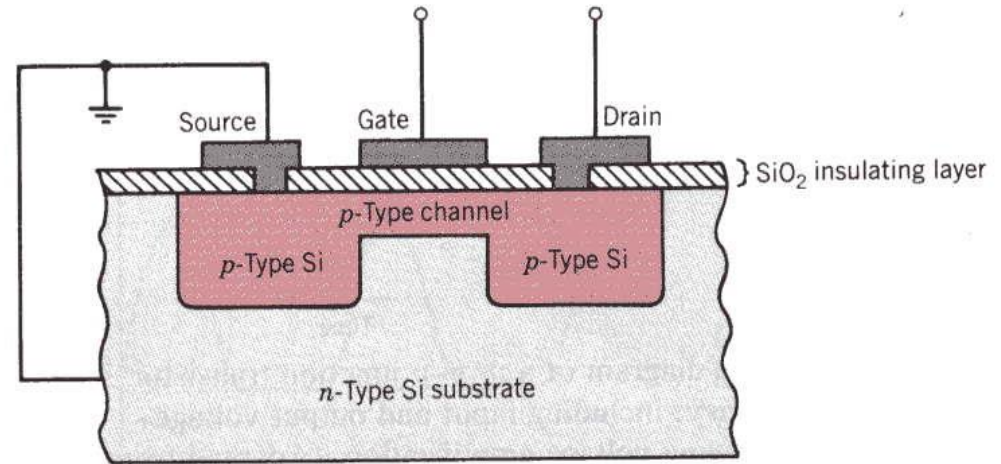
# Transistor (nnp) i typisk forsterker-krets



# MOSFET

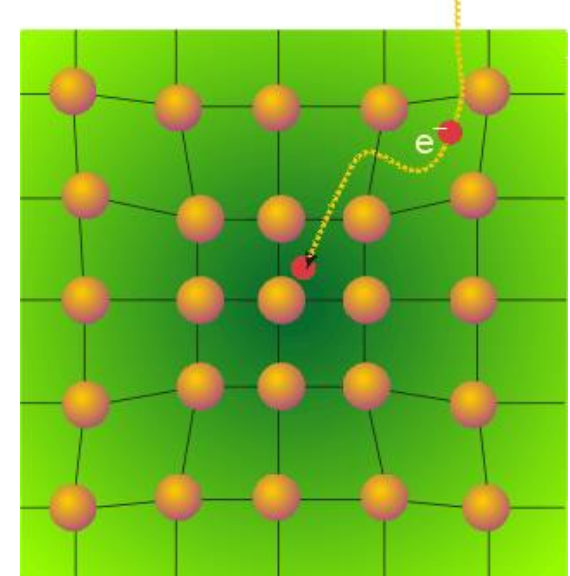
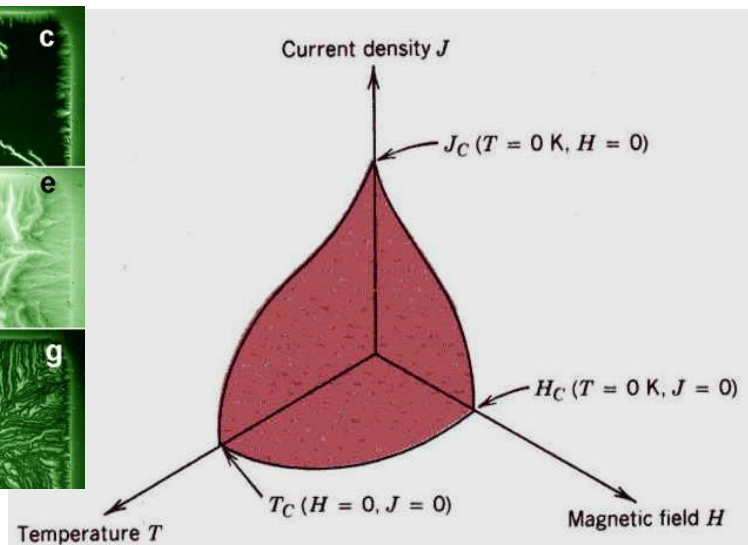
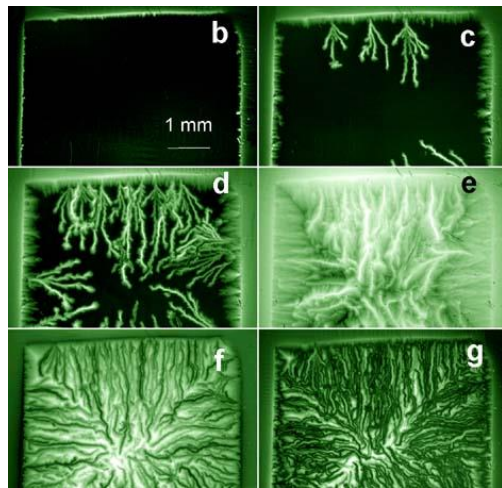
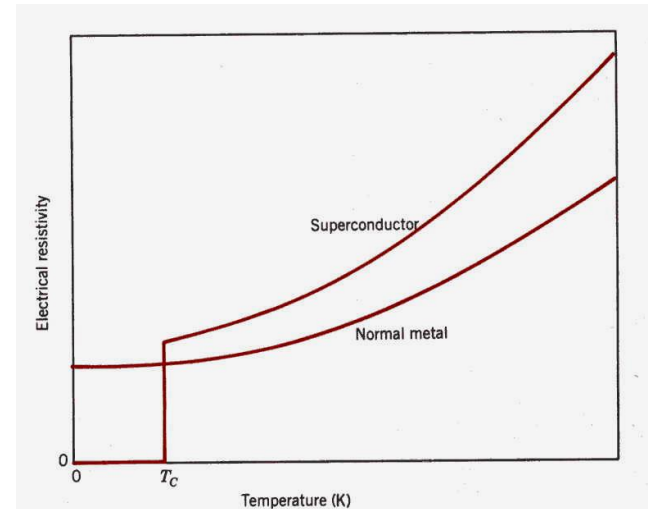
## Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

- n-dopet Si som substrat
- p-dopede brønner forbundet med tynne kanaler
- SiO<sub>2</sub> oksidert frem på overflaten
- p-brønnene kontakteres (source, drain)
- SiO<sub>2</sub>-lag over kanalen kontakteres (gate)
- Spenning på gate fyller eller tømmer kanalen for hull (lukker/åpner for strøm mellom source og drain)
- Høy inngangsmotstand (gate)



# Superledere

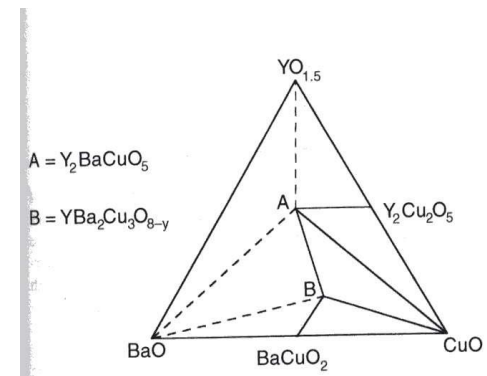
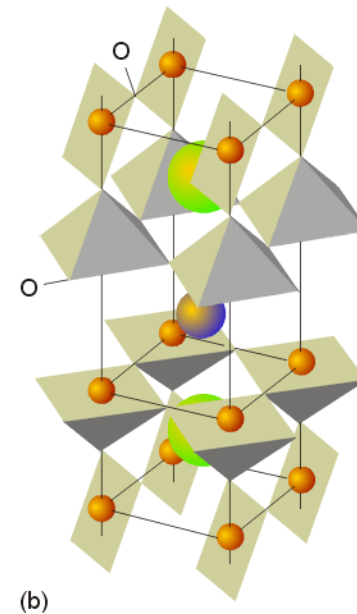
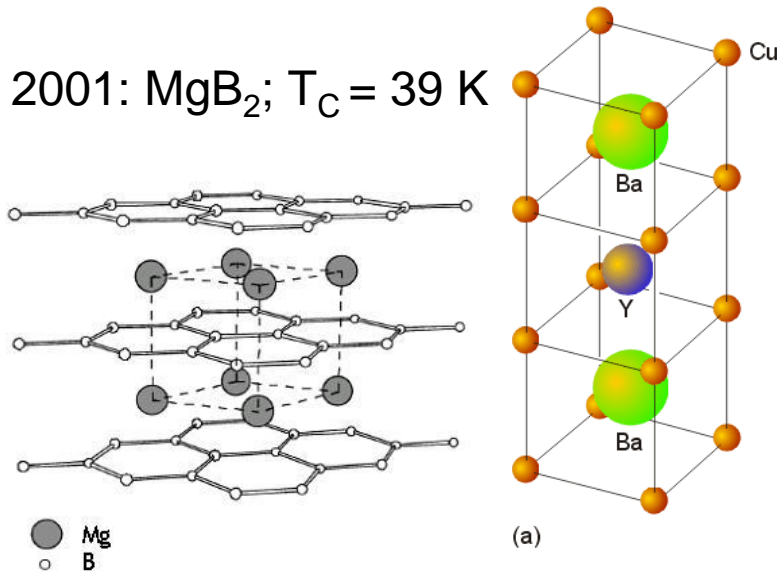
- Resistivitet blir 0 for noen materialer (mest metaller) under  $T_C$
- Ekskluderer magnetfelt (Meissner-effekten)
- $T_C$  for det meste  $< 20$  K
- Skyldes samvirkning av elektroner; unngår kollisjon med gittersvingninger og defekter
- Bryter sammen for høye strømstyrker og magnetfelt



Figurer: W.D. Callister jr.: Materials Science and Engineering og Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry, 3<sup>rd</sup> ed.

