

# Thermophysikalische Methoden in der Materialforschung

M. Rohde, IMF

## Einleitung

Thermophysikalische Eigenschaften – dies sind u.a. die Wärmeleitfähigkeit, die spezifische Wärmekapazität und die thermische Ausdehnung – bestimmen das Verhalten von Werkstoffen unter thermischer Belastung. Die Kenntnis dieser physikalischen Größen, die das Wärmetransportverhalten, das Speichervermögen für Wärmeenergie und die thermisch induzierte Längen- oder Volumenänderung bestimmen, ist nicht nur wichtig für die Auslegung von Komponenten, sie ist auch von Bedeutung für die Entwicklung von neuen Materialien.

Im folgenden Beitrag werden moderne Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bzw. Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität vorgestellt. Anhand von ausgewählten Ergebnissen wird die Bedeutung dieser Untersuchungen für die Entwicklung von fortgeschrittenen Werkstoffen für unterschiedliche Anwendungen diskutiert.

## Messmethoden

### Wärmeleitfähigkeit/ Temperaturleitfähigkeit

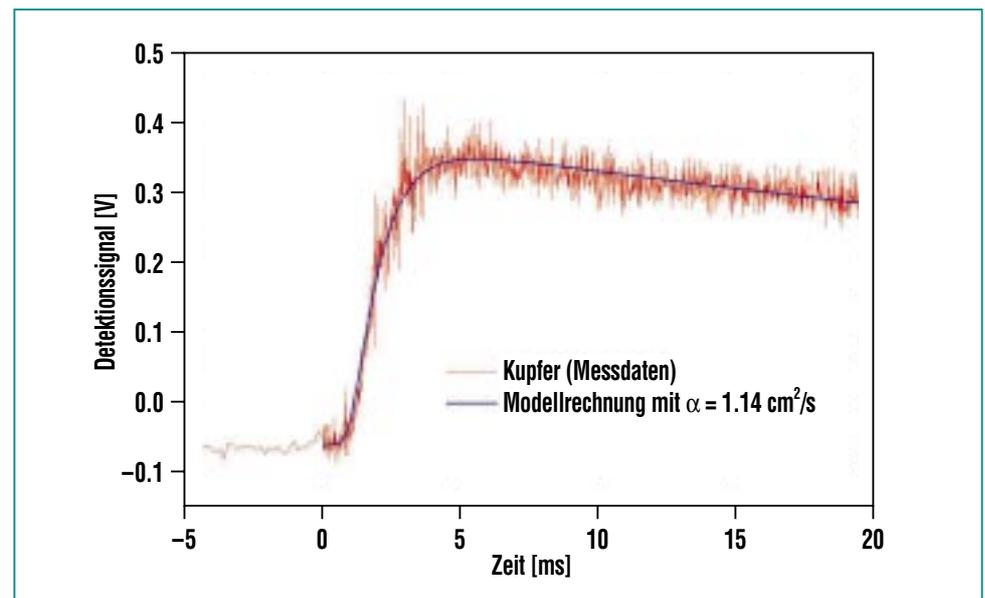
Zur direkten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit [1] wird in Proben mit zylindrischer Geometrie ein kontrollierter stationärer Wärmestrom erzeugt und der daraus resultierende Temperaturgradient ermittelt. Aus der gegebenen Wärmestromdichte und dem gemessenen Temperaturgradienten kann dann unter Berücksichtigung der Probengeometrie die Wärmeleit-

fähigkeit berechnet werden. Die nach diesem Prinzip arbeitenden Messmethoden haben jedoch bei hohen Temperaturen den Nachteil, dass die Einstellung des erforderlichen thermischen Gleichgewichts sehr lange dauern kann und außerdem Abstrahlungseffekte zu einer Verfälschung des Temperaturgradienten führen können. Darüber hinaus ist es oft schwierig, in der Probe einen definierten Wärmestrom zu erzeugen. Daher haben sich in den letzten 10–15 Jahren instationäre Messmethoden mehr und mehr durchgesetzt. Mit diesen Methoden wird zunächst die Temperaturleitfähigkeit bestimmt – eine Art dynamischer Wärmeleitwert – und dann die

