



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5614

**Thermophysikalische  
Eigenschaften von  
 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und AlN  
im Tieftemperaturbereich**

**S. Burghartz**

Institut für Materialforschung  
Projekt Kernfusion

Dezember 1995

---



# **Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 5614**

## **Thermophysikalische Eigenschaften von $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und AlN im Tieftemperaturbereich\***

**S. Burghartz**

**Institut für Materialforschung  
Projekt Kernfusion**

\*von der Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1995**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0947-8620**

# Thermophysikalische Eigenschaften von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ und $\text{AlN}$ im Tieftemperaturbereich

## Kurzfassung

Zu den Möglichkeiten der Energieerzeugung kann in der Zukunft die Kernfusion gehören. Bei der Kernfusion werden Wasserstoffatomkerne (Deuterium und Tritium) zu Heliumkernen verschmolzen. Für diesen Prozeß sind extrem hohe Temperaturen des Deuterium-Tritium-Gasplasma erforderlich. Es ist geplant, das Plasma durch Einspeisung von Mikrowellen von außen zusätzlich zu heizen. Die bei der Absorption von Mikrowellen in den vakuumdichten Fenstern zur Plasmakammer entstehende Wärme soll durch Materialien mit möglichst hoher Wärmeleitfähigkeit schnell abgeführt werden. Durch die Kühlung der Fenster kann die Wärmeleitfähigkeit stark erhöht werden.

Um den Einfluß der Fensterkühlung mit flüssigem Stickstoff ( $T = 77 \text{ K}$ ) auf die Wärmeleitfähigkeit zu überprüfen, wurden eigene Untersuchungen im Temperaturbereich  $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  durchgeführt. Hierbei wurde erstmals das Laserflash-Prinzip zur Messung der Temperaturleitfähigkeit im Tieftemperaturbereich angewandt. Weiterhin wurden die spezifische Wärme und die thermische lineare Expansion dieser Materialien gemessen, um einerseits die Wärmeleitfähigkeit mit der Beziehung

$$\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot \rho$$

$\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit

$\alpha$  = Temperaturleitfähigkeit

$c_p$  = Spezifische Wärme bei konstantem Druck

$\rho$  = Dichte

berechnen zu können und andererseits die Passung der Fenster bei tiefer Temperatur zu gewährleisten.

Neben der experimentellen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird die Möglichkeit der theoretischen Berechnung der Wärmeleitfähigkeit im Tieftemperaturbereich vorgestellt; dieses geschieht anhand einer Modellmodifikation des Wärmetransports in elektrischen Isolatoren. Hieraus ergeben sich erstmals konkrete Vorstellungen über den Einfluß intrinsischer Faktoren (Kristallstruktur, interatomare Bindung, Anharmonizität) und extrinsischer Faktoren (Punktdefekte, Versetzungen, Grenzflächen) auf die Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$ .

## Thermophysical properties of $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and AlN at low temperatures

### Abstract

A possibility for producing energy in future might be the nuclear fusion.

The process of nuclear fusion is characterized by melting nuclei of hydrogen atoms (Deuterium and Tritium) which yield to the production of Helium atom nuclei.

For this process extremely high temperatures of the Deuterium-Tritium-gas plasma are necessary.

The additional heating of the plasma by microwaves requires materials with low dielectric losses and high thermal conductivity. The thermal conductivity can be increased by cooling the windows which lead to the plasma chamber.

Experimental investigations with the aim to check the influence of liquid nitrogen ( $T = 70$  K) on the cooling of the windows were performed in the temperature region  $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . For the first time the laser-flash-method was applied at low temperatures. Furthermore the specific heat and the thermal linear expansion coefficient of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and AlN were measured.

The thermal conductivity can be calculated using the equation

$$\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot \rho$$

$\lambda$  = thermal conductivity

$\alpha$  = thermal diffusivity

$c_p$  = specific heat (at constant pressure)

$\rho$  = density

Furthermore a theoretical method to calculate the thermal conductivity at low temperatures is presented; this is done by using a model modification of heat transport in electric insulators. As result the influence of intrinsic parameters (crystal structure, interatomic binding, anharmonicity) and extrinsic parameters (point defects, dislocations, boundary areas) upon thermal conductivity of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and AlN are achieved.

# *Gliederung*

0. Nomenklatur.....	I
1. Einleitung.....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Theorie der Gitterschwingung.....	3
2.2 Spezifische Wärme.....	6
2.3 Thermische Expansion.....	10
2.4 Wärmeleitfähigkeit.....	12
2.4.1 Intrinsischer Wärmewiderstand.....	12
2.4.2 Extrinsische Wärmewiderstände.....	16
2.4.2.1 Wärmewiderstand durch Punktdefekte.....	16
2.4.2.2 Wärmewiderstand durch Versetzungen.....	17
2.4.2.3 Wärmewiderstand durch Grenzflächen.....	18
3. Literaturübersicht.....	19
3.1 Spezifische Wärme.....	19
3.2 Thermische lineare Expansion.....	21
3.3 Wärmeleitfähigkeit.....	24
3.3.1 Einfluß intrinsischer Faktoren.....	24
3.3.2 Einfluß extrinsischer Faktoren.....	25
4. Analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von NaCl, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Diamant und AlN.....	31
5. Probencharakterisierung.....	46
5.1 Kristallstruktur von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> und AlN.....	46
5.2 Chemische Analyse.....	47
5.3 Gefügeanalyse.....	51
5.4 Bestimmung der Versetzungsdichte.....	54
5.5 Dichte, Schallgeschwindigkeit und Gitterkonstante.....	63
6. Experimentelle Untersuchungen.....	66
6.1 Spezifische Wärme.....	66
6.1.1 Meßprinzip und Meßapparatur.....	66
6.1.2 Meßergebnisse.....	69
6.1.3 Interpretation der Meßergebnisse.....	71
6.2 Thermische lineare Expansion.....	72
6.2.1 Meßprinzip und Meßapparatur.....	72
6.2.2 Meßergebnisse.....	75
6.2.3 Interpretation der Meßergebnisse.....	77
6.2.4 Analytische Beschreibung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.....	79
6.3 Temperaturleitfähigkeit.....	83
6.3.1 Meßprinzip und Meßapparatur.....	83
6.3.2 Meßergebnisse.....	88

7. Diskussion der analytischen Beschreibung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit .....	93
8. Zusammenfassung .....	107
9. Literaturverzeichnis .....	110
Anhang.....	119



## 0. Nomenklatur

$A, \alpha', B', c^x,$	
$C, d^x, D, E$	= Konstante
$a_1, a_1'$	= Abstand benachbarter Atome
$a, c$	= Gitterkonstante
$\alpha$	= linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\alpha_{th}$	= Temperaturleitfähigkeit
$\alpha_v$	= thermischer Volumenausdehnungskoeffizient
$A'$	= Arbeit
$b$	= Burgersvektor
$B$	= Kompressionsmodul
$c_p$	= spezifische Wärme bei konstantem Druck
$c_v$	= spezifische Wärme bei konstantem Volumen
$C_m$	= molare spezifische Wärme
$C_{m,v}$	= molare spezifische Wärme bei konstantem Volumen
$C_{m,p}$	= molare spezifische Wärme bei konstantem Druck
$d$	= Probedicke
$\bar{d}$	= mittlerer Korndurchmesser
$E^*$	= Elastizitätsmodul
$\gamma$	= Grüneisenkonstante
$\Gamma$	= Streuparameter
$G$	= reziproker Gittervektor
$1/G^x$	= Anzahl der Punktdefekte pro Elementarzelle
$h$	= Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	= Plancksches Wirkungsquantum/ $2\pi$
$\hbar\omega$	= Energie eines Phonons
$H$	= Enthalpie
$\Theta$	= Debyetemperatur
$\bar{j}$	= Wärmestromdichte
$\mathbf{K}$	= Wellenzahlvektor
$k_B$	= Boltzmannkonstante
$l$	= Probenlänge
$\bar{l}$	= mittlere freie Weglänge der Phononen
$\lambda$	= Wärmeleitfähigkeit
$m$	= Masse
$M$	= Molmasse
$\bar{M}$	= mittlere Molmasse
$n$	= Datenanzahl
$\langle n \rangle$	= mittlere Besetzungszahl der Phononen
$n^x$	= Molzahl
$\nu$	= Poissonsche Zahl
$N_d$	= Versetzungsdichte
$N_L$	= Avogadrozahl
$p$	= Druck
$Q$	= Wärmemenge

$r$	= Atomabstand
$R$	= allgemeine Gaskonstante
$R''$	= Thermoschockparameter
$\rho$	= Dichte
$s$	= Standardabweichung
$\sigma_z$	= Zugspannung
$t$	= Zeit
$\tau$	= Relaxationszeit zwischen 2 Phononenstößen
$T$	= Temperatur
$U$	= innere Energie
$v$	= Phononengeschwindigkeit
$\bar{v}$	= mittlere Phononengeschwindigkeit ( $\approx$ mittlere Schallgeschwindigkeit)
$v_l$	= longitudinale Schallgeschwindigkeit
$v_t$	= transversale Schallgeschwindigkeit
$V$	= Volumen
$V_E$	= Volumen der Elementarzelle
$V_M$	= Molvolumen
$\omega$	= Phononenfrequenz
$\omega_D$	= Debyefrequenz
$W$	= potentielle Energie (= Bindungsenergie benachbarter Atome)
$W_{u, i, d}$	= Wärmewiderstand
$x, y, z, S$	= Ortskoordinaten
$Z$	= Zustandsdichte

## 1. Einleitung

Im Rahmen des Projektes "Kernfusion" im Forschungszentrum Karlsruhe ist geplant, in einem potentiellen Fusionsreaktor das Plasma durch Einspeisung von Mikrowellen zusätzlich zu heizen. Die zu untersuchenden Materialien ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) fungieren als Fenstermaterialien, die für die Mikrowellen eine möglichst hohe Transparenz besitzen sollen. Während des Betriebes eines Fusionsreaktors werden die Fenstermaterialien thermisch belastet. Die bei Absorption der Mikrowellen entstehende Wärme soll möglichst schnell abgebaut werden. Die Widerstandsfähigkeit eines Materials gegen thermische Belastung wird durch den Thermoschock-Parameter ( $R''$ ) im Falle eines stationären Wärmeflusses beschrieben: /1/

$$R'' = \sigma_z \cdot \lambda \cdot (1 - \nu) / (E^* \cdot \alpha) \quad (1.1)$$

$\sigma_z$  = Zugfestigkeit

$\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit

$\nu$  = Poissonsche Zahl

$E^*$  = Elastizitätsmodul

$\alpha$  = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

Neben den mechanischen Eigenschaften ( $\sigma_z$ ,  $\nu$ ,  $E^*$ ) sind die thermophysikalischen Eigenschaften ( $\lambda$ ,  $\alpha$ ) von großer Bedeutung. Durch Erhöhung der Reinheit und insbesondere durch Senkung der Temperatur kann die Wärmeleitfähigkeit eines Materials deutlich erhöht werden. Um den Effekt der Materialkühlung zu verdeutlichen, wurden die eigenen Untersuchungen im Temperaturbereich  $70\text{K} < T < 300\text{K}$  durchgeführt. Die untere Temperaturgrenze ergibt sich aus der Kühlung der Fenstermaterialien mit flüssigem Stickstoff ( $T=77\text{K}$ ). Der Wärmetransport in elektrischen Isolatoren wird mit der Laserflash-Apparatur untersucht, mit der die Temperaturleitfähigkeit des Probenmaterials gemessen wird. Die Wärmeleitfähigkeit kann dann über die Beziehung /2,3,4/

$$\lambda = \alpha_{\text{th}} \cdot \rho \cdot c_p \quad (1.2)$$

$\alpha_{\text{th}}$  = Temperaturleitfähigkeit

$\rho$  = Dichte

$c_p$  = spezifische Wärme bei konstantem Druck

berechnet werden. Die thermische lineare Expansion beeinflusst den Thermoschockparameter (Gleichung 1.1); weiterhin ist die Kenntnis der thermischen Expansion notwendig um die Dichtigkeit der Fenster im Fusionsreaktor zu garantieren, d.h. die Auswirkungen von Temperaturunterschieden zu berücksichtigen.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit müssen nach Gleichung 1.2 die Temperaturleitfähigkeit, die spezifische Wärme und die Dichte in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Neben der Messung dieser thermophysikalischen Größen im Temperaturbereich  $70\text{K} < T < 300\text{K}$  ist eine physikalische Interpretation der Wärmetransportvorgänge in diesen elektrischen Isolatoren notwendig, um eine analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit ermöglichen zu können. Hierbei soll eine physikalische Beziehung zwischen der Wärmeleitfähigkeit und den Defekten des Materials (extrinsische Wärmewiderstände), bzw. dem intrinsischen Wärmewiderstand (Phononen-Umklapp-Prozesse) entwickelt werden. Als Grundlage für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit dienen die in der Literatur dargelegten theoretischen Beschreibungen des Wärmetransportes in elektrischen Isolatoren. Hierbei soll insbesondere der Einfluß intrinsischer (stoffspezifisch) und extrinsischer Größen (Punktdefekte, Versetzungen und Grenzflächen) auf den Wärmetransport näher untersucht werden. Hieraus werden gegebenenfalls Rückschlüsse möglich, welche Defekte die Wärmeleitfähigkeit besonders stark beeinflussen. Da die Temperaturabhängigkeit des Wärmewiderstandes verschiedener Defektarten unterschiedlich ist, liegen Temperaturbereiche fest in denen bestimmte Defektarten dominieren. Diese Temperaturbereiche sollen unter anderem in dieser Arbeit ermittelt werden. Neben dieser speziellen Aufgabenstellung des Projektes "Kernfusion" besteht eine große Nachfrage nach elektrischen Isolatoren mit hoher Wärmeleitfähigkeit.

Durch die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauteile nimmt das Interesse an Substratwerkstoffen mit hoher Wärmeleitfähigkeit zu. Bislang waren nur Aluminiumoxid mit ca.  $0,3 \text{ W/cmK}$  bei Raumtemperatur (RT) und das toxische Berylliumoxid mit über  $2 \text{ W/cmK}$  bei RT als Substratwerkstoff mit hoher Wärmeleitfähigkeit bekannt. In den letzten Jahren konnte Aluminiumnitrid diese Wärmeleitfähigkeitslücke schließen und in jüngster Zeit mit Wärmeleitfähigkeiten über  $2 \text{ W/cmK}$  bei RT das Berylliumoxid sogar ersetzen.

Der Anspruch an elektrische Isolatoren mit hoher Wärmeleitfähigkeit muß sowohl im Bereich der Mikroelektronik als auch bei den Fenstermaterialien des Fusionsreaktors erfüllt werden. In beiden Fällen ist der Einfluß intrinsischer und extrinsischer Faktoren auf die Wärmeleitfähigkeit von sehr großem Interesse. In dieser Arbeit sollen folgende Aufgaben erfüllt werden:

1. Erstmalige Messung der Temperaturleitfähigkeit von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$  im Temperaturbereich von  $70 \text{ K}$  bis  $300 \text{ K}$  mit dem Laserflash-Prinzip. Mit dieser Meßmethode können im Vergleich zur longitudinalen Wärmeflußmethode (direkte Messung der Wärmeleitfähigkeit) in kurzer Zeit genauere Messungen durchgeführt werden.
2. Messung der spezifischen Wärme dieser Materialien zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit.
3. Messung der thermischen Expansion zur Passung der Fenster im Fusionsreaktor.
4. Analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien mit modifizierten theoretischen Ansätzen. Mit dieser veränderten Beziehung wird es erstmals möglich sein, die Wärmeleitfähigkeit der hier zu untersuchenden Materialien physikalisch durch die Kenntnis der einzelnen Wärmewiderstände (intrinsisch und extrinsisch) im Temperaturbereich unterhalb von Raumtemperatur zu beschreiben.

## 2. Theoretische Grundlagen

Mit dem folgenden Überblick über die theoretischen Grundlagen soll der physikalische Hintergrund der spezifischen Wärme, der thermischen Expansion und des Wärmetransports in elektrischen Isolatoren dargelegt werden. Dies ist die Voraussetzung, um die theoretischen Ansätze für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit beurteilen und modifizieren zu können.

### 2.1 Theorie der Gitterschwingung

Bei elektrischen Isolatoren wird Wärme über Gitterschwingung (Phononen) transportiert. Die Gitterschwingung unterliegt hierbei den Gesetzmäßigkeiten der Quantentheorie. Unter einem Phonon versteht man definitionsgemäß das Energiequant  $\hbar\omega$  einer Gitterschwingung oder -welle der Kreisfrequenz  $\omega$  /5/. Die Bindungskräfte zwischen den Atomen des Gitters können durch Federkräfte veranschaulicht werden.

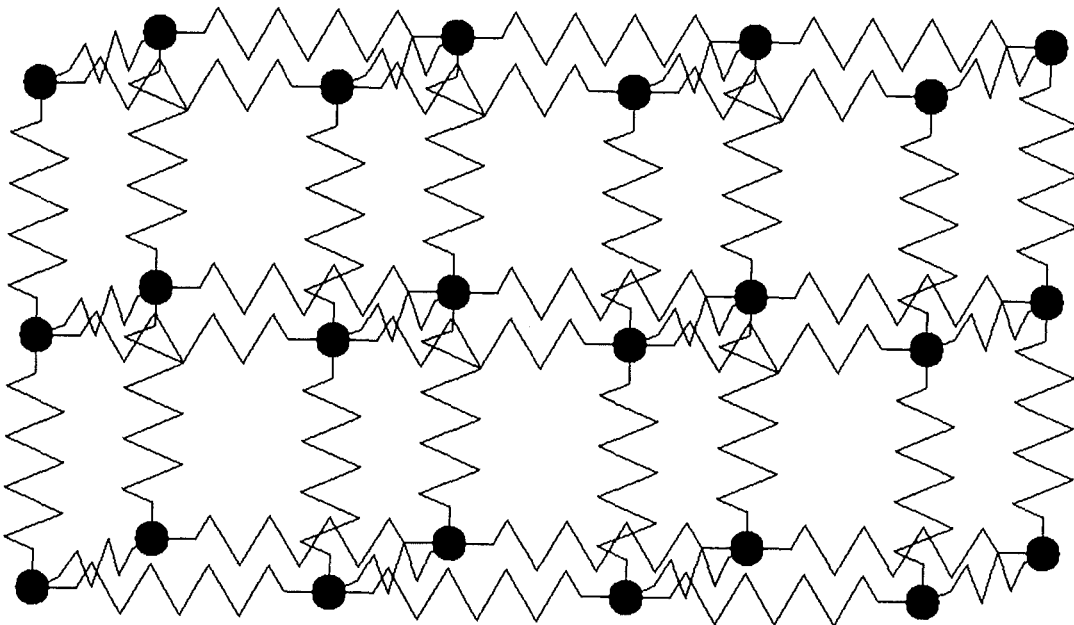


Abb. 2.1 Modell eines Festkörpers, in dem die Bindungskräfte zwischen den Atomen des Gitters nach /5/ durch Federkräfte veranschaulicht werden.

Mit Berücksichtigung des in Abbildung 2.1 dargestellten Modells der Gitterschwingung verhält sich ein angestoßenes Teilchen als harmonischer Oszillator, dessen Energie in den 3 Schwingungsfreiheitsgraden quantisiert ist. Phononen besitzen keine Masse, dennoch gilt für sie der Energie- und Impulserhaltungssatz.

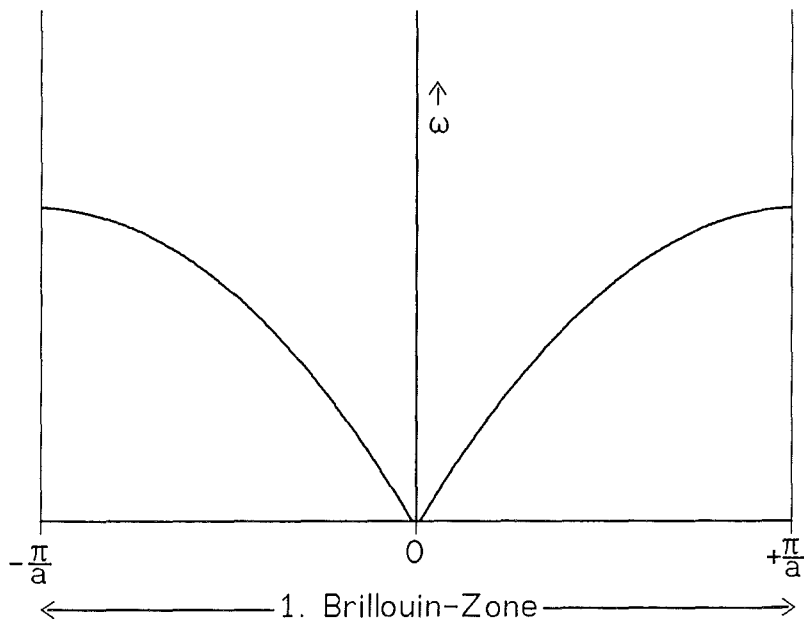


Abb. 2.2 Frequenz der Gitterschwingung ( $\omega$ ) in Abhängigkeit des Wellenzahlvektors ( $\mathbf{K}$ ) innerhalb der 1. Brillouin-Zone nach /6/.

So wie ein Kristall aus identischen Elementarzellen aufgebaut ist, setzt sich der reziproke Raum (Impulsraum) aus Elementarzellen (Brillouin-Zonen) zusammen. Jede Elementarzelle des Impulsraumes enthält die gesamte Information der Gitterschwingungen des Kristalls (Phononenspektrum). Demnach gibt die 1. Brillouin-Zone mit  $a =$  Gitterkonstante in ihrem Bereich von  $+\pi/a$  bis  $-\pi/a$  das gesamte Frequenzspektrum des Kristalls wieder (Abb. 2.2).

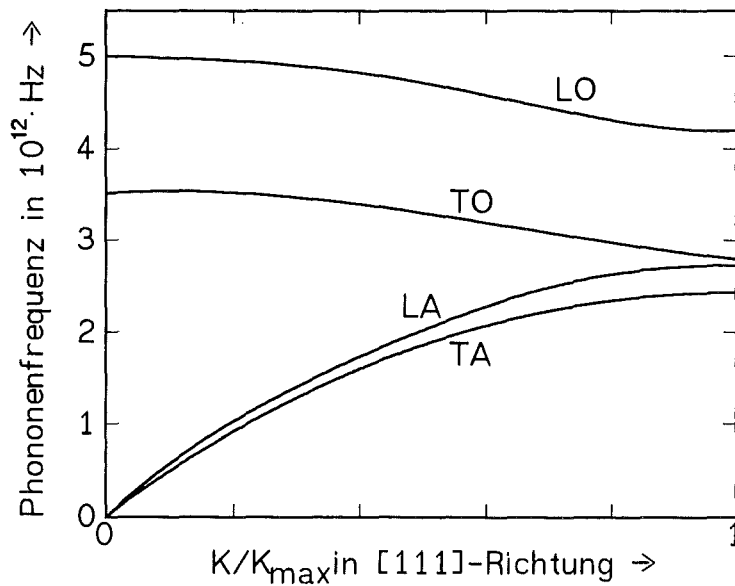


Abb. 2.3 Phononendispersionsrelationen für Germanium in der [111]-Richtung bei  $T = 80\text{K}$  mit longitudinalen und transversalen akustischen, sowie longitudinalen und transversalen optischen Phononenzweigen nach /6/.

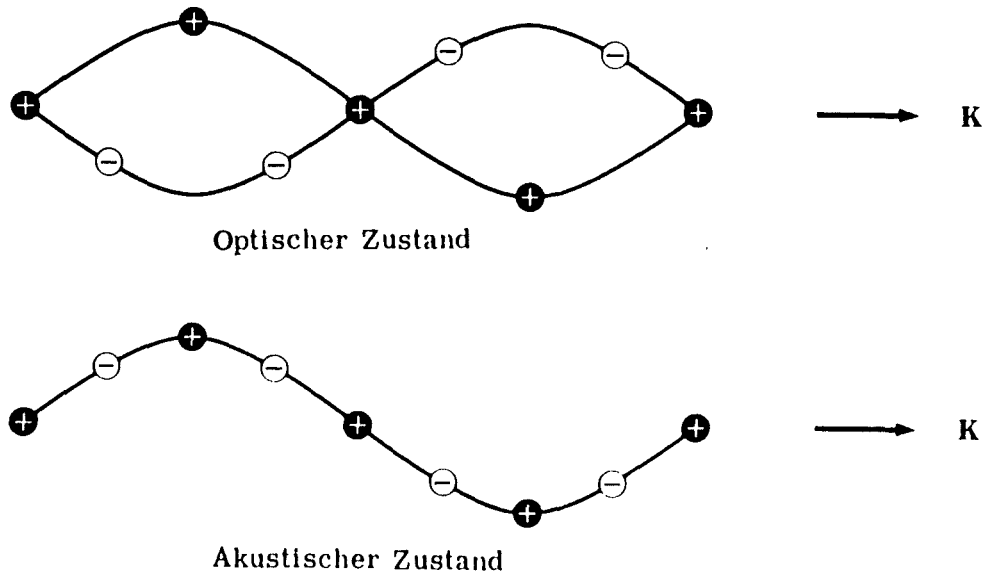


Abb. 2.4 Transversale optische und transversale akustische Wellen in einem linearen Gitter aus zwei verschiedenen Atomsorten, veranschaulicht durch die Teilchenauslenkung für zwei Schwingungen derselben Wellenlänge. /6/

Bei Kristallen mit mehr als einem Atom pro primitiver Elementarzelle wird die Gitterschwingung in 2 Bereiche unterteilt (Abb. 2.3 und 2.4). Die Phononen im niederfrequenten, hier als "akustisch" definierten Bereich besitzen eine große Fortpflanzungsgeschwindigkeit ( $v = d\omega/dK$ ). Neben den akustischen Phononen zeigt das Schwingungsspektrum noch lokale Gitterschwingungen, die im höherfrequenten (optischen) Bereich liegen und eine geringe Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen. Folglich sind die akustischen Phononen maßgeblich für den Wärmetransport in elektrischen Isolatoren verantwortlich. Näherungsweise kann also der intrinsische Anteil (Phonon-Phonon-Wechselwirkung) des Widerstandes in elektrischen Isolatoren durch die longitudinalen und transversalen akustischen Phononen beschrieben werden.

## 2.2 Spezifische Wärme

Die molare spezifische Wärme entspricht der Energie, die notwendig ist um 1 Mol eines Festkörpers um 1 K zu erwärmen:

$$C_m = \frac{1}{n^{\times}} \cdot \frac{dQ}{dT} \quad (2.1)$$

$C_m$  = molare spezifische Wärme  
 $n^{\times}$  = Molzahl  
 $Q$  = Wärmemenge  
 $T$  = Temperatur

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt die Zusammensetzung der inneren Energie (U) aus zugeführter Wärmemenge (Q) und geleisteter Arbeit (A') /5,7/:

$$dU = dQ + dA' \quad (2.2)$$

Für den Fall rein harmonischer Gitterschwingungen wird eine thermische Expansion ausgeschlossen ( $dA' = 0$ ). Daraus folgt, daß die spezifische Wärme bei konstantem Volumen durch Änderung der inneren Energie (U) mit der Temperatur (T) beschrieben wird. Die spezifische Wärme bei konstantem Druck wird durch die innere Energie und die geleistete Arbeit beschrieben. Daraus folgt für die spezifischen Wärmen:

$$C_{m,v} = \frac{1}{n^{\times}} \cdot \left( \frac{dU}{dT} \right)_v; \quad C_{m,p} = \frac{1}{n^{\times}} \cdot \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \quad (2.3)$$

$C_{m,v}$  = molare spezifische Wärme bei konstantem Volumen  
 $C_{m,p}$  = molare spezifische Wärme bei konstantem Druck  
 $H$  = Enthalpie

Da die quantenmechanische Beschreibung der Wärmetransportvorgänge als Grundlage für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit dienen soll, muß hier auch die spezifische Wärme quantenmechanisch beschrieben werden. Die innere Energie eines Kristalls entspricht der Energiesumme über alle Phononenschwingungen /6/.

Die spezifische Wärme gibt somit die Änderung der Energie der Gitterschwingung mit der Temperaturänderung wieder und ist letztlich eine Funktion des Phononenspektrums (Frequenzspektrum).

Für die physikalische Beschreibung der spezifischen Wärme wurde jeweils ein Modell von Einstein und Debye entwickelt.

Gemäß dem Einstein-Modell besitzen alle Phononen die gleiche Frequenz.

Da nur die optischen Phononen ein schmales Frequenzband besitzen, bleiben die akustischen Phononen bei diesem Modell unberücksichtigt.

Das Einstein-Modell ist daher für die Beschreibung der spezifischen Wärme im Temperaturbereich unterhalb Raumtemperatur ungeeignet.



### Debye-Modell

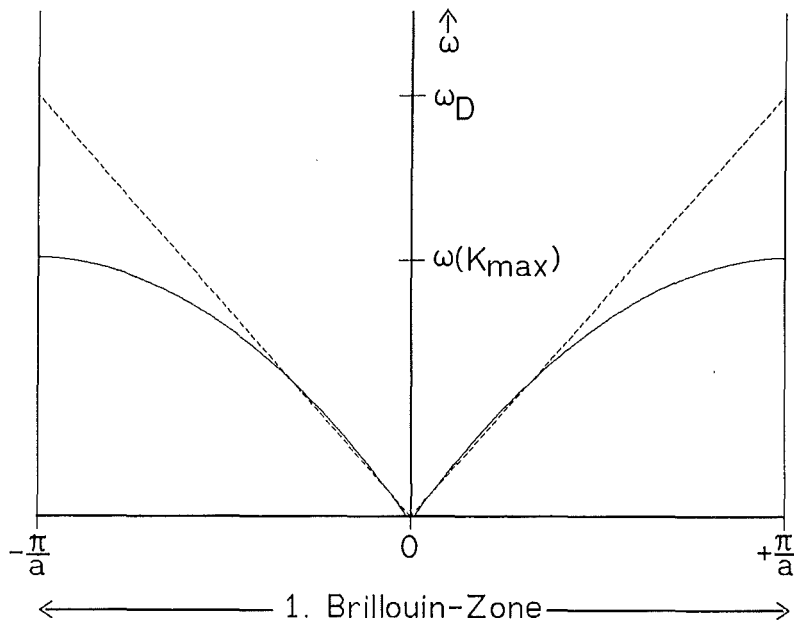


Abb. 2.5 Frequenz der Gitterschwingung ( $\omega$ ) in Abhängigkeit des Wellenzahlvektors ( $K$ ) innerhalb der 1. Brillouin-Zone. Vergleich des realen Phononenspektrums (—) mit dem Phononenspektrum nach Debye (---) nach /6/.

Debye berücksichtigte zwar ein Spektrum von Gitterschwingungen unterschiedlicher Frequenzen (Abb. 2.5), aber betrachtete dabei den Festkörper als elastisches Kontinuum. Mit dieser Annahme würden die Phononen eine konstante Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen. Abbildung 2.5 verdeutlicht die Abweichung dieser Annahme von der Realität.

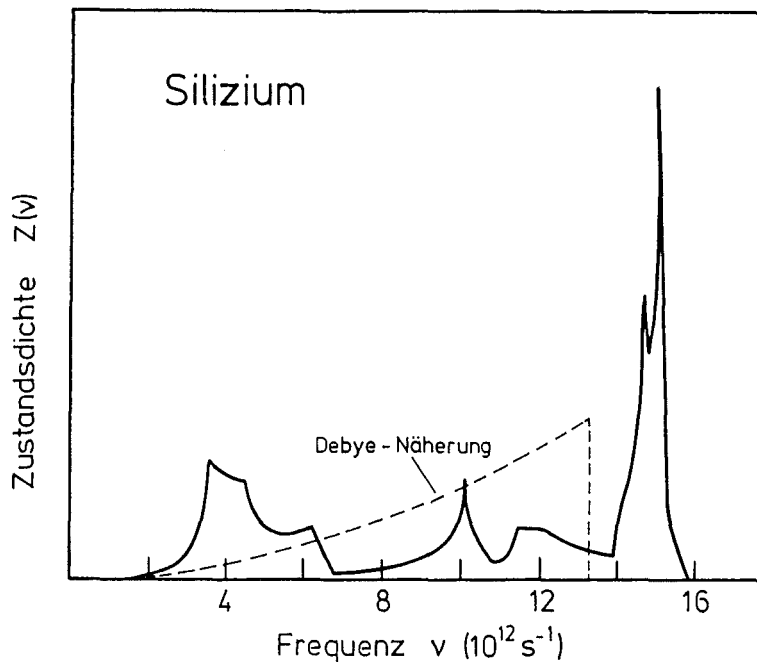


Abb. 2.6 Zustandsdichte ( $Z(\nu)$ ) in Abhängigkeit der Frequenz ( $\nu$ ) am Beispiel von Silizium. /6/.