# Høytemperatur superledere

- 1986: Müller & Bednorz oppdager superledning i kompleks perovskitt ( $T_C = 30$  K!)
- 1987:  $T_C > 77$  K i  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ("123", "YBCO")
- $T_C = 135$  K i  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$
- 2001:  $\text{MgB}_2$ ;  $T_C = 39$  K

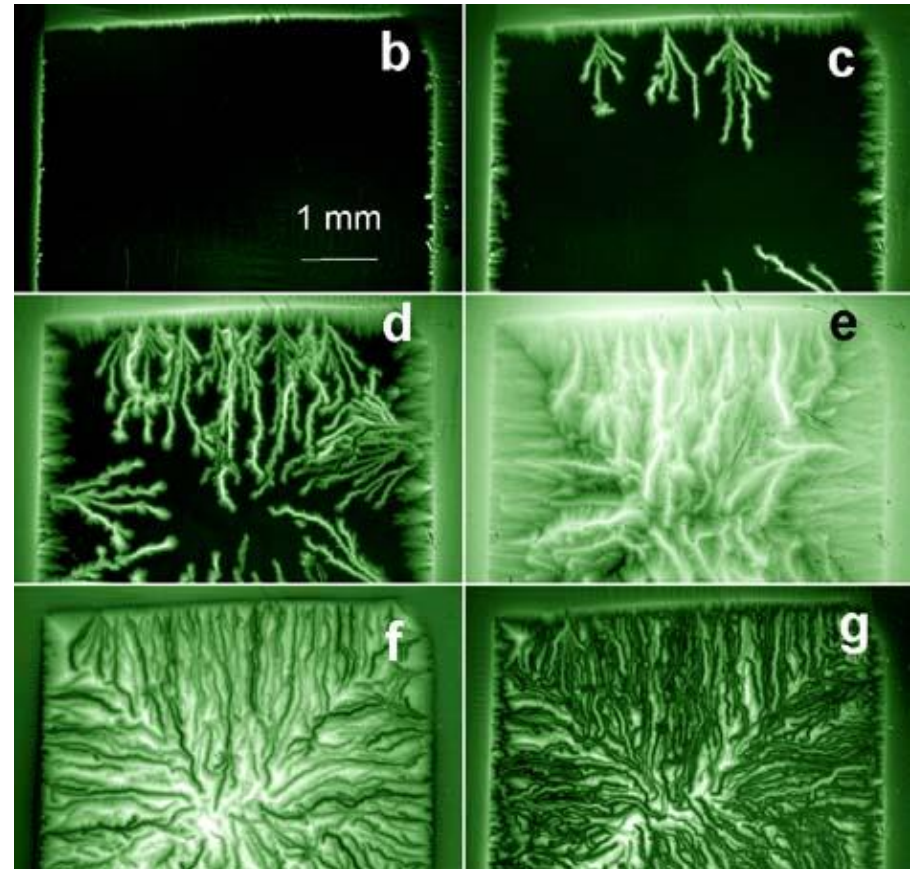
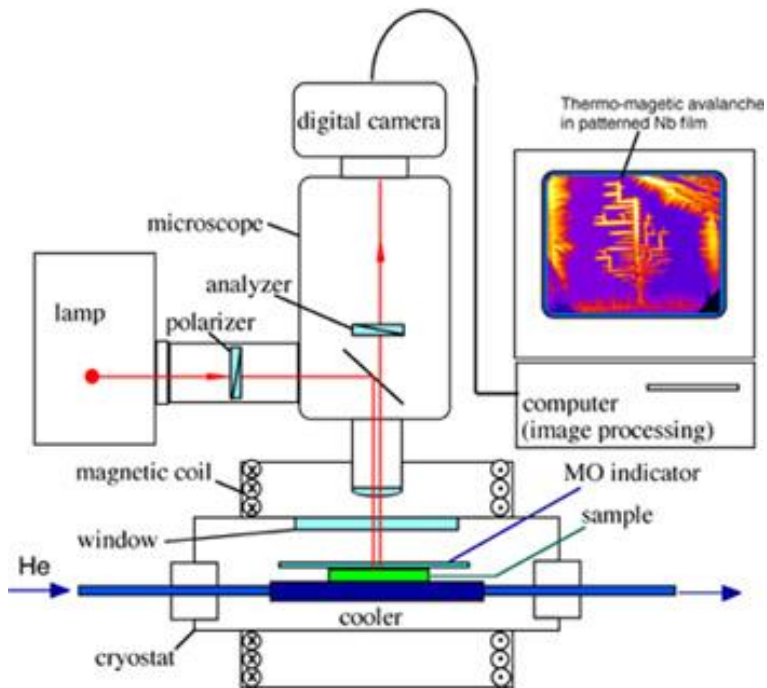




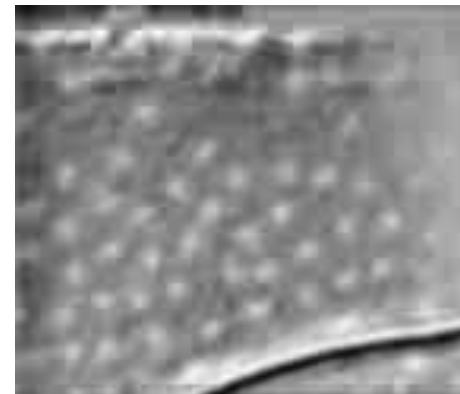
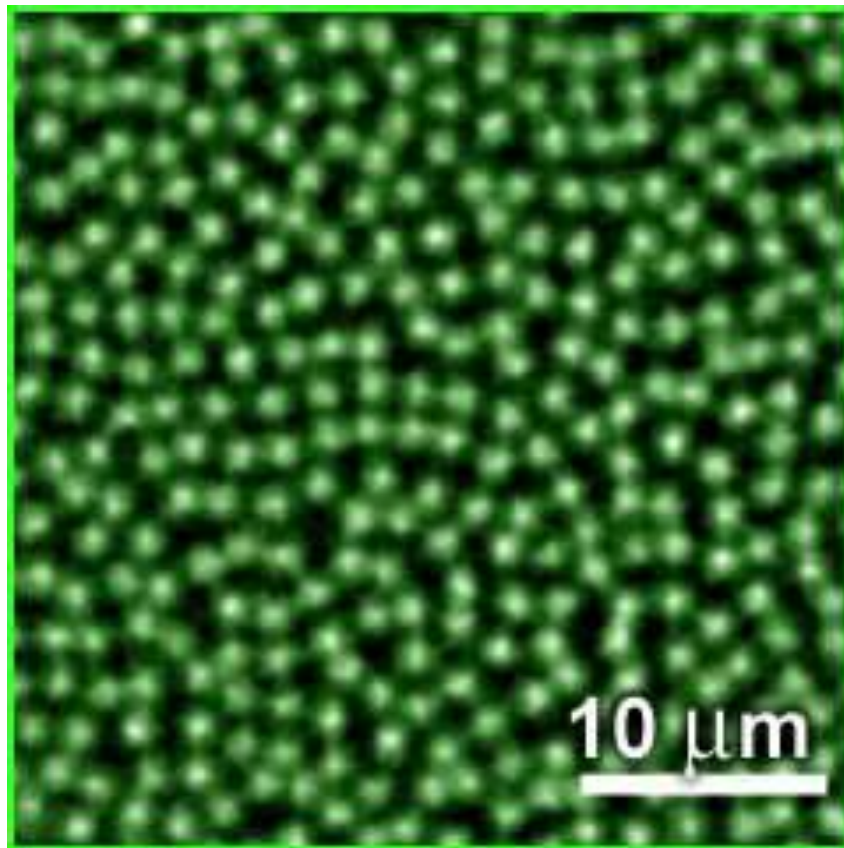
# Superledere –magnetooptisk avbildning av magnetfeltet