Wärmeleitfähigkeit berechnet gemäß der Gleichung:

$$\lambda = \alpha \rho c_p \quad (1)$$

Dabei sind  $\alpha$  die Temperaturleitfähigkeit,  $\rho$  die Dichte und  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität der Probe. Ein Standardverfahren zur Messung der Temperaturleitfähigkeit ist die Laser-Flash-Methode [2]. Bei diesem Verfahren wird durch einen kurzen Laserpuls auf der Stirnfläche einer zylindrischen Probe ein Wärmepuls erzeugt. Die Laufzeit dieses Wärmepulses von der Stirnfläche zur Rückseite der Probe bestimmt bei gegebener Probendicke die Temperaturleitfähigkeit (Abb.1),



**Abb. 1: Typische Messkurve einer Laser-Flash-Messung, die das Laufzeitverhalten des Wärmepulses von der Vorderfläche der Probe bis zur Rückseite darstellt. Gemessen wird die Temperaturerhöhung auf der Rückseite der Probe mit einem Infrarot-Detektor, dessen Signalspannung sich erhöht mit steigender Temperatur. Die berechnete Modellkurve ist das Ergebnis eines mathematischen Modells, das die Wärmeausbreitung im Festkörper beschreibt. Sie wird bei vorgegebener Dicke der Probe durch Variation des Parameters Temperaturleitfähigkeit an die Messkurve angepasst. Der angegebene Wert der Temperaturleitfähigkeit von Cu entspricht einer Wärmeleitfähigkeit von 385 W/mK.**

die explizit aus dem Anstieg der Temperatur als Funktion der Zeit auf der Rückseite der Probe ermittelt werden kann. Im einfachsten Fall kann der Temperaturleitwert aus folgender Beziehung ermittelt werden:

$$\alpha = 0.1388 L^2 / t_{1/2} \quad (2)$$

Hier sind  $t_{1/2}$  die Zeit, die benötigt wird, bis die Temperatur auf der Rückseite der Probe die Hälfte ihres Maximalwertes erreicht hat, und  $L$  die Dicke der Probe. Die Bestimmung des thermophysikalischen Kennwerts Temperaturleitfähigkeit wird hier reduziert auf die Messung einer Laufzeit. Dieses Verfahren arbeitet daher sehr schnell im Vergleich zu den stationären Methoden und ist relativ einfach zu handhaben. Mehr als 80 % aller weltweit veröffentlichten Messwerte der Temperaturleitfähigkeit werden mit Hilfe der Laser-Flash-Technik bestimmt.

### Wärmeleitfähigkeit von dünnen Schichten und Mikrokomponenten

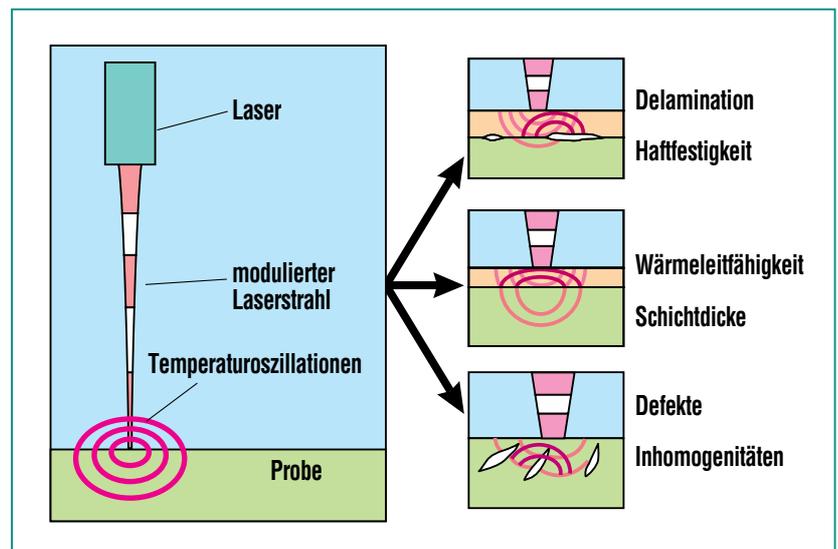
Zur Untersuchung von Werkstoffen und Komponenten der Mikrosystem- oder Dünnschichttechnik sind die Standardverfahren wie zum Beispiel die Laser-Flash-Methode nicht geeignet. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von dünnen Schichten oder Strukturen mit Abmessungen im Mikrometerbereich werden so genannte photothermische Verfahren [3, 4] angewendet. Bei diesen Messverfahren werden durch Einstrahlung von intensitätsmoduliertem Licht auf die Probenoberfläche thermische Wellen (Abb. 2) in der Probe erzeugt, de-