Die gestrichelte Linie in Abbildung 2.6 gibt den Verlauf der Zustandsdichte wieder, die sich aus der Annahme eines elastisch isotropen Kontinuums ergäbe. Das Frequenzspektrum der Phononen wird in der Zustandsdichte berücksichtigt, welche die Anzahl der Schwingungszustände auf ein Frequenzintervall wiedergibt. Aus Abbildung 2.6 wird ersichtlich, daß durch die Debye-Näherung die Gitterschwingungen mit hoher Frequenz (optische Phononen) nicht erfaßt werden. Die von Debye definierte obere Grenzfrequenz  $\omega_D$  ist über die Beziehung

$$\Theta = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad (2.4)$$

$\Theta$  = Debyetemperatur  
 $\omega_D$  = Debyefrequenz

mit der Debye-Temperatur verknüpft, bei der alle möglichen elastischen Schwingungszustände besetzt sind. Die Debyetemperatur ist eine material-spezifische Größe und wird daher auch als charakteristische Temperatur bezeichnet. Durch die Annahme eines Phononenspektrums entwickelte Debye einen Ausdruck für die spezifische Wärme für 3 Schwingungsfreiheitsgrade:

$$C_{m,v} = 9 \cdot N_L \cdot k_B \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \cdot \int_0^{x_D} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.5)$$

mit  $x = \hbar \omega / k_B T$   
und  $x_D = \hbar \omega_D / k_B \Theta$

Für den Temperaturbereich  $T \ll \Theta$  und  $T \gg \Theta$  ergibt sich eine Vereinfachung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme /5/:

1. Für  $T \ll \Theta$  folgt  $C_v \sim T^3$  (2.6)

2. Für  $T \gg \Theta$  folgt  $C_v \approx 3 \cdot R = 24,94 \text{ J}/(\text{mol K})$  (2.7)  
(Dulong-Petitsche Regel)

$R$  = allgemeine Gaskonstante

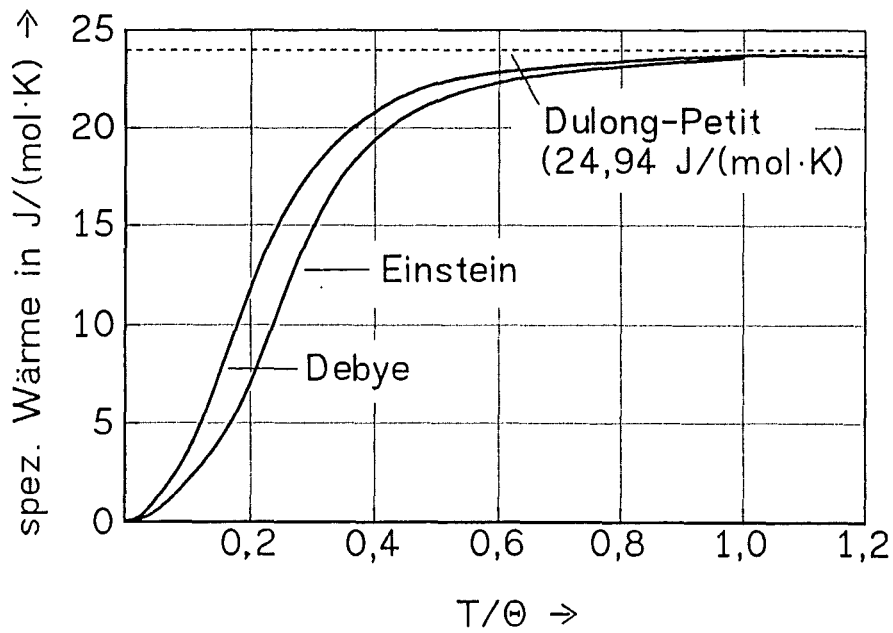


Abb. 2.7 Molare spezifische Wärme ( $C_{m,v}$  [hier  $C_v$ ]) in Abhängigkeit der auf die Debyetemperatur normierten Temperatur ( $T/\Theta$ ) von Festkörpern.  
/8/

Abbildung 2.7 verdeutlicht die Abweichung des Einstein-Modells von dem Debye-Modell im unteren Temperaturbereich. Daher wird die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$  im Temperaturbereich  $70\text{ K} < T < 300\text{ K}$  anhand des Debye-Modells diskutiert.

Die im Experiment gemessene spezifische Wärme bei konstantem Druck ( $c_p$ ) beinhaltet anharmonische Anteile der Gitterschwingung, und somit sind  $c_v$  und  $c_p$  über die thermische Expansion verknüpft/5,9/:

$$c_p = c_v \cdot (1 + \gamma \cdot \alpha_v \cdot T) \quad (2.8)$$

$\alpha_v$  = Volumenausdehnungskoeffizient  
 $\gamma$  = Grüneisenkonstante

## 2.3 Thermische Expansion

Als thermische Expansion bezeichnet man die durch Temperaturänderung bewirkte Längenausdehnung oder Volumenausdehnung eines Stoffes /10/. Die Ursache für eine thermische Expansion wird in Abbildung 2.8 anhand harmonischer ( $\sim x^2$ ) und anharmonischer Schwingungen ( $\sim x^3$ ) verdeutlicht.

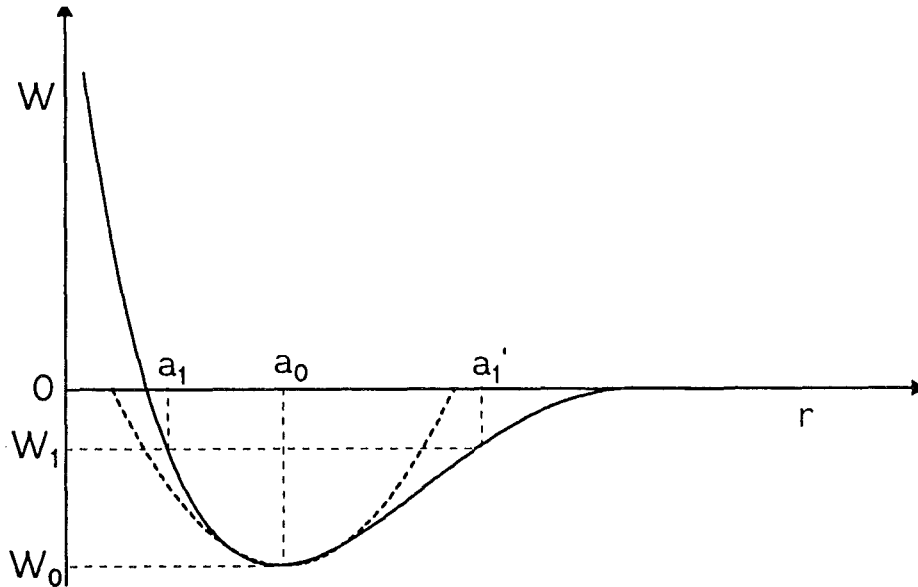


Abb. 2.8 Symmetrisches (gestrichelte Kurve) und unsymmetrisches (ausgezogene Kurve) Wechselwirkungspotential zwischen benachbarten Atomen im Festkörper. Für das unsymmetrische Potential sind die Umkehrpunkte für eine Schwingungsbewegung ( $a_1$  bzw.  $a_1'$ ) eingezeichnet. /5/

Für den Fall, daß der Verlauf des symmetrischen (---) mit dem unsymmetrischen Wechselwirkungspotential (—) übereinstimmt, bleibt der Abstand  $a_0$  benachbarter Atome erhalten (Abb. 2.8). Es findet keine thermische Expansion statt. Der in Abbildung 2.8 eingezeichnete Fall 1 hat eine thermische Expansion zur Folge, da der Mittelpunkt (Schwerpunkt) des Abstandes  $\overline{a_1 a_1'}$  rechts von dem Abstand  $a_0$  liegt. Somit verschiebt sich der Abstand benachbarter Atome in diesem Fall hin zu höheren Werten. /5/

$$W = c^x \cdot x^2 + d^x \cdot x^3 \quad (2.9)$$

$W$  = potentielle Energie (= Bindungsenergie benachbarter Atome)  
 $x$  = Verschiebung aus der Ruhelage benachbarter Atome  
 $c^x, d^x$  = Kopplungskonstanten der chemischen Bindung  
 $r$  = Atomabstand

Erst durch die Aufnahme eines kubischen Gliedes wird eine Verschiebung der Gleichgewichtslage benachbarter Atome bewirkt ( $a_1 > a_0$ ), die eine thermische Expansion zur Folge hat.

Definitionsgemäß gilt:

- für den linearen Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{l(T)} \cdot \frac{dl}{dT} \quad (2.10)$$

$l(T)$  = Probenlänge bei der Temperatur T

- für den Volumenausdehnungskoeffizient

$$\alpha_v = \frac{1}{V(T)} \cdot \frac{dV}{dT} \quad (2.11)$$

$V(T)$  = Volumen der Probe bei der Temperatur T

Bei der Betrachtung der anharmonischen Schwingung muß die Abhängigkeit der Frequenz von der Verschiebung der Gleichgewichtslage berücksichtigt werden. Daraus resultiert die thermische Zustandsgleichung eines Gitters /11,12,13/:

$$\alpha_v = \frac{1}{V_M \cdot B} \cdot \gamma \cdot C_{m,p} \quad (2.12)$$

$\gamma$  = Grüneisenkonstante

Die Grüneisenkonstante  $\gamma$  gibt die Anharmonizität des Kristalls wieder und ist neben der Debye-Temperatur eine für das Material charakteristische Größe. Gleichung 2.12 darf für die analytische Beschreibung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$  zugrunde gelegt werden. Mit Gleichung 2.10 kann der thermische Ausdehnungskoeffizient aus der gemessenen linearen thermischen Dehnung errechnet werden. /14,15/.

## 2.4 Wärmeleitfähigkeit

Die Ausbreitung von Wärme kann durch Wärmestrahlung, Wärmeleitung und Wärme-  
strömung erfolgen. Bei elektrischen Isolatoren wird der Wärmetransport im Tief-  
temperaturbereich primär durch den Prozeß der Wärmeleitung beschrieben.

Analog dem 1. Fickschen Gesetz der Diffusion beschrieb Fourier den stationären  
Wärmetransport durch die Wärmeleitfähigkeit und den Temperaturgradienten:

$$\vec{j} = - \lambda \cdot \text{grad } T \quad (2.13)$$

$\vec{j}$  = Wärmestromdichte  
 $\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit

Über die Beschreibung der Wärmestromdichte durch die Eigenschaften der  
Phononen folgt für isotrope elektrische Isolatoren und eindimensionalen Wärme-  
transport eine vereinfachte physikalische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit, die als  
Grundlage der eigenen analytischen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit dienen  
soll /5,6,16-19/:

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{l} \quad (2.14)$$

Die Phononen als Träger der Wärme streuen an Unregelmäßigkeiten im Material  
oder auch untereinander. Diese Phononenstreuungsprozesse werden in intrinsische  
und extrinsische Anteile unterteilt. Der intrinsische Anteil der Streuprozesse  
entspricht den Phonon-Phonon-Wechselwirkungen, dessen Größe stoffspezifisch  
ist.

### 2.5.1 Intrinsischer Wärmewiderstand

Die Streuung der Phononen untereinander (intrinsischer Wärmewiderstand) muß  
von der Phononenstreuung an Unregelmäßigkeiten im Material (extrinsische  
Wärmewiderstände) getrennt betrachtet werden. Die Art und Anzahl der  
Baufehler im Material (Punktdefekte, Versetzungen, Grenzflächen...) sind durch  
den Herstellungsprozeß des Materials veränderbar. Die Art und Anzahl der  
Phonon-Phonon-Wechselwirkungen sind hingegen stoffspezifisch.

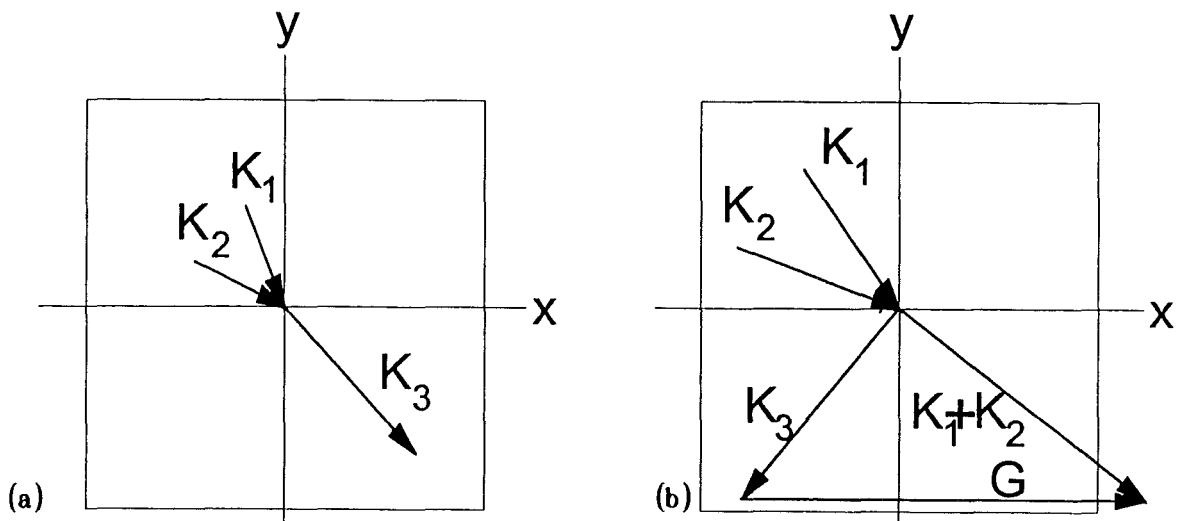


Abb. 2.9 (a) Normal- und (b) Umklapp-Phononen-Stoßprozesse in einem  
zweidimensionalen quadratischen Gitter nach /6/.  
 $K_1 + K_2 = K_3$  [Normal-Prozeß]  
 $K_1 + K_2 = K_3 + G$  [Umklapp-Prozeß]

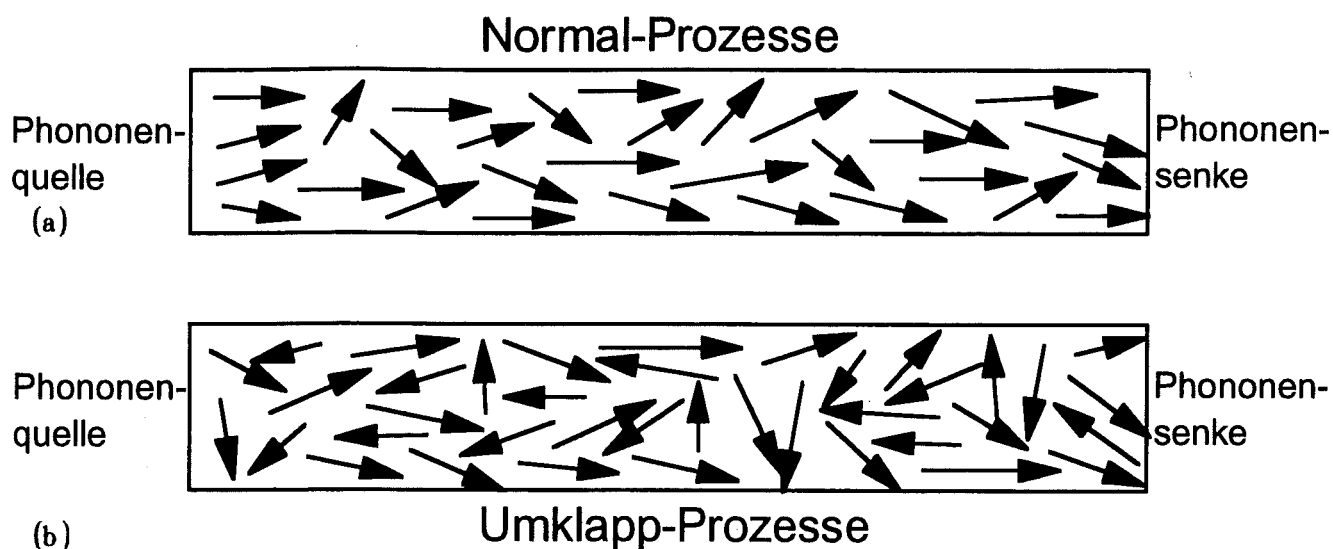


Abb. 2.10 (a) Normal- und (b) Umklapp-Prozeß am Beispiel eines Kristalls mit einem Temperaturgradienten. /6/

Die Phonon-Phonon-Wechselwirkungen werden noch in Normal-Prozesse und Umklapp-Prozesse unterschieden. Abbildung 2.9 gibt einen Normal-Prozeß wieder, bei dem der Summenvektor ( $K_3 = K_1 + K_2$ ) die 1. Brillouin-Zone nicht verläßt. Ragt der Summenvektor (Abb. 2.9b) über die 1. Brillouin-Zone hinaus, dann klappt der Vektor um und ändert seine Größe und Richtung. Die Differenz zwischen dem Summenvektor ( $K_1 + K_2$ ) und dem umgeklappten Vektor  $K_3$  entspricht dem reziproken Gittervektor  $G$ :  $K_1 + K_2 = K_3 + G$

Die Ursache für den Umklapp-Prozeß liegt in der Übereinstimmung der Energiezustände außerhalb der 1. Brillouin-Zone mit entsprechenden Energiezuständen innerhalb der 1. Brillouin-Zone (siehe Kapitell 2.1). Die Abbildung 2.10 verdeutlichen die Auswirkung beider Stoßprozesse auf den Wärmetransport durch die Betrachtung der Gesamtheit der Phononen als Phononengas. Bei den Normal-Prozessen existiert eine Vorzugsrichtung des Wärmetransports vom heißeren zum kälteren Ende des Festkörpers. Durch die Energieerhaltung der Phononenstöße kann ein Wärmewiderstand durch Normal-Prozesse ausgeschlossen werden. Die Umklapp-Prozesse wirken mit ihrem resultierenden Impulsvektor  $K_3$  gegen die Wärmeflußrichtung und sind daher vollständig für den intrinsischen Wärmewiderstand verantwortlich. Die zum Umklapp-Prozeß führenden Phononen befinden sich in der Nähe des Zonenrandes der 1. Brillouin-Zone, deren Energie in der Größenordnung von  $\hbar\omega_D = k_B\Theta$  liegt. Demnach ist die Debye-Temperatur ein Anhaltspunkt für den intrinsischen Wärmewiderstand elektrischer Isolatoren gleicher Bindungsart.

Neben der Debye-Temperatur bestimmt auch die Grüneisenkonstante und somit die thermische Dehnung (siehe Gleichung 2.12) als Maß der Anharmonizität des Kristalls den intrinsischen Wärmewiderstand, deren Wert im wesentlichen von der Bindungsart bestimmt wird. Nach /20/ wird die intrinsische Wärmeleitfähigkeit durch folgende Eigenschaften begünstigt:

- niedriges Molekulargewicht
- starke interatomare Bindung
- einfache Kristallstruktur
- geringe Anharmonizität

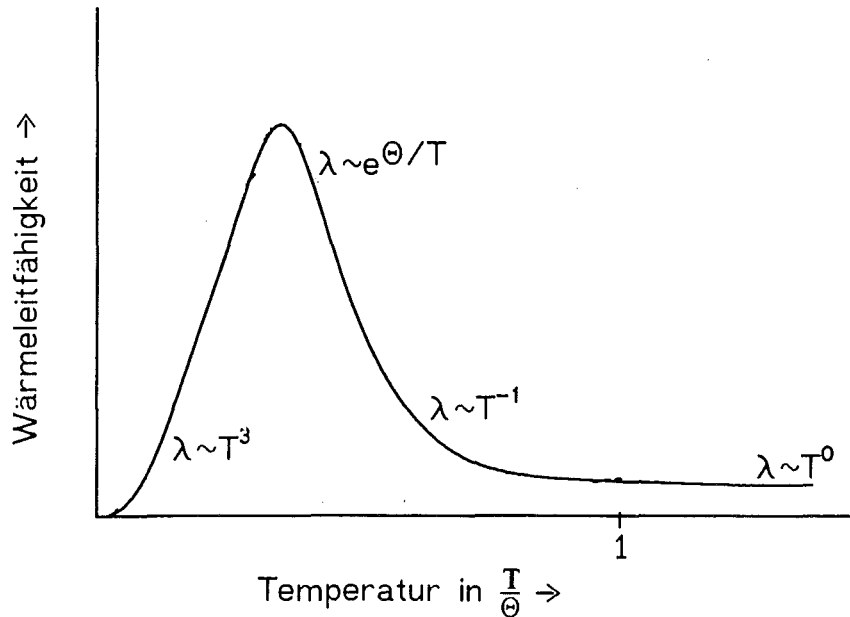


Abb. 2.11 Verlauf der intrinsischen Wärmeleitfähigkeit elektrischer Isolatoren in Abhängigkeit der Temperatur nach /21/.

Bei sehr tiefen Temperaturen ( $T \ll \Theta$ ) eines theoretisch vollkommen isotropen elektrischen Isolators, wenn die mittlere freie Weglänge der Phononen ( $\bar{l}$ ) größer als die Probendicke ( $d$ ) ist, wird diese durch die Probendicke begrenzt und ist somit konstant ( $\bar{l} = d$ ).

Mit Gleichung 2.9 und 2.14 folgt für die Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ):

$$\lambda \sim c_v \sim T^3 ; \quad T \ll \Theta \quad (2.15)$$

Die intrinsische Wärmeleitfähigkeit elektrischer Isolatoren steigt bei sehr tiefen Temperaturen mit zunehmender Temperatur proportional  $T^3$  an. Im Temperaturbereich  $\Theta/30 < T < \Theta/20$  erreicht die Wärmeleitfähigkeit ihr Maximum. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die mittlere freie Weglänge der Phononen zu Werten kleiner der Probendicke.

Hierbei ist der Wärmewiderstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse in folgender Weise definiert:

$$W_u = 3/(c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{l}) = 3/(c_v \cdot \rho \cdot \bar{v}^2 \cdot \tau) \quad (2.16)$$



Die mittlere Besetzungszahl der Phononen wird durch die Plancksche Verteilungsfunktion beschrieben:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \cdot \omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.17)$$

Für  $T \ll \Theta \Rightarrow \langle n \rangle \sim \exp\left(-\frac{\hbar \cdot \omega}{k_B \cdot T}\right)$

Da mit zunehmender mittlerer Besetzungszahl der Phononen in gleichem Maße die Relaxationszeit zwischen 2 Phononenstößen abnimmt, folgt:

$$\tau \sim \langle n \rangle^{-1} \Rightarrow \tau \sim \exp\left(\frac{\hbar \cdot \omega}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.18)$$

Die für den Umklapp-Prozess verantwortlichen Phononen befinden sich in der Nähe des Zonenrandes der 1. Brillouin-Zone mit der Frequenz:  $\omega \approx \omega(K_{\max})$

Mit

$$\alpha' = \omega_D / \omega(K_{\max}) \quad (2.19)$$

wird ein stoffspezifischer Faktor eingeführt, der dem Phononenspektrum des jeweiligen Materials zu entnehmen ist.

Mit  $\hbar\omega_D / k_B \Theta = \alpha' \cdot \hbar\omega / k_B T$

folgt für die Relaxationszeit:

$$\tau \sim \exp(\Theta / \alpha' T) \quad (2.20)$$

Daraus folgt für den Wärmewiderstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse /16/:

$$W_u = (A \cdot c_v \cdot \exp(\Theta / \alpha' T))^{-1} \quad (2.21)$$

Entsprechend gilt für die intrinsische Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda_u = \frac{1}{W_u} = A \cdot c_v \cdot \exp(\Theta / (\alpha' T)) \quad (2.22)$$

Zur physikalischen Beschreibung der Konstanten A betrachten wir die intrinsische Wärmeleitfähigkeit bei Temperaturen wesentlich größer der Debyetemperatur.

Durch die Potenzreihe:

$$\exp(\Theta / (\alpha' T)) = 1 + \Theta / (1! \alpha' T) + (\Theta / (2! \alpha' T))^2 + \dots \quad (2.23)$$

folgt für  $T \gg \Theta$ :  $\exp(\Theta / (\alpha' T)) \sim 1$  (2.24)

Aus den Gleichungen 2.22 und 2.24 resultiert somit eine einfache Beziehung für die Konstante A:

$$A = \frac{\lambda_u(T \gg \Theta)}{c_v(T \gg \Theta)} \quad (2.25)$$

Nach Dulong-Petit gilt für  $C_{m,v}(T \gg \Theta)$ :

$$C_{m,v}(T \gg \Theta) \approx 24,94 \text{ J/molK} \quad (2.26)$$

mit  $c_v = \frac{C_{m,v}}{\bar{M}}$

Die intrinsische Wärmeleitfähigkeit für den Temperaturbereich oberhalb der Debyetemperatur kann nach Slack /22,23/ mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\lambda_u(T \gg \Theta) = \frac{B' \cdot \bar{M} \cdot V_E^{3/2} \cdot \Theta^2}{4^{3/2} \cdot \gamma^2} \quad (2.27)$$

- $B'$  = Konstante (= 3,04 W/(gcm<sup>3</sup>K<sup>3</sup>))
- $\bar{M}$  = mittlere Molmasse
- $V_E$  = Volumen der Elementarzelle
- $\gamma$  = Grüneisenkonstante
- $\Theta$  = Debyetemperatur

Diese Beziehung darf nur auf einkristalline elektrische Isolatoren mit mehr als 1 Atom pro Elementarzelle angewendet werden.

Die intrinsische Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_u$ ) kann demnach mit der Kenntnis folgender Größen ermittelt werden:

1.  $\alpha'$  aus dem Phononenspektrum (siehe Abb. 2.5)
2. Debyetemperatur ( $\Theta$ )
3. spezifische Wärme ( $c_v$ ) für  $T \gg \Theta$ :
  - aus Meßwerten entnommen
  - mit der Dulong-Petitschen-Regel errechnet
4. intrinsische Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_u$ ) für  $T \gg \Theta$ :
  - aus Meßwerten einer möglichst reinen Probe entnommen
  - mit Gleichung 2.27 berechnet
5.  $c_v$  der Probe des zu untersuchenden Temperaturbereichs

### 2.5.2 Extrinsische Wärmewiderstände

Die extrinsischen Wärmewiderstände beinhalten Phononenstreuungen an Baufehlern im Material (Defekte). Phononenstreuung verursachende Defekte können 0- (Punktdefekte), 1- (Versetzungen), 2- (Grenzflächen) und 3-dimensional (Volumendefekte) sein /16,20/. Volumendefekte seien hier, mit Ausnahme von Poren, als Agglomerate der übrigen Defekte zu verstehen und werden daher bei der Betrachtung der Phononenstreuung nicht berücksichtigt.

#### 2.5.2.1 Wärmewiderstand durch Punktdefekte

Punktdefekte verursachen eine örtliche Massendifferenz im Vergleich zu dem idealen Gitter und somit eine Anharmonizität der Gitterschwingung.

Da Punktdefekte 0-dimensionale und somit sehr kleine Defekte sind, streuen an ihnen bevorzugt hochfrequente Phononen /16,24,25/.

Die Wärmeleitfähigkeit wird durch die spezifische Wärme, die Phononengeschwindigkeit und die Relaxationszeit zwischen 2 Phononenstreuungsprozessen in Abhängigkeit der Phononenfrequenz beschrieben.

Hierfür konnte Klemens einen Wärmewiderstand durch Punktdefekte herleiten /16,26,27,28/:

$$W_i = \frac{3 \cdot (2 \cdot \pi)^2 \cdot a^3}{h \cdot \bar{v}^2 \cdot 0,9} \cdot \frac{1}{G^x} \cdot \Gamma_i \cdot T \quad (2.28)$$

mit  $\Gamma_i = \frac{1}{12} \cdot \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2$

$$\Gamma_i = f \left( \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2, \left( \frac{\Delta \delta}{\delta} \right)^2 \right)$$

$\Delta \delta / \delta$  = relative Gitterverzerrung durch Punktdefekte

$\Gamma_i$  = Parameter, der die Größe des Streuquerschnitts beschreibt

Abeles /28/ berücksichtigte neben der Phononenstreuung an den Punktdefekten als Massendefekt ( $\Delta M/M$ ) auch die Phononenstreuung an den Spannungsfeldern ( $\Delta \delta / \delta$ ) der Punktdefekte.

Da die Vorfaktoren der Gleichung 2.28 nahezu temperaturunabhängig sind, ist der Wärmewiderstand durch Punktdefekte direkt proportional der Temperatur:

$$W_i = C \cdot T \quad (2.29)$$

C = Konstante

#### 2.5.2.2 Wärmewiderstand durch Versetzungen

Mit Berücksichtigung der Relaxationszeit für die Phononenstreuung an den Spannungsfeldern der Versetzungen konnte Klemens auch hierfür einen Wärmewiderstand herleiten /29/:

$$W_d = \frac{h^2 \cdot \bar{v}}{23 \cdot k_B^3} \cdot N_d \cdot b^2 \cdot T^{-2} \quad (2.30)$$

Auch bei dem Wärmewiderstand durch Versetzungen sind die Vorfaktoren nahezu temperaturunabhängig.

Daraus folgt:

$$W_d = D \cdot T^{-2} \quad (2.31)$$

### 2.5.2.3 Wärmewiderstand durch Grenzflächen

Mit  $\lambda = \frac{1}{3} \cdot c_v(\omega) \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{l}$

und  $\bar{l} = \bar{d}$

$\bar{d}$  = mittlerer Korndurchmesser

folgt für den Wärmewiderstand durch Grenzflächen /16.29/:

$$W_b = \frac{3}{c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{d}} \quad (2.32)$$

Gleichung 2.32 gibt die Streuung der Phononen an den Grenzflächen wieder. Die mittlere freie Weglänge ist bei diesen Streuprozessen keine Funktion von der Phononenfrequenz. Daher entspricht die mittlere freie Weglänge dieser Streuprozesse dem mittleren Abstand benachbarter Grenzflächen. Der mittlere Abstand benachbarter Grenzflächen entspricht beim Einkristall der Probendicke und beim Polykristall der mittleren Korngröße.

Die intrinsischen und extrinsischen Wärmewiderstände addieren sich zu dem Gesamtwiderstand, der die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit elektrischer Isolatoren physikalisch beschreibt:

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1}{A \cdot c_v \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{\alpha' T}\right)} + C \cdot T + D \cdot T^{-2} + \frac{3}{c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{d}}} \quad (2.33)$$

Gleichung 2.33 soll in dieser Arbeit als Grundlage für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und AlN im Tieftemperaturbereich (T < 300 K) untersucht werden.

Ein Wärmewiderstand der Versetzungen als Massendefekt wurde von Klemens /16/ nicht hergeleitet.

Jeder Werkstoff besitzt unvermeidbare Defekte, die den maximalen Wärmeleitfähigkeitswert des entsprechenden Materials bestimmen. Hierbei ist besonders die Leerstellenkonzentration im thermischen Gleichgewicht des Werkstoffs zu berücksichtigen. Aber auch neben den Leerstellen sind bei der Herstellung von Werkstoffen Verunreinigungen und Versetzungen nicht zu vermeiden. Bei polykristallinen Werkstoffen ist die Konzentration an Verunreinigungen und Versetzungen herstellungsbedingt höher als beim Einkristall. Zudem bewirken die Korngrenzflächen eine zusätzliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit des Materials.

Der Einfluß intrinsischer (chem. Bindung etc.) und extrinsischer Faktoren (Defekte) auf die Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> soll in der Literaturübersicht wiedergegeben werden.

### 3. Literaturübersicht

#### 3.1 Spezifische Wärme

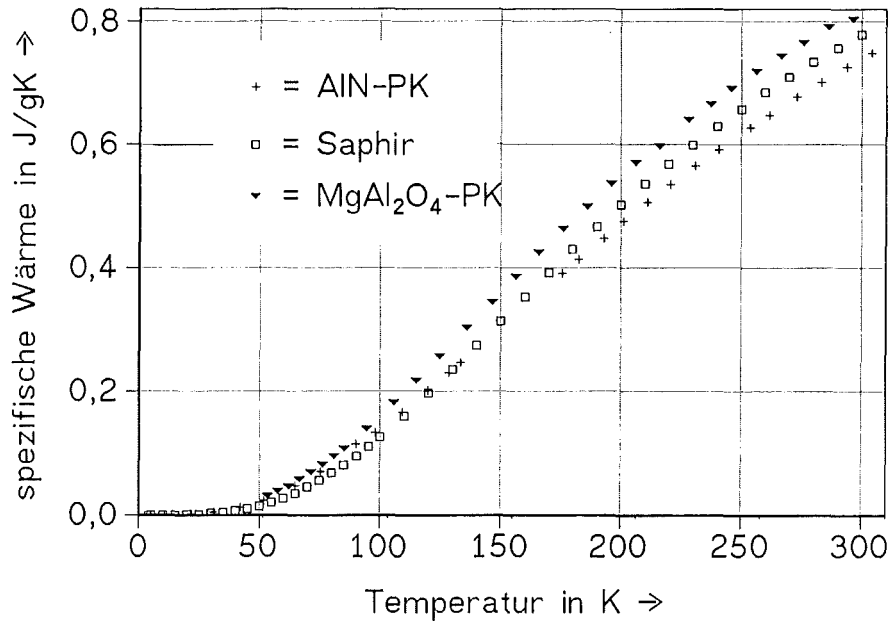


Abb. 3.1 Spezifische Wärme von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /30/, Saphir /31/ und AlN /32/ bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Verlauf der spezifischen Wärme der Materialien im Temperaturbereich unterhalb von 300K ist schon gut bekannt. Für das MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hingegen liegt nur eine Meßkurve vor. Das AlN wurde erst von 4 Autoren gemessen. Für MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und AlN dürfen die Daten der spezifischen Wärme unterhalb von Raumtemperatur als nicht hinreichend gesichert angesehen werden. Erst durch eigene Messungen an den Fenstermaterialien können die Literaturdaten bestätigt werden, wodurch auch das eigene Meßverfahren bestätigt wird.