Scheme of the Magneto-Optical Microscope



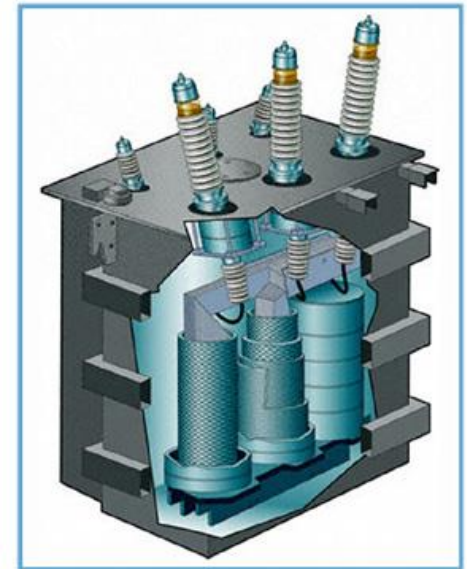
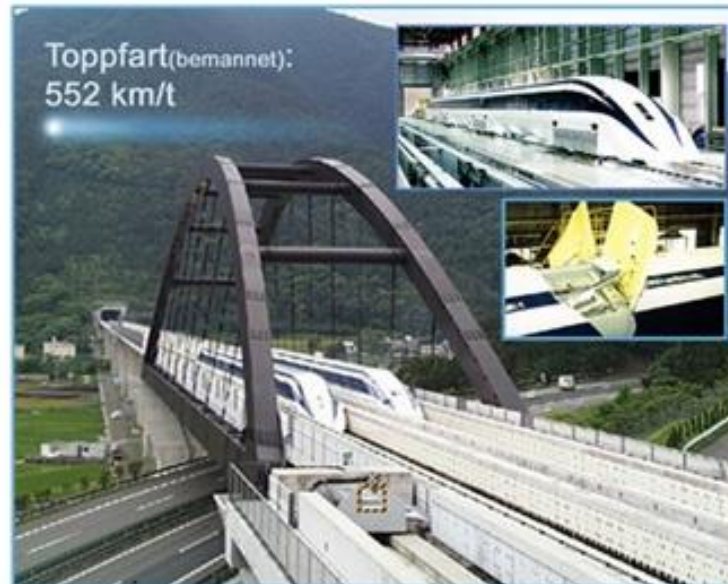
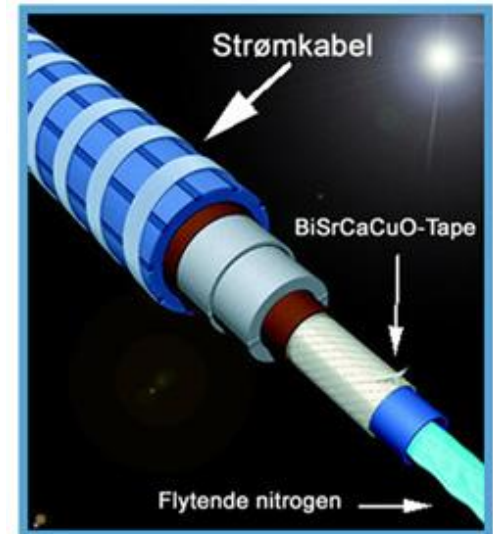
# Magneto-optisk avbildning av «pinnede» flukslinjer i superleder





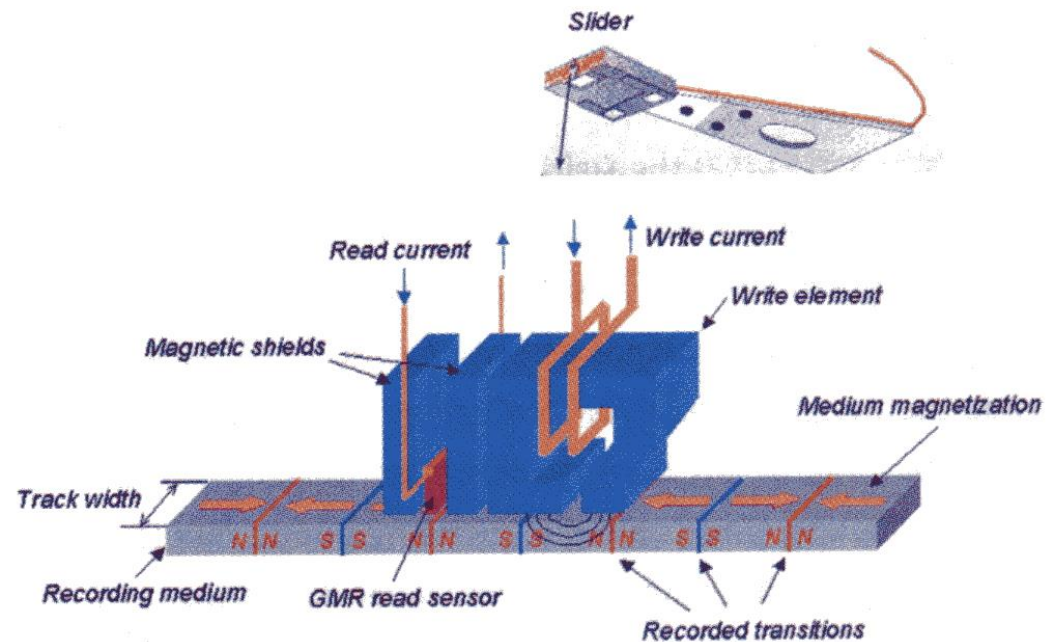
# Bruk av superledere

- Strømkabler
- Magneter (elektromagneter)
  - Medisinsk bruk; CT/NMR
- Transformatorer
- Levitasjon



# Magnetoresistans

- Resistansen påvirkes av magnetfelt
  - Giant Magneto-Resistance (GMR)
  - Colossal Magneto-Resistance (CMR)
  - For eksempel  $\text{LaMnO}_3$ -baserte perovskitter
- Brukes i moderne lesehoder for magnetisk lagring (harddisker)

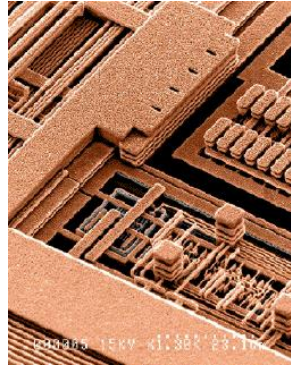


# Mikroteknologi

- Teknologi som bruker strukturer på mikrometerskala ( $10^{-6}$  m)

- Mikroelektronikk

- Prosessorer
- Minne



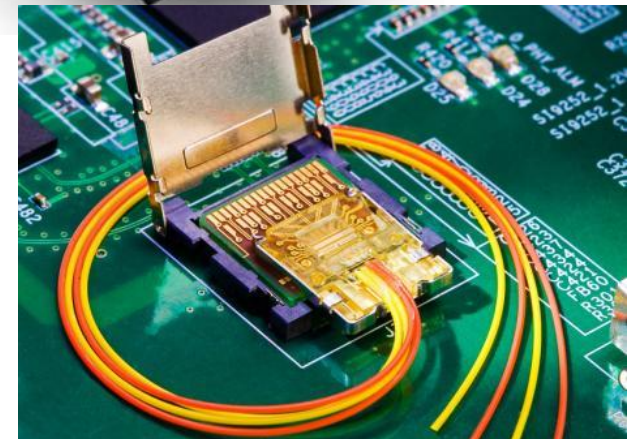
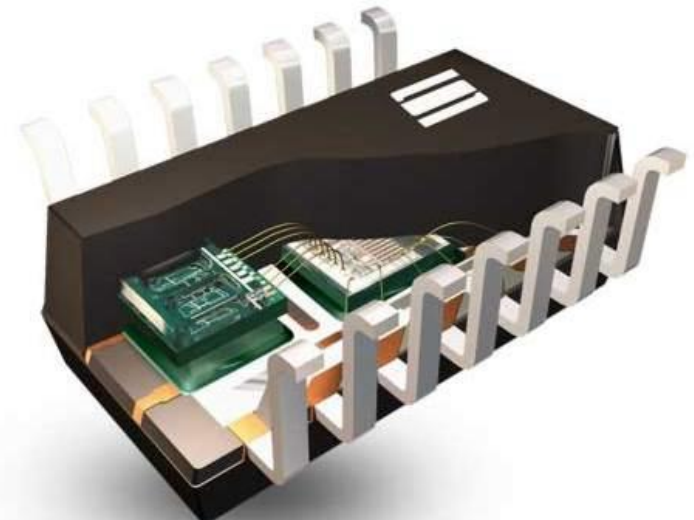
- MEMS (MikroElektroMekaniske Systemer)