ren Laufzeitverhalten nachfolgend detektiert wird. Thermische Wellen sind räumlich und zeitlich periodische Temperaturosillationen. Sie unterliegen einer starken Dämpfung, die ihre Reichweite begrenzt. Die Eindringtiefe wird dabei von der Modulationsfrequenz des eingestrahlichten Lichtes und der Wärmeleitfähigkeit des Materials bestimmt. Durch Fokussierung des eingestrahlichten Lichtes lassen sich Ortsauflösungen bis zu einigen Mikrometern erzielen, da nur im Fokus thermische Wellen erzeugt werden und

damit ausschließlich der beheizte Bereich zum Messsignal beiträgt.

Allen photothermischen Methoden ist die Art der Erzeugung der thermischen Wellen gemeinsam, während sie sich bezüglich der Detektion der Temperaturosillationen auf der Probenoberfläche unterscheiden. Als Lichtquellen werden in der Regel Xenon-Lampen oder Laser verwendet, deren Intensität durch Chopper-Scheiben oder elektro-optische Modulatoren moduliert wird [5].

Die photothermische Radiometrie registriert die von der thermi-



**Abb. 2: Messprinzip photothermischer Verfahren:** Durch die Absorption der intensitätsmodulierten Laserstrahlung werden auf der Probenoberfläche Temperaturosillationen hervorgerufen, die sich dann wie so genannte thermische Wellen ausbreiten. Die Eindringtiefe dieser Wellen wird bestimmt durch die Wärmeleitfähigkeit der Probe und die Modulationsfrequenz des Lasers. Niedrige Frequenzen und hohe Wärmeleitfähigkeit bedeuten große Eindringtiefen, während Temperaturosillationen mit hohen Frequenzen in einem Material geringer Wärmeleitfähigkeit auf oberflächennahe Bereiche beschränkt sind. Thermische Wellen werden an Hindernissen wie innere Grenzflächen oder Defekten gestreut, so dass über die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in Schichtsystemen hinaus auch Delaminationen, Risse und Inhomogenitäten im Werkstoff sichtbar gemacht werden können.

schen Welle ausgehende Infrarotstrahlung über einen geeigneten Infrarot-Detektor. Die photoakustische Methode detektiert die Druckschwankungen in einem abgeschlossenen Gasvolumen vor der Probe, die durch die periodischen Temperaturschwankungen induziert werden, mit einem empfindlichen Mikrophon. Bei der Laserstrahl-Deflektion wird ein parallel oder im flachen Winkel zur Probenebene einfallender Laserstrahl durch Wechselwirkung mit den lokal erzeugten Temperaturosillationen periodisch abgelenkt. Weitere Verfahren beruhen auf der Ausnutzung des thermoelastischen Effekts, wobei eine durch den Anregungslaser thermisch induzierte Schallwelle von einem piezoelektrischen Aufnehmer erfasst wird.