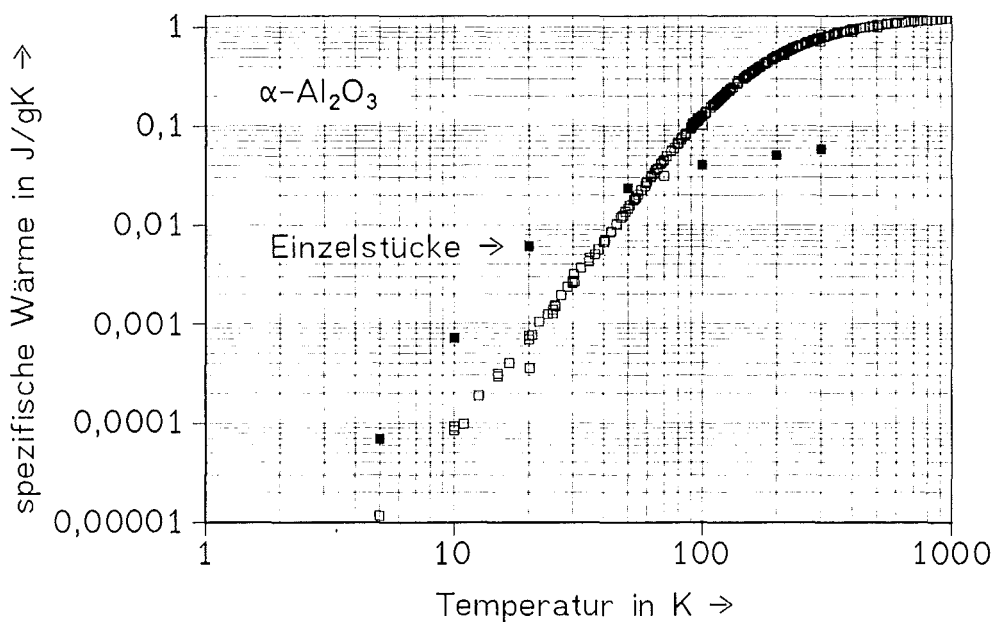


Abb. 3.2 Spezifische Wärme von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur. /31,33-45/

Die Zusammensetzung der in Abbildung 3.2 dargestellten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben schwankt von hochreinem Saphir bis zu polykristallinem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 1 Mass.-% Verunreinigungen.

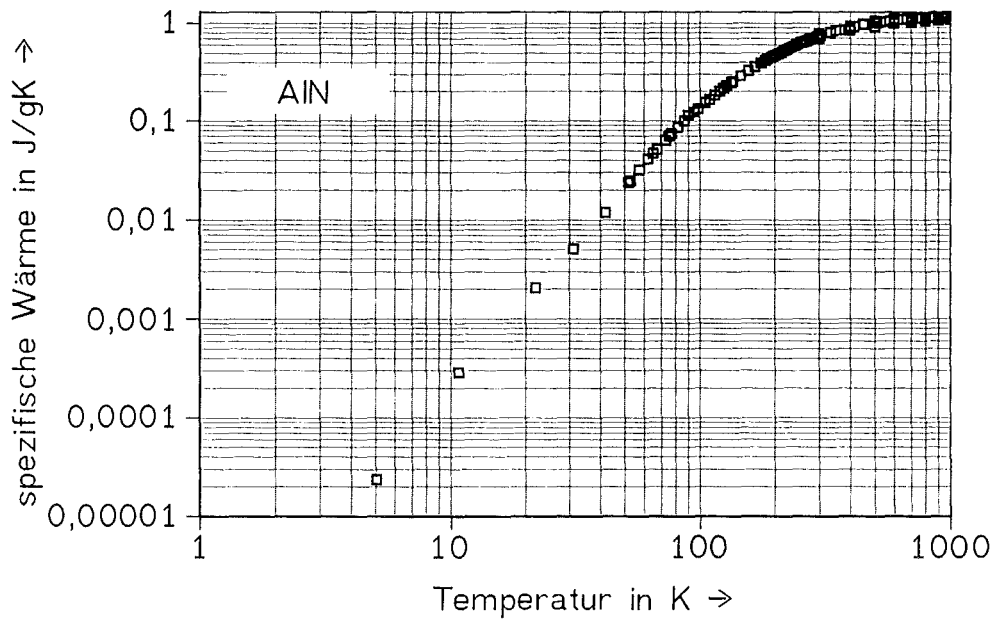


Abb. 3.3 Spezifische Wärme von AlN bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur. /32,39,46,47/

Die Verunreinigung der in Abbildung 3.3 untersuchten polykristallinen AlN-Proben schwankt von  $< 10^{-5}$  bis zu 2,6 Mass.-% Sauerstoff.

### 3.2 Thermische lineare Expansion

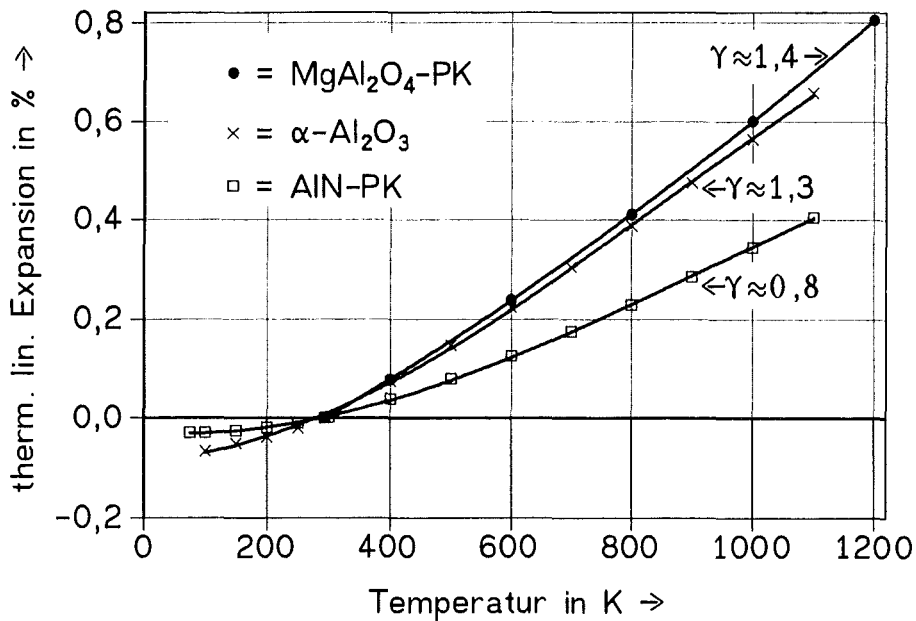


Abb. 3.4 Thermische lineare Expansion von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und AlN-Polykristall /48/ in Abhängigkeit von der Temperatur mit Angabe der Grüneisenkonstanten (γ). Die therm. lin. Expansion dieser Polykristalle wurde von /48/ aus den Meßergebnissen der entsprechenden Einkristalle mit unterschiedlicher Orientierung berechnet.

Der Unterschied der thermischen Expansion (Abb. 3.4) zwischen den ionisch gebundenen Materialien (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) und dem kovalent gebundenem Material (AlN) ist auf die interatomare Bindung und somit auf die Grüneisenkonstante (γ) zurückzuführen. Je größer die Grüneisenkonstante ist, desto stärker ist die Anharmonizität der Gitterschwingung und desto größer ist die thermische Expansion. Demnach spiegelt sich die Grüneisenkonstante bei der Messung der thermischen linearen Expansion in der richtigen Weise wieder.

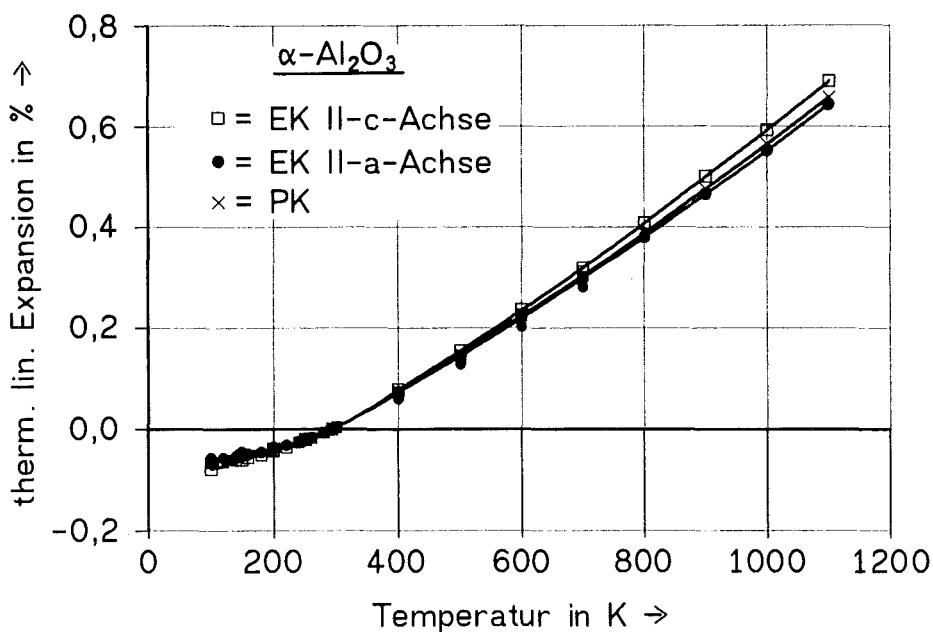


Abb. 3.5 Thermische lineare Expansion von polykristallinem α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /48,49/ und einkristallinem α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /48/ unterschiedlicher Orientierung in Abhängigkeit von der Temperatur.

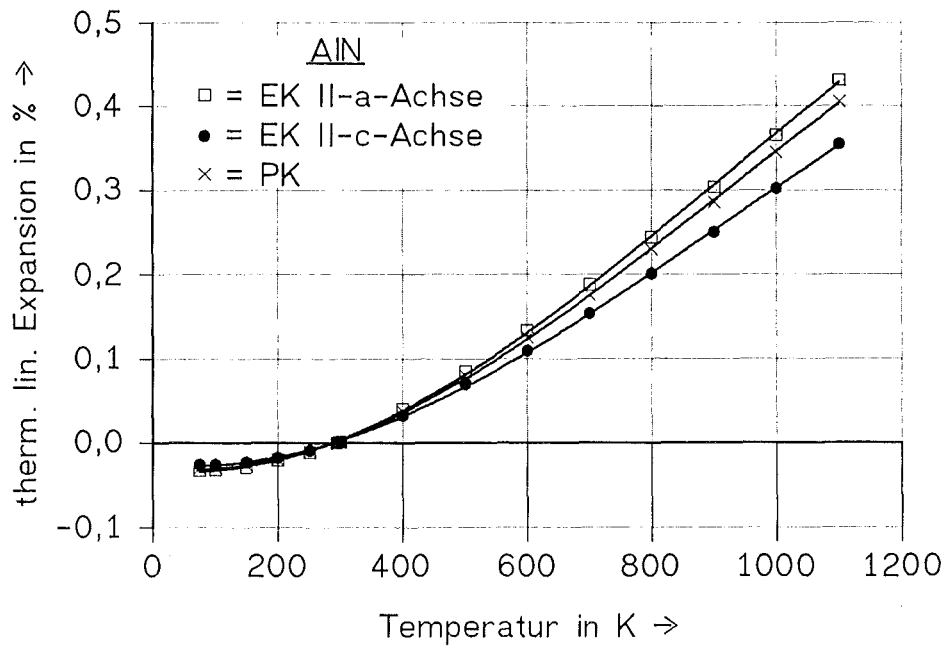


Abb. 3.6 Thermische lineare Expansion von polykristallinem AlN und einkristallinem AlN unterschiedlicher Orientierung in Abhängigkeit von der Temperatur. /48/

Den Abbildungen 3.5 und 3.6 zufolge kann bei den einkristallinen Materialien die thermische lineare Expansion je nach Orientierung bis zu 20% voneinander abweichen. Die Ursache für diese Abweichung ist die unterschiedliche Stärke der interatomaren Bindung in den verschiedenen Kristallorientierungen. Daraus resultiert eine Differenz der Grüneisenkonstanten, die eine Differenz der thermischen linearen Expansion zur Folge hat.

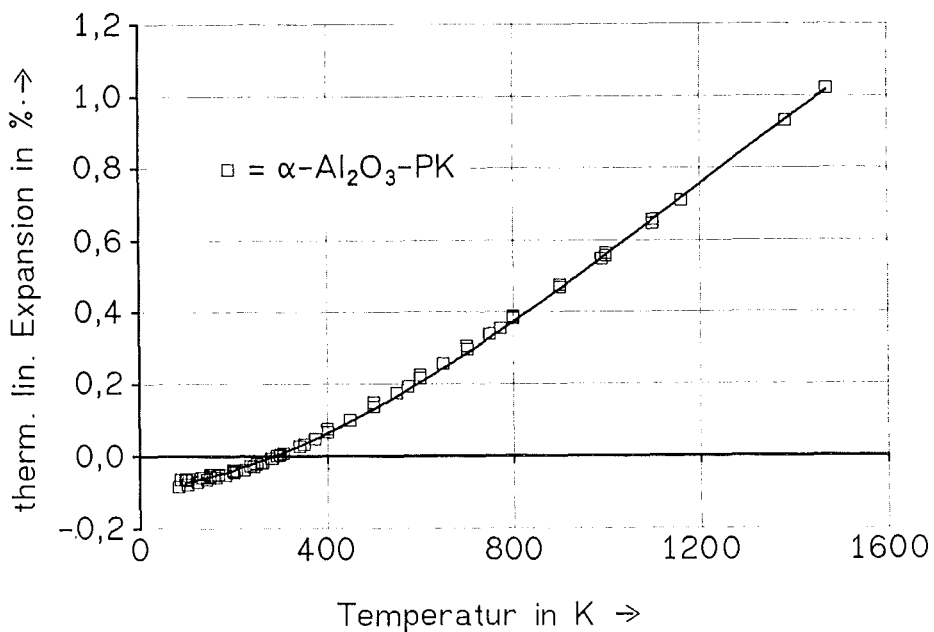


Abb. 3.7 Thermische lineare Expansion von polykristallinem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterschiedlicher Qualität in Abhängigkeit von der Temperatur. /39,40,48,50-53,54/



Die Qualität der in Abbildung 3.7 untersuchten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben schwankte von hochreinem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 1 Mass.-% Mg.

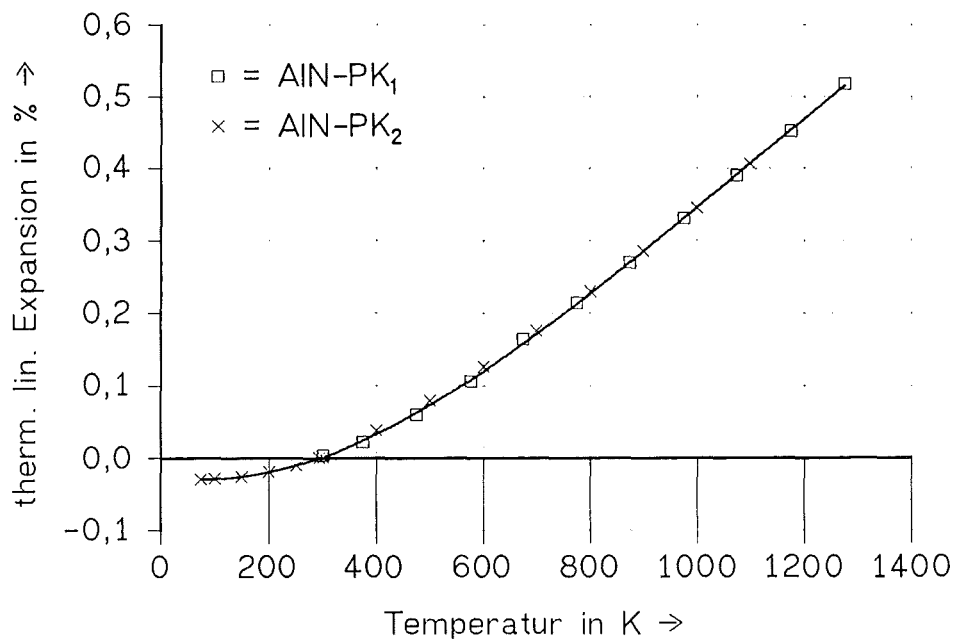


Abb. 3.8 Thermische lineare Expansion von zwei unterschiedlichen polykristallinen AlN-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. /39,48/

Die Abbildungen 3.7 und 3.8 verdeutlichen, daß weder Punktdefekte noch Grenzflächen die thermische Expansion von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AlN beeinflussen.

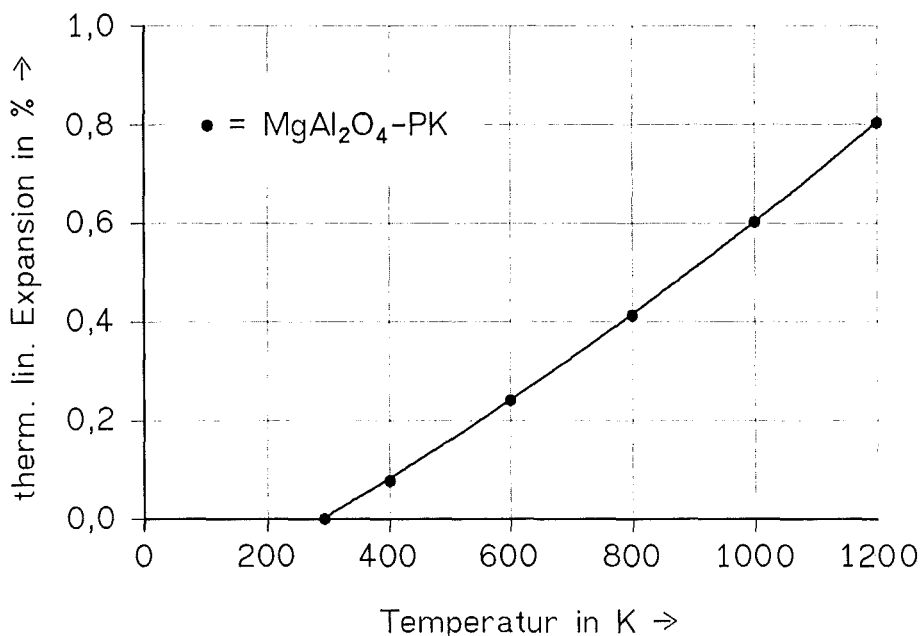


Abb. 3.9 Thermische lineare Expansion von polykristallinem  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur. /48/

Die thermische Expansion von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  wurde bisher nur von einem Autor oberhalb von Raumtemperatur gemessen. Insbesondere wird bei dem Spinell verdeutlicht, daß eigene Messungen der thermischen linearen Expansion an den Fenstermaterialien unbedingt erforderlich sind.

Der Einfluß extrinsischer Faktoren kann bei diesem Material in Abbildung 3.9 nicht überprüft werden, da bisher nur eine Probe untersucht wurde.

### 3.3 Wärmeleitfähigkeit

Wegen der geringen Empfindlichkeit der spezifischen Wärme ist zu erwarten, daß der Einfluß intrinsischer und extrinsischer Faktoren auf den Wärmetransport in elektrischen Isolatoren sowohl bei der Temperatur-, als auch bei der Wärmeleitfähigkeit in gleichem Maße zu erkennen ist. Ferner existieren für den Tieftemperaturbereich noch keine Temperaturleitfähigkeitsdaten. Daher wird der Einfluß intrinsischer und extrinsischer Faktoren auf den Wärmetransport anhand von Wärmeleitfähigkeitsdaten verdeutlicht.

#### 3.3.1 Einfluß intrinsischer Faktoren

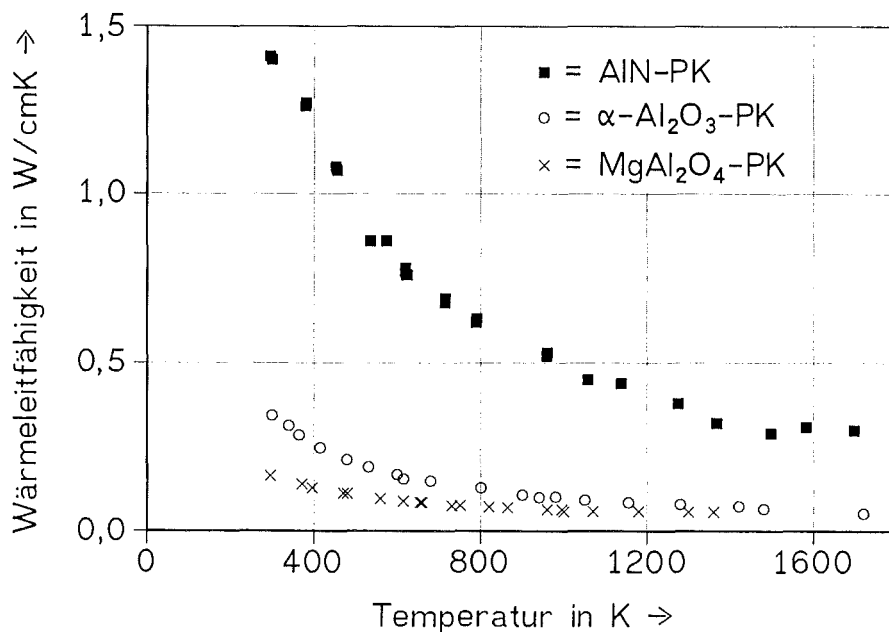


Abb.3.10 Wärmeleitfähigkeit von polykristallinem AlN /39/,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /55,56,57/ und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /39/ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für die Interpretation des Einflusses intrinsischer Faktoren wurde die Wärmeleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich betrachtet, um den parallelen Einfluß extrinsischer Faktoren möglichst gering zu halten.

Die Wärmeleitfähigkeit der größtenteils ionisch gebundenen Materialien ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ist deutlich geringer als die des größtenteils kovalent gebundenen AlN. Demnach hat die Stärke der interatomaren Bindung einen grundlegenden Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit des entsprechenden Materials. Der Einfluß unterschiedlicher Kristallstrukturen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf die Wärmeleitfähigkeit ist von geringerer Bedeutung.

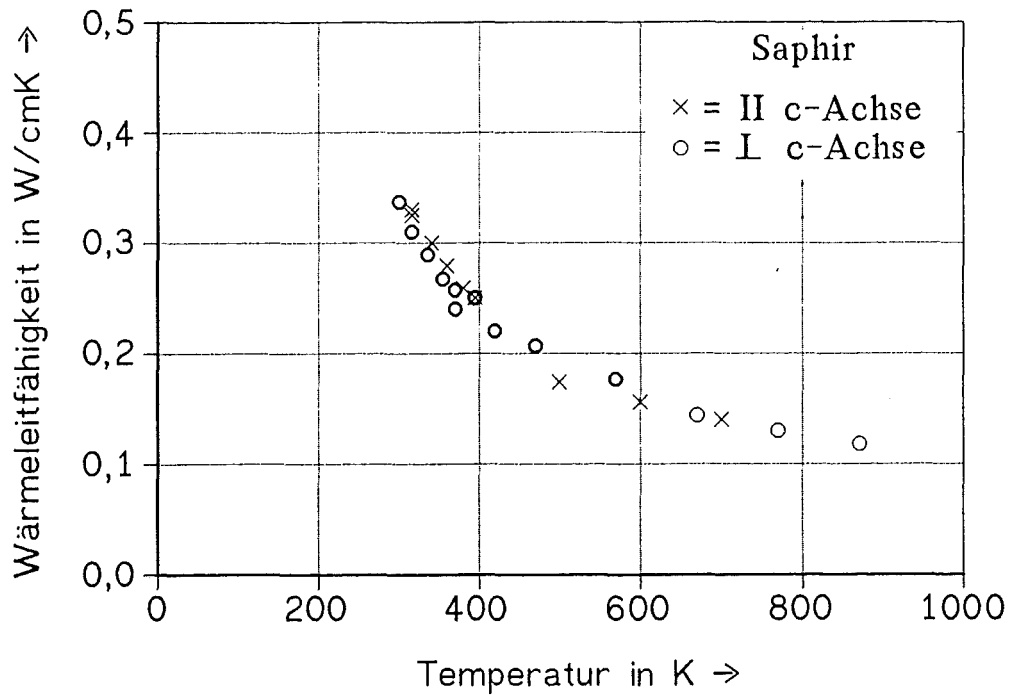


Abb. 3.11 Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Saphir) unterschiedlicher Kristallorientierung nach /58/ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zwischen den Wärmeleitfähigkeitsdaten der Saphire mit Orientierung parallel und senkrecht zur c-Achse besteht kein gravierender Unterschied.

### 3.3.2 Einfluß extrinsischer Faktoren

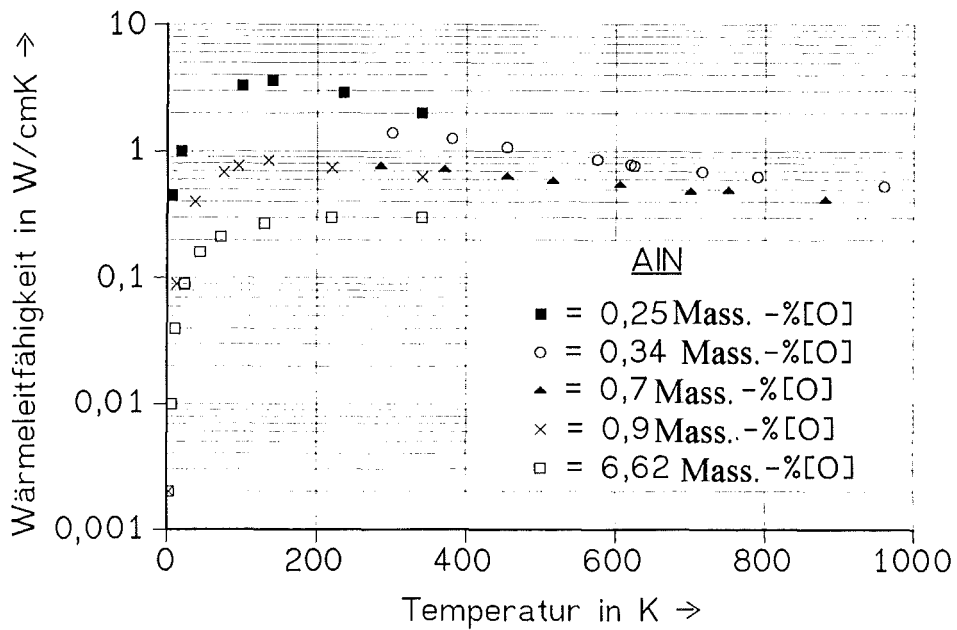


Abb. 3.12 Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem und polykristallinem AlN unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur. /39,59/

Neben dem Wärmewiderstand durch Punktdefekte können die in Abbildung 3.12 untersuchten AlN-Proben unterschiedlich große Wärmewiderstände durch Grenzflächen und Versetzungen beinhalten. Da aber der mittlere Abstand benachbarter Punktdefekte deutlich geringer ist als der benachbarter Grenzflächen und Versetzungen, kann der in Abbildung 3.12 gezeigte Wärmeleitfähigkeitsunterschied von AlN unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration näherungsweise auf den Wärmewiderstand durch Punktdefekte zurückgeführt werden.

Der Einfluß der Punktdefekte auf die Wärmeleitfähigkeit reicht bis in den Hochtemperaturbereich ( $T > 300\text{K}$ ) hinein. Andere Verunreinigungen sind im Vergleich zur Sauerstoffkonzentration in geringen Mengen vorhanden und werden bei der Untersuchung des Einflusses des Wärmewiderstandes durch Punktdefekte vernachlässigt. Nach Abbildung 3.12 wird die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Sauerstoffkonzentration geringer.

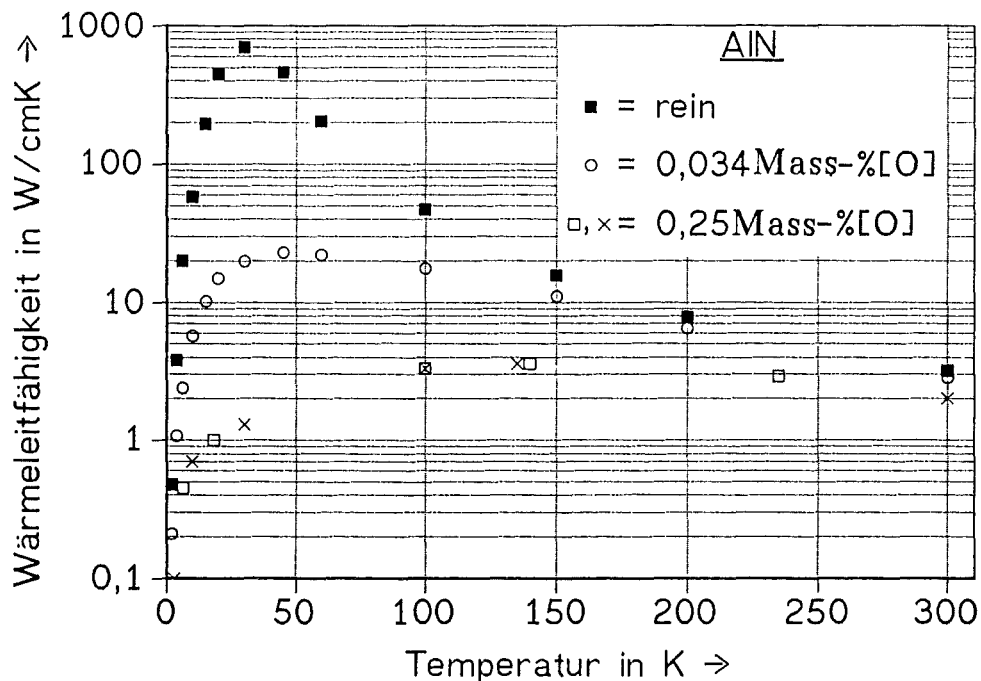


Abb. 3.13 Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem AlN mit 0 Mass.-% und 0,034 Mass.-% Sauerstoff /60/, sowie polykristallinem AlN mit 0,25 Mass.-% Sauerstoff /59/ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Wärmeleitfähigkeitsverlauf von einkristallinem AlN ohne Verunreinigungen wurde von Slack /60/ vorgeschlagen (Abb. 3.13). Der Vergleich der Abbildungen 3.12 und 3.13 verdeutlicht das nichtlineare Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zu Sauerstoffkonzentration. Neben der Reduktion der Wärmeleitfähigkeit ist mit zunehmender Sauerstoffkonzentration eine Verschiebung des Wärmeleitfähigkeitsmaximums zu höheren Temperaturen erkennbar.

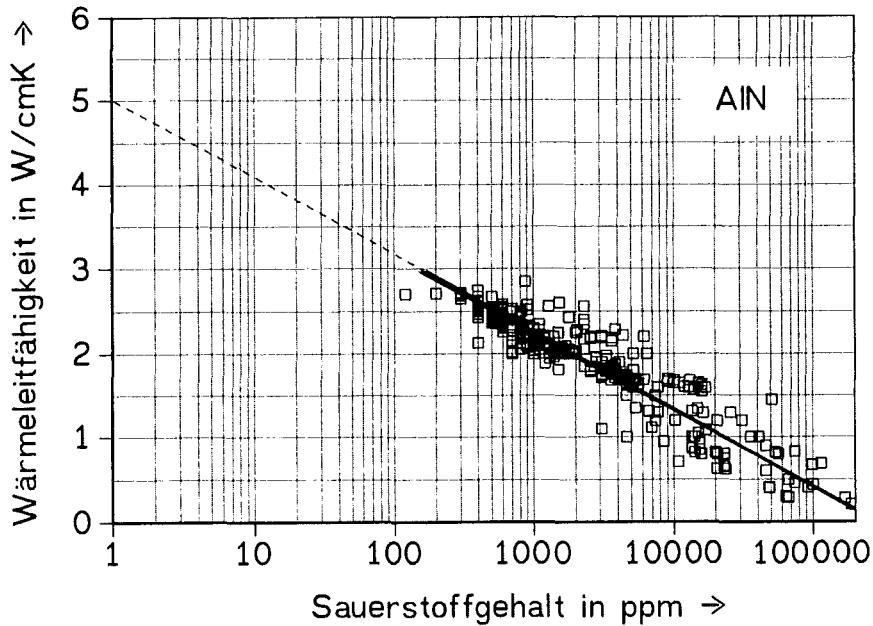


Abb.3.14 Wärmeleitfähigkeit einkristalliner und polykristalliner AlN-Proben bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalt. /59,60-77/

Aus Abbildung 3.14 resultiert ein lineares Verhältnis von der Wärmeleitfähigkeit zu dem Logarithmus der Sauerstoffkonzentration von Aluminiumnitrid. Grundlage dieser Darstellung waren 322 Meßwerte unterschiedlicher AlN-Proben.

Die Linearität ist im Bereich der Sauerstoffkonzentration von 1ppm bis 100ppm nicht gesichert, doch ein intrinsischer Wärmeleitfähigkeitswert (Wärmeleitfähigkeit von AlN ohne Defekte) von ca. 5 W/cmK bei Raumtemperatur erscheint durch diese Darstellung wahrscheinlicher zu sein, als der von Slack /60/ angegebene Wert von 3,2 W/cmK.

Bei  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liegt die Verunreinigungsmenge oft unterhalb der Nachweisgrenze der chemischen Analyse und wird daher in der Literatur kaum angegeben. Daher wurde der Einfluß der Punktdefekte auf die Wärmeleitfähigkeit nur am Beispiel von AlN untersucht. Der Einfluß der Versetzungen auf die Wärmeleitfähigkeit wird in der Literatur bei keinem dieser Materialien wiedergegeben.

Die geringe Verunreinigungsmenge des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erlaubt andererseits eine genaue Betrachtung des Wärmewiderstandes durch Grenzflächen bei polykristallinem Material. Der Wärmewiderstand durch Grenzflächen wird bei  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nicht so stark von dem Wärmewiderstand durch Punktdefekte überdeckt wie beim AlN.