- Energi
- Føle
- Bearbeide
- Handle
- Kommunisere



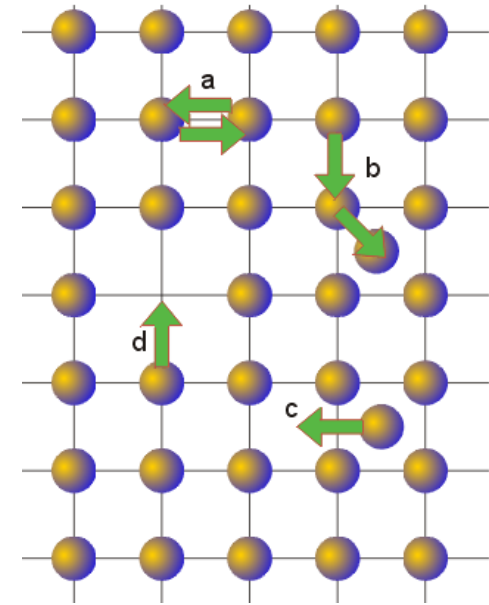
- Fotonikk

- Integrering av optiske og elektriske signaler



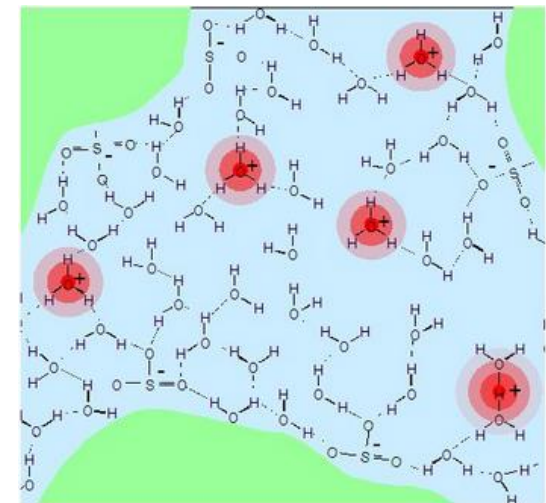
# Faste ioneledere

- Faste ioneledere: Transport av punktdefekter ved selvdifusjon



Figur: Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

- Mange "faste" ioneledere har adsorbent eller absorbert vann eller andre flytende faser. Ionetransport delvis ved hjelp av fluid-dynamikk



# Diffusjon i et kraftfelt

- Netto hastighet til en partikkel (atom, elektron eller defekt) er lik bevegelighet x kraft:

$$\vec{v} = B\vec{F}$$

- Bevegelighet er selvdifusivitet dividert med termisk energi (Nernst-Einstein-relasjonen):

$$B = \frac{D_r}{kT}$$

- Flukstetthet er hastighet x konsentrasjon:

$$\vec{j} = c\vec{v} = cB\vec{F} = \frac{cD_r}{kT}\vec{F}$$

- Kraften er gradienter i kjemisk og elektrisk (elektrokjemisk) potensial. I én dimensjon:

$$F = -\frac{d\eta}{dx} = -\left(\frac{d\mu}{dx} + ze\frac{d\phi}{dx}\right) = -\left(\frac{d\mu}{dx} + zeE\right)$$

# Ladningsmobilitet og elektrisk ledningsevne

- Strømtetthet er fluks x ladning. I elektrisk felt:

$$i = zej = zecBF = cuF = zecuE = \sigma E$$

- Ladningsmobilitet

$$u = zeB$$

- Spesifikk elektrisk ledningsevne

$$\sigma = zecu$$

- Total spesifikk elektrisk ledningsevne og transporttall

$$\sigma_{total} = \sum_s \sigma_s = \sigma_n + \sigma_p + \sigma_{v_o} + \dots$$

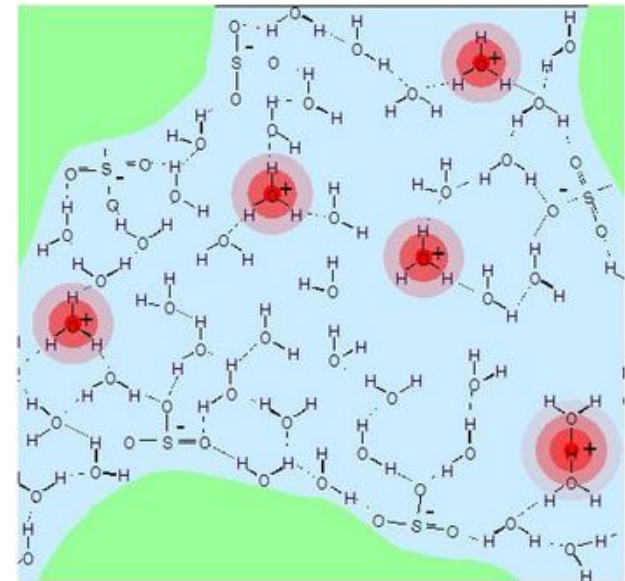
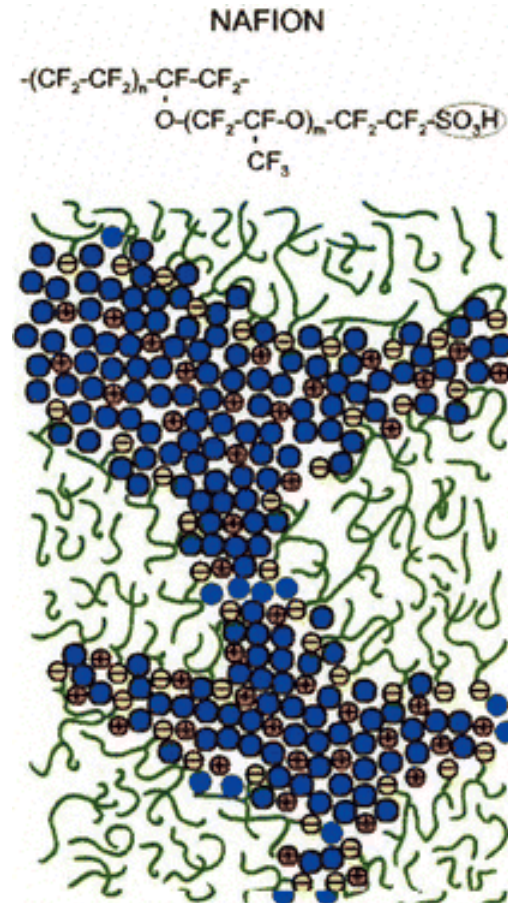
$$t_s = \frac{\sigma_s}{\sigma_{total}}$$



# Lavtemperatur, faste elektrolytter

## Protonledende polymerer

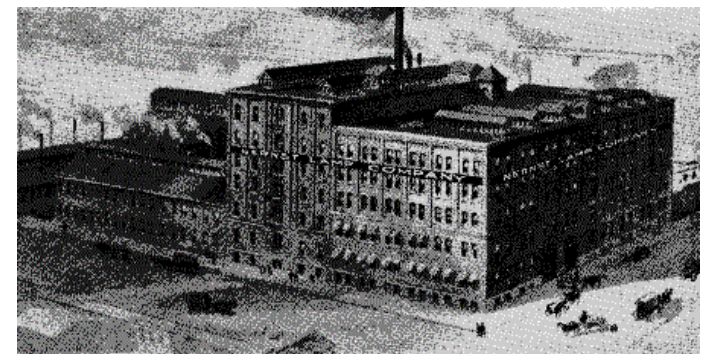
- Proton Exchange Membranes (PEM)
- Nafion® ledende; bra, men dyrt
- Alternativer forsøkes utviklet, for eksempel PEEK
- Fordeler ved polymerelektrolytter:
  - Høy ledningsevne
  - Mekanisk og kjemisk robuste
- Ulemper:
  - $t < 100^\circ\text{C}$
  - Transport av  $\text{H}_3\text{O}^+$
  - ”Drag” av 5-6  $\text{H}_2\text{O}$
  - Løselighet/diffusjon av brenselmolekyler





# Oksygenionledere – Nernst-lampen

- Walther H. Nernst oppdaget på slutten av 1800-tallet at Y-dopet  $ZrO_2$  ledet strøm ved høy temperatur
- Ble brukt i Nernst-lampen
  - Må ha forvarmer
  - Tåler luft
  - Prinsippet for oksygenioneledning ved oksygenvakanser ble forstått først senere
  - Dominerte før Edisons glødelamper vant frem



# Y-stabilisert ZrO<sub>2</sub>

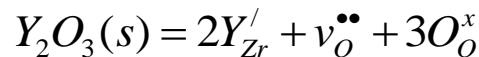
ZrO<sub>2</sub> klassisk oksygenionleder – dominerende i utviklingen av fastoksidbrenselceller (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC).