### Spezifische Wärmekapazität

Ein Standardverfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität [6] ist die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK). Kennzeichnend für dieses Messprinzip (DDK, engl.: DSC: differential scanning calorimetry) ist die Bestimmung der spezifischen Wärme einer unbekanntes Probe im Vergleich zu einem Referenzmaterial mit bekannter Wärmekapazität. Bei einer DDK-Messung wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz (Abb. 3) gemessen, während die Messzelle gleichmäßig aufgeheizt bzw. der Proben-träger für das Proben- und Referenzmaterial einem gleichförmigen Wärmestrom ausgesetzt wird. Die gemessene Temperaturdifferenz ist dann proportional zur Differenz der spezifi-

schon Wärmekapazität von Probe und Referenz.

Zur quantitativen Bestimmung der Wärmekapazität hat sich die folgende Prozedur bewährt, mit der auch der Einfluss von gerätespezifischen Konstanten und auch der Proben-tiegel eliminiert wird:

1. Messung mit zwei leeren Tiegeln mit konstanter Heizrate über das interessierende Temperaturintervall
2. Messung mit einem leeren Tiegel und gefülltem Proben-tiegel (Probe) bei identischer Heizrate und Temperaturintervall
3. Messung mit einem leeren Tiegel und gefülltem Proben-tiegel (Referenzmaterial) bei identischer Heizrate und Temperaturintervall

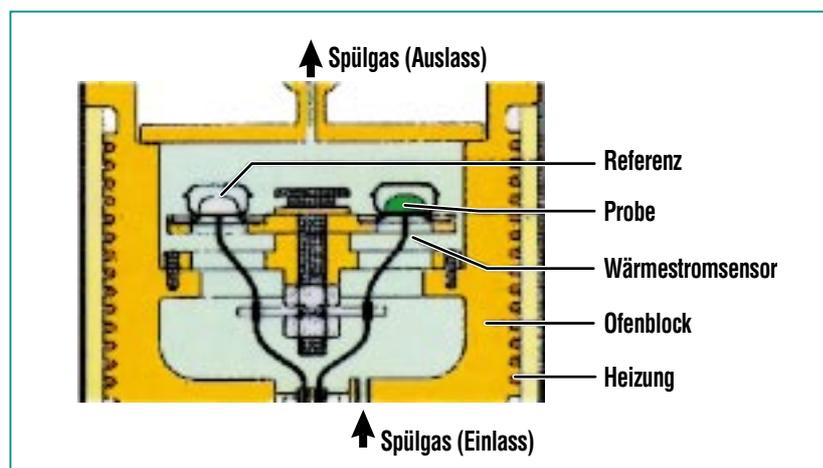
Aus den drei Teilmessungen kann unter Berücksichtigung des Mas-

senverhältnisses von Probe und Referenz und unter Vorgabe der bekannten Werte für die Wärmekapazität des Referenzmaterials die spezifische Wärmekapazität der Probe ermittelt werden.

Über die quantitative Bestimmung der Wärmekapazität hinaus können mit Hilfe der DDK auch Aussagen gemacht werden über Phasenumwandlungen, Reaktionen und Gefügeveränderungen.

### Thermophysikalische Kenngrößen von fortgeschrittenen Werkstoffen

Keramische Werkstoffe werden häufig verwendet als Substrate für mikroelektronische Anwendungen oder als Trägermaterial für aktive oder passive Elemente der Sensortechnik. Im Allgemeinen haben diese Materialien gute