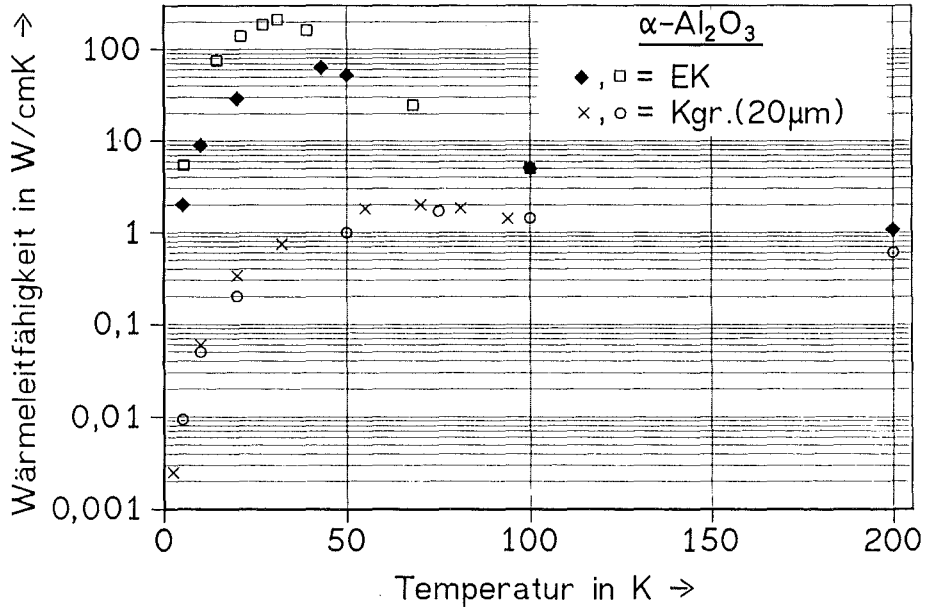


Abb. 3.15 Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem und polykristallinem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur. /16,20,78/

Der Wärmewiderstand durch Grenzflächen verursacht in Abbildung 3.15 eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit und eine Verschiebung des Wärmeleitfähigkeitsmaximums hin zu höheren Temperaturen. Wird der Wärmewiderstand durch Grenzflächen isoliert von anderen Wärmewiderständen betrachtet, dann entspricht der mittlere Abstand benachbarter Grenzflächen der mittleren freien Weglänge der Phononen. Durch die Beziehung

$$\lambda = 1/3 \cdot c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{l} \quad (2.14)$$

wird die Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender mittlerer Korngröße des Materials geringer. Der Wärmeleitfähigkeitsunterschied der beiden einkristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben wird hier dem Wärmewiderstand durch Punktdefekte zugesprochen.

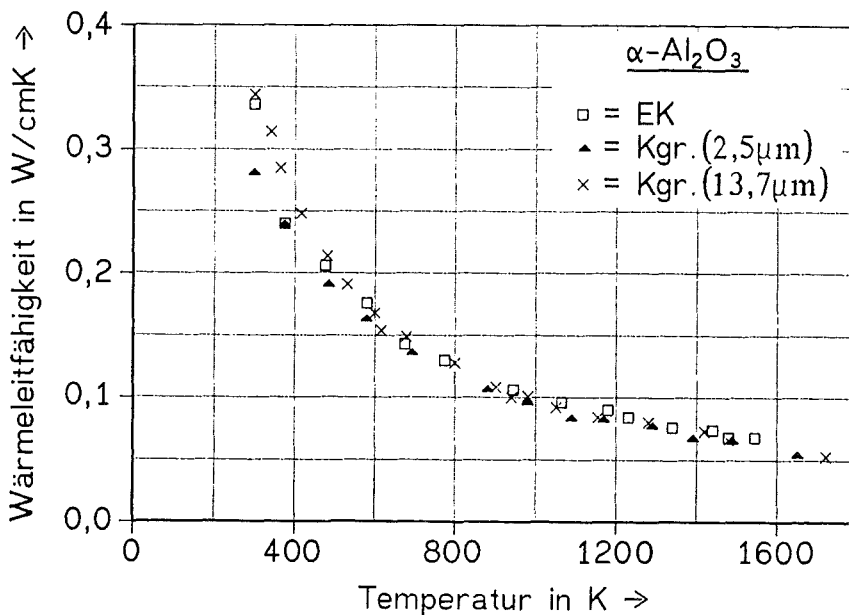


Abb. 3.16 Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem und polykristallinem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur. /55/

Im Gegensatz zu dem Wärmewiderstand durch Punktdefekte ist ein Einfluß der Grenzflächen auf die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich  $T > 400\text{K}$  in Abbildung 3.16 nicht zu erkennen. Lediglich im Temperaturbereich unterhalb  $400\text{K}$  wirkt sich die geringe mittlere Korngröße von  $2,5\ \mu\text{m}$  gegenüber dem einkristallinen und polykristallinen (mittlere Korngröße =  $13,7\ \mu\text{m}$ )  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf die Wärmeleitfähigkeit aus.

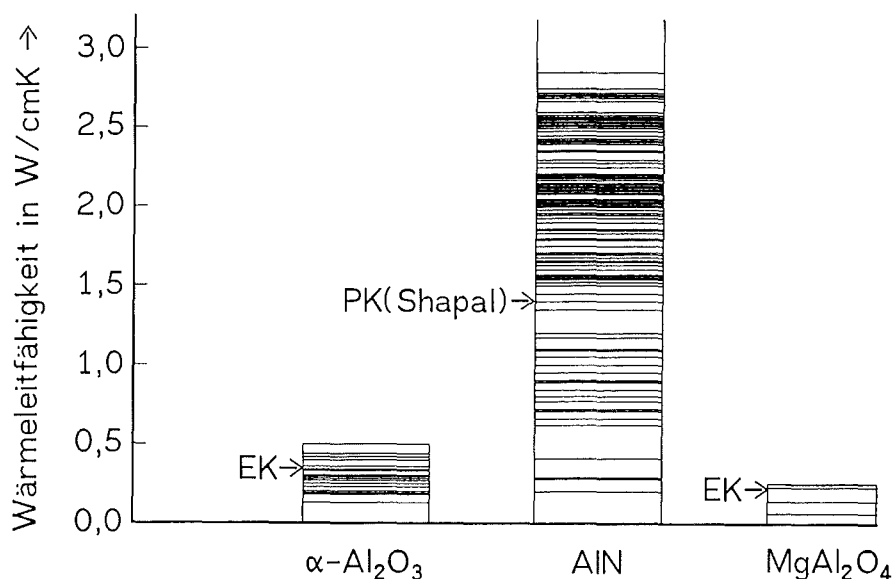


Abb. 3.21 Wärmeleitfähigkeit polykristalliner (PK) und einkristalliner (EK)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -/55,62-64,79-84/,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -/84-86/ und AlN-Proben /61,63,75,83,87/ unterschiedlicher Qualität bei Raumtemperatur.

Abbildung 3.21 verdeutlicht die Stellung der in dieser Arbeit zu verwendenden Materialien in der Spannweite der bisher von unterschiedlichen Autoren untersuchten Materialien mit ihren Wärmeleitfähigkeiten bei Raumtemperatur. Hierbei wurden von den in dieser Arbeit zu untersuchenden Materialien nur die mit höchster Wärmeleitfähigkeit einer Materialgruppe (Saphir,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -EK, AlN-PK[Shapal]) in Abbildung 3.21 berücksichtigt. Die Wärmeleitfähigkeit von Saphir und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -EK wird durch Erhöhung der Materialreinheit nur geringfügig verbessert. Die Wärmeleitfähigkeit des AlN-Shapal kann hingegen um etwa 100% erhöht werden, mit Berücksichtigung der bisher maximal erreichten Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur von ca.  $2,8\ \text{W/cmK}$ .

Bei Raumtemperatur wäre von den zu untersuchenden Materialien der polykristalline AlN-Shapal mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit und der geringsten thermischen Dehnung das geeignetste Material. Doch zu tiefen Temperaturen hin ändern sich diese Wärmeleitfähigkeitsunterschiede und es kann sogar zu Überschneidungen kommen, so daß bei  $T = \text{ca. } 80\text{K}$  (Temperatur von flüssigem Stickstoff) z.B. der Saphir die höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen könnte. Der Verlauf dieser Materialien im Tieftemperaturbereich ist daher von großem Interesse.

Der Literaturübersicht kann demnach entnommen werden, daß für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit folgende Wärmewiderstände berücksichtigt werden müssen:

1. Wärmewiderstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse (intrinsisch)
2. Wärmewiderstand durch Punktdefekte (extrinsisch)
3. Wärmewiderstand durch Grenzflächen (extrinsisch):
  - Korngrenzflächen bei Polykristallen

Der Wärmewiderstand durch Versetzungen wurde in der Literatur nicht untersucht, ist aber für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit notwendig.



#### **4. Analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von NaCl, $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Diamant und AlN**

Neben der erstmaligen experimentellen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit über die Messung der Temperaturleitfähigkeit im Tieftemperaturbereich ist die Überprüfung der theoretischen Beschreibung des Wärmetransportes in elektrischen Isolatoren anhand einiger Wärmeleitfähigkeitsdaten entsprechender Materialien von großem Interesse.

Als Grundlage der analytischen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit dienen die in Kapitel 2 dargelegten theoretischen Überlegungen.

Es soll hierbei folgender Gleichungstyp für die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit überprüft werden:

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1}{A \cdot c_v \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{\alpha' \cdot T}\right)} + C \cdot T + D \cdot T^E} \quad \text{mit } c_p = c_v \quad (4.1)$$

$1/(A \cdot c_v \cdot \exp(\Theta/(\alpha' \cdot T)))$  = Wärmewiderstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse

$C \cdot T$  = Wärmewiderstand durch Punktdefekte

$D \cdot T^E$  = Wärmewiderstand durch Spannungsfelder der Versetzungen mit  $E \approx -2$

Neben den in dieser Arbeit zu untersuchenden Materialien ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und AlN) werden für die Überprüfung der Theorie des Wärmetransportes das NaCl mit rein ionischer Bindung und der Diamant mit rein kovalenter Bindung als Vertreter dieser beiden Bindungsarten zusätzlich herangezogen.

Die für diese Überprüfung verwendeten Materialien sind ausschließlich Einkristalle. Bei Einkristallen wird hier der Wärmewiderstand durch Grenzflächen ( $W_b = 3/(c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{l})$ ) für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt. Die Konstanten A,  $\alpha'$ , C, D und E werden nach dem Prinzip der kleinsten quadratischen Abweichung von berechneten und gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten ermittelt. Das Programm zur Berechnung dieser Konstanten ist im Anhang aufgeführt. Bei der numerischen Berechnung wurde für jede Konstante ein breiter Wertebereich vorgegeben, der in Anlehnung an theoretische Werte oder Erfahrungswerte festgelegt wurde. Die mathematischen Schleifen der einzelnen Konstanten wurden ineinander geschachtelt, so daß alle möglichen Wertekombinationen der Konstanten erfaßt wurden.

Wenn die Werte der Parameter A,  $\alpha'$ , C, D und E (siehe Basic-Programm im Anhang) nicht in dem vorgegebenen Bereich liegen, so wird das Ergebnis die obere oder untere Grenze des Wertebereichs angeben. Bei der darauf folgenden Berechnung muß der Wertebereich entsprechend geändert werden, bis alle Parameter des Ergebnisses (AFIT - EFIT) innerhalb des vorgegebenen Wertebereichs liegen.

	NaCl-EK	NaCl-EK +0,0049 Mass.-%NaJ	NaCl-EK +0,019 Mass.-%NaJ	Saphir 1
$A_{\text{Fit}}$ in g/cms	0,12	0,175	0,15	0,08
$A_{\text{theor.}}$ in g/cms	0,145	0,145	0,145	0,08
$\alpha'_{\text{Fit}}$	1,9	2,113	2,22	1,5
$\alpha'_{\text{theor.}}$	2,1	2,1	2,1	1,5
$C_{\text{Fit}}$ in cm/W	0,0087	0,0218	0,036	0,00024
$C_{\text{theor.}}$ in cm/W	k. Ang.	0,0072	0,028	k. Ang.
$D_{\text{Fit}}$ in cmK <sup>3</sup> /W	3,9	7	10,6	27,8
$E_{\text{Fit}}$	-2,41	-2,22	-1,94	-2,19
$E_{\text{theor.}}$	-2	-2	-2	-2
$\Theta$ in K	300	300	300	950
$T(\lambda_{\text{max}})$ in K	8	8	9	40
$T(\lambda_{\text{max}})$ in $\Theta \cdot (T/\Theta)$	$\Theta/38$	$\Theta/38$	$\Theta/33$	$\Theta/24$

Tab. 4.1 Vergleich der numerisch bestimmten mit den aus der Theorie entnommenen Werten für die Konstanten der Gleichung 4.1 von NaCl und Saphir mit Angabe der Temperatur des Wärmeleitfähigkeitsmaximums.

	Saphir 2	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -EK	Diamant	AlN-EK
$A_{Fit}$ in g/cms	0,08	0,066	2,1	/
$A_{theor.}$ in g/cms	0,08	0,055	2,1	0,93
$\alpha'_{Fit}$	1,5	1,54	1,72	1,44
$\alpha'_{theor.}$	1,5	1,75	1,7	k. Ang.
$C_{Fit}$ in cm/W	0,00023	0,004	0,000308	0,000572
$C_{theor.}$ in cm/W	k. Ang.	k. Ang.	k. Ang.	0,0003
$D_{Fit}$ in cmK <sup>3</sup> /W	13	29	201	7,1
$E_{Fit}$	-2,03	-1,03	-2,48	-1,59
$E_{theor.}$	-2	-2	-2	-2
$\Theta$ in K	950	850	2000	950
$T(\lambda_{max})$ in K	40	60	60	45
$T(\lambda_{max})$ in $\Theta \cdot (T/\Theta)$	$\Theta/24$	$\Theta/14$	$\Theta/33$	$\Theta/21$

Tab. 4.2 Vergleich der numerisch bestimmten mit den aus der Theorie entnommenen Werten für die Konstanten der Gleichung 4.1 von Saphir, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK, Diamant Typ I und AlN-EK mit Angabe der Temperatur des Wärmeleitfähigkeitsmaximums.

Die Tabellen 4.1 und 4.2 geben das Ergebnis der numerischen Berechnung der Konstanten in Gegenüberstellung mit den aus der Theorie entnommenen Werten wieder.

Die theoretischen Werte der in diesen Tabellen wiedergegebenen Konstanten wurden wie folgt berechnet:

### NaCl-EK:

Die spezifische Wärme ( $c_v$ ) bei Temperaturen wesentlich größer der Debye-temperatur ( $\Theta$ ) wird nach dem Dulong-Petitschen-Gesetz wie folgt berechnet (siehe auch Gleichung 2.7):

$$c_v(T \gg \Theta) = \frac{24,94 \text{ J/molK}}{58,44 \text{ mol/2}} = 0,854 \text{ J/gK}$$

Die intrinsische Wärmeleitfähigkeit für  $T \gg \Theta$  kann aus den Messungen eines möglichst reinen Materials bei hohen Temperaturen entnommen werden, da die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz mit zunehmender Temperatur im Hochtemperaturbereich ( $T > 300\text{K}$ ) in der Regel immer geringer wird. Falls bei hohen Temperaturen die Wärme über Strahlung transportiert wird, so kann die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz mit zunehmender Temperatur sogar wieder größer werden. Nach Klein und Caldwell /96/ kann für NaCl folgende intrinsische Wärmeleitfähigkeit bei  $T \gg \Theta$  angegeben werden:

$$\lambda(T \gg \Theta) = 0,124 \text{ W/cmK}$$

Mit Gleichung 2.25 folgt für die Konstante A:

$$A = 0,145 \text{ g/cms}$$

Zur Berechnung der Konstanten C sind nach Gleichung 2.28 folgende Angaben notwendig:

- mittlere Schallgeschwindigkeit /89/:  
 $\bar{v} = (v_l + 2 \cdot v_t)/3 = (4700 \text{ m/s} + 2 \cdot 2400 \text{ m/s})/3 = 3200 \text{ m/s}$
- Debyetemperatur /90/:  
 $\Theta = 300 \text{ K}$
- Volumen der Elementarzelle (Gitter: kubisch, 4 Moleküle pro Elementarzelle,  $a = 0,563 \text{ nm}$ ) /89/:  
 $V_E = a^3 = 1,785 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$
- Einfluß der Punktdefektart auf den Wärmewiderstand unter Berücksichtigung der Massendifferenz zwischen idealer und veränderter Elementarzelle:  
$$\Gamma_i = \frac{1}{12} \cdot \left( \frac{M[\text{NaJ}] - M[\text{NaCl}]}{M[\text{NaCl}]} \right)^2 = 0,204$$
- Punktdefektkonzentration pro Elementarzelle:  
$$\frac{1}{G} \times = 7,644 \cdot 10^{-5} \quad \text{für NaCl} + 0,0049 \text{ Mass.-% NaJ}$$
  
$$\frac{1}{G} \times = 29,6 \cdot 10^{-5} \quad \text{für NaCl} + 0,019 \text{ Mass.-% NaJ}$$

Gemäß Gleichung 2.28 folgt für die Konstante C:

$$C = 0,0054 \text{ cm/W} \quad \text{für NaCl} + 0,0049 \text{ Mass.-% NaJ}$$

$$C = 0,021 \text{ cm/W} \quad \text{für NaCl} + 0,019 \text{ Mass.-% NaJ}$$

- $c_v$  = spezifische Wärme bei konstantem Volumen
- $\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit
- $v_l$  = longitudinale Schallgeschwindigkeit
- $v_t$  = transversale Schallgeschwindigkeit
- $\bar{v}$  = mittlere Schallgeschwindigkeit
- $\Theta$  = Debyetemperatur
- $a$  = Gitterkonstante
- $V_E$  = Volumen der Elementarzelle
- $M$  = Molmasse
- $1/G^x$  = Anzahl der Punktdefekte/Anzahl der Molekel pro Elementarzelle
- $\Gamma_i$  = Parameter, der die Größe des Streuquerschnitts beschreibt

Die Konstante  $\alpha'$  kann nach Gleichung 2.19 dem jeweiligen Phononenspektrum entnommen werden.

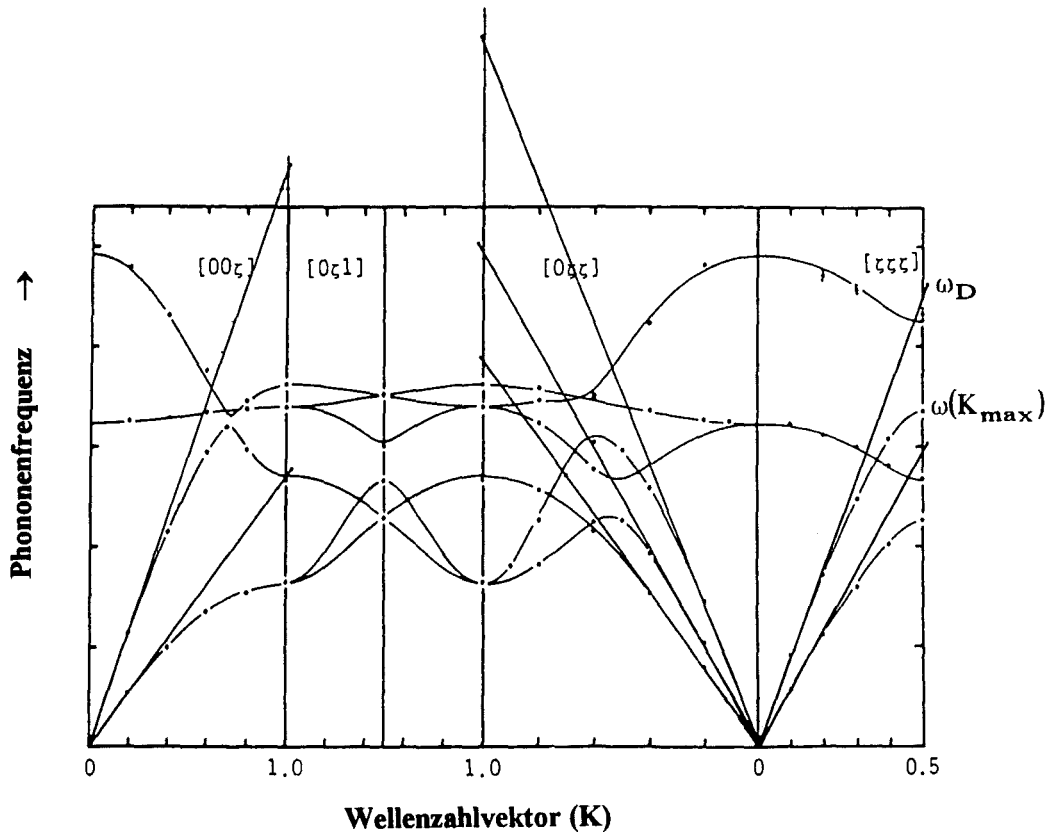


Abb. 4.1 Phononenspektrum von NaCl. /91/

Wie in Kapitel 2.1 bereits erwähnt wurde, ist der Beitrag der optischen Phononen beim Wärmetransport vernachlässigbar gering. Demzufolge sind die optischen Phononenzweige im oberen Frequenzbereich mit geringer Steigung (= Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phononen) zu ignorieren. Die Abbildung 4.1 verdeutlicht die Abweichung des Frequenzspektrums nach Debye (gerade Linien) von dem realen Frequenzspektrum (siehe auch Abb. 2.5). Die Summe der Quotienten aus Debyefrequenz und Realfrequenz am Zonenrand dividiert durch die Anzahl der akustischen Phononenzweige entspricht der Materialkonstanten  $\alpha'$ . Die Bestimmung dieser Materialkonstanten wurde anhand der akustischen Phononenzweige in 3 unterschiedlichen Kristallorientierungen durchgeführt. Das Verhältnis aus Debyefrequenz und Realfrequenz ist am Zonenrand der 1. Brillouin-Zone zu bestimmen. Der jeweilige Zonenrand ist leicht daran zu erkennen, daß die Steigung der Phononenzweige am Zonenrand gleich Null ist.

Saphir:

Die spezifische Wärme und die intrinsische Wärmeleitfähigkeit für  $T \gg \Theta$  von Saphir wurde analog zum NaCl ermittelt /88/:

$$c_v(T \gg \Theta) = \frac{24,94 \text{ J/molK}}{101,96/5 \text{ g/mol}} = 1,22 \text{ J/gK}$$

$$\lambda(T \gg \Theta) \approx 0,1 \text{ W/cmK}$$

Daraus folgt für die Konstante A (siehe Gl. 2.25): **A = 0,08 g/cms**

Aus Abbildung 4.2 ist die Konstante  $\alpha'$  zu ermitteln:  **$\alpha' = 1,5$**

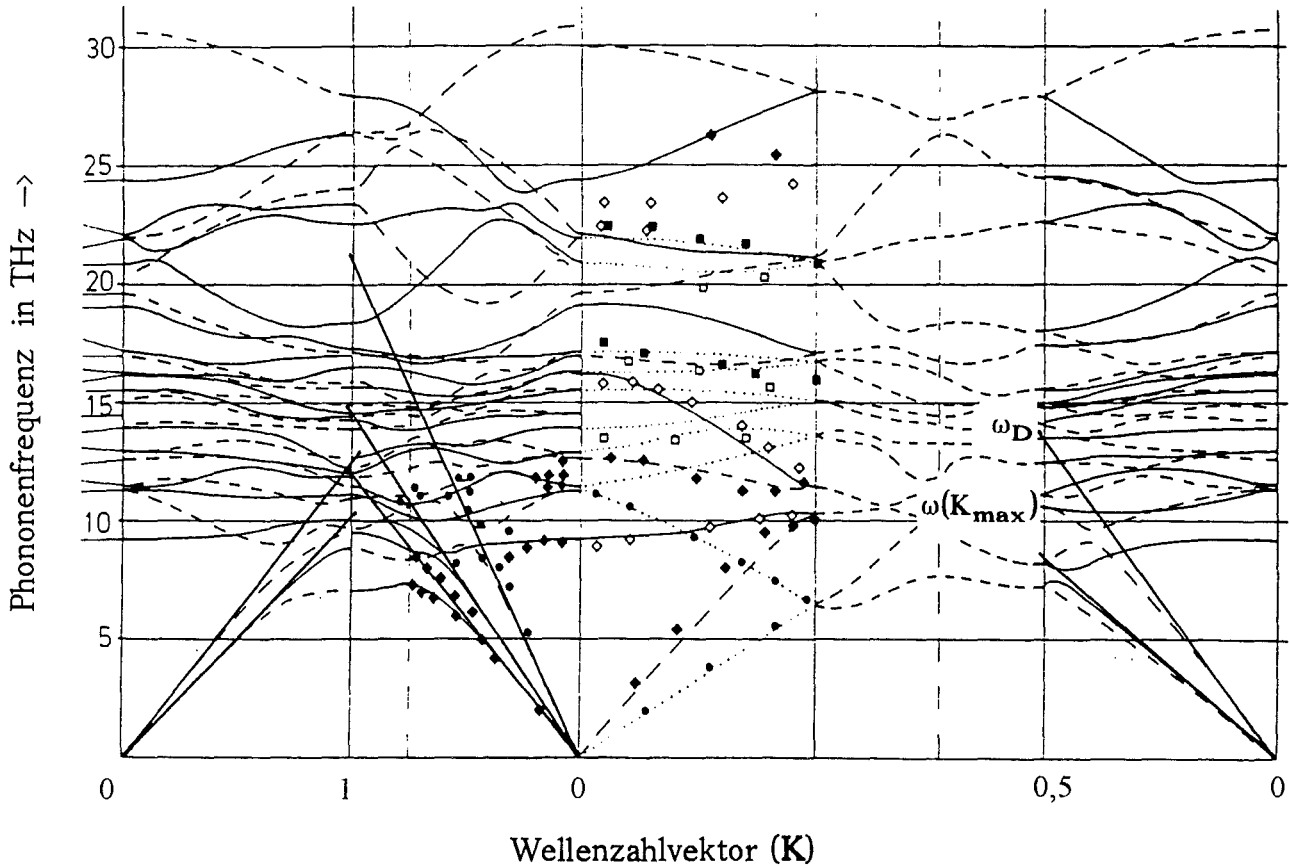


Abb. 4.2 Phononenspektrum von Saphir. /92/

Analog zur Abbildung 4.1 sind auch beim Saphir die optischen Phononenzweige zu vernachlässigen. Aus den Verhältnissen der Debyefrequenz zur realen Grenzfrequenz am Zonenrand resultiert in der Summe ein Faktor  $\alpha'$  von 1,5.

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  /22/:

$$c_v(T \gg \Theta) = \frac{24,94 \text{ J/molK}}{142,27/7 \text{ g/mol}} = 1,23 \text{ J/gK}$$

$$\lambda(T \gg \Theta) = 0,07 \text{ W/cmK}$$

Die intrinsische Wärmeleitfähigkeit für  $T \gg \Theta$  wurde mit Gleichung 2.27 berechnet.

Daraus folgt:  $A = 0,055 \text{ g/cms}$

$$\alpha' = 1,75 \quad (\text{siehe Abbildung 4.3})$$

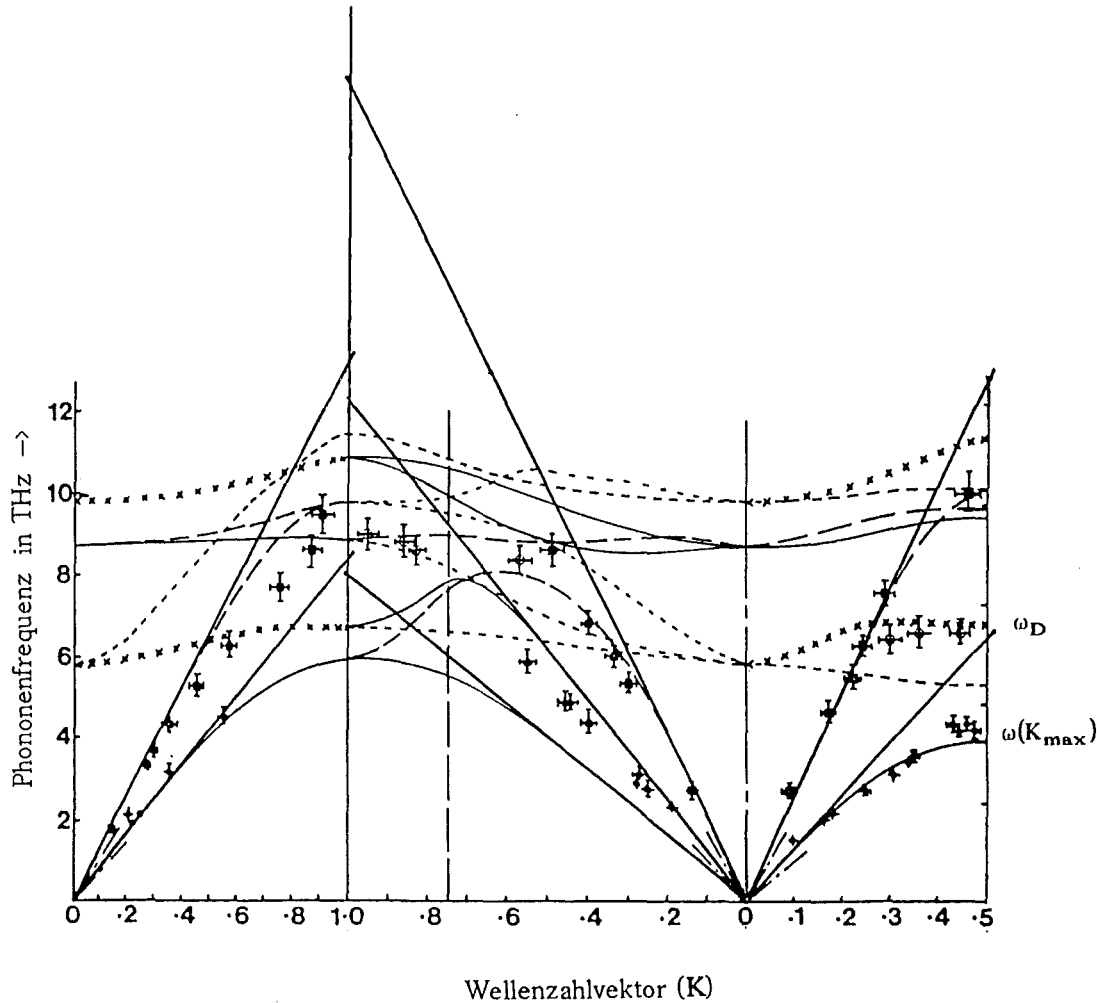


Abb. 4.3 Phononenspektrum von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . /91/

Die Ermittlung des Faktors  $\alpha'$  wurde gemäß den Materialien Saphir (Abbildung 4.2) und NaCl (Abbildung 4.1) durchgeführt.

Diamant:

$$c_v(T \gg \Theta) = \frac{24,94 \text{ J/molK}}{12,01 \text{ g/mol}} = 2,1 \text{ J/gK}$$

Nach Gleichung 2.27 folgt für die intrinsische Wärmeleitfähigkeit /22/:

$$\lambda(T \gg \Theta) = 4,4 \text{ W/cmK}$$

Daraus folgt:  $A = 2,1 \text{ g/cms}$

$$\alpha' = 1,7 \quad (\text{siehe Abbildung 4.4})$$

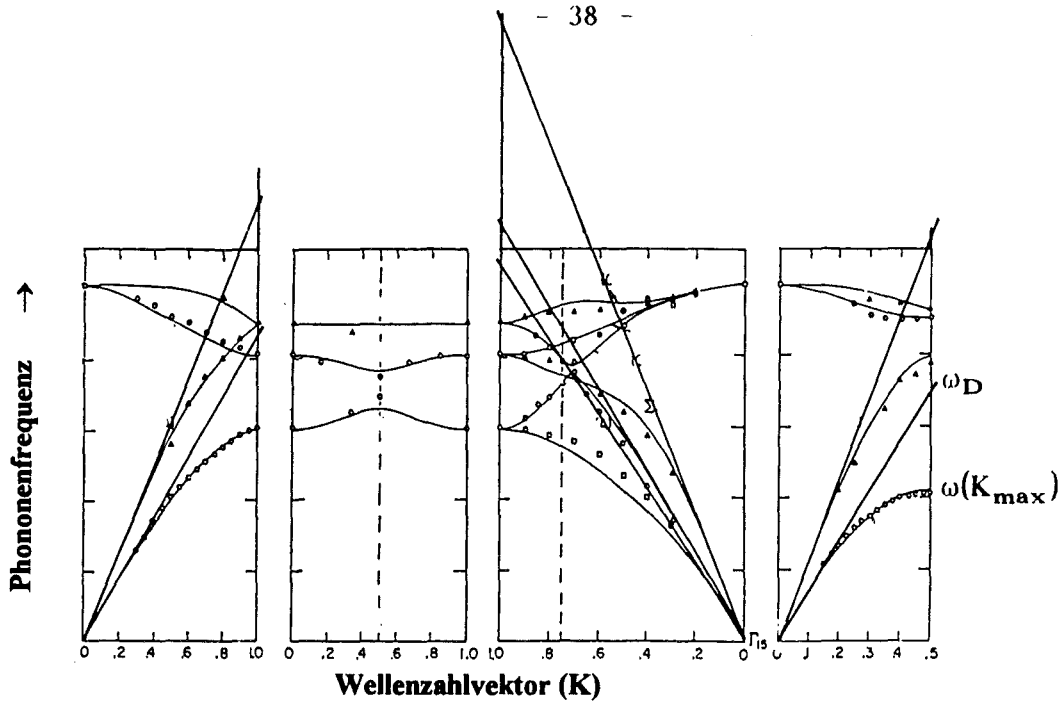


Abb. 4.4 Phononenspektrum von Diamant. /91/

AlN-EK /60/:

$$c_v(T \gg \Theta) = \frac{24,94 \text{ J/molK}}{40,99/2 \text{ g/mol}} = 1,22 \text{ J/gK}$$

$$\lambda(T \gg \Theta) = 1,13 \text{ W/cmK}$$

/60/

Daraus folgt: **A = 0,93 g/cms**

Zur Berechnung der Konstanten C sind nach Gleichung 2.28 folgende Angaben notwendig /23,60,93,94/:

$$- \bar{v} = (v_l + 2 \cdot v_t)/3 = (10300 \text{ m/s} + 2 \cdot 6200 \text{ m/s})/3 = 7600 \text{ m/s}$$

$$- \Theta = 950 \text{ K}$$

$$- V_E = 4,17 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

(Gitter: hexagonal verzerrt, 2 Molekel pro Elementarzelle, a = 0,311 nm und c = 0,498 nm)

Der in AlN gelöste Sauerstoff bildet nach /95/ den Bindungstyp AlON. Eine andere Möglichkeit ist die Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Al-Leerstelle. Da der Widerstand durch Punktdefekte unter Bildung von AlON größer ist, wird dieser Fall hier berücksichtigt.

$$\Gamma_i = \frac{1}{12} \cdot \left( \frac{M[\text{AlON}] - M[\text{AlN}]}{M[\text{AlN}]} \right)^2 = 0,0127$$

$$\frac{1}{G} \times = 178,2 \cdot 10^{-5} \quad \text{für AlN-EK} + 0,035 \text{ Mass.-% O}$$

Nach Gleichung 2.28 folgt für die Konstante C:

$$C = 0,0003 \text{ cm/W}$$

Das Phononenspektrum von AlN ist noch nicht bekannt. Daher kann die Materialkonstante  $\alpha'$  für dieses Material nicht theoretisch bestimmt werden. Die Ergebnisse aus den Tabellen 4.1 und 4.2 für NaCl und Diamant werden in den folgenden Diagrammen wiedergegeben.