Tre polymorfer:

Monoklin, Tetragonal, Kubisk (fluorittstruktur)

De mer symmetriske (kubisk, tetragonal) favoriseres av høy temperatur og av oksygenvakanser

Ca eller Y tidlig brukt som akseptordopanter som kompenseres av oksygenvakanser, gir kubisk eller tetragonal struktur, og høy ionisk ledningsevne

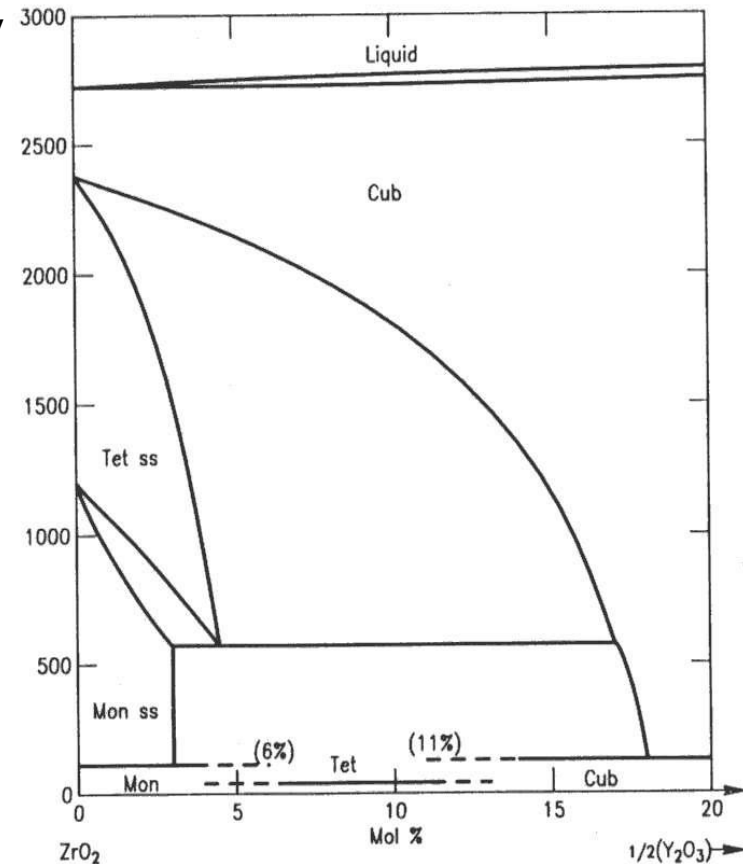


$$2[v_{O}^{\bullet\bullet}] = [Y'_{Zr}] = \text{konstant}$$

$$\sigma_{v_{O}^{\bullet\bullet}} = 2e[v_{O}^{\bullet\bullet}]u_{0,v_{O}^{\bullet\bullet}}T^{-1} \exp(-\Delta H_{m,v_{O}^{\bullet\bullet}} / RT)$$

”Tetragonal zirconia polycrystals” (TZP) 3–6 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bare stabil som keram med submikron partikkelstørrelse. Metastabil: Transformeres til monoklin ved mekanisk og annen påvirkning; ”Transformation toughened”.

”Fully stabilised zirconia” (FSZ), ”yttria stabilized zirconia” (YSZ) 8-12 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kubisk form med høyest ioneledningsevne



# Andre oksygenionledere

- Fluoritter:

ZrO<sub>2</sub>: Sc-doping bedre enn Y-doping!  
 Bedre tilpasning til ZrO<sub>2</sub>-gitteret  
 Mindre binding av vakansene

Sm- eller Gd-dopet CeO<sub>2</sub>

δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vakanser uten doping)

- Perovskitter:

BaInO<sub>2.5</sub> (vakanser uten doping)

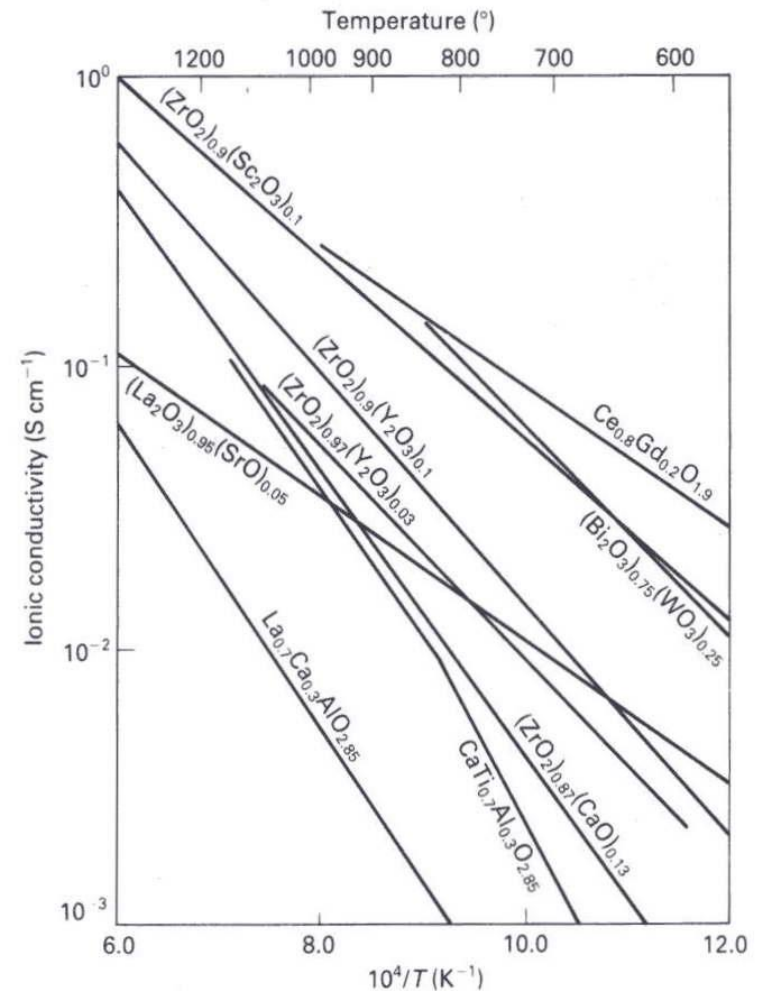
Al-dopet CaTiO<sub>3</sub>

Sr- og Mg-dopet LaGaO<sub>3</sub> (LSGM)

- Andre:

- La<sub>10</sub>Ge<sub>6</sub>O<sub>27</sub>

- La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>



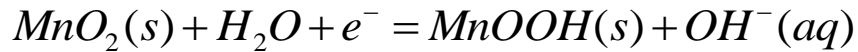




# Blandet ionisk og elektronisk ledning

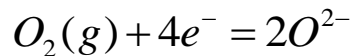
- Viktig for effektiv omsetning av nøytrale species, ioner og elektroner i elektrokjemiske prosesser

- Batterier, eks. katode i alkalisk Zn-MnO<sub>2</sub>-batteri. MnO<sub>2</sub> leder H<sup>+</sup> og e<sup>-</sup>



- Elektroder for Li-ion-batterier: Li<sup>+</sup> og e<sup>-</sup> transport

- Brenselceller, eks. katode i SOFC (eksempler til høyre). (LaSr)(Mn,Fe,Co)O<sub>3</sub> leder O<sup>2-</sup> og e<sup>-</sup>



- Katalysatorer

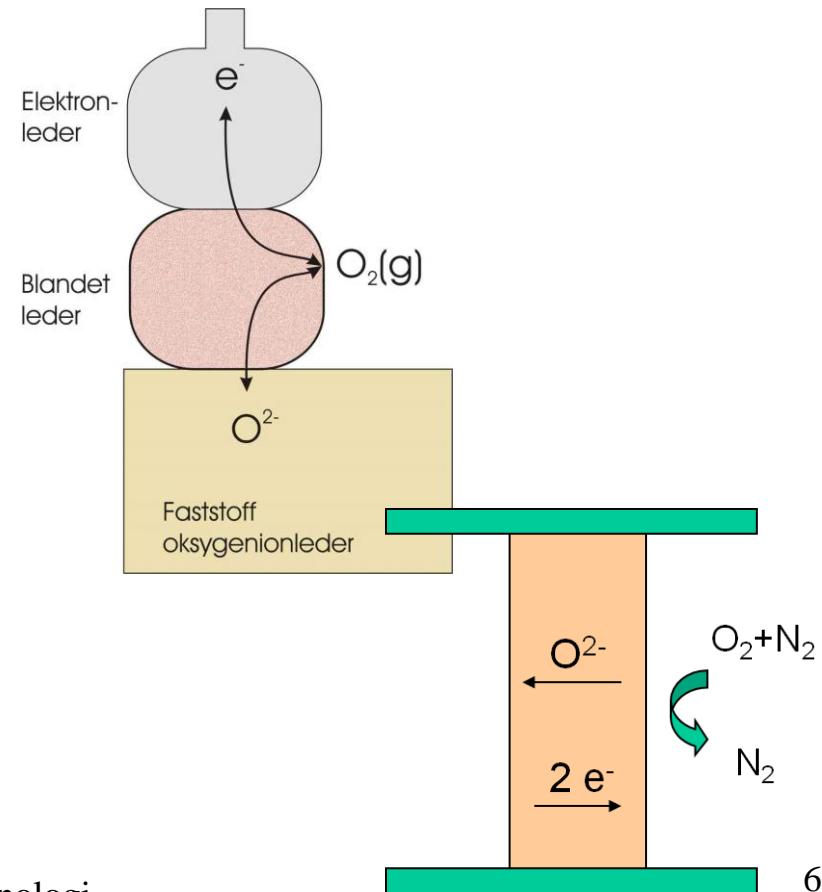
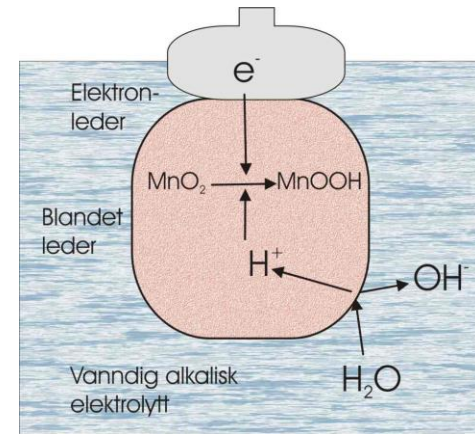
Muliggjør transport av elektroner og ioner i og på materialet