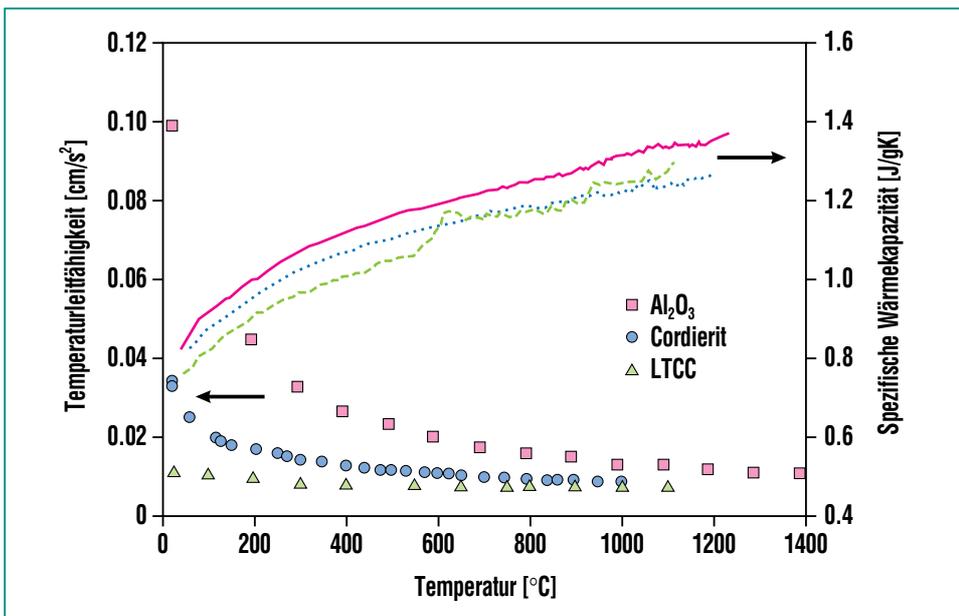
**Abb. 3: Aufbau der Messzelle eines Differenzkalorimeters: Probe und Referenzmaterial werden gemeinsam in einem Ofen aufgeheizt oder abgekühlt. Dabei wird die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenz-tiegel gemessen. Da die spezifische Wärmekapazität des Referenzmaterials als Funktion der Temperatur bekannt ist, lassen sich die entsprechenden Werte der Probe mit geeigneten Auswertalgorithmen ermitteln.**

dielektrische und ausreichende mechanische Eigenschaften. Für spezielle Anwendungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass punktuell hohe thermische Belastungen auftreten können, ist jedoch die Wärmeleitfähigkeit zu niedrig, was zu hohen Temperaturgradienten und entsprechenden thermisch induzierten mechanischen Spannungen führen kann. Mit Hilfe geeigneter Prozesse [7, 8] kann die Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien lokal

erhöht werden. Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit bzw. Temperaturleitfähigkeit werden durchgeführt, um den Ausgangszustand und die Modifikation der thermophysikalischen Eigenschaften nach erfolgtem Prozess zu ermitteln.

Die Ergebnisse von Messungen der Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur an unterschiedlichen keramischen Substrat-

werkstoffen sind dargestellt in Abb. 4. Obwohl bei Raumtemperatur die Temperaturleitfähigkeit der Substrate  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cordierit ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) und der Glaskeramik LTCC (Low Temperatur Co-fired Ceramics) sich sehr deutlich unterscheidet, verschwinden diese Unterschiede zu hohen Temperaturen mehr und mehr. Dieses Verhalten erklärt sich durch Wärmetransportmechanismen auf atomarer Skala. In dielektrischen Festkörpern (elektrische Isolatoren ohne freie Elektronen) wird Wärme durch Phononen – dies sind quantisierte Gitterschwingungen – transportiert. Die Wärmeleitfähigkeit wird hier bestimmt durch Wechselwirkungen der Phononen miteinander, mit strukturellen Eigenheiten des Werkstoffes und mit Defekten im Gitter [9]. Während die Phonon-Phonon-Wechselwirkung sehr stark temperaturabhängig ist, da die Zahl der Phononen mit steigender Temperatur und damit auch die Phonon-Phonon-Streuung zunimmt, ist die Streuung von Phononen an Defekten und Grenzflächen oberhalb der Raumtemperatur nahezu temperaturunabhängig. Als Konsequenz daraus ergibt sich, dass Phononen sich in „einfachen“ Gitterstrukturen ungestört ausbreiten können als in komplizierten. Damit erklärt sich auch der Unterschied der Temperaturleitfähigkeit der drei Substratwerkstoffe bei Raumtemperatur. Die einfachste Gitterstruktur besitzt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit nur zwei Atomsorten (Al, O) in einer hexagonalen Einheitszelle. Cordierit ist ebenfalls hexagonal, jedoch ist die Einheitszelle mit vier unterschiedlichen Atomsorten (Al, Mg, Si, O)