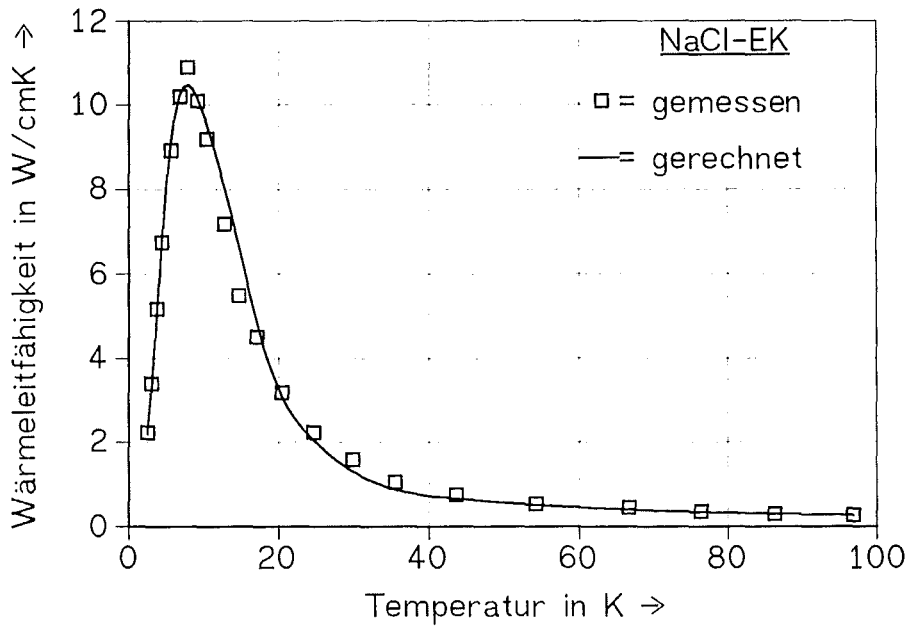


Abb. 4.5 Vergleich gemessener und gerechneter Wärmeleitfähigkeitsdaten von einkristallinem NaCl im Tieftemperaturbereich. /96/

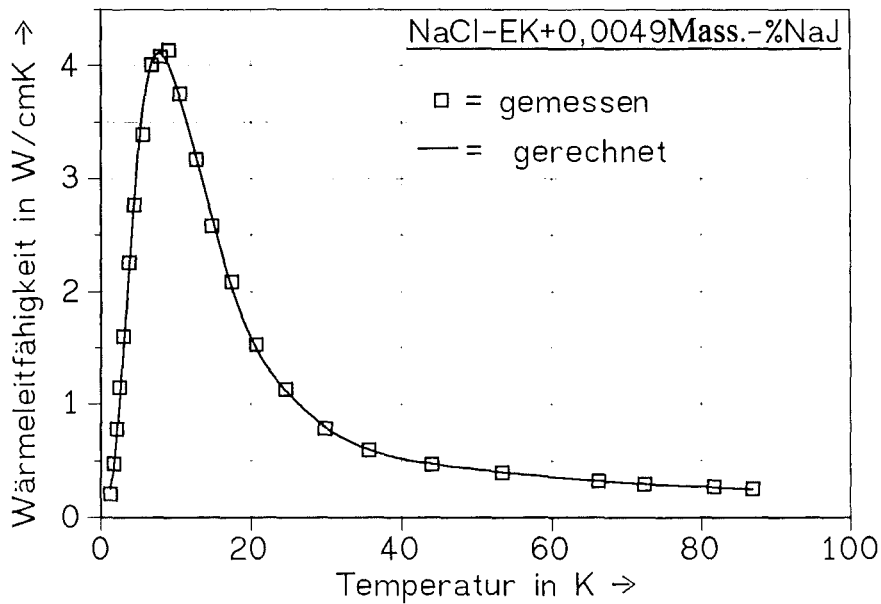


Abb. 4.6 Vergleich gemessener und gerechneter Wärmeleitfähigkeitsdaten von einkristallinem NaCl + 0,0049 Mass.-% NaJ im Tieftemperaturbereich. /96/

Das Wärmeleitfähigkeitsmaximum des NaCl in Abbildung 4.6 ist mit ca. 4 W/cmK um mehr als 50% geringer als bei dem reinen Material in Abbildung 4.5, doch die Temperatur des Wärmeleitfähigkeitsmaximums bleibt nahezu konstant.

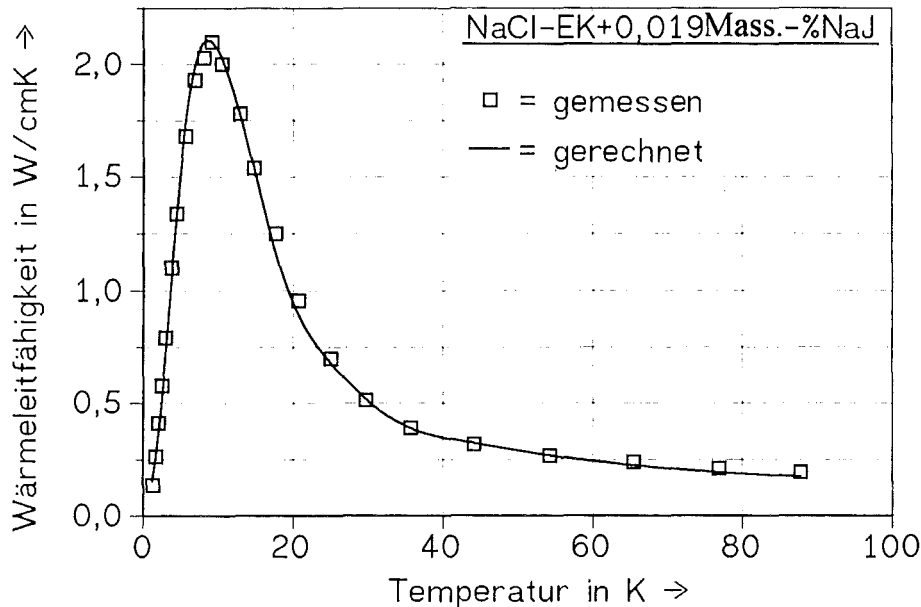


Abb. 4.7 Vergleich gemessener und gerechneter Wärmeleitfähigkeitsdaten von einkristallinem NaCl + 0,019 Mass.-% NaJ im Tieftemperaturbereich. /96/

Das Wärmeleitfähigkeitsmaximum dieses verunreinigten NaCl (Abb. 4.7) ist mit ca. 2 W/cmK 50% geringer als das Maximum des NaCl mit 0,0049 Mass.-% NaJ. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit wird auch im Tieftemperaturbereich mit zunehmender Verunreinigungsmenge immer geringer. Das nicht-lineare Verhältnis zwischen Wärmeleitfähigkeit und Verunreinigung konnte am Beispiel von AlN (Abb. 3.14) bereits bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Die Temperatur des Wärmeleitfähigkeitsmaximums ist auch bei diesem NaCl im Vergleich mit den Abbildungen 4.5 und 4.6 unverändert geblieben.

Unter der Annahme, daß sich diese 3 NaCl-Proben nur in der Menge an Verunreinigungen (Punktdefekten) unterscheiden, verursachen Punktdefekte eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit, aber keine Verschiebung des Wärmeleitfähigkeitsmaximums. Diese Erkenntnis kann durch Gleichung 4.1 nicht bestätigt werden. Mit zunehmendem Wärmewiderstand durch Punktdefekte ( $C \cdot T$ ) verschiebt sich das Wärmeleitfähigkeitsmaximum hin zu tieferen Temperaturen. Da diese Verschiebung hier nicht beobachtet werden kann, muß der Wärmewiderstand durch Punktdefekte demnach genauso differenziert betrachtet werden wie der Wärmewiderstand durch Versetzungen. Der Wärmewiderstand durch Spannungsfelder setzt sich folglich aus den Spannungsfeldern der Versetzungen und Punktdefekte zusammen.

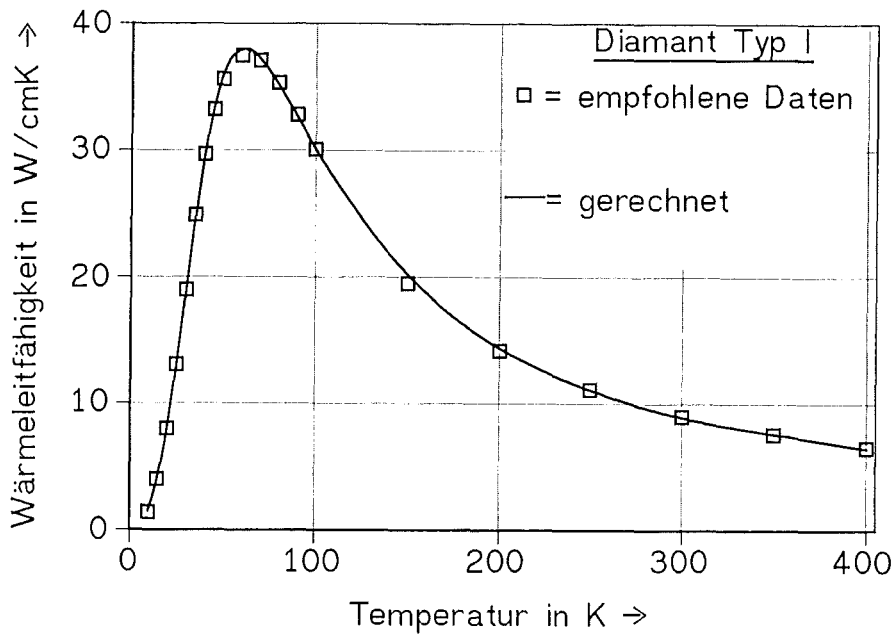


Abb. 4.8 Vergleich empfohlener und gerechneter Wärmeleitfähigkeitsdaten von Diamant Typ I im Tieftemperaturbereich. /88/

Abbildung 4.8 zeigt die Übereinstimmung zwischen den von Touloukian /88/ empfohlenen und den gerechneten Daten. Entsprechend der hohen Debye-temperatur des Diamantes von ca. 2000 K /22/, wird das Wärmeleitfähigkeitsmaximum von ca. 37 W/cmK bei  $T = 60$  K erreicht.

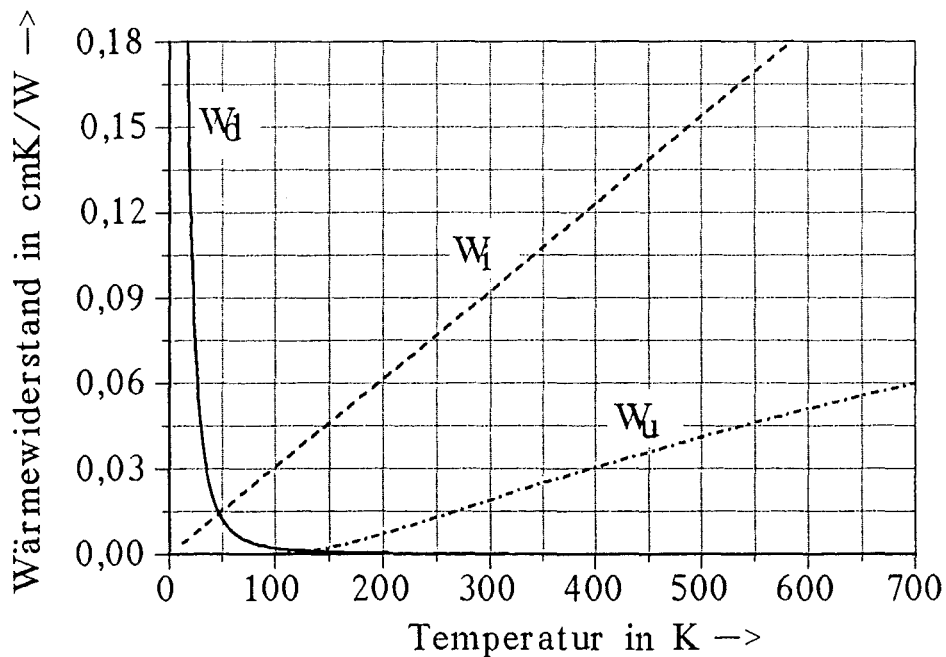


Abb. 4.9 Änderung der Wärmewiderstände des Diamantes Typ I in Abhängigkeit von der Temperatur.

T in K	$c_p$ in J/gK	$W_u$ in cmK/W	$W_i$ in cmK/W	$W_d$ in cmK/W
12,83	$4,01 \cdot 10^{-5}$	$5,18 \cdot 10^{-31}$	0,00395	0,3588
16,02	$6,70 \cdot 10^{-5}$	$2,13 \cdot 10^{-28}$	0,00493	0,2068
19,76	0,000114	$1,16 \cdot 10^{-22}$	0,00609	0,1229
24,10	0,000209	$2,53 \cdot 10^{-18}$	0,00742	0,0751
31,33	0,000467	$7,76 \cdot 10^{-14}$	0,00965	0,0392
34,61	0,000620	$1,97 \cdot 10^{-12}$	0,01066	0,0306
38,05	0,000846	$3,01 \cdot 10^{-11}$	0,01172	0,0242
44,49	0,001370	$1,55 \cdot 10^{-9}$	0,01370	0,0164
50,45	0,00226	$2,06 \cdot 10^{-8}$	0,01554	0,0120
60,54	0,00361	$6,01 \cdot 10^{-7}$	0,01865	0,00765
70,07	0,00587	$5,04 \cdot 10^{-6}$	0,02158	0,00533
80,87	0,00964	0,0000281	0,02491	0,00373
90,19	0,0142	0,0000844	0,02778	0,00285
99,9	0,0203	0,000207	0,03077	0,00221
120,3	0,0392	0,000770	0,03705	0,00139
141,2	0,0678	0,00185	0,04347	0,000938
162,9	0,1076	0,00351	0,05016	0,000657
180,0	0,1457	0,0051	0,05545	0,000513
199,6	0,1951	0,0072	0,06148	0,000397
249,2	0,345	0,0130	0,07674	0,000229
277,7	0,4426	0,0163	0,08553	0,000175
300	0,5162	0,0191	0,0924	0,000145
400	0,8533	0,0305	0,1232	0,0000708
500	1,1313	0,0411	0,1540	0,0000407
600	1,344	0,0510	0,1848	0,0000259
700	1,504	0,0601	0,2156	0,0000177
800	1,626	0,0685	0,2464	0,0000127
900	1,721	0,0760	0,2772	$9,48 \cdot 10^{-6}$
1000	1,801	0,0826	0,308	$7,30 \cdot 10^{-6}$
1100	1,877	0,0882	0,3388	$5,76 \cdot 10^{-6}$

Tab. 4.3 Daten zu Abbildung 4.9, sowie spezifische Wärme des Diamantes /97/ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Wärmewiderstände durch Phononen-Umklapp-Prozesse ( $W_u$ ), durch Punktdefekte ( $W_i$ ) und durch Spannungsfelder der Versetzungen ( $W_d$ ) wurden für den Diamant mit den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Daten errechnet:

$$W_u = (A \cdot c_p \cdot \exp[\Theta/(\alpha \cdot T)])^{-1} = (2,1 \cdot c_p \cdot \exp[2000/(1,72 \cdot T)])^{-1}$$

$$W_i = C \cdot T = 0,000308 \cdot T$$

$$W_d = D \cdot T^E = 201 \cdot T^{-2,48}$$

Es erscheint zweckmäßig die Beiträge zum Wärmewiderstand hinsichtlich ihrer Bedeutung in verschiedenen Temperaturbereichen einer besonderen Betrachtung zu unterziehen.

Der Verlauf der Wärmewiderstände in Abbildung 4.9 verdeutlicht am Beispiel des Diamantes, daß die Phononen im Temperaturbereich des Wärmeleitfähigkeitsmaximums und darunter ( $T < 60\text{K}$ ) bevorzugt an den Spannungsfeldern der Versetzungen und Punktdefekte streuen. Erst im Temperaturbereich oberhalb des Wärmeleitfähigkeitsmaximums ( $T > 60\text{K}$ ) tritt die Phononenstreuung untereinander (Phononen-Umklapp-Prozesse) immer mehr in den Vordergrund. Demzufolge werden bei der numerischen Berechnung der Konstanten aus Gleichung 4.1 die Konstanten  $A$  und  $\alpha$  des Wärmewiderstandes durch Phononen-Umklapp-Prozesse primär durch die Wärmeleitfähigkeitsdaten oberhalb von  $T = 100\text{K}$  bestimmt. Die Konstanten  $D$  und  $E$  des Wärmewiderstandes durch die Spannungsfelder der Punktdefekte und Versetzungen werden hingegen durch die Wärmeleitfähigkeitsdaten unterhalb von  $T = 100\text{K}$  ermittelt. Lediglich der Wärmewiderstand durch Punktdefekte als Massendefekt ist im gesamten Temperaturbereich zu berücksichtigen. Die Abbildung 4.9 verdeutlicht somit, daß die numerische Berechnung konkrete und sichere Werte für die Konstanten der Wärmewiderstände liefert.

Bei der Temperatur des Wärmeleitfähigkeitsmaximums von Diamant ( $T = 60\text{K}$ ) ist der Wärmewiderstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse vernachlässigbar gering ( $W_u = 0,000023 \cdot W_{\text{gesamt}}$ ;  $W_i = 0,709 \cdot W_{\text{gesamt}}$ ;  $W_d = 0,291 \cdot W_{\text{gesamt}}$ ). Die 1. Ableitung der Gleichung 4.1 ( $W_u = 0$ ) ergibt bei der Temperatur des Wärmeleitfähigkeitsmaximums:

$$D = C/2 \cdot [T(\lambda_{\text{max}})]^3 \quad (4.2)$$

Zuvor konnte anhand des NaCl-Einkristalls gezeigt werden, daß ein Wärmewiderstand durch Spannungsfelder der Punktdefekte ( $D_i \cdot T^{-2}$ ) berücksichtigt werden muß. Hierdurch bleibt die Temperatur des Wärmeleitfähigkeitsmaximums auch bei unterschiedlicher Punktdefektkonzentration konstant. Der Wärmewiderstand durch die Spannungsfelder der Versetzungen ( $D_d \cdot T^{-2}$ ) bewirkt eine Verschiebung des Wärmeleitfähigkeitsmaximums hin zu höheren Temperaturen. Folglich ist in Gleichung 4.2  $D$  gleich  $D_i$  zu setzen. Bei Raumtemperatur ( $T = 300\text{K}$ ) kann der Wärmewiderstand durch die Spannungsfelder der Punktdefekte und Versetzungen vernachlässigt werden ( $W_d = 0,0013 \cdot W_{\text{gesamt}}$ ). Mit Berücksichtigung, daß die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur der zu untersuchenden Probe und die intrinsische Wärmeleitfähigkeit des Materials bei dieser Temperatur bekannt ist, kann der Wärmewiderstand durch Punktdefekte als Massendefekt mit einer einfachen Beziehung berechnet werden:

$$W_i = 1/\lambda_{\text{Probe}} - 1/\lambda_u; \quad \text{für } T = 300\text{K} \quad (4.3)$$

Die intrinsische Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_u$ ) entspricht der theoretisch maximalen Wärmeleitfähigkeit des Diamantes ohne jegliche Defekte. Die Wärmeleitfähigkeit wird also nur durch die Streuung der Phononen untereinander (Phononen-Umklapp-Prozesse) begrenzt. Unter der Voraussetzung, daß von mindestens einer Probe des zu untersuchenden Materials Wärmeleitfähigkeitsdaten im Tieftemperaturbereich von Raumtemperatur bis  $T < \Theta/100$  ( $\Theta_{\text{Diamant}} \approx 2000\text{K}$ ) vorliegen, kann aus der numerischen Anpassung der Wärmeleitfähigkeitskurve mit Gleichung 4.3 der Wärmewiderstand durch Punktdefekte als Massendefekt bestimmt werden. Mit Gleichung 4.2 kann dann die intrinsische Wärmeleitfähigkeit des Materials bei Raumtemperatur errechnet werden.

Bei dieser numerischen Anpassung muß darauf geachtet werden, daß direkt oberhalb des Wärmeleitfähigkeitsmaximums möglichst viele Daten vorhanden sind. Gerade in diesem Temperaturbereich ( $T > T(\lambda_{\max})$ ) kann die Exponentialfunktion des Widerstandes durch Umklapp-Prozesse von der linearen Temperaturabhängigkeit des Widerstandes durch Punktdefekte als Massendefekt unterschieden werden. Mit zunehmender Temperatur geht der Widerstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse in einen linearen Temperaturverlauf über und ist hier nicht mehr eindeutig von dem Widerstand durch Punktdefekte als Massendefekt zu unterscheiden. Mit Berücksichtigung der hier beschriebenen neuen Erkenntnisse ergibt sich ein modifizierter Ausdruck für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1}{A \cdot c_v \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{\alpha' \cdot T}\right)} + C \cdot T + (D_i + D_d) \cdot T^{-2} + \frac{3}{c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{d}}} \quad (4.4)$$

mit  $C \cdot T = 1/\lambda_{\text{Probe}} - 1/\lambda_u$  für  $T = 300 \text{ K}$  (4.5)

Bei Raumtemperatur sind die Widerstände durch Spannungsfelder der Punktdefekte ( $D_i \cdot T^{-2}$ ) und Versetzungen ( $D_d \cdot T^{-2}$ ), sowie der Widerstand durch Korngrenzflächen ( $3/(c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{d})$ ) vernachlässigbar gering.

und  $D_i = C/2 \cdot (T(\lambda_{\max}))^3$  ; mit  $T(\lambda_{\max}) \approx \Theta/25$  (4.6)

$\frac{1}{A \cdot c_v \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{\alpha' \cdot T}\right)}$  = Wärmewiderstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse  
(Die Berechnung der Konstanten A und  $\alpha'$  sind in Kap. 2.5 aufgeführt.)

$C \cdot T$  = Wärmewiderstand durch Punktdefekte als Massendefekt mit:

$\lambda_{\text{Probe}}$  = Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Materials bei Raumtemperatur.

$\lambda_u$  = intrinsische Wärmeleitfähigkeit dieses Materials bei Raumtemperatur.

$D_i \cdot T^{-2}$  = Wärmewiderstand durch Spannungsfelder der Punktdefekte

$D_d \cdot T^{-2}$  = Wärmewiderstand durch Spannungsfelder der Versetzungen

$\frac{3}{c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{d}}$  = Wärmewiderstand durch Grenzflächen mit:

$c_v$  = spezifische Wärme bei konstantem Volumen

$\rho$  = Dichte

$\bar{v}$  = mittlere Schallgeschwindigkeit

$\bar{d}$  = mittlere Korngröße (= Probendicke bei einkristallinem Material)

Die intrinsische Wärmeleitfähigkeit bei RT [ $\lambda_u$  ( $T = 300 \text{ K}$ )] eines zu untersuchenden Materials resultiert aus dem Fitting von Wärmeleitfähigkeitskurven im Tieftemperaturbereich unterschiedlicher Proben dieses Materials (Fitting mit Gl. 4.4; siehe auch Basic-Programm im Anhang). Durch das Fitting wird für jede Probe der entsprechende Widerstand durch Punktdefekte ( $C \cdot T$  in Gl. 4.5) errechnet. Mit den gemessenen Wärmeleitfähigkeiten bei RT dieser Proben resultiert aus Gl. 4.5 die intrinsische Wärmeleitfähigkeit bei RT, die bei dem Fitting aller Proben gleich sein muß.

Dieser Wert für  $\lambda_u$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) wird außerdem mit theoretisch berechneten Daten für  $\alpha'$  und  $A$  überprüft. Der Wärmewiderstand durch Punktdefekte der zu **messenden** Probe kann dann, mit Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit bei RT dieser Probe, mit Gleichung 4.5 berechnet werden.

Durch die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit in diesem Kapitel, konnte ein ungefährender Wert für die Temperatur des Wärmeleitfähigkeitsmaximums in Abhängigkeit der Debyetemperatur von Einkristallen ohne Einfluß von Versetzungen ( $D_d = 0$ ) gefunden werden ( $T(\lambda_{\max}) = \Theta/25$ ).

Mit Gleichung 4.4 soll die Wärmeleitfähigkeit der zu untersuchenden Materialien ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$ ) theoretisch vorhergesagt werden.

Für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit im Tieftemperaturbereich werden folgende Größen benötigt:

- Debyetemperatur des Materials ( $\Theta$ )
- Wärmeleitfähigkeit bei RT der Probe ( $\lambda$ )
- intrinsische Wärmeleitfähigkeit bei RT des Materials ( $\lambda_u$ )
- intrinsische Wärmeleitfähigkeit für  $T \gg \Theta$
- spezifische Wärme der Probe für  $T < RT$  ( $c_v = c_p$ )
- spezifische Wärme des Materials für  $T \gg \Theta$  (Dulong-Petit)
- Phononenspektrum ( $\Rightarrow \alpha'$ )
- Dichte der Probe ( $\rho$ )
- mittlere Schallgeschwindigkeit der Probe ( $\bar{v}$ )
- mittlere Korngröße, bzw. Dicke der Probe ( $\bar{d}$ )
- Versetzungsdichte der Probe ( $N_d$ )

## 5. Probencharakterisierung

### 5.1 Kristallstruktur von $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ und $\text{AlN}$

Die Kristallstruktur des  $\text{AlN}$  entspricht dem Wurzittyp (hexagonal verzerrt) mit den Gitterkonstanten  $a = 0,311 \text{ nm}$  und  $c = 0,498 \text{ nm}$  /98/.

Die  $\alpha$ -Modifikation des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristallisiert zu einer hexagonal dichten Packung mit rhomboedrischer Einheitszelle mit den Gitterkonstanten  $a = 0,4758 \text{ nm}$  und  $c = 1,299 \text{ nm}$  /99,100/.

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  besitzt ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten  $a = 0,8083 \text{ nm}$  /101/.

Die theoretische Dichte dieser Materialien liegt bei  $3,99 \text{ g/cm}^3$  für  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  /102/,  $3,59 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  /102/ und  $3,26 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{AlN}$  /93/.

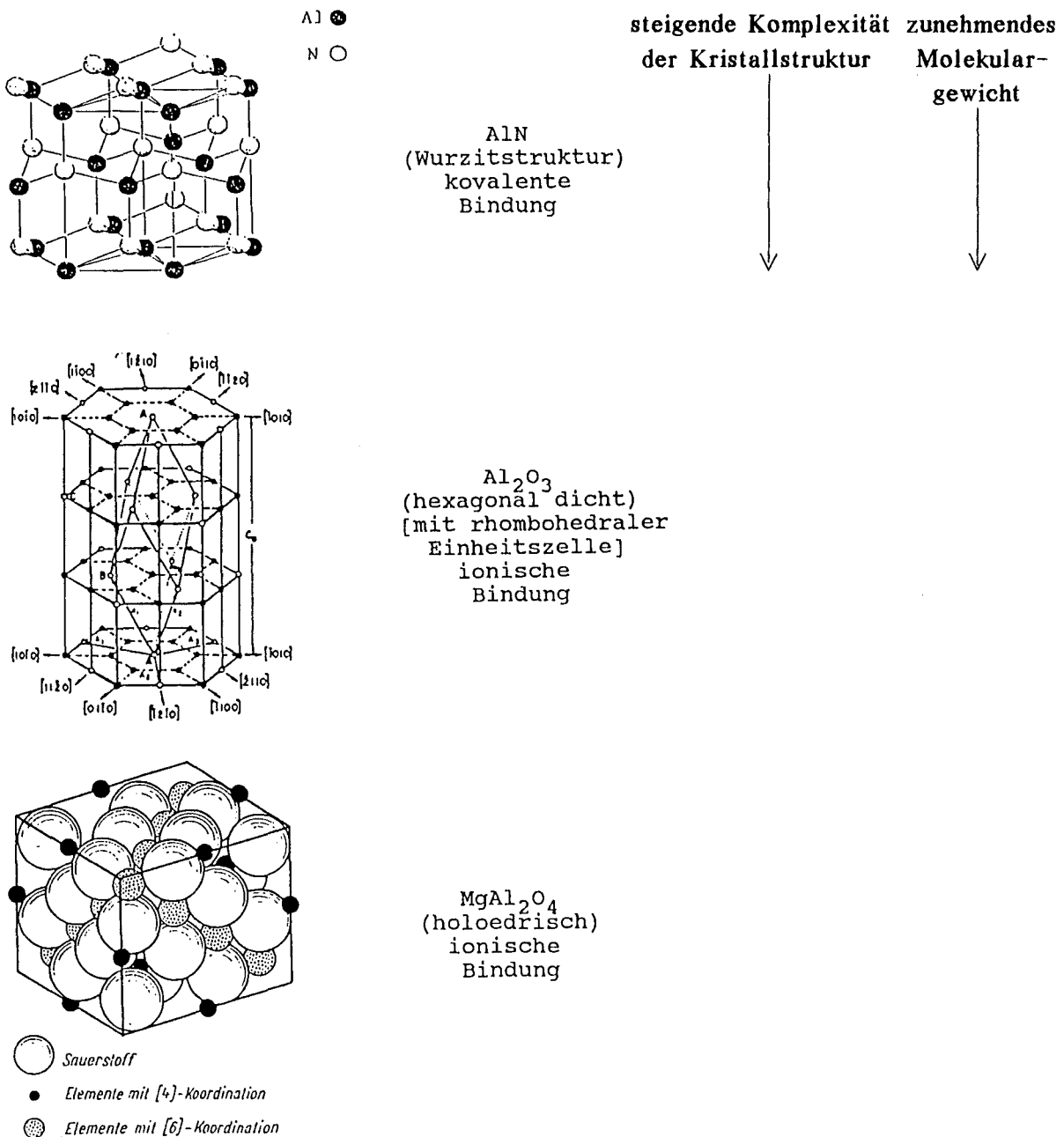


Abb. 5.1 Modelle der Kristallstrukturen von  $\text{AlN}$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .  
/93,103,104/



Nach Berman /20/ wirkt sich das zunehmende Molekulargewicht negativ auf die Wärmeleitfähigkeit aus. Andererseits muß aber auch berücksichtigt werden, daß bei gegebener Punktdefektart und -konzentration der Wärmewiderstand durch Punktdefekte als Massendefekt nach Gleichung 2.28 mit zunehmendem Molekulargewicht des Materials geringer wird. Das heißt, bei Materialien mit hohem Molekulargewicht ist der Einfluß von Punktdefekten auf die Wärmeleitfähigkeit, bei gleichem Volumen der Elementarzelle und gleicher mittlerer Schallgeschwindigkeit geringer. Hierbei wäre für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Wärmewiderstand durch Punktdefekte fast doppelt so groß wie beim  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Andererseits wird mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmender interatomarer Bindung der intrinsische Wärmewiderstand (Phononen-Umklapp-Prozesse) größer.

## 5.2 Chemische Analyse

Die chemische Analyse der zu untersuchenden Materialien wurde nach dem Prinzip der Emissionsspektralanalyse mittels Plasmaanregung (ICP-OES) mit der Apparatur "Plasma 2" von Perkin-Elmer durchgeführt.

	Angaben in $\mu\text{g/g}$		
	Saphir (Hemex)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PK (Al23)}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PK (Bio)}$
B	< 1	$8,3 \pm 0,5$	$18,5 \pm 1,0$
K	< 4	< 10	< 10
Ca	< 1	$100 \pm 15$	$26 \pm 15$
Co	< 4	< 4	< 4
Cr	< 10	< 8	< 8
Cu	< 2	< 3	< 2
Fe	$9,5 \pm 5,4$	$176 \pm 98$	$71 \pm 24$
Mn	< 1	$1,5 \pm 1,0$	$0,9 \pm 0,1$
Na	< 1	$12,1 \pm 0,8$	$36,4 \pm 5,7$
Ni	< 2	$6,5 \pm 0,4$	< 4
Ti	$3,6 \pm 1,3$	$18,6 \pm 0,5$	< 5
V	< 2	< 4	< 4
Zn	< 7	< 10	< 10

Tab. 5.1 Chemische Analyse von 2 polykristallinen (Al23 und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Bio}$ ) und einem einkristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Hemex-Saphir).

Die Hauptverunreinigung ist beim Bio und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das Magnesium. Beim Saphir hingegen liegt die Verunreinigungsmenge in den meisten Fällen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Charakterisierung dieser Materialien wurde bereits von B. Schulz /58/ durchgeführt und veröffentlicht .

	Angaben in Massen-%	
	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -EK	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PK
Al	38,03 ± 0,85	39,19 ± 0,1
Mg	17,41 ± 0,38	16,40 ± 0,09
Ca	0,0005 ± 0,0001	0,0022 ± 0,0005
Co	< 0,001	< 0,001
Cr	< 0,005	< 0,005
Fe	< 0,002	0,012 ± 0,002
Ni	< 0,001	< 0,001
Ti	< 0,0001	0,0002 ± 0,0001
Zn	< 0,003	< 0,003

Tab. 5.2 Chemische Analyse eines einkristallinen und eines polykristallinen MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Der stöchiometrische Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) setzt sich aus 37,9 Mass.-% [Al], 17,1 Mass.-% [Mg] und 45 Mass.-% [O] zusammen. Bezogen auf den Al-Gehalt beträgt die Abweichung des polykristallinen MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3,4 Mass.-%.