- Gasseparasjonsmembraner

Oksygen eller hydrogen passerer membranen som en strøm av ioner og elektroner

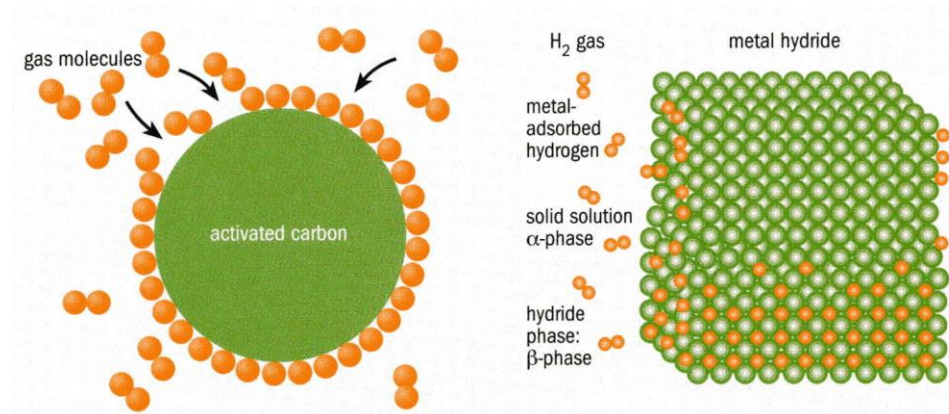
- Også viktig i korrosjon

Oksygen passerer oksidsjiktet som en strøm av oksidioner og elektroner

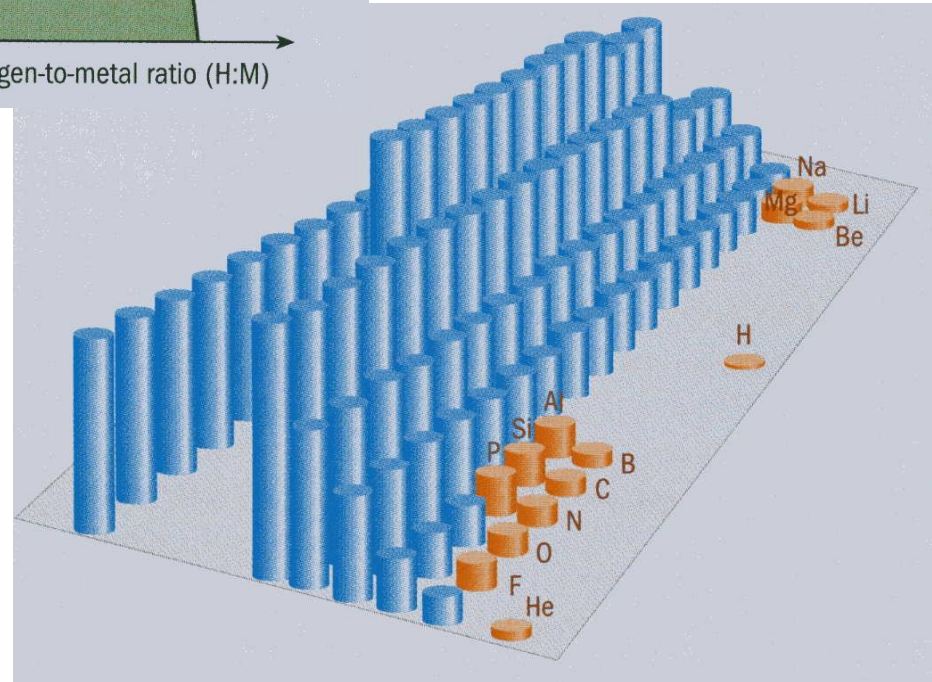
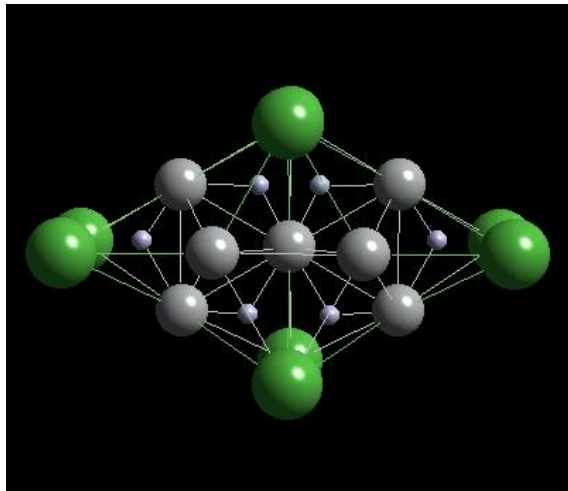
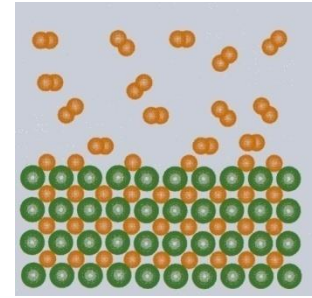
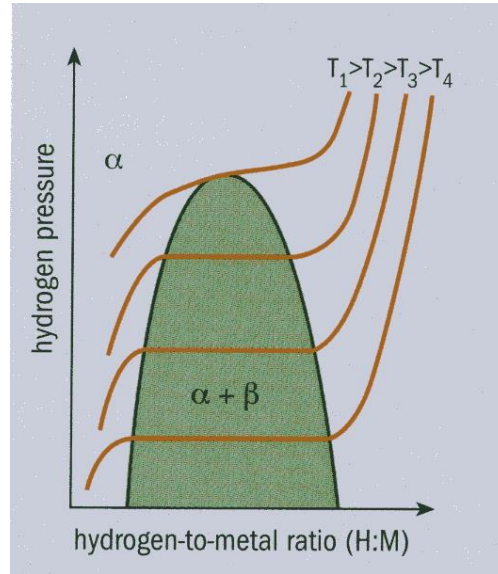
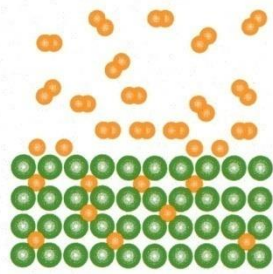


# Termodynamiske egenskaper; energilagring

- Varme
  - "Phase Change Materials" (PCM)
  - Varmeopptak/-avgivelse ved smelting/frysing
    - Eksempel:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- Kjemisk energi
  - Materialer som brensel
    - Batterier, akkumulatorer; interkalasjonsforbindelser
    - Aluminium, magnesium, C
- Brenselslagring; hydrogenlagring
  - absorpsjon
    - Metaller;  $\text{YH}_x$ ,  $\text{PdH}_x$
    - Legeringer, intermetalliske forbindelser;  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{FeTiH}_x$
  - adsorpsjon
    - Mikroporøse materialer
    - Nanoskopisk karbon; rør, fibre, "horn"

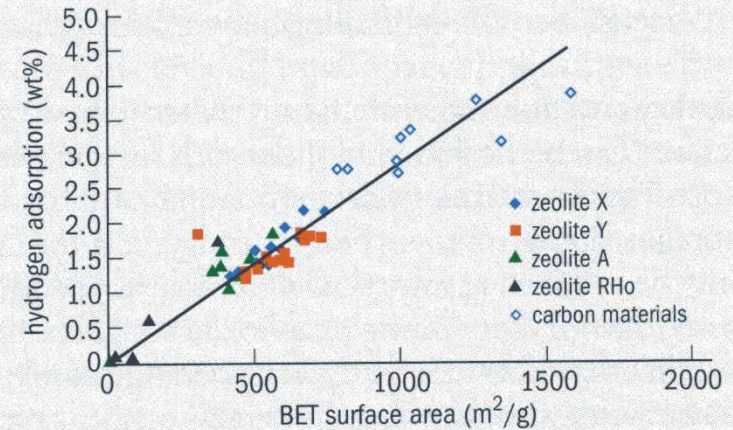
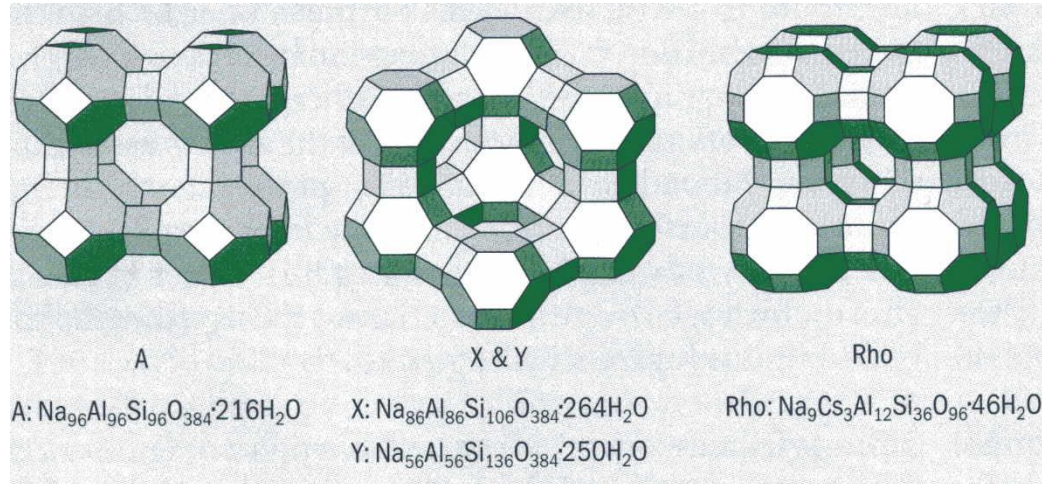