**Abb. 4: Temperaturleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität keramischer Substratwerkstoffe:** Die Temperaturleitfähigkeit der drei keramischen Werkstoffe unterscheidet sich deutlich in der Nähe der Raumtemperatur. Ursache dafür sind Wechselwirkungen von thermisch angeregten Gitterschwingungen (Phononen), deren mittlere freie Weglänge das Wärmetransportverhalten bestimmt, mit Details der Gitterstruktur und des Gefüges. Bei hohen Temperaturen spielen diese Details keine Rolle mehr, da die freie Weglänge dieser Phononen auf den Abstand nächster Nachbarn reduziert ist, der in den drei Materialien vergleichbar ist. Die spezifische Wärmekapazität zeigt dagegen nur geringfügige Unterschiede, da diese Größe als eine Art Maß für das Aufnahmevermögen für Wärme angesehen werden kann und damit relativ unabhängig ist von Feinheiten der Gitterstruktur oder des Gefüges. Thermisch induzierte Veränderungen einer Phase haben jedoch Auswirkungen auf die Wärmekapazität. So wird das breite Maximum zwischen 600 und 800 °C der LTCC-Kurve durch den Glasübergang der amorphen Phasen verursacht.

sehr viel komplizierter aufgebaut. Die Glaskeramik LTCC besteht zwar zu etwa 50 % aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , besitzt jedoch zusätzliche Phasen, die zum Teil amorph sind. Die Werte der Temperaturleitfähigkeit bei Raumtemperatur geben diese Unterschiede wieder. Bei steigenden Temperaturen nimmt durch die zunehmende Zahl der Phononen deren mittlere freie Weglänge mehr und mehr ab und wird letztlich reduziert auf den Abstand der nächsten Nachbaratome im Gitter. Dieser nächste Nachbarabstand ist bei den drei Keramiken sehr ähnlich, was auch die geringen Unterschiede in der Temperaturleitfähigkeit bei hohen Temperaturen erklärt.

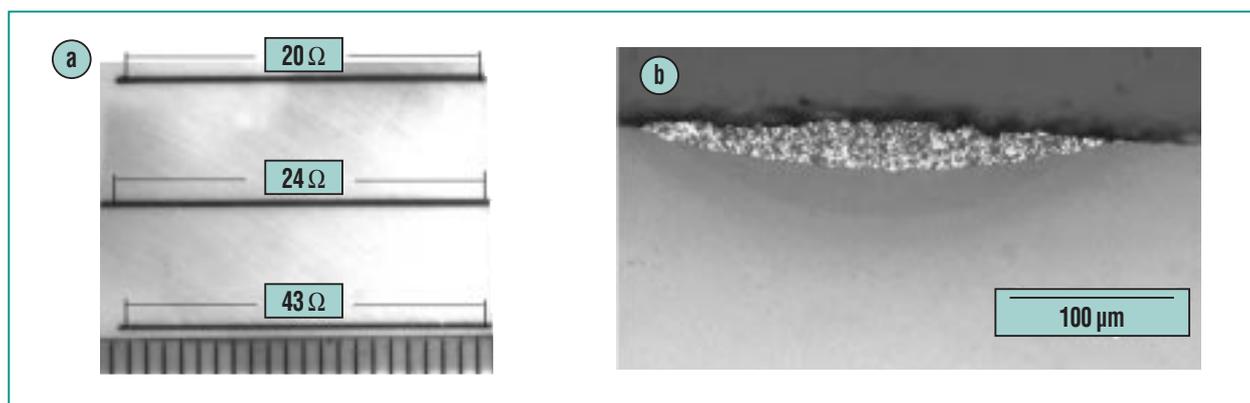
Im Gegensatz zur Temperaturleitfähigkeit zeigt die spezifische Wärmekapazität der drei keramischen Werkstoffe nur geringe Unterschiede über den gesamten untersuchten Temperaturbereich.