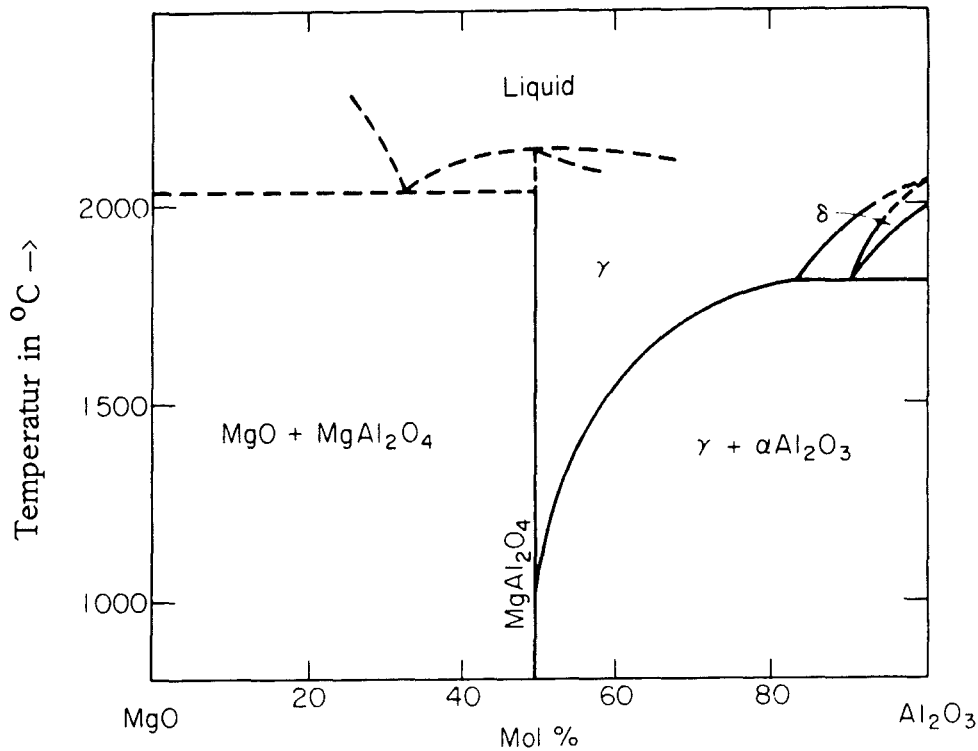


Abb. 5.2 Zustandsdiagramm von MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für den Temperaturbereich 800<sup>o</sup>C bis ca. 2500<sup>o</sup>C. /76/

In dem Zustandsdiagramm MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abb. 5.5) geht der Spinellbereich unterhalb von 1000<sup>o</sup>C in eine Strichphase über. Bei Abweichung von der theoretischen Zusammensetzung (50 Mol% MgO und 50 Mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wird zusätzlich eine zweite Phase gebildet. Folglich ist in diesem Temperaturbereich die Menge an gelösten Verunreinigungen sehr gering. Oberhalb von 1000<sup>o</sup>C wird der Bereich des Spinells mit zunehmender Temperatur hin zur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Seite immer größer, wobei sich beim Spinell das Verhältnis von MgO zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verringert. Obwohl die Zusammensetzung des Spinells nicht mehr stöchiometrisch ist, besitzt dieses Material weiterhin ein kubisch flächenzentriertes Sauerstoffgitter und wird daher als Spinell bezeichnet. Wenn bei der Herstellung dieses Materials der Zustand höherer Temperaturen ( $T > 1000$  C) nicht durch schnelle Kühlung eingefroren wird, liegt der Spinell als Strichphase vor. Der chemischen Zusammensetzung zufolge (siehe Tabelle 5.2) setzt sich in diesem Falle der polykristalline Spinell aus ca. 94 Mass.-% MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und ca. 6 Mass.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen.

	Angaben in Massen-%
	AlN-PK (Shapal)
Al	65,35 ± 0,04
N	33,04 ± 0,07
Ca	< 0,01
Co	< 0,01
Cr	< 0,003
Fe	0,08 ± 0,04
Ni	< 0,02
Mg	< 0,01
Na	< 0,01
Si	< 0,05
O	0,22 ± 0,05

Tab. 5.3 Chemische Analyse eines polykristallinen AlN (AlN-Shapal).

Die Zusammensetzung des Aluminiumnitrids weicht bezogen auf Aluminium um ca. 0,7 Mass.-% von der stöchiometrischen Zusammensetzung (65,82 Mass.-% Al; 34,18 Mass.-% N) dieses Materials ab. Die Hauptverunreinigung des AlN-Shapal ist der Sauerstoff, der nach /93/ mit 0,22 Mass.-% im AlN-Gitter vorliegt. Abbildung 3.14 verdeutlicht, daß schon Sauerstoffmengen im ppm-Bereich die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur deutlich reduzieren können.

Die chemische Analyse, sowie die Abbildung 3.21 verdeutlichen, daß die Punktdefektkonzentration in Saphir und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK nicht so hoch ist, wie bei dem AlN-Shapal, da sich die Wärmeleitfähigkeit von Saphir und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK bei Raumtemperatur nahe der intrinsischen Wärmeleitfähigkeit des entsprechenden Materials befindet. Die Wärmeleitfähigkeit des AlN-Shapals ist bei Raumtemperatur um mehr als 85% geringer, als der aus Abbildung 3.14 resultierende intrinsische Wert von 5 W/cmK.

### 5.3 Gefügeanalyse

Die Gefügeanalyse wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop Typ JSM-840 der Firma Jeol durchgeführt und dient insbesondere der Bestimmung der Korngröße polykristalliner Materialien.

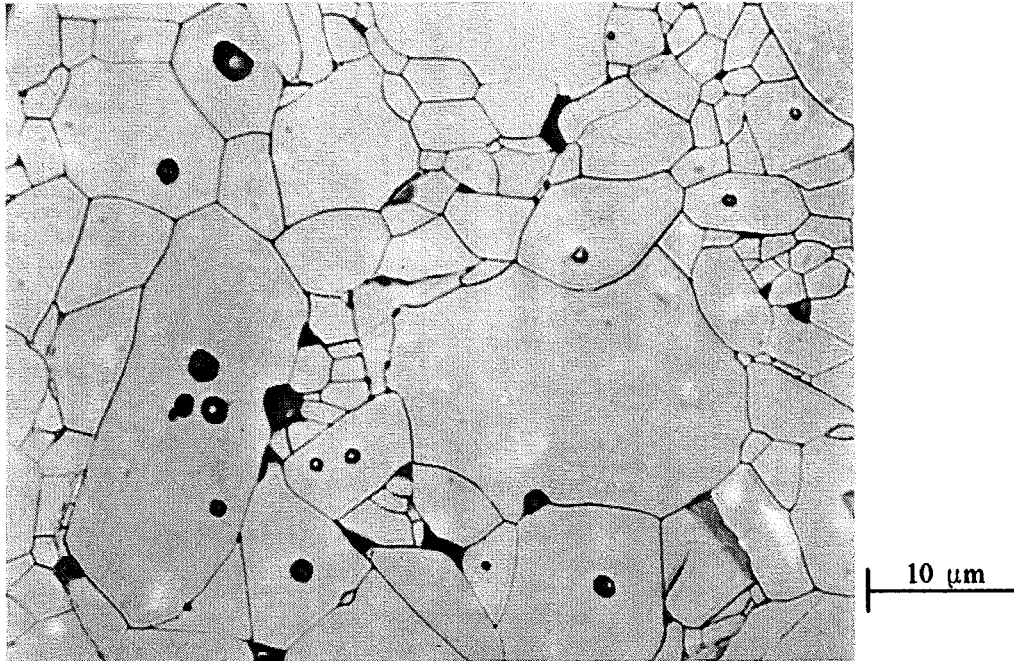


Abb. 5.3 Gefüge des polykristallinen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al23) mit 2000-facher Vergrößerung.

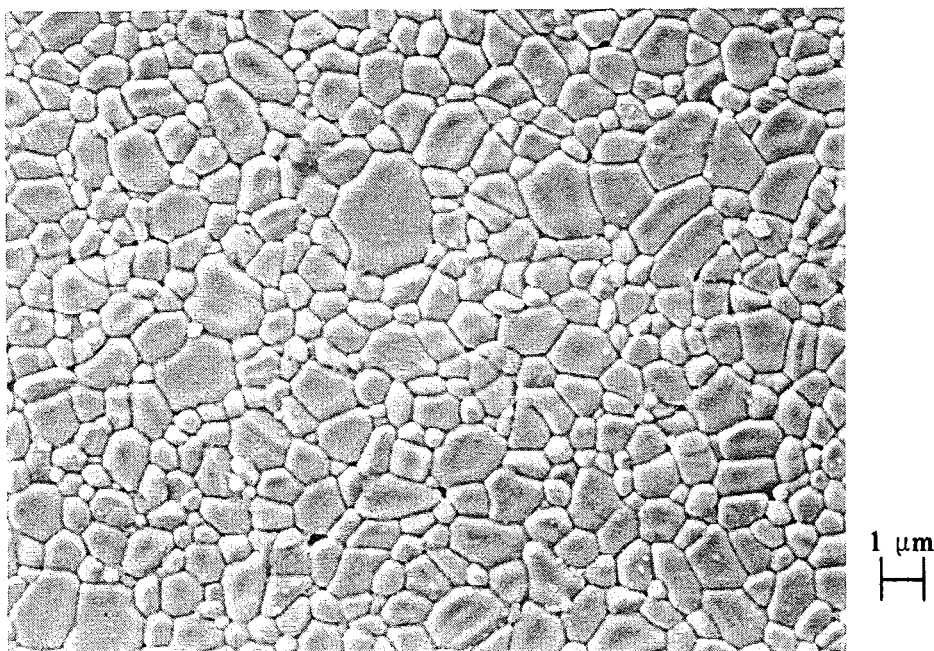


Abb. 5.4 Gefüge des polykristallinen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Bio) mit 5000-facher Vergrößerung.

Die beiden  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben wurden mit Salzsäure bei  $200^\circ\text{C}$  30 min lang geätzt. Aufgrund der Untersuchungen von B. Schulz /58/ konnte durch Flächenanalyse, für Al23 eine mittlere Korngröße von  $13,7\ \mu\text{m}$  und für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Bio) eine mittlere Korngröße von  $2,5\ \mu\text{m}$  ermittelt werden. Die Verunreinigungen in den Einschlüssen von Al23 (Abbildung 5.3) sind Al und Mg, die als zweite Phase vorliegen.

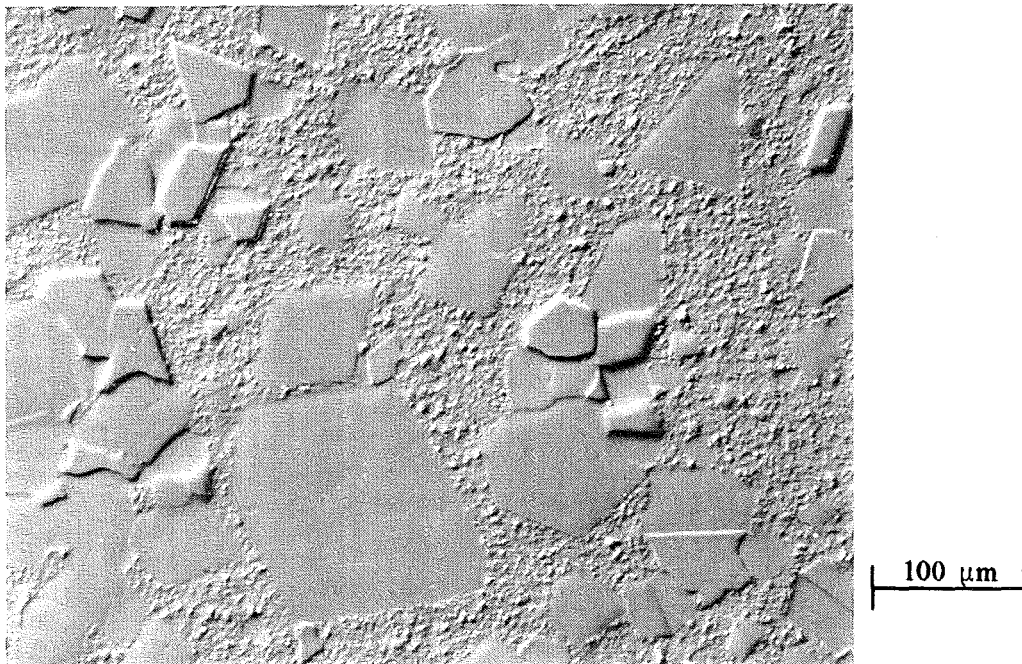


Abb. 5.5 Gefüge des polykristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mit 200-facher Vergrößerung.

Die Spinell-Probe (Abb. 5.9) wurde mit  $\text{SiO}_2$  poliert und im Interferenzkontrast aufgenommen.

Die mittlere Korngröße dieses Materials schwankt von  $2\ \mu\text{m}$  bis  $140\ \mu\text{m}$ , wobei die sehr kleinen ( $< 5\ \mu\text{m}$ ) und sehr großen Körner ( $> 100\ \mu\text{m}$ ) dominieren.

Nach Abbildung 5.5 geht der Homogenitätsbereich des Spinells unterhalb von  $1000^\circ\text{C}$  in eine Strichphase über. Durch die nichtstöchiometrische Zusammensetzung des Spinell-PK liegen ca. 6 Mass.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (siehe Tab. 5.2) als zweite Phase vor, die aber mengenmäßig nicht dem feinkörnigen Anteil zugeschrieben werden können.

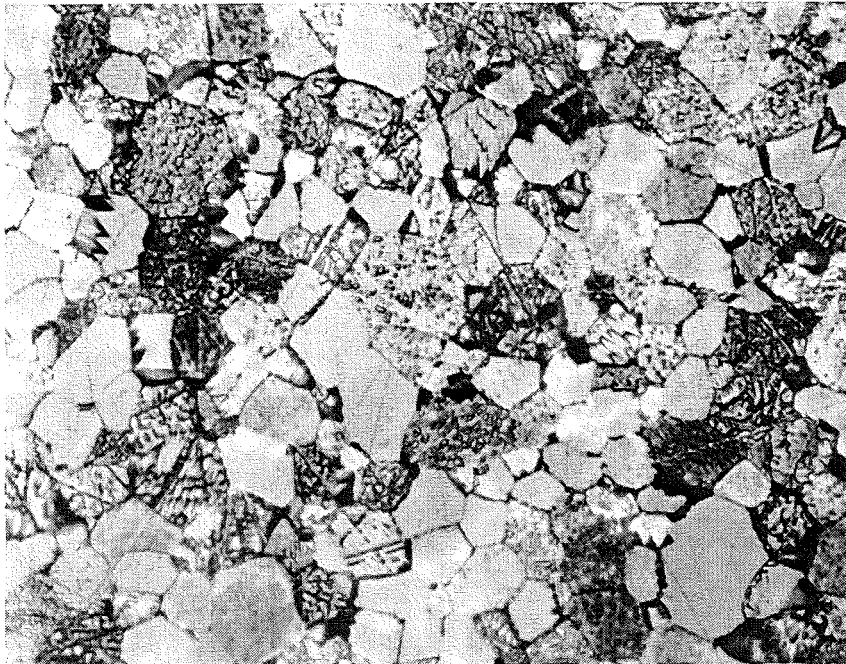


Abb.5.6 Gefüge des polykristallinen AlN (AlN-Shapal) mit 1000-facher Vergrößerung.

Die Sichtbarmachung des Gefüges des AlN-Shapal (Abb. 5.6) wurde mit siedender Salzsäure (wenige Minuten) erzeugt. Beim Ätzvorgang wurden die einzelnen AlN-Körner unterschiedlich stark angegriffen. Dieser Effekt beim Ätzen von AlN wurde auch von /105/ bereits beobachtet. Doch der Grund für diesen unterschiedlichen Oberflächenangriff ist noch unbekannt. Eine Mehrphasigkeit dieses Materials kann aufgrund der chemischen Analyse ausgeschlossen werden. Die mittlere Korngröße des AlN-Shapal liegt bei ca.  $7,5 \mu\text{m}$ . Bei einigen Kongruenzen sind Löcher und breite Spalten zu erkennen. Durch den Ätzvorgang könnten bereits kleine Körner herausgeätzt worden sein.

## 5.4 Bestimmung der Versetzungsdichte

Neben der qualitativen und quantitativen Untersuchung der Versetzungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) kann auch mit dem Lichtmikroskop, mittels geeigneter Ätzverfahren (geringerer Zeitaufwand der Probenherstellung und größere Beobachtungsfläche) eine quantitative Aussage über die Versetzungsdichte gemacht werden.

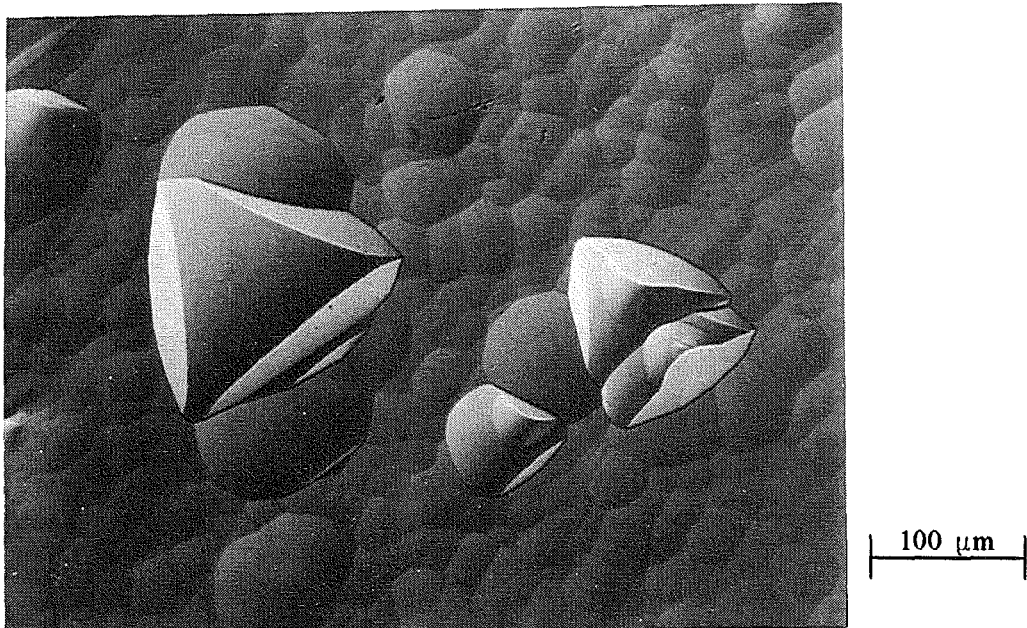


Abb. 5.7 Lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten Probe des Hemex-Saphir in Richtung der  $c$ -Achse mit 200-facher Vergrößerung aufgenommen.

Der optisch polierte Saphir (Abb. 5.7) wurde mit konzentrierter Phosphorsäure bei  $300^{\circ}\text{C}$  75 Minuten lang geätzt. Die  $c$ -Achse dieses Materials verläuft hier senkrecht zur Bildfläche. Die bei diesem Ätzvorgang entstandenen dreieckigen Ätzgrübchen entsprechen den Ergebnissen in der Literatur /106/. Da der Ätzvorgang bevorzugt entlang der Gleitebenen erfolgt, entstehen bei hexagonaler Struktur des Saphirs in Richtung der  $c$ -Achse dreieckige Ätzgrübchen, die den für das hexagonale System typischen  $120^{\circ}$ -Winkel wiedergeben. Die lichtmikroskopische Aufnahme mit Farbfilter läßt die Ätzgrübchen fälschlicherweise als Erhebungen erscheinen.

Die Ursache für den wolkenartigen Hintergrund ist noch nicht bekannt.



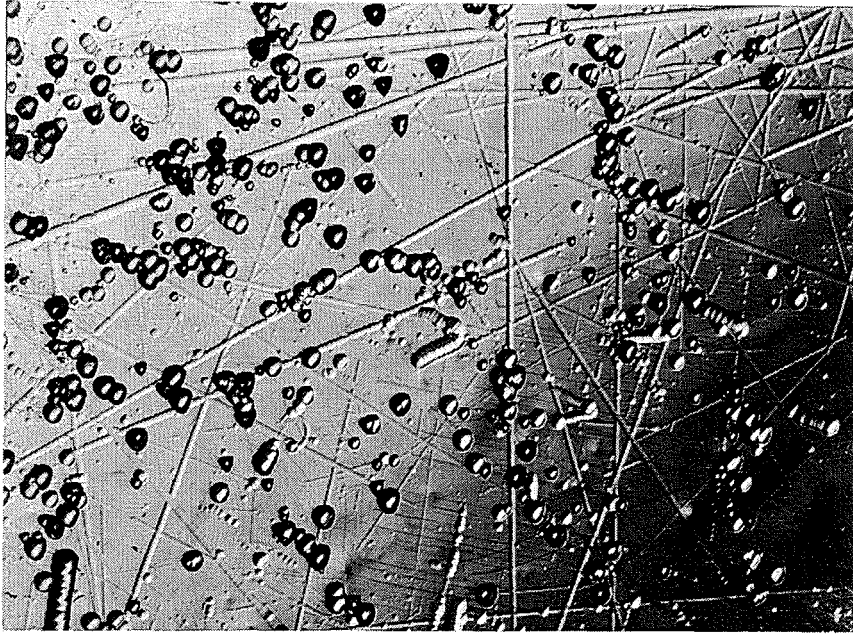


Abb. 5.8 Lichtmikroskopische Aufnahme des Hemex-Saphir in Richtung der c-Achse mit 50-facher Vergrößerung beobachtet.

Die Abbildung 5.8 zeigt mit 50-facher Vergrößerung einen guten Überblick über die Anzahl der Versetzungen in diesem Material. Die Versetzungsdichte liegt bei ca.  $1,2 \cdot 10^4$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$ . Die Ätzgrübchen sind durch eine zu große Ätzdauer an den Kanten schon stark abgerundet. Dennoch ist ihre dreieckige Form noch gut zu erkennen. Die Ätzfiguren der Kratzer blieben bei der Bestimmung der Versetzungsdichte natürlich unberücksichtigt.

Der wolkenartige Hintergrund ist in Abbildung 5.8 nicht mehr zu erkennen. Die Annahme, daß es sich hierbei nach /107/ um Spannungsfelder der Punktdefekte handeln könnte ist daher nicht haltbar.

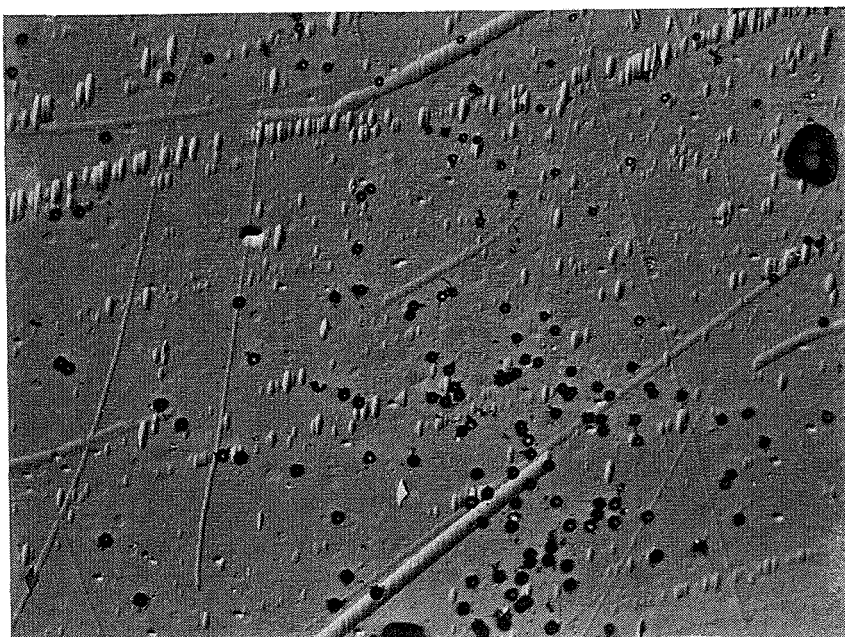


Abb. 5.9 Lichtmikroskopische Aufnahme des Hemex-Saphir in Richtung der a-Achse mit 100-facher Vergrößerung.

Der Saphir wurde auch in Richtung der a-Achse mit konzentrierter Phosphorsäure bei 300°C geätzt. Die Ätzdauer lag bei 120 Minuten. Nach 75 Minuten wurde in 15 Minutenzyklen die Probe untersucht. Die Form der Ätzgrübchen ist in Abbildung 5.9 nur zu erahnen. Bei dem Saphir in Richtung der a-Achse müssen die Ätzgrübchen eine quadratische Form besitzen, die in dieser Abbildung nicht eindeutig wiedergegeben wird. Ein weiterer Ätzvorgang würde die Ätzgrübchen vergrößern, aber die Kanten der Ätzfiguren noch unschärfer werden lassen. Die ellipsenförmigen Ätzfiguren waren ursprünglich Kratzer auf der Oberfläche und bleiben damit bei der Bestimmung der Versetzungsdichte unberücksichtigt. Zur Bestimmung der Versetzungsdichte werden die Ätzfiguren mit den unscharfen Kanten ausgezählt, die in Abbildung 5.10 genauer betrachtet werden können. Aus Abbildung 5.9 resultiert somit eine Versetzungsdichte von ca.  $1,5 \cdot 10^4$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$ .

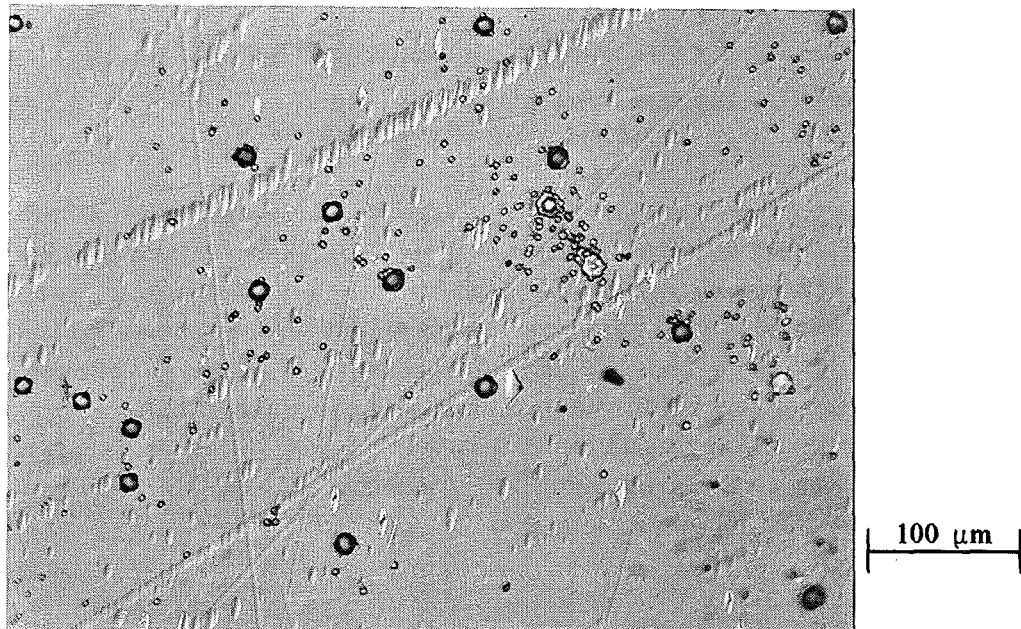


Abb. 5.10 Lichtmikroskopische Aufnahme des Hemex-Saphirs in Richtung der a-Achse mit 200-facher Vergrößerung aufgenommen.

Die Ätzfiguren des Saphirs in Richtung der a-Achse sind wesentlich kleiner als bei dem Saphir in Richtung der c-Achse. Auch der wolkenartige Hintergrund in Abbildung 5.7 ist beim Saphir in Richtung der a-Achse nicht mehr zu erkennen. Da in Abbildung 5.10 der Einfluß von Rissen auf die Versetzungsdichte nicht auszuschließen ist, muß die Versetzungsdichte von ca.  $1,5 \cdot 10^4$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  für den Hemex-Saphir in Richtung der a-Achse zugrunde gelegt werden.

Durch den Ätzvorgang der Saphirprobe (Abbildung 5.10) sind Risse im Material entstanden, die zusätzlich Versetzungen erzeugten. Die Risse befinden sich außerhalb der Abbildung. Die Versetzungen vor und nach der Ribbildung unterscheiden sich eindeutig durch die Größe der Ätzfiguren und durch das Ätzstadium, das bei den ursprünglichen Versetzungen weiter fortgeschritten ist. Es war somit nicht unerwartet, daß beim Auszählen der großen und kleinen quadratischen Ätzfiguren eine Versetzungsdichte von ca.  $1 \cdot 10^6$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  erzielt wurde. Werden hingegen nur die großen quadratischen Ätzfiguren berücksichtigt, liegt die Versetzungsdichte bei ca.  $7 \cdot 10^3$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$ .

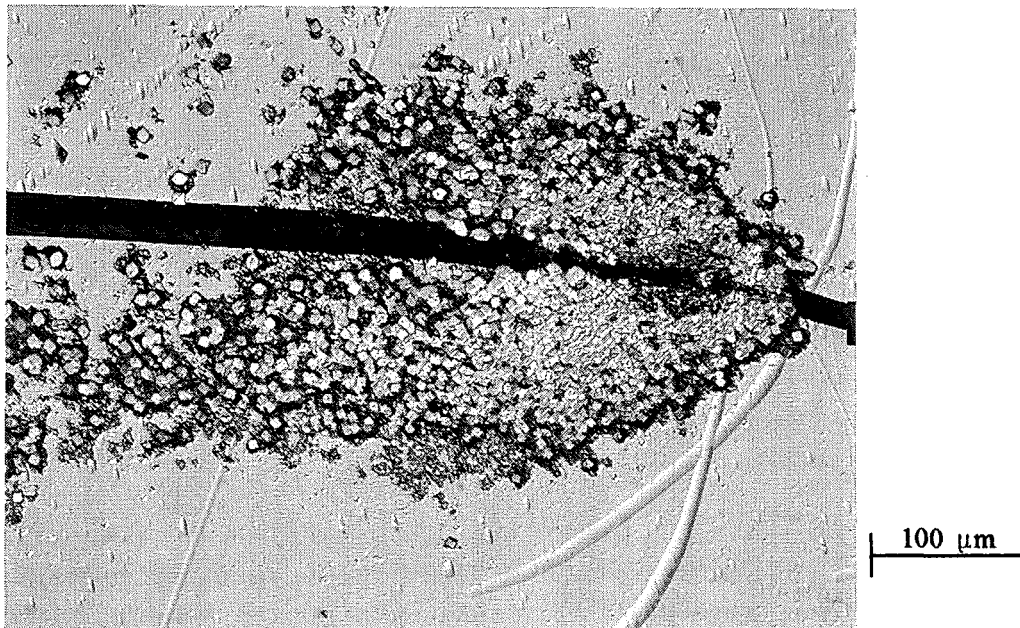


Abb. 5.11 Lichtmikroskopische Aufnahmen des Hemex-Saphirs in Richtung der a-Achse mit 200-facher Vergrößerung aufgenommen.

Die quadratischen Ätzgrübchen der durch den Riß induzierten Versetzungen sind sehr gut zu erkennen (Abb. 5.11). Durch eine erneute Ätzdauer von ca. 20 Minuten und möglicherweise durch den geringeren Abstand der Ätzfiguren zu dem Riß sind die Ätzgrübchen in dieser Abbildung wesentlich größer als die entsprechenden kleinen Ätzfiguren in Abbildung 5.10.

Durch den Nachweis der rißinduzierten Versetzungen in Abbildung 5.11 wird eindeutig bewiesen, daß die quadratischen Ätzgrübchen aus den Abbildungen 5.9 bis 5.11 den Versetzungen zugeordnet werden können.

Die Versetzungsdichte des Hemex-Saphirs von ca.  $1,5 \cdot 10^4$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  liegt in dem von /106/ angegebenen Bereich der Versetzungsdichte unterschiedlicher Saphire von  $10^2$  bis  $10^8$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$ .

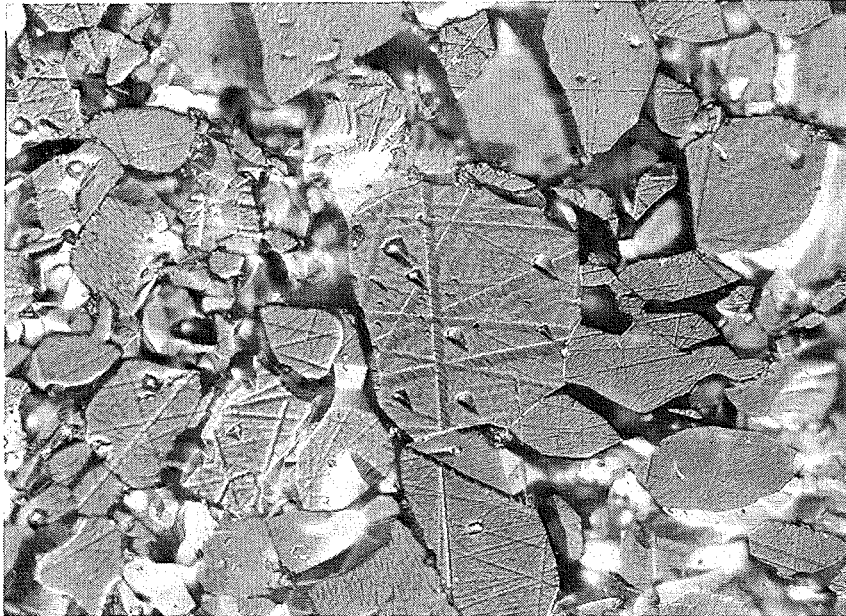


Abb. 5.12 Lichtmikroskopische Aufnahme eines polykristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Al23) mit 500-facher Vergrößerung aufgenommen.