# Hydrogenlagringsmaterialer

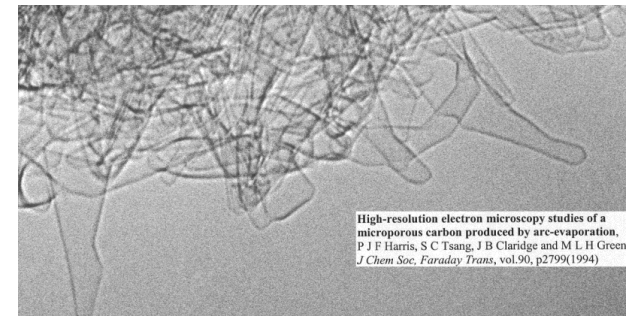
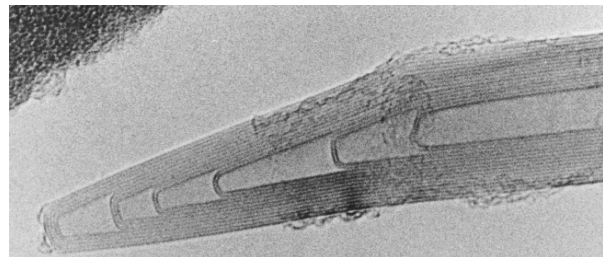




# Mikroporøse og nanoskopiske hydrogenlagringsmaterialer



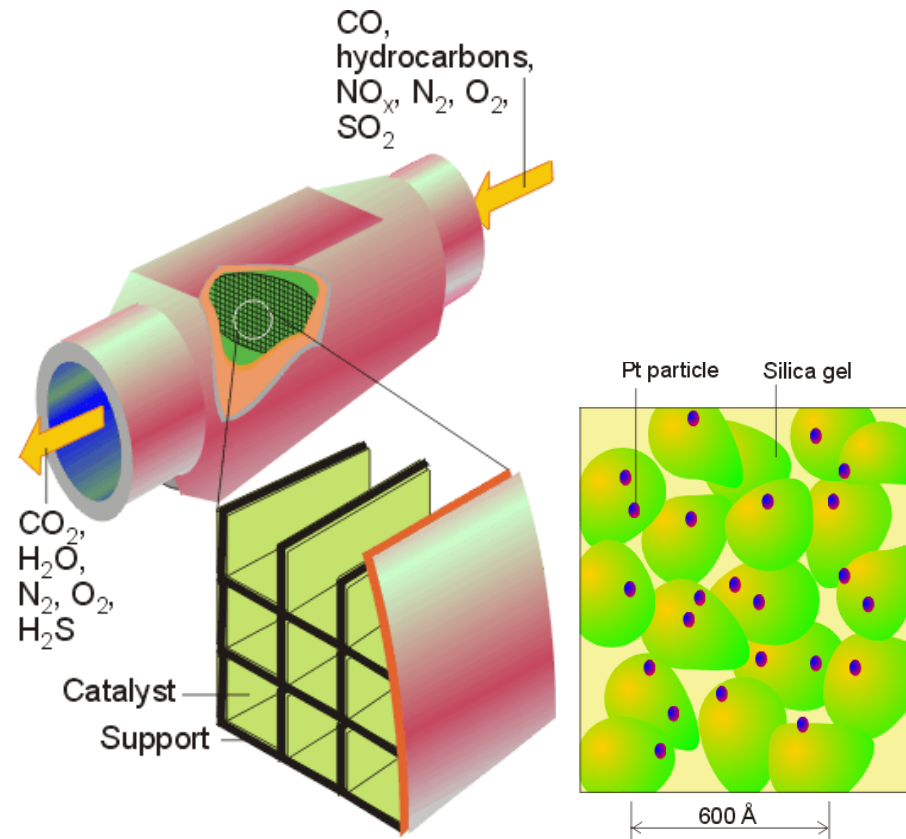
Sumio Iijima



Figurer: Harris *et al.*, *Fuel Cell Review* 1(2004)17, Shriver and Atkins: *Inorganic Chemistry*, o.a.

# Kinetikk og katalyse

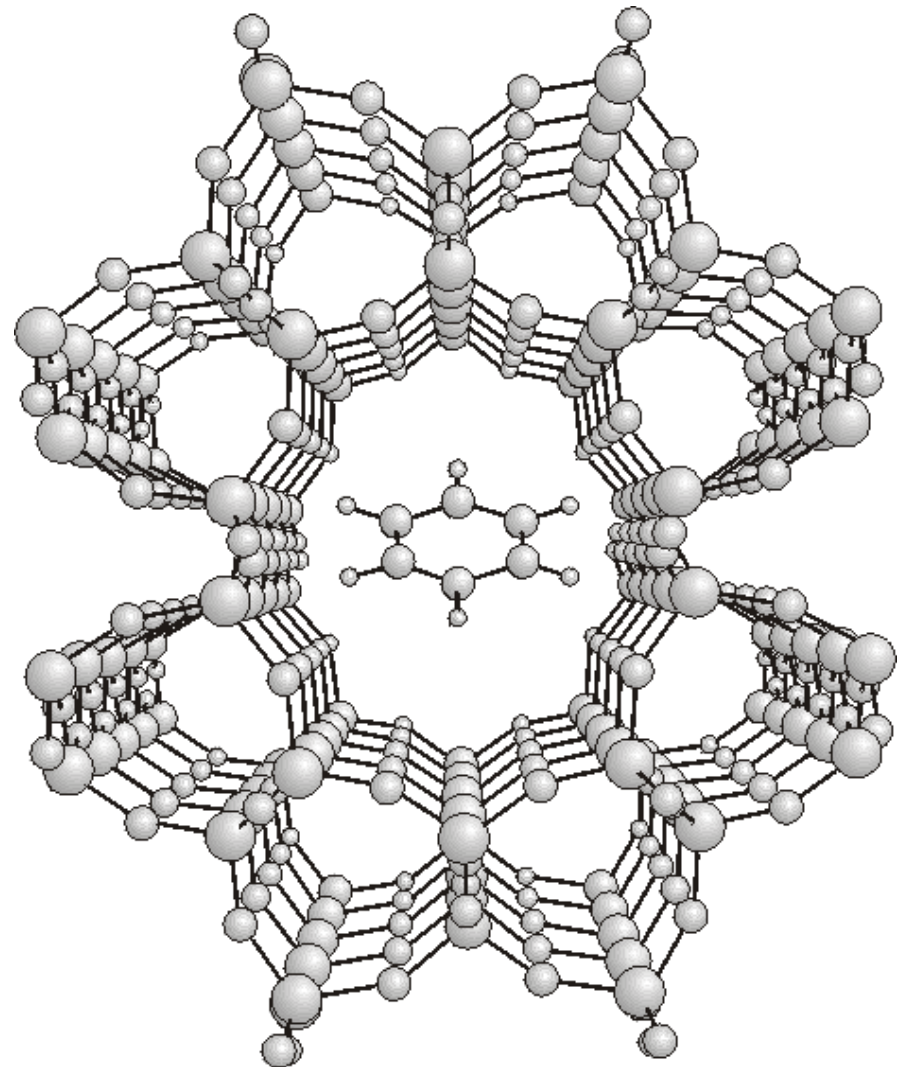
- Katalysatorer
  - Øker hastigheten (nedsetter aktiveringsenergien) på en eller flere kjemiske reaksjoner, men tar ikke del (brukes ikke opp)
  - Tar del i delreaksjoner
- Fast katalysator; Heterogen katalyse
  - Hastighet
    - Mikrostruktur, overflate
  - Selektivitet
    - Overflatekemi, transportegenskaper, defektkemi
- Svært viktig i kjemisk industri, olje- og gassindustri, energiomsetning, avgassrensing, husholdning, OSV.....