Während die spezifische Wärmekapazität von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Cordierit monoton mit der Temperatur ansteigen, weist die entsprechende Kurve für LTCC zwischen 600 und 950 °C ein breites Maximum auf, das verursacht wird durch den Glasübergang der amorphen Phasen [10].

Durch die Anwendung eines lasergestützten Modifikationsprozesses [7, 8] können sowohl die elektrischen als auch die thermophysikalischen Eigenschaften in den keramischen Substraten lokal verändert werden. Bei diesem Prozess wird zunächst die Oberfläche der Keramik lokal mit einem fokussierten Laserstrahl aufgeschmolzen und die Schmelze mit metallischen Partikel angereichert. Nach der Erstarrung ist dann ein Kompositwerkstoff von metallischen Partikeln in einer keramischen Matrix entstanden mit Eigenschaften, die sich deutlich

unterscheiden von denen des Ausgangswerkstoffs. Mit diesem Verfahren lassen sich elektrisch leitende Strukturen (Abb. 5) direkt in die Oberfläche der Keramik „einschreiben“.

Mit der photothermischen Methode kann die lokale Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in diesen Strukturen ermittelt werden. Ein typisches Ergebnis einer photothermischen Messung an einer mit Wolfram oberflächenmodifizierten Cordierit-Keramik ist dargestellt in Abb. 6. Hier wurde mit dem fokussierten Laserstrahl eines Ar-Lasers der lasermodifizierte Bereich des Substrats abgerastert und an jedem Punkt die Phasenverschiebung der resultierenden Temperaturosillationen mit einem Infrarot-Detektor aufgenommen. Die Modulationsfrequenz wurde dabei konstant gehalten. Auf diese Weise entsteht eine sogenannte photother-



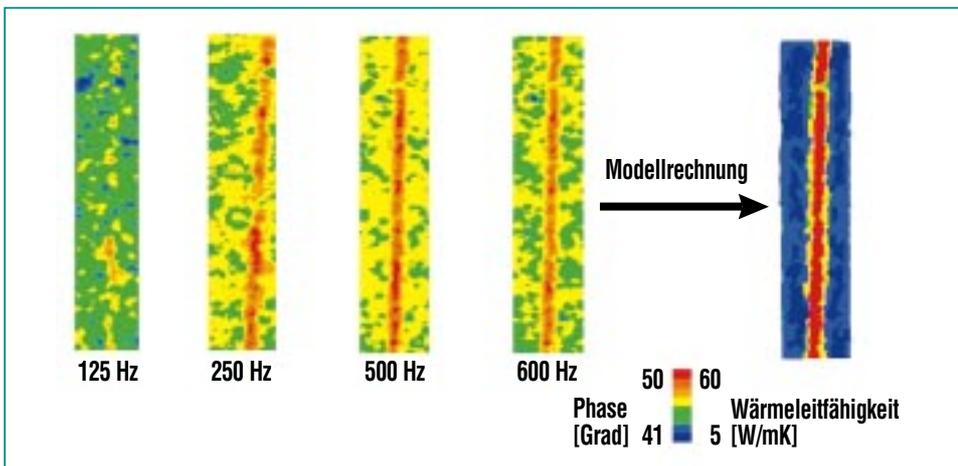
**Abb. 5: Aufsicht (a) und Querschliff (b) einer mit Wolfram modifizierten Cordierit-Keramik. In der Aufsicht sind drei verschiedene, elektrisch leitende Spuren dargestellt, die mit einem lasergestützten Prozess in die Oberfläche der Keramik „eingeschrieben“ wurden. Dabei wurde zunächst die Keramik mit Wolframpulver beschichtet, danach wurde über eine Strecke von etwa 20 Millimetern mit dem fokussierten Strahl eines Hochleistungslasers die Keramik aufgeschmolzen. Bei der Erstarrung entsteht eine leitfähige Spur bestehend aus Wolfram in der keramischen Matrix. Diese Spur ist eingebettet in die Oberfläche der Keramik, so dass eine gute mechanische und thermische Ankopplung an das Substrat gewährleistet ist. Durch Veränderung der Prozessparameter können unterschiedliche elektrische Widerstände erzeugt werden.**

mische Abbildung des oberflächenmodifizierten Bereichs. Wird diese Messung bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen wiederholt, kann aus der Phaseninformation als Funktion der Modulationsfrequenz mit Hilfe eines Zwei-Lagen-Modells die

Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden. Aus den Konturen der Wärmeleitfähigkeit in Abb. 6 wird deutlich, dass nur im lasermodifizierten Bereich die Wärmeleitfähigkeit um etwa einen Faktor 10 gegenüber dem Wert des unbehandelten Substrats erhöht werden konnte.

### Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurden typische Messmethoden für thermophysikalische Eigenschaften vorgestellt. Anhand von ausgewählten Beispielen wurde verdeutlicht, dass thermophysikalische Methoden sowohl für die Charakterisierung als auch für die Prozessentwicklung eine wichtige Rolle spielen. Thermophysikalische Stoffdaten der Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität sind nicht nur von Bedeutung für die konstruktive Auslegung von thermisch belasteten Komponenten und Strukturen oder auch als Eingabedaten für die Modellierung und Simulation, sie geben auch Aufschluss über Zusammenhänge zwischen Wärmetransport, Phasenübergängen, Mikrostruktur und Gefüge des Werkstoffes.



**Abb. 6:** Photothermische Abbildungen des lasermodifizierten Bereichs (W-Cordierit) aufgenommen mit unterschiedlichen Modulationsfrequenzen und daraus berechnete Konturen der Wärmeleitfähigkeit: Bei der photothermischen Messung wurde die Probenoberfläche mit fokussiertem Laserstrahl (Fokussdurchmesser ca. 10  $\mu\text{m}$ ) bei einer fest vorgegebenen Modulationsfrequenz abgerastert. An jedem Punkt wurde die Phasenverschiebung der Temperaturoszillationen bestimmt. Diese Prozedur wurde wiederholt mit verschiedenen Modulationsfrequenzen. Anhand der Serie der Phasenkonturen wird die Abhängigkeit der Eindringtiefe der thermischen Wellen von der Modulationsfrequenz deutlich. Bei der niedrigsten Frequenz ist der lasermodifizierte Bereich, der eine größere Wärmeleitfähigkeit besitzt als das Ausgangsmaterial noch nicht deutlich zu erkennen. Die Eindringtiefe der thermischen Wellen ist noch zu hoch, um die Laserspür zu „erkennen“. Mit steigender Frequenz wird die Eindringtiefe geringer und die Laserspür im Phasenbild immer deutlicher. Aus der Phasenverschiebung als Funktion der Frequenz kann die Wärmeleitfähigkeit über eine Modellrechnung bestimmt werden.

### Literatur

- [1] K.D. Maglic, A. Cezairliyan, V.E. Peletski (Hrsg.), *Compendium of Thermophysical Measurement Methods, Vol. 1*, Plenum Press, New York, 1984
- [2] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 1679  
G. Breuer, L. Dusza, B. Schulz, *Interceram* 41 (1992) 489
- [3] A. Rosencwaig, *Rev. Sci. Instr.* 48 (1977) 1144
- [4] M. Rohde, *Thin Solid Films* 238 (1994) 199
- [5] M. Rohde, *Materialprüfung* 38 (1996) 241
- [6] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Berlin, 1996
- [7] S. Schreck, *Diss. TH Karlsruhe, FZKA 6816*, 2003
- [8] S. Rüdiger, H. Gruhn, R. Heidinger, M. Rohde, J. Schneider, K.-H. Zum Gahr, in H. Dimigen (Hrsg.): *Surface Engineering, Euromat 99, Vol. 11*, 510
- [9] M. Rohde, B. Schulz, *ASTM STP 1125*, R.E. Stoller (Hrsg.) (1992) 746
- [10] U. Duitsch, S. Schreck, M. Rohde, *Int. J. Thermophys.* 24 (2003) 731