Das polykristalline  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Al23) (Abb. 5.12) wurde wie der Hemex-Saphir mit konzentrierter Phosphorsäure bei  $300^\circ\text{C}$  geätzt. Die Ätzdauer mußte auf ca. 40 Minuten reduziert werden, da bei dem polykristallinen Material bevorzugt die Korngrenzflächen angeätzt werden. Wie in obiger Abbildung leicht erkennbar ist, sind die kleinen Körner bereits herausgeätzt worden. Auf der Oberfläche des mittleren Kornes sind 7 eindeutig dreieckig-förmige Ätzgrübchen zu erkennen. Doch bei genauerem Hinsehen sind noch weitere sehr kleine dreieckige Ätzfiguren zu erkennen, die bei längerer Ätzdauer deutlicher zum Vorschein kommen würden. Durch die reduzierte Ätzdauer ist nur eine Mindest-Versetzungsdichte von ca.  $2 \cdot 10^4$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  abzuschätzen. Die Kratzer an der Oberfläche des mittleren Kornes sind in diesem Stadium nur leicht angeätzt und deuten auf einen noch nicht abgeschlossenen Ätzvorgang hin.

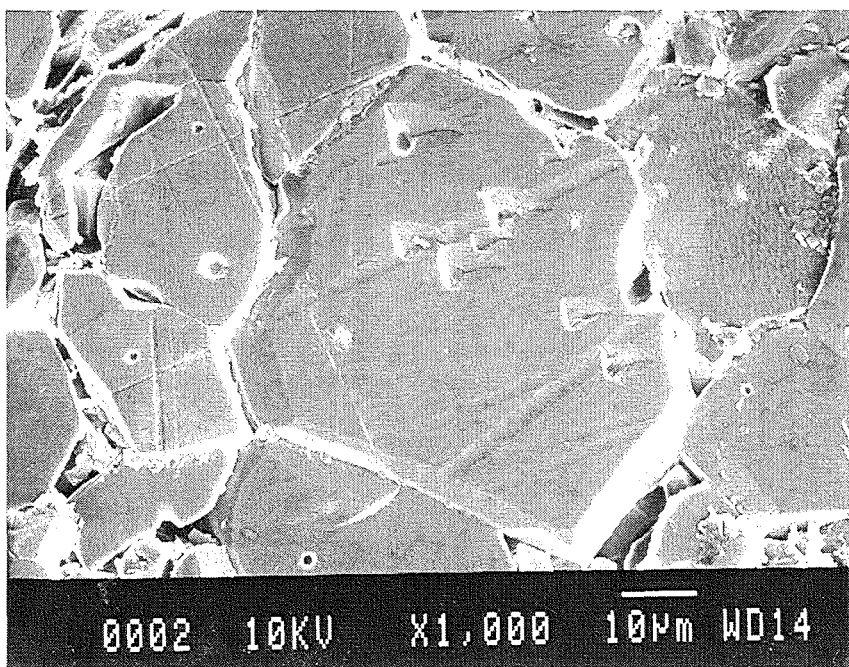


Abb. 5.13 REM-Aufnahme eines polykristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Al23) mit 1000-facher Vergrößerung.

Die Aufnahme in Abbildung 5.13 wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht.

Die in Abbildung 5.12 gezeigten dreieckigen Ätzfiguren werden mit dem REM als Vertiefungen (Ätzgrübchen) erkennbar. Auch bei dieser Abbildung lassen sich mit genauerer Betrachtung sehr viele kleine Ätzgrübchen auf der Oberfläche des mittleren Kornes erkennen. Mit Berücksichtigung der noch zu beobachtenden kleinen Ätzgrübchen befinden sich 13 Ätzfiguren auf dem mittleren Korn (Fläche des Kornes =  $0,006\text{cm} \cdot 0,006\text{cm}$ ). Hieraus resultiert eine Mindest-Versetzungsdichte von ca.  $3,6 \cdot 10^5$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$ . In der Mitte des Kornes sind sehr schwer erkennbare kleine Schattierungen auf der Oberfläche vorhanden. Mit ausreichender Ätzdauer von 75 Minuten wie bei dem Hemex-Saphir könnten durchaus mehr als 100 Ätzgrübchen auf dem Korn sichtbar werden. Dies würde einer Versetzungsdichte von ca.  $3 \cdot 10^6$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  entsprechen. Aus dieser Abbildung kann für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein Bereich der Versetzungsdichte zwischen  $10^6$  und  $10^7$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  abgeschätzt werden.

Bei dem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bio konnte dieser Versetzungsnachweis nicht durchgeführt werden, da die Körner des Bio-Materials mit einer mittleren Größe von  $2,5 \mu\text{m}$  schon nach 20 Minuten herausgeätzt wurden.

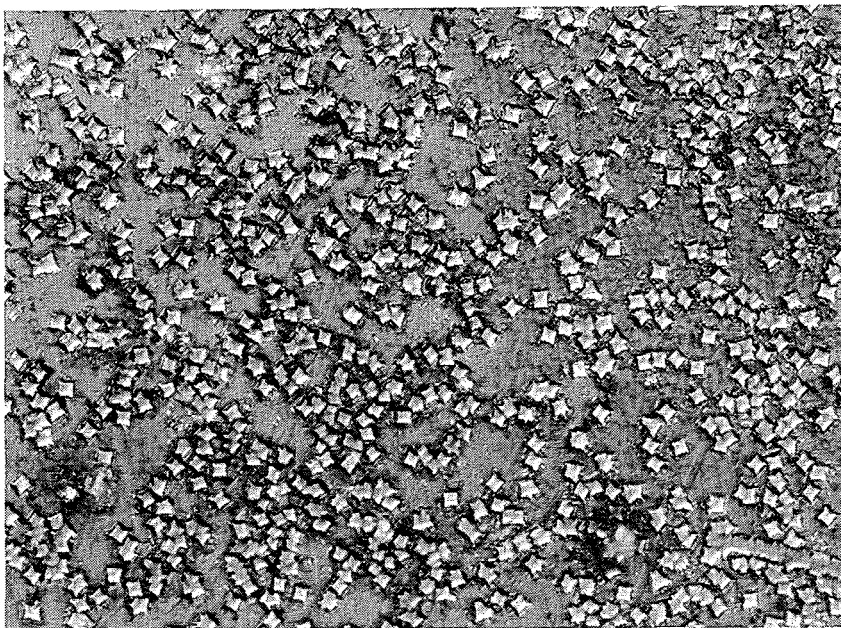


Abb. 5.14 Lichtmikroskopische Aufnahme eines einkristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mit 500-facher Vergrößerung aufgenommen.

Der einkristalline Spinell (Abbildung 5.14) wurde mit konzentrierter Schwefelsäure bei  $200^\circ\text{C}$  8 Minuten lang geätzt.

Die in der Abbildung sichtbaren quadratischen Ätzfiguren sind Erhebungen, die auch schon von /107/ beim Ätzen von  $\text{MgO}$  mit Phosphorsäure nachgewiesen und den Versetzungen zugeordnet werden konnte. Der physikalische Hintergrund für die Entstehung dieser Ätzhügel ist noch unbekannt.

Die kubische Gitterstruktur des  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ist in den quadratischen Ätzfiguren gut wieder zu erkennen. Durch Auszählen dieser Ätzhügel wird eine Versetzungsdichte von ca.  $2,2 \cdot 10^6$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  ermittelt.

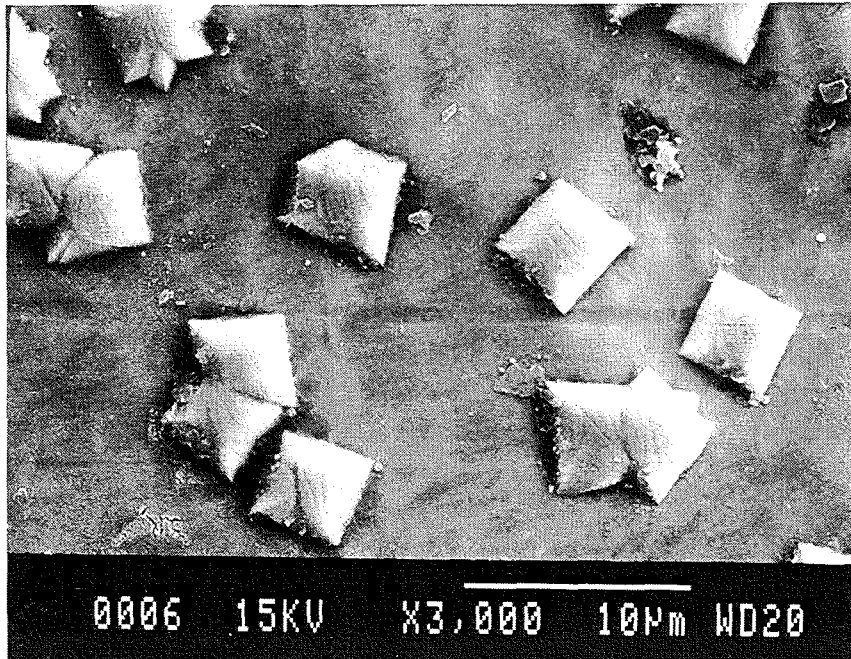


Abb. 5.15 REM-Aufnahme eines einkristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mit 3000-facher Vergrößerung.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) werden die Ätzfiguren als Ätzhügel in Abbildung 5.15 sichtbar. Die Ätzhügel haben eine Kantenlänge von ca. 5  $\mu\text{m}$ .

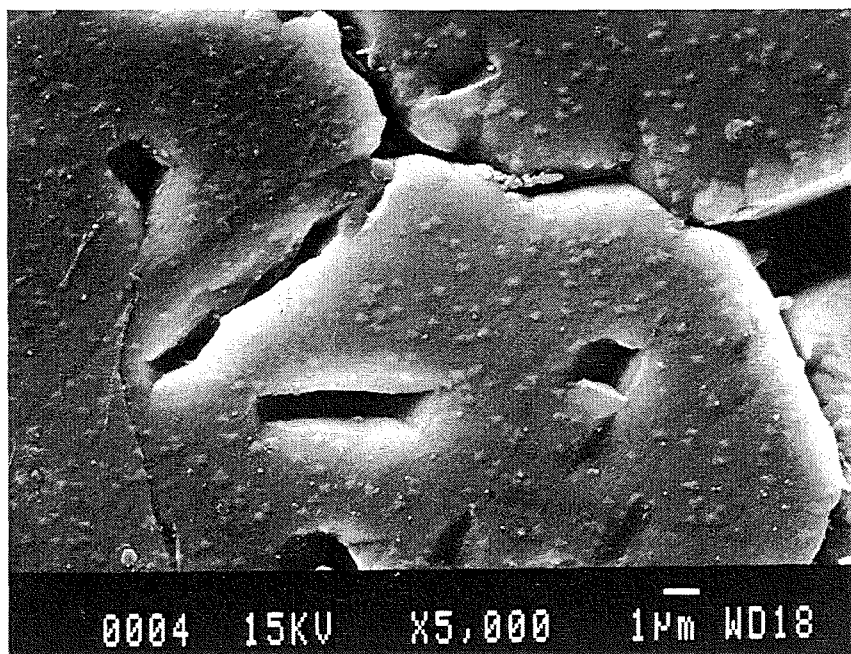


Abb. 5.16 REM-Aufnahme eines polykristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mit 5000-facher Vergrößerung.

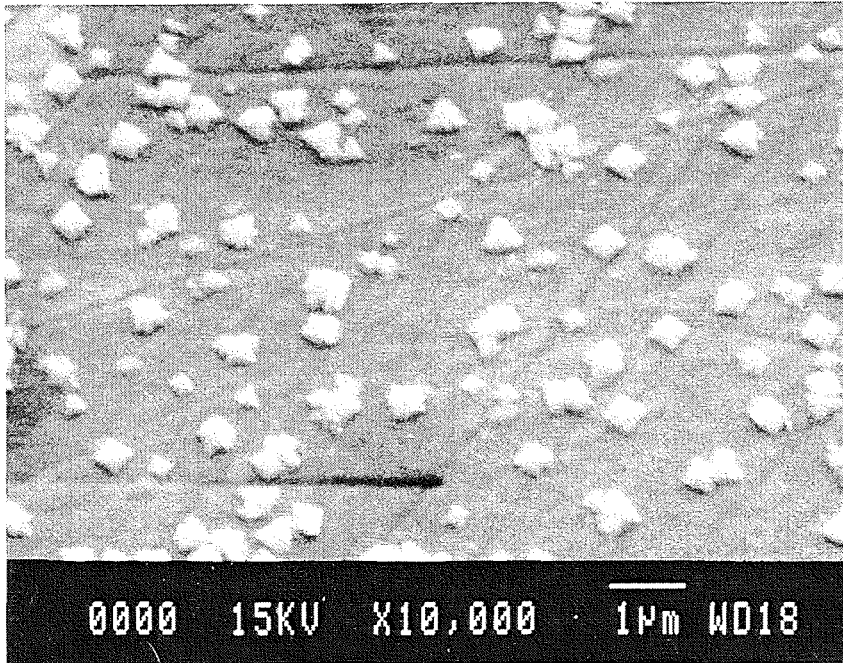


Abb. 5.17 REM-Aufnahme eines polykristallinen MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit 10000-facher Vergrößerung.

Der polykristalline Spinell (Abbildung 5.17) wurde, wie der Spinell-Einkristall mit konzentrierter Schwefelsäure geätzt. Die Ätzdauer betrug 5 Minuten (3 min + 2 min). Die Abbildungen 5.16 und 5.17 geben einen guten Überblick über die Versetzungsdichte, die bei diesem Material bei ca.  $1,6 \cdot 10^8$  Versetzungen pro cm<sup>2</sup> liegt. Wie beim  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind auch bei dem polykristallinen Spinell die Ätzfiguren aufgrund der geringeren Ätzdauer wesentlich kleiner als bei dem einkristallinen Material.

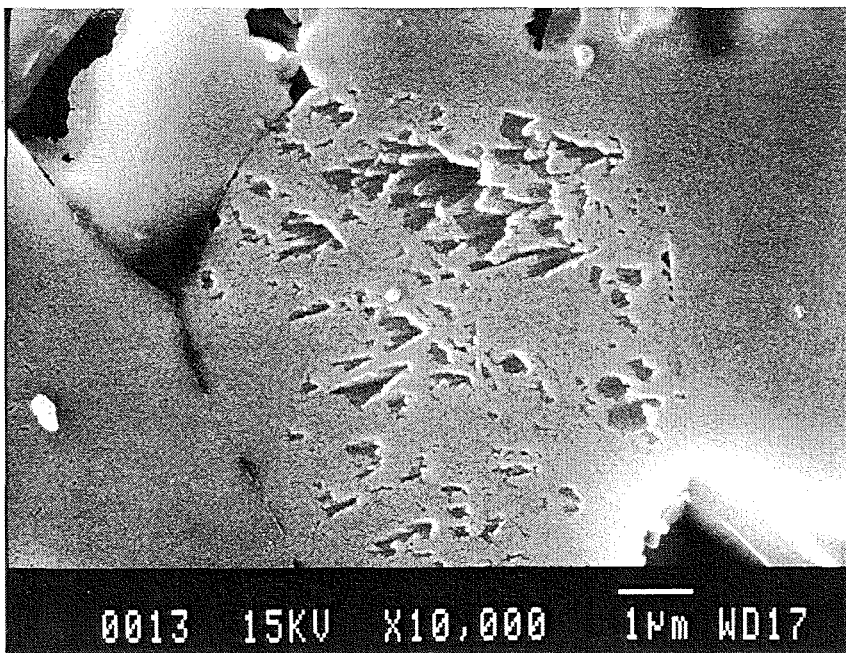


Abb. 5.18 REM-Aufnahme eines polykristallinen AlN (AlN-Shapal) mit 10000-facher Vergrößerung.

Das AlN (Abb. 5.18) wurde mit siedender, 5 prozentiger Natronlauge 15 Minuten lang geätzt. In dieser Abbildung ist schon der Verlust kleinerer Körner zu beobachten. Die Natronlauge hat tiefe Löcher in das mittlere AlN-Korn hinein geätzt, die nicht mit Sicherheit auf Versetzungen zurückzuführen sind. Bei dem AlN-Shapal kann somit keine Aussage über die Versetzungsdichte gemacht werden.

Beim Hemex-Saphir in Richtung der c- und a-Achse, sowie bei dem polykristallinen und einkristallinen Spinell konnte ein eindeutiger Nachweis der Versetzungsdichte durchgeführt werden. Hieraus ergaben sich folgende Werte für die Versetzungsdichte.

Hemex-Saphir (c-Achse):	$N_d = 1,2 \cdot 10^4$ Versetzungen/cm <sup>2</sup>
Hemex-Saphir (a-Achse):	$N_d = 1,5 \cdot 10^4$ Versetzungen/cm <sup>2</sup>
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -EK:	$N_d = 2,2 \cdot 10^6$ Versetzungen/cm <sup>2</sup>
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PK:	$N_d = 1,6 \cdot 10^8$ Versetzungen/cm <sup>2</sup>

Die Versetzungsdichte des Hemex-Saphir ist in beiden Kristallrichtungen ähnlich groß. Der einkristalline Spinell besitzt eine mehr als hundertfach höhere Versetzungsdichte als der Hemex-Saphir. Da sich mit zunehmendem Widerstand durch die Spannungsfelder der Versetzungen das Wärmeleitfähigkeitsmaximum verringert und zu höheren Temperaturen hin verschiebt, so wird die Temperatur des Wärmeleitfähigkeitsmaximums vom Spinell voraussichtlich höher sein, als die des Saphirs. Die Versetzungsdichte des polykristallinen Spinell ist wiederum wesentlich höher als die des Spinell-EK.

Für das polykristalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al23) konnte eine Mindest-Versetzungsdichte von ca.  $2 \cdot 10^4$  Versetzungen pro cm<sup>2</sup> bestimmt werden. Die wahre Versetzungsdichte von Al23 liegt nach Abschätzungen aus Abbildung 5.15 im Bereich von  $10^6$  bis  $10^7$  Versetzungen pro cm<sup>2</sup>.



### 5.5 Dichte, Schallgeschwindigkeit und Gitterkonstante

Die Kenntnis der Dichte der Materialien ist notwendig, um einerseits die Wärmeleitfähigkeit aus der gemessenen Temperaturleitfähigkeit (siehe Gl. 1.2) und andererseits den Wärmewiderstand durch Grenzflächen zu berechnen (siehe Gl. 2.32). Ferner wird zur Berechnung des Wärmewiderstandes durch Grenzflächen die mittlere Schallgeschwindigkeit benötigt, die aus der longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeit mit der Beziehung /23/

$$\bar{v} = 1/3 \cdot (v_1 + 2 \cdot v_t) \quad (5.1)$$

ermittelt werden kann. Weiterhin ist die Kenntnis der longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeit erforderlich, um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten analytisch zu beschreiben. Lediglich beim AlN kann mit der Angabe der Verunreinigungsmenge aus der chemischen Analyse ein Wärmewiderstand durch Punktdefekte berechnet werden. Hierfür ist neben der Verunreinigungsmenge und die mittlere Schallgeschwindigkeit auch das Volumen der Elementarzelle notwendig, die aus den Gitterkonstanten berechnet wird.

Die Dichte der zu untersuchenden Materialien wurde mittels Tauchwägung (Gewicht der Probe unter Wasser) und dem Gewicht der Probe bestimmt.

Die Schallgeschwindigkeit konnte mit der Apparatur USIP 12 von Krautkrämer-Branson ermittelt werden.

	Saphir II c-Achse	Saphir II a-Achse	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PK (Al23)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PK (Bio)
$\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	3,980 ± 0,004	3,980 ± 0,004	3,902 ± 0,004	3,922 ± 0,005
$v_1$ in m/s	11200 ± 200	11300 ± 200	10400 ± 200	10420 ± 200
$v_t$ in m/s	6120 ± 150	6630 ± 150	6270 ± 150	6270 ± 150

Tab. 5.4 Dichte ( $\rho$ ), longitudinale ( $v_1$ )- und transversale Schallgeschwindigkeit ( $v_t$ ) von Hemex-Saphir unterschiedlicher Kristallorientierung und 2 polykristalliner  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben (Al23 und Bio) bei Raumtemperatur.

	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -EK	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PK	AlN-PK (Shapal)
$\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	3,569 ± 0,004	3,572 ± 0,011	3,244 ± 0,007
$v_1$ in m/s	10010 ± 200	9650 ± 200	10880 ± 200
$v_t$ in m/s	5270 ± 150	5490 ± 150	6430 ± 150
a in nm	/	0,8076 ± 0,0005	0,3111 ± 0,0005
c in nm	/	/	0,4977 ± 0,0005

Tab. 5.5 Dichte ( $\rho$ ), longitudinale ( $v_1$ )- und transversale Schallgeschwindigkeit ( $v_t$ ) von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PK und AlN-PK (Shapal), sowie die Gitterkonstanten von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PK und AlN-Shapal.

Die Gitterkonstanten des MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PK und des AlN-PK wurde mit einem Röntgen-diffraktometer ermittelt.

Die mit Tauchwägung bestimmten Dichten in den Tabellen 5.4 und 5.5 dieser Materialien wurden auf die von /93,102,108/ angegebenen theoretischen Dichten normiert:

$$\begin{aligned}
 \rho(\text{Saphir}) &= (99,75 \pm 0,10)\% \cdot \rho_{\text{theor.}} && \text{mit } \rho_{\text{theor.}} = 3,990 \text{ g/cm}^3 \\
 \rho(\text{Al23}) &= (97,79 \pm 0,10)\% \cdot \rho_{\text{theor.}} && \text{"} \\
 \rho(\text{Bio}) &= (98,30 \pm 0,13)\% \cdot \rho_{\text{theor.}} && \text{"} \\
 \rho(\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-EK}) &= (99,47 \pm 0,11)\% \cdot \rho_{\text{theor.}} && \text{mit } \rho_{\text{theor.}} = 3,588 \text{ g/cm}^3 \\
 \rho(\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-PK}) &= (99,55 \pm 0,31)\% \cdot \rho_{\text{theor.}} && \text{"} \\
 \rho(\text{AlN-Shapal}) &= (99,51 \pm 0,22)\% \cdot \rho_{\text{theor.}} && \text{mit } \rho_{\text{theor.}} = 3,260 \text{ g/cm}^3
 \end{aligned}$$

Die Dichte von Hemex-Saphir, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK und -PK, sowie von AlN-Shapal liegt weniger als 0,6 % unterhalb der jeweiligen theoretischen Dichte. Lediglich die beiden polykristallinen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Materialien weichen bis zu 2,2 % von der theoretischen Dichte des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab.

Die Porosität des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bio ist aufgrund der Dichte ungefähr gleich 1,7 %.

Für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit wird die geringe Porosität dieser Materialien vernachlässigt.

In Kapitel 5 wurden folgende Größen ermittelt, die zur analytischen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit notwendig sind:

- Verunreinigungen
- Versetzungsdichte
- Korngröße
- Dichte
- Schallgeschwindigkeit
- Gitterkonstante

Mittels dieser Angaben können die extrinsischen Wärmewiderstände durch Punktdefekte, Versetzungen und Grenzflächen errechnet werden, wobei nach Gleichung 4.5 die Kenntnis der Gitterkonstanten zur Bestimmung des Wärmewiderstandes durch Punktdefekte als Massendefekte nicht erforderlich ist. Lediglich für die theoretische Berechnung dieses Wärmewiderstandes ist nach Gleichung 2.28 die Kenntnis der Gitterkonstanten zur Bestimmung des Volumens der Elementarzelle des Materials notwendig.

## 6. Experimentelle Untersuchungen

### 6.1 Spezifische Wärme

#### 6.1.1 Meßprinzip und Meßapparatur

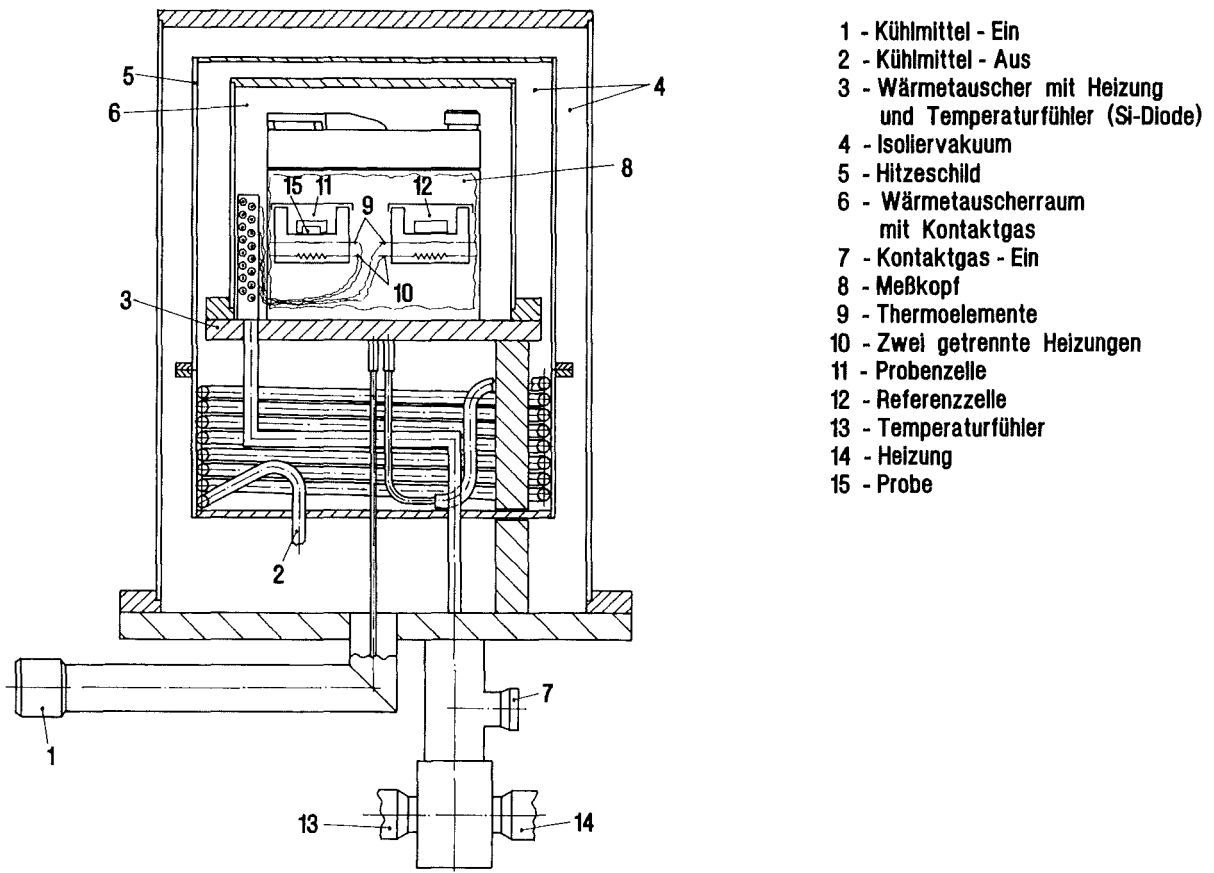


Abb. 6.1 Schematische Darstellung des Cryo-DSC II ohne Rechneinheit.

Die Grundvoraussetzung für die Messung der spezifischen Wärme mit dem DSC II (Differential Scanning Calorimeter II) ist die Sicherstellung des Zwillingsprinzips und der Gesamtstabilität der Messung. Hierbei müssen Proben- (11) und Referenzzelle (12) identisch sein. Das DSC II (Abb. 6.1) arbeitet nach dem Prinzip der Leistungskompensation. Die Proben- und die Referenzzelle besitzen voneinander getrennte Thermoelemente (9) und getrennte Heizungen (10). Während des Aufheizvorganges wird den Zellen die notwendige Energie zugeführt, um eine Temperaturgleichheit beider Zellen gewährleisten zu können. In dem Fall, daß sich in der Probenzelle die Probe befindet und die Referenzzelle leer ist, ist die Differenz der zugeführten Leistung beider Zellen ein Maß für die spezifische Wärme der Probe.

Da mit dieser Apparatur die spezifische Wärme im Tieftemperaturbereich bestimmt werden soll, befindet sich der Meßkopf (8) in einem Kryostaten. Das Kühlmittel dieses Verdampferkryostaten (flüssiger Stickstoff oder flüssiges Helium) gelangt über eine Kapillare (1) in den Wärmetauscher (Kupferplatte mit Kapillare) (3) und wird über eine Kapillarwicklung wieder herausgeführt (2). Mit der Heizung des Wärmetauschers kann eine konstante Temperatur eingestellt werden, die mit einem Temperaturfühler (Si-Diode) erfaßt wird. Das Kontaktgas im Wärmetauscherraum (6) (Helium-Gas) sorgt für eine homogene Temperaturverteilung.

Zu Beginn der Messung wird mit einer leeren Proben- und Referenzzelle eine Basislinie bestimmt. Danach erfolgt die Messung mit der Probe in der Probenzelle und leerer Referenzzelle. Im Anschluß an diese Messung wird zur Kontrolle ein Standard-Material in der Probenzelle gegen die leere Referenzzelle gefahren.

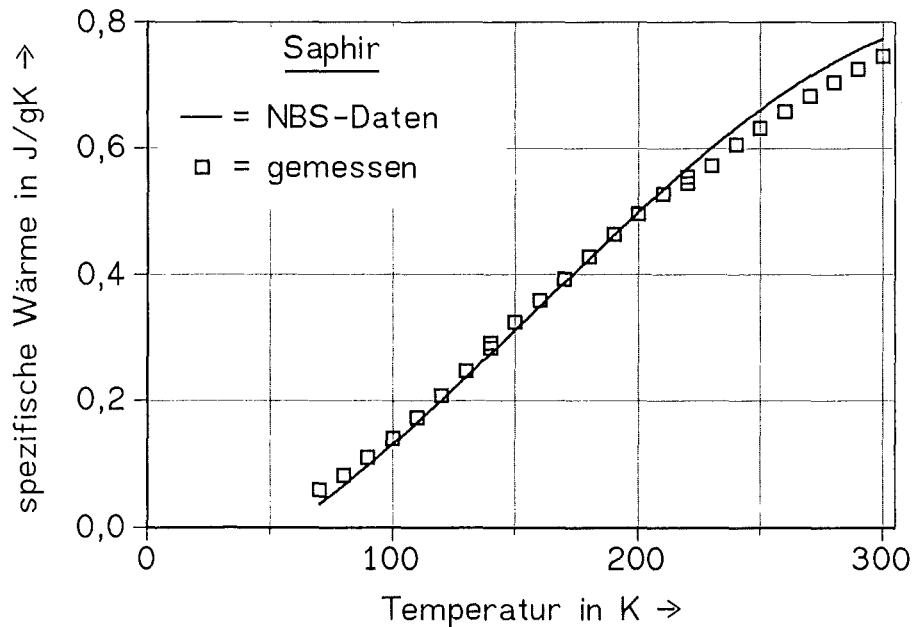


Abb. 6.2 Spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur eines NBS-Standards (Saphir) /109/ im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

Die spezifische Wärme des Saphirs in Abbildung 6.2 wurde mit der **Differenzmethode** errechnet /110/:

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{dH/dt}{dT/dt} \cdot \frac{x_{\text{Probe-Basislinie}}}{x_{\text{Schreiberbreite}}} \cdot 60 \cdot 4,1868 \quad (6.1)$$

- $c_p$  = spezifische Wärme der Probe (Saphir) in J/gK
- $m$  = Masse der Probe in mg
- $dH/dt$  = einstellbare Empfindlichkeit des DSC II in J/s · 4,1868
- $dT/dt$  = Heizrate in K/min
- $x_{\text{Probe-Basislinie}}$  = Streckendifferenz von Basislinien- und Probenkurve in mm
- $x_{\text{Schreiberbreite}}$  = maximal möglicher Ausschlag des Schreibers in mm

Die Abbildung 6.2 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen der Messung und den NBS-Daten (National Bureau of Standards) des Saphirs.

Um die Differenz der spezifischen Wärme im unteren und oberen Temperaturbereich weiter zu reduzieren, wird für die Bestimmung der spezifischen Wärme der zu untersuchenden Materialien die **Vergleichsmethode** angewendet /110/:

$$c_{p; Probe} = \frac{c_{p; Saphir} \cdot m_{Saphir} \cdot x_{Probe-Basislinie}}{x_{Saphir-Basislinie} \cdot m_{Probe}} \quad (6.2)$$

$c_{p; Probe}$	= spezifische Wärme der Probe in J/gK
$c_{p; Saphir}$	= spezifische Wärme des Saphirs nach NBS in J/gK
$m_{Probe}$	= Masse der Probe in mg
$m_{Saphir}$	= Masse des Saphirs in mg
$x_{Probe-Basislinie}$	= Streckendifferenz von Basislinien- und Probenkurve in mm
$x_{Saphir-Basislinie}$	= Streckendifferenz von Basislinien- und Saphirkurve in mm

In dem Fall, daß die Isothermen der Basislinie, der Saphirkurve und der Probenkurve sich nicht decken, müssen die Streckendifferenzen von Probenkurve zu Basislinie und von Saphirkurve zu Basislinie wie folgt korrigiert werden:

$$x_{Probe-Basislinie}^{korr.} = x_{Probe-Basislinie} + \Delta S_{Probe} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta T_{max}}$$

$$\text{mit } \Delta S_{Probe} = S_{Basislinie} - S_{Probe}$$

$S_{Basislinie}$  = Ausschlag der Isothermen der Basislinie auf dem Schreiberpapier in mm

$S_{Probe}$  = Ausschlag der Isothermen der Probe auf dem Schreiberpapier in mm

$\Delta T_{max}$  = Endtemperatur minus Anfangstemperatur der Messung

$\Delta T$  = Probertemperatur minus Anfangstemperatur der Messung

$$x_{Saphir-Basislinie}^{korr.} = x_{Saphir-Basislinie} + \Delta S_{Saphir} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta T_{max}}$$

$$\text{mit } \Delta S_{Saphir} = S_{Basislinie} - S_{Saphir}$$

$S_{Saphir}$  = Ausschlag der Isothermen des Saphirs auf dem Schreiberpapier in mm

Mit der Vergleichsmethode werden die NBS-Daten /109/ der spezifischen Wärme von Saphir der jeweiligen Streckendifferenz von Basislinie und Saphirkurve zugeordnet. Diese Zuordnung wird auf die Streckendifferenz von Basislinie und Probenkurve übertragen. Mit Gleichung 6.2 kann nun die spezifische Wärme der Probe errechnet werden.