# Mikroporøse materialer

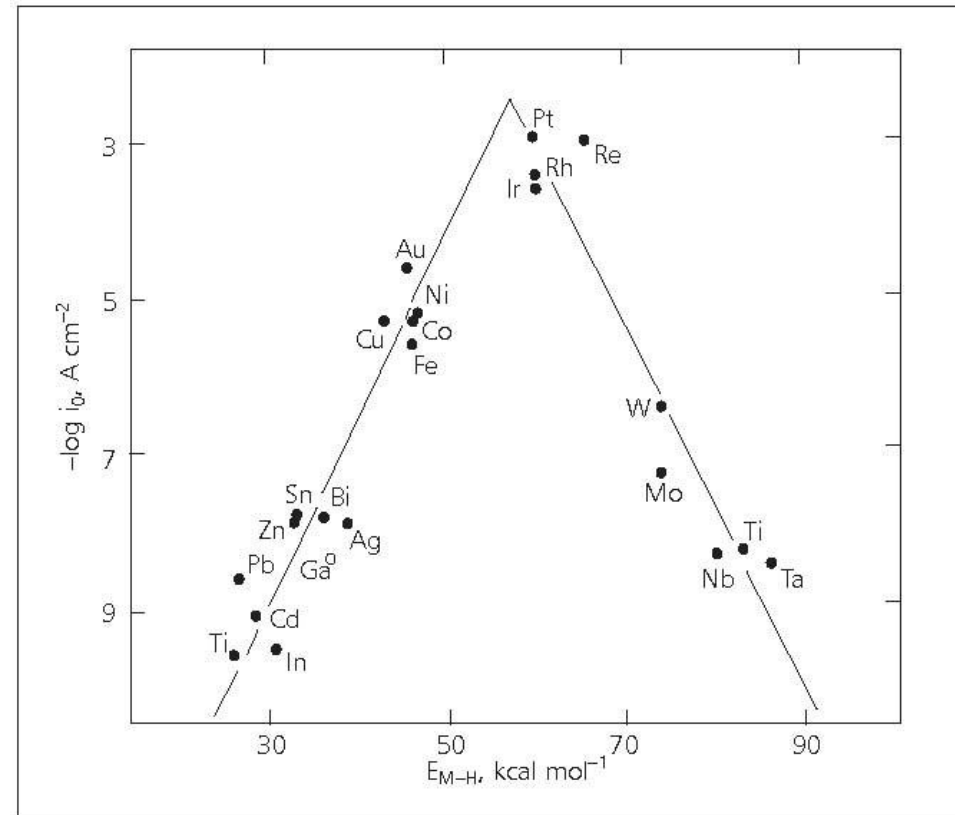
- Zeolitter; gode katalysatorer
  - silikater med åpne strukturer
  - Kanaler av forskjellig, veldefinert diameter
    - God sterisk selektivitet (størrelse)
  - Meget stor effektiv overflate inne i krystallene
  - Veldefinert overflatekjemi
  - Uendelig mange variasjoner i struktur og sammensetning
  - Mange er syntetisert ved UiO (Lillerud et al.) og bærer navn etter UiO.



Figur: Shriver and Atkins: Inorganic Chemistry

# Metallkatalysatorer

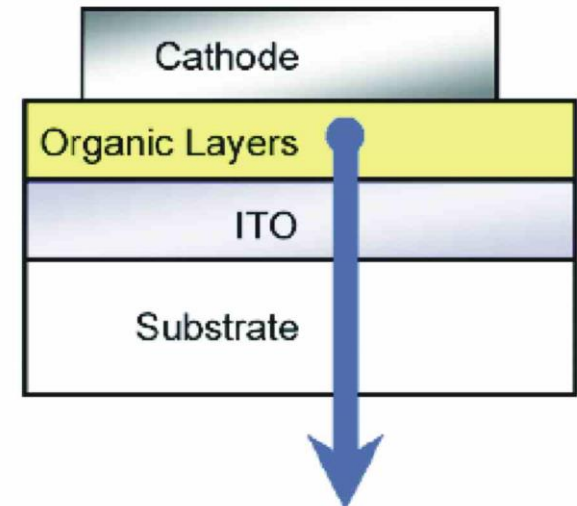
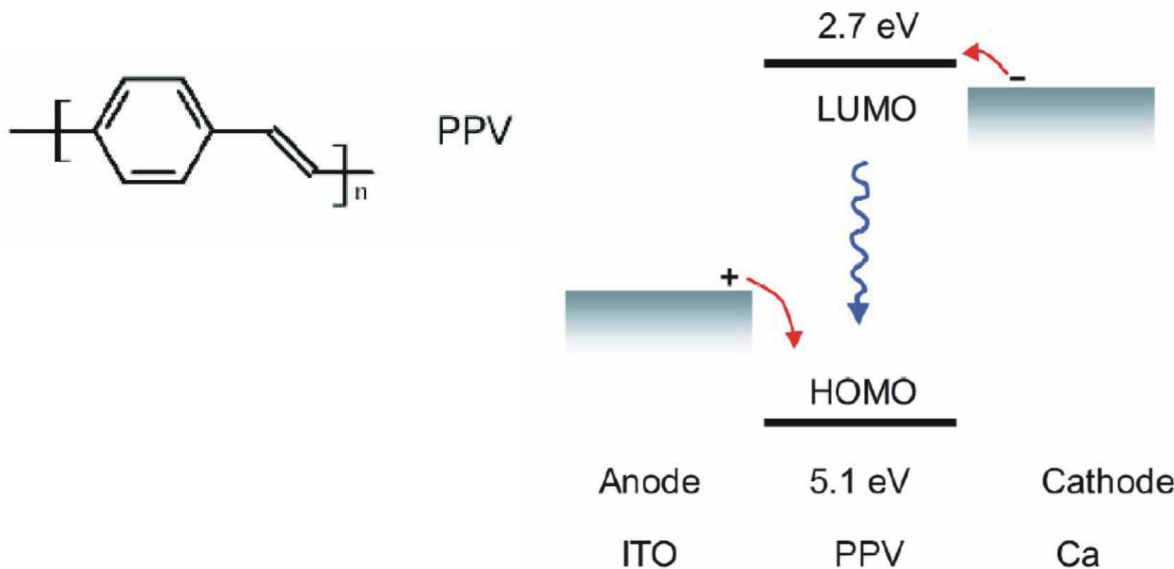
- Brukes mye som elektrodematerialer; elektrokatalyse
- Aktivitet følger ofte såkalte vulkanplott
- Kompromiss mellom god adsorpsjon av reaktantene og ikke for god adsorpsjon av produktene
- Eksempel:
  - Hydrogenutviklingselektrode
  - Utvekslingsstrømtetthet vs bindingsenergi M-H
    - «Vulkanplott» – hvorfor det?
    - Pt-metaller på toppen ☺



J. Jaksic et al., Int. J. Hydrogen Energy, [23] (1998) 1121.

# Funksjonelle polymerer

- Organiske stoffer er som regel ikke-ledende
  - Stort båndgap
- Men endel aromatiske forbindelser med resonans (delokaliserte) orbitaler fremviser
  - lavere båndgap
  - halvlederegenskaper ; kan dopes
  - lyseemisjon
- Kan brukes som ledere og halvledere
- OLED: Organic Light Emitting Diode



# Mange kombinasjoner av forskjellige typer egenskaper

	<b>Optisk</b>	<b>Magnetisk</b>	<b>Dielektrisk</b>	<b>Elektrisk</b>	<b>Termisk</b>	<b>Mekanisk</b>
<b>Optisk</b>	Absorpsjon Refleksjon	Faraday- effekten	Lysbrytning	Elektro- luminescens LASER Foto- elektrisitet	Emisjon	Piezooptisk effekt
<b>Magnetisk</b>		Dia-, para-, ferro-, antiferro-, ferri- magnetisme	Multi-ferroics (både ferro- elektrisk og ferro- magnetisk)	Magneto- resistans, Super-ledning Hall-effekt	Ferro/ Para/ Dia	Piezo- magnetisme (magneto- striksjon)
<b>Dielektrisk</b>			Permittivitet Ferro- elektrisitet		Pyro/ Para	Piezo- elektrisitet
<b>Elektrisk</b>				Elektronisk og ionisk lednings- evne, super- ledning	Isolator/ halvleder Super-leder/ metall Termo- elektrisitet	Resistans (defekter, gitter- vibrasjoner)
<b>Termisk</b>					Varme- lagring og -ledning	Hukomme lses -metall, plastisitet
<b>Mekanisk</b>						Elastisitet Ferro- elastisitet

# En slags oppsummering av Kapittel 9

- Antallet fenomener og "egenskaper" er stort
  - Bare fantasien setter grenser...?
  - Uendelig mange stoffer og materialer igjen å utforske og kanskje "oppdage"
  - Vi kommer tilbake til mange av de funksjonelle egenskapene når vi skal se på energikonvertering i senere kapittel
- Vi har ikke dekket alt denne gangen....
    - Overflateteknologi
    - Kolloider
    - Medisinske materialer, Biomaterialer, biomimetiske materialer
    - .....