### 6.1.2 Meßergebnisse

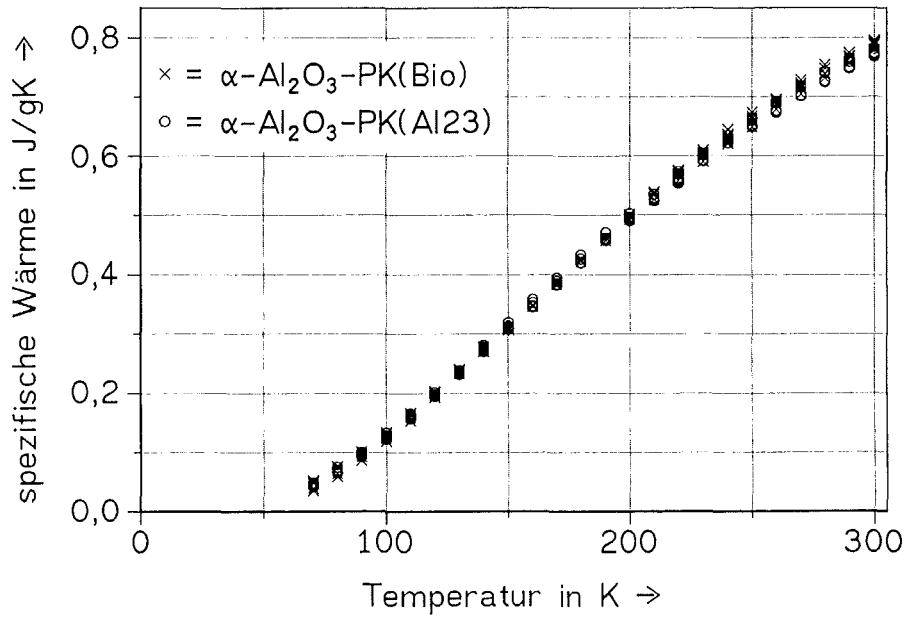


Abb. 6.3 Spezifische Wärme von 2 polykristallinen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben (Al23 und Bio) in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

Die spezifische Wärme beider  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben in Abbildung 6.3 stimmen im gesamten Temperaturbereich von 70 K bis 300 K gut überein. Ein Einfluß der unterschiedlichen Korngröße beider Proben auf den Verlauf der spezifischen Wärme ist nicht zu erkennen. Der Vergleich mit Abbildung 3.2 zeigt auch eine gute Übereinstimmung dieser Messungen mit den Ergebnissen aus der Literatur.

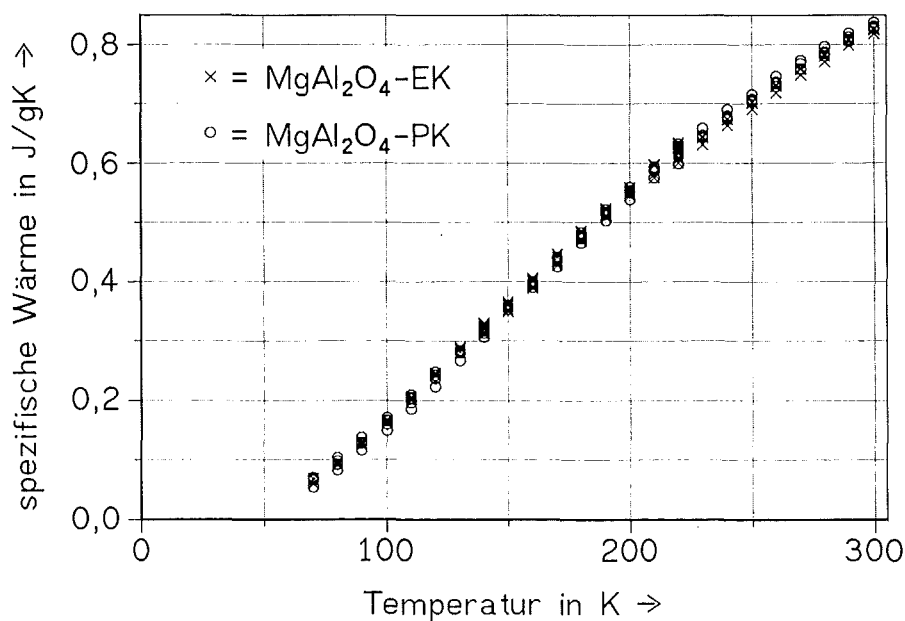


Abb. 6.4 Spezifische Wärme von einkristallinem und polykristallinem MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

Der Verlauf der spezifischen Wärme von einkristallinem und polykristallinem  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Abb. 6.4) ist nahezu identisch. Bei jeder Temperatur im Bereich von 70 K bis 300 K überlagern sich die Meßwerte beider Proben im Bereich der Meßungenauigkeit.

Der Vergleich mit Abbildung 3.1 zeigt auch für den Spinell eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der Literatur.

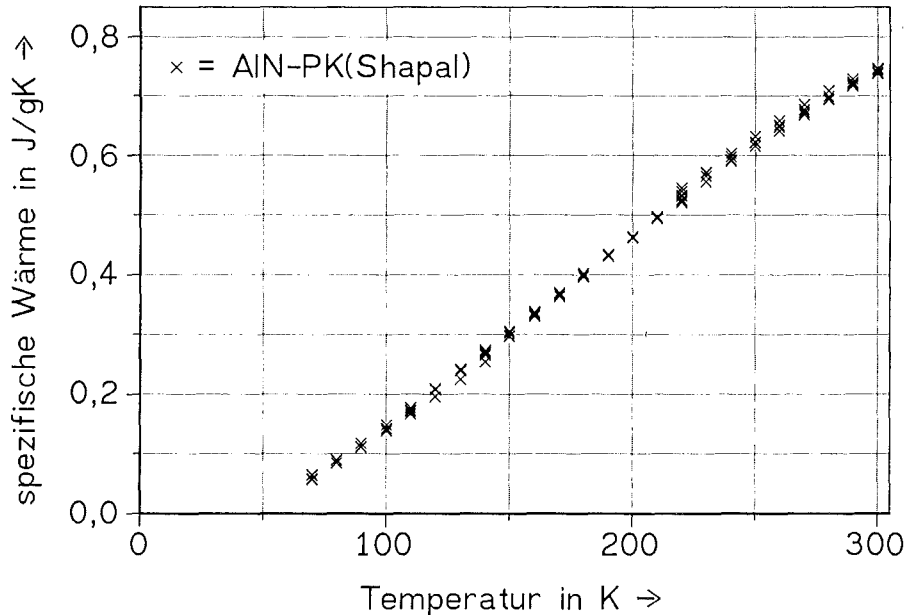


Abb. 6.5 Spezifische Wärme eines polykristallinen AlN (Shapal) in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

Auch durch diese Messung der spezifischen Wärme des AlN-Shapals wird das Ergebnis aus der Literatur (siehe Abb. 3.1) bestätigt.

Aus den Meßergebnissen von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und AlN (siehe Tab. A.1-A.5) konnten folgende Standardabweichungen (s) im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K errechnet werden:

- s [ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PK (Al23)}$ ] =  $\pm 2 \%$
- s [ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PK (Bio)}$ ] =  $\pm 3 \%$
- s [ $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-EK}$ ] =  $\pm 2 \%$
- s [ $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-PK}$ ] =  $\pm 3 \%$
- s [AlN-Shapal] =  $\pm 1,5 \%$

Die Standardabweichung der Meßergebnisse wurde mit folgender Gleichung bestimmt /111/:

$$s = \left( \frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1} \right)^{1/2} \quad (6.3)$$

- n = Anzahl der Meßdaten
- $\bar{x}$  = Mittelwert der Meßdaten
- $x_i$  = Meßdaten

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Kapitel 7 wurden die notwendigen Daten der spezifischen Wärme durch lineare Interpolation der gemessenen spezifischen Wärmen ermittelt.



### 6.1.3 Interpretation der Meßergebnisse

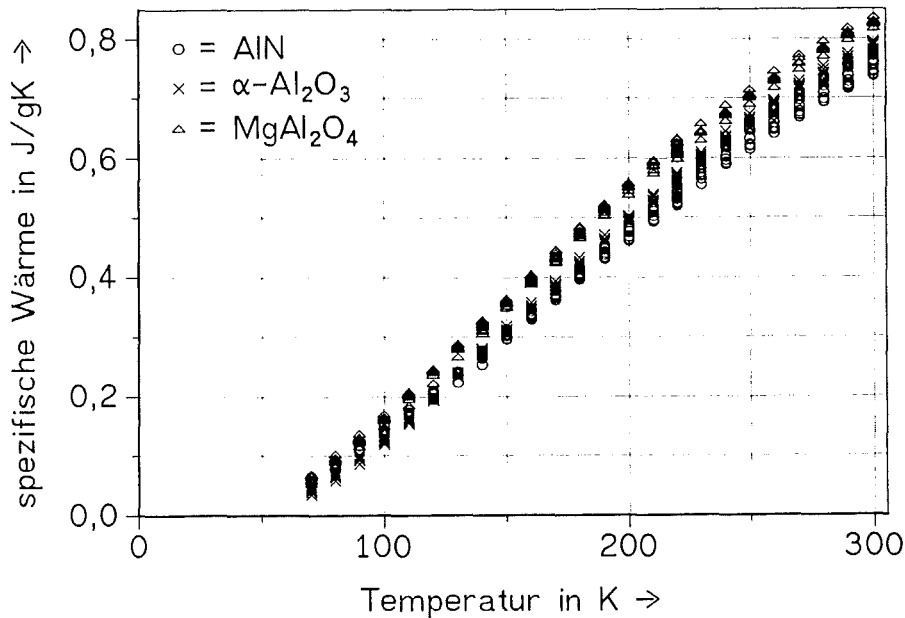


Abb. 6.6 Spezifische Wärme von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und AlN in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

In Abbildung 6.6 besitzt der Spinell im gesamten Temperaturbereich die größte spezifische Wärme. Die spezifischen Wärmen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und AlN überschneiden sich bei ca. 120 K. Oberhalb dieser Temperatur besitzt  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine größere spezifische Wärme als AlN. Unterhalb von 120 K besitzt  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die geringste spezifische Wärme dieser 3 Materialien. Die maximale Abweichung der spezifischen Wärmen dieser Materialien liegt bei ca. 20 %. Die spezifische Wärme ist eine stoffspezifische Größe.

Aus der Theorie (siehe Kap. 2.2) konnte eine direkte Beziehung zwischen der spezifischen Wärme und dem Phononenspektrum beschrieben werden. Die Debyefrequenz und somit auch die Debyetemperatur (siehe Gleichung 2.8) beschreiben die spezifische Wärme eines elektrischen Isolators. Die Debyetemperaturen der untersuchten Materialien sind nur geringfügig verschieden (siehe Tab. 4.2). Das Material mit der geringsten Debyetemperatur ( $\Theta(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 850 \text{ K}$ ) besitzt die größte spezifische Wärme. Durch die Gleichheit der Debyetemperatur von AlN und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Theta = 950 \text{ K}$ ) ist auch deren spezifische Wärme nahezu gleich groß.

Damit darf auch bei unterschiedlichen elektrischen Isolatoren, aber gleicher Debyetemperatur von einer ähnlich großen spezifischen Wärme ausgegangen werden.

## 6.2 Thermische lineare Expansion

### 6.2.1 Meßprinzip und Meßapparatur

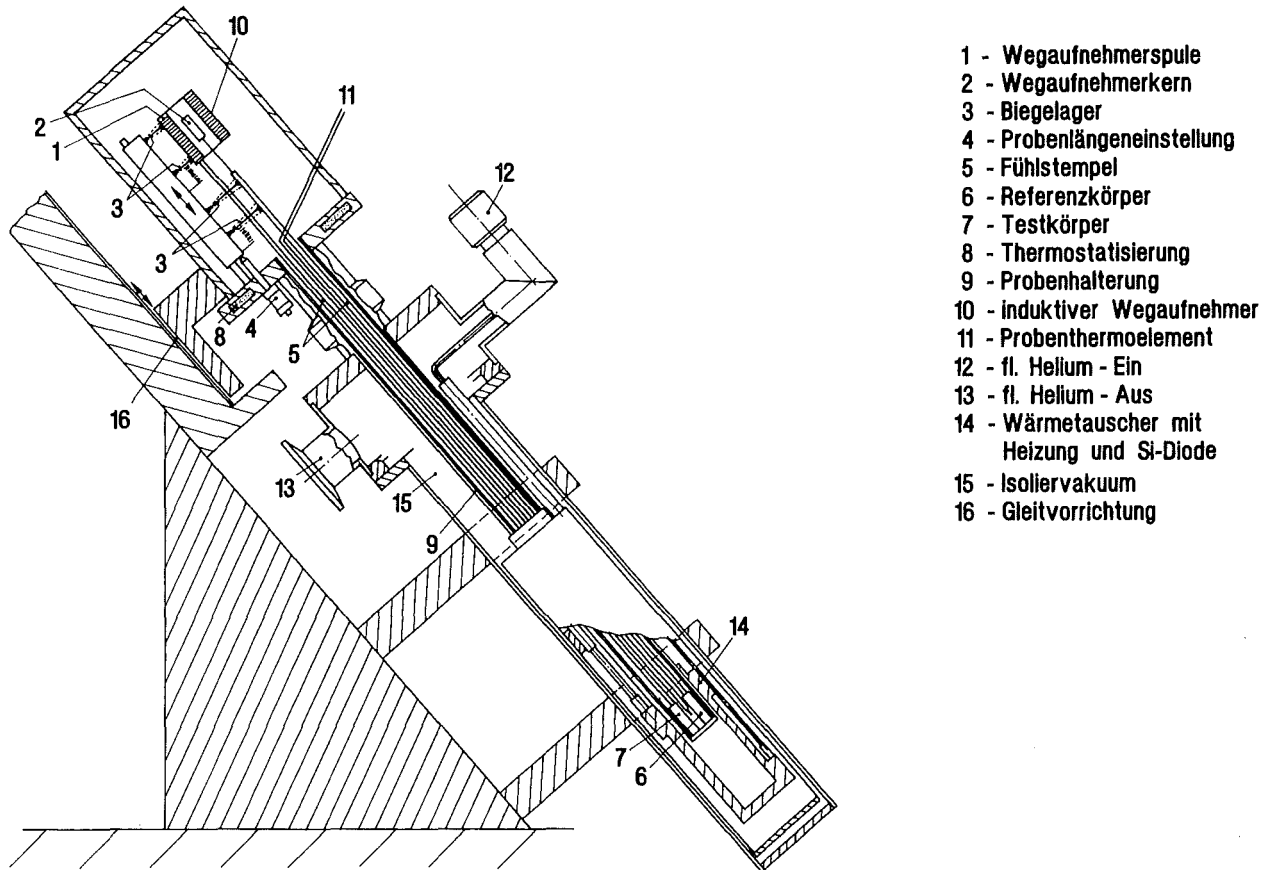


Abb. 6.7 Schematische Darstellung des Cryodilatometers ohne Rechnereinheit.

Die Messungen der thermischen linearen Expansion von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$  im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K wurde mit einem Cryo-Differenzdilatometer der Firma Netzsch (Abb. 6.7) durchgeführt.

Der Referenz- (6) und der Testkörper (7) sind über Fühlstempel aus Quarzglas (5) mit dem Wegaufnehmerkern (2) und der Wegaufnehmerspule (1) gekoppelt. Vor der Messung wird bei Raumtemperatur ein Abgleich vorgenommen, bei dem der Wegaufnehmerkern über eine Justierung in Null-Position (Wegaufnehmerkern in der Mitte der Wegaufnehmerspule) gebracht wird. Durch die unterschiedliche thermische lineare Expansion von Referenz- und Testkörper wird eine relative Verschiebung zwischen Wegaufnehmerkern und Wegaufnehmerspule erzeugt. Diese Verschiebung verursacht eine Spannungsänderung in der Spule, die proportional der relativen thermischen linearen Expansion des Testkörpers ist. Mit der Kenntnis der thermischen linearen Expansion des Referenzkörpers wird über folgende Beziehung die thermisch lineare Expansion des Testkörpers berechnet:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{Probe}} = \frac{dL}{l_{0;\text{Probe}}} + \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{Referenz}} \cdot \frac{l_{0;\text{Probe}}}{l_{0;\text{Referenz}}} \quad (6.4)$$

- dL = relative thermische lineare Expansion des Testkörpers in  $\mu\text{m}$
- $(\Delta l/l_0)_{\text{Probe}}$  = thermische lineare Expansion der Probe
- $(\Delta l/l_0)_{\text{Referenz}}$  = thermische lineare Expansion des Referenzkörpers  
(z.B. NBS-Daten)
- $l_{0;\text{Probe}}$  = Länge des Probenkörpers bei Raumtemperatur
- $l_{0;\text{Referenz}}$  = Länge des Referenzkörpers bei Raumtemperatur

Mit der Probenlängeneinstellung (4) werden die Fühlstempel an die beiden Proben herangefahren und eine definierte Vorspannung erzeugt, um eine negative thermische lineare Expansion der Proben beim Kühlvorgang messen zu können. Die  $45^\circ$ -Neigung des Dilatometers erlaubt eine sichere Lage mit geringer Reibung der Proben. Bei waagerechter Lage des Dilatometers besteht zusätzlich noch die Möglichkeit, daß sich die langen, dünnen Fühlstempel durchbiegen. Durch die Gleitvorrichtung (16) können die Proben aus dem Kryostaten herausgefahren werden, um einen Probenwechsel durchzuführen. Bei diesem **Verdampferkryostat** wird das Kühlmittel mit einer am Helium-Ausgang (13) befindlichen Helium-Pumpe durch den Wärmetauscher (14) durchgezogen. In dem Probenraum befindet sich ein Kontaktgas (Helium-Gas), mit dem eine homogene Temperaturverteilung gewährleistet werden kann. Die im Wärmetauscher angebrachte Heizung ermöglicht eine Temperaturkonstanz, die von der Si-Diode im Wärmetauscher erfaßt wird. Die Probentemperatur wird mit einem, zwischen den Proben positionierten Ni-Cr-Ni-Thermoelement (11) registriert. Das Isoliervakuum (15) ermöglicht mit  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  mbar einen geringen Kühlmittelverbrauch und eine Temperaturkonstanz.

Die Spannungsänderung der Wegaufnehmerspule während der Messung wird von einer Rechereinheit in die relative thermische lineare Expansion des Testkörpers (dL) umgerechnet und ausgedruckt.

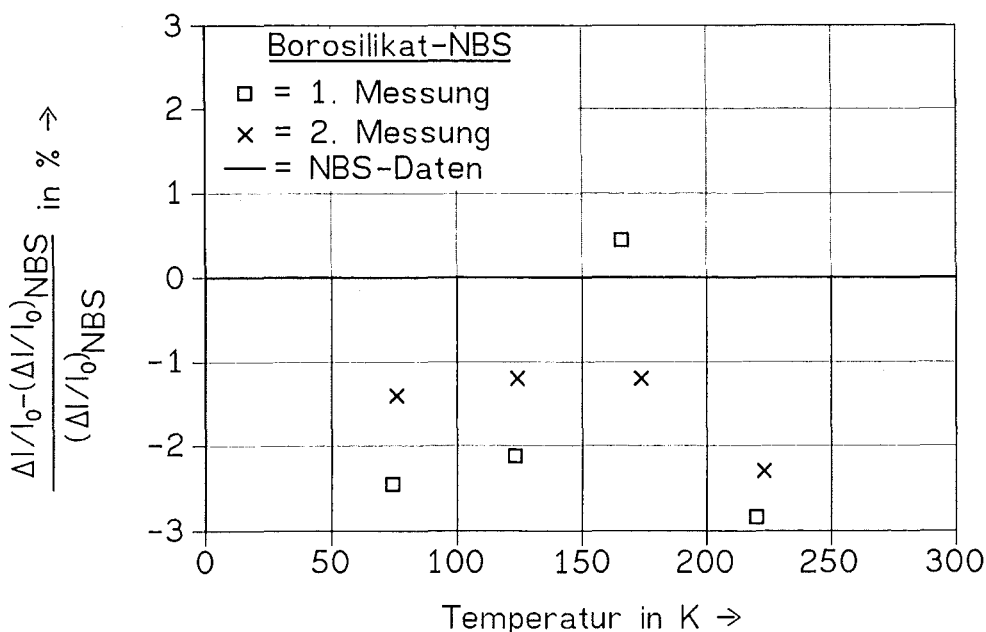


Abb. 6.8 Vergleich der Messung mit den NBS-Daten von Borosilikat /112/ im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

Die Funktionsfähigkeit des Cryodilatometers wurde mit keramischen NBS-Standards überprüft und bestätigt. Die Abweichung der Meßdaten von den NBS-Daten des Borosilikats schwankt zwischen ca. + 0,5 und - 3 %.

Da die Längenänderung der Probe bei T = 293K zu Null definiert ist, werden die Abweichungen der Soll/Ist-Daten oberhalb von T = 220K mit zunehmender Temperatur immer größer. Daher wurde hier darauf verzichtet die Abweichung oberhalb von T = 220K anzugeben.

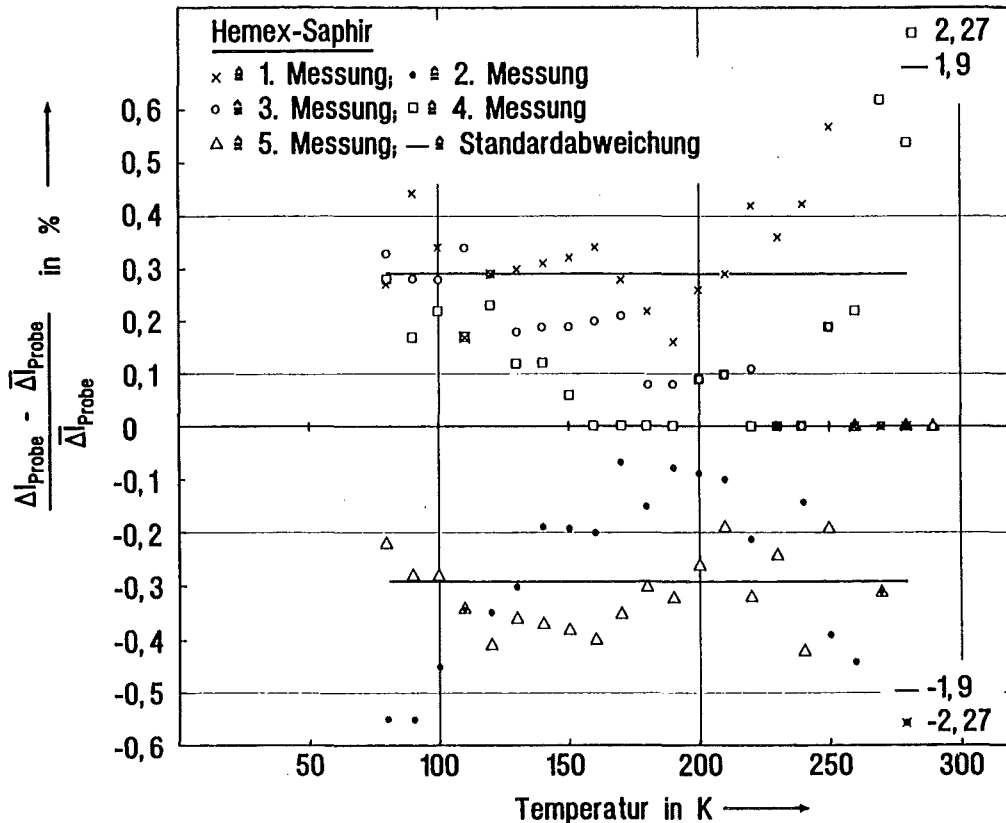


Abb. 6.9 Meßwertverteilung und Standardabweichung im Cryodilatometer am Beispiel des Hemex-Saphir in Richtung der c-Achse im Temperaturbereich von 80 K bis 260 K.

Zur Bestimmung der Standardabweichung im Cryodilatometer wurden 5 voneinander unabhängige Messungen des Hemex-Saphir in Richtung der c-Achse durchgeführt (Abb. 6.9). Als Referenzmaterial diente Borosilikat, dessen thermische lineare Expansion im Bereich der thermischen linearen Expansion von Saphir liegt. Mit diesen Messungen konnte für den Hemex-Saphir im Temperaturbereich von 70 K bis 260 K eine Standardabweichung von ± 0,3 % ermittelt werden (Gl. 6.3).

Anhand dieser Messung konnte die hohe Meßgenauigkeit dieser Apparatur nachgewiesen werden.

### 6.2.2 Meßergebnisse

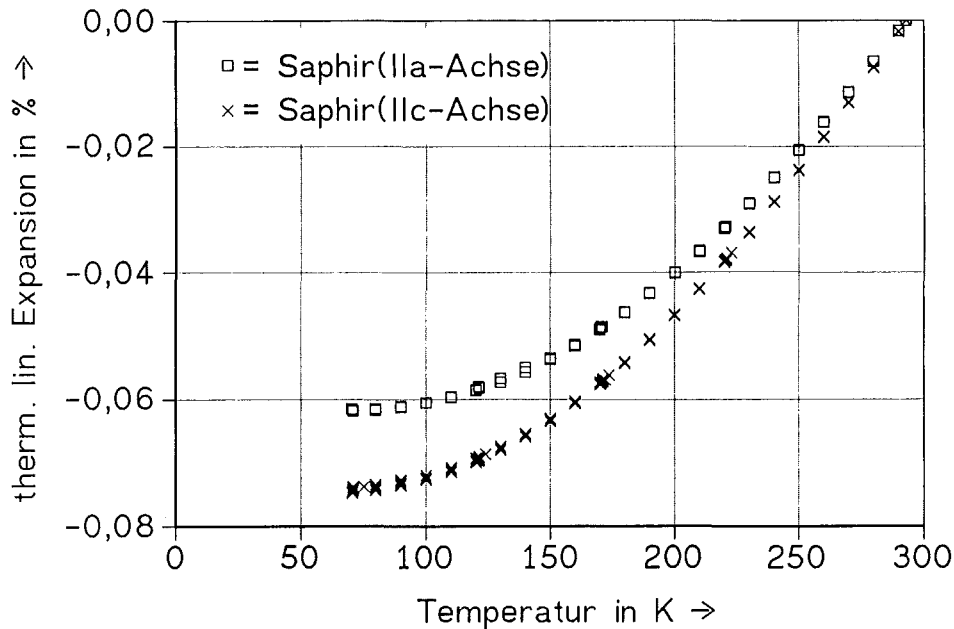


Abb. 6.10 Thermische lineare Expansion von Hemex-Saphir in Richtung der a- und c-Achse in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 293 K.

Die thermische lineare Expansion des Saphirs ist in Richtung der a-Achse im gesamten Temperaturbereich geringer als in Richtung der c-Achse (Abb. 6.10). Bei 70 K erreicht die Differenz der Expansion mit ca. 20 % ihren größten Wert. Nach Gleichung 2.16 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient und somit auch die thermische lineare Expansion eine Funktion der Grüneisenkonstanten und der spezifischen Wärme. Die spezifische Wärme konnte aus der Literatur und durch eigene Untersuchungen (Kap. 6.1) als stoffspezifische Größe bestätigt werden. Daher sind die Schallgeschwindigkeit und die Grüneisenkonstante die Ursache für die Differenz der thermischen linearen Expansion dieser beiden Hemex-Saphire unterschiedlicher Orientierung.

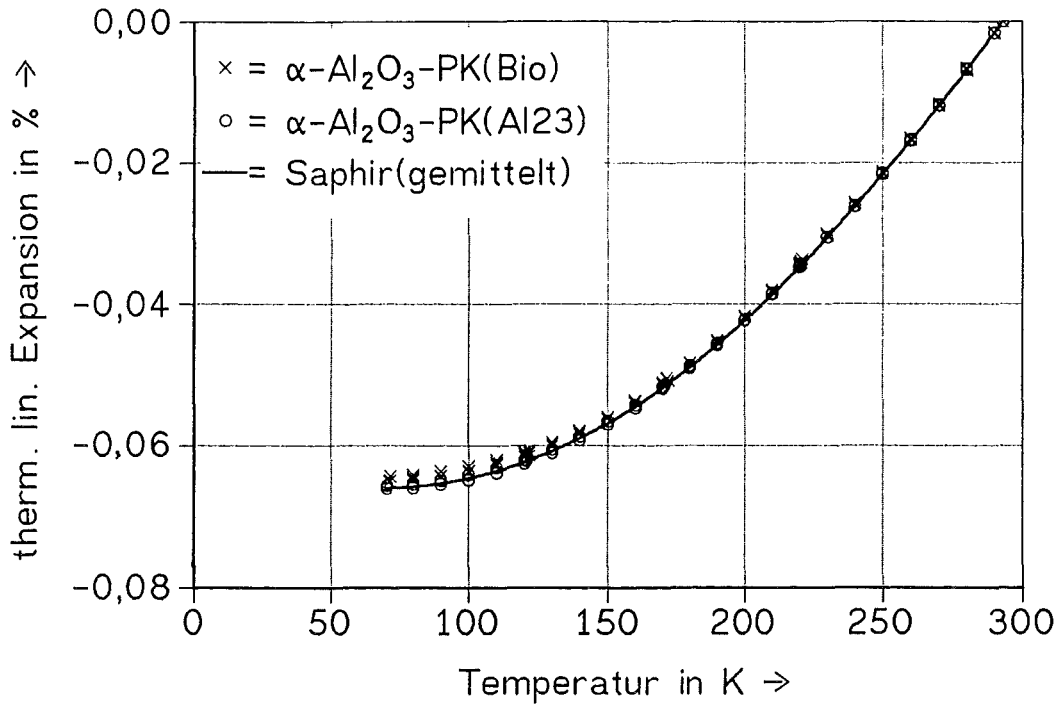


Abb. 6.11 Thermische lineare Expansion von 2 polykristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben (Al23 und Bio) unterschiedlicher mittlerer Korngröße ( $13,7\ \mu\text{m}$  und  $2,5\ \mu\text{m}$ ), sowie von dem aus Abbildung 6.10 gemittelten Saphir in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 293 K.

Die Werte des gemittelten Saphirs wurden aus den Daten der thermischen linearen Expansion der Saphire mit unterschiedlicher Orientierung (Abbildung 6.10) berechnet und entsprechen somit denen der polykristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben Al23 und Bio:

$$(\Delta l/l_0)_{\text{PK}} = (2 \cdot (\Delta l/l_0)_{\text{EK II a}} + (\Delta l/l_0)_{\text{EK II c}}) / 3$$

$(\Delta l/l_0)_{\text{PK}}$  = thermische lineare Expansion des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -PK

$(\Delta l/l_0)_{\text{EK II a}}$  = thermische lineare Expansion des Saphirs mit Orientierung zur a-Achse

$(\Delta l/l_0)_{\text{EK II c}}$  = thermische lineare Expansion des Saphirs mit Orientierung zur c-Achse

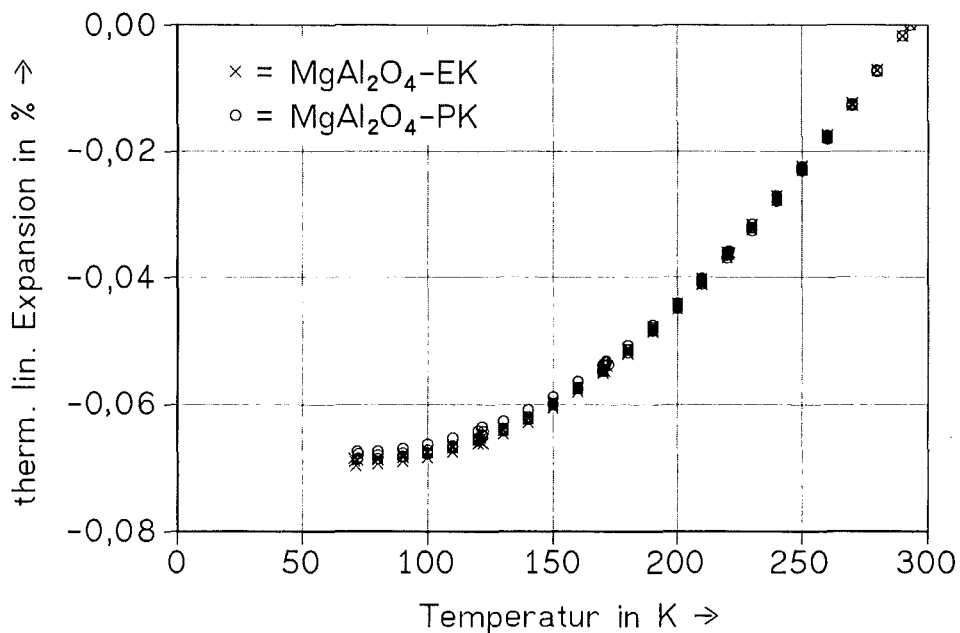


Abb. 6.12 Thermische lineare Expansion eines einkristallinen und polykristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 293 K.

Wie zu erwarten ist die thermische Expansion von Spinell-EK und Spinell-PK gleich groß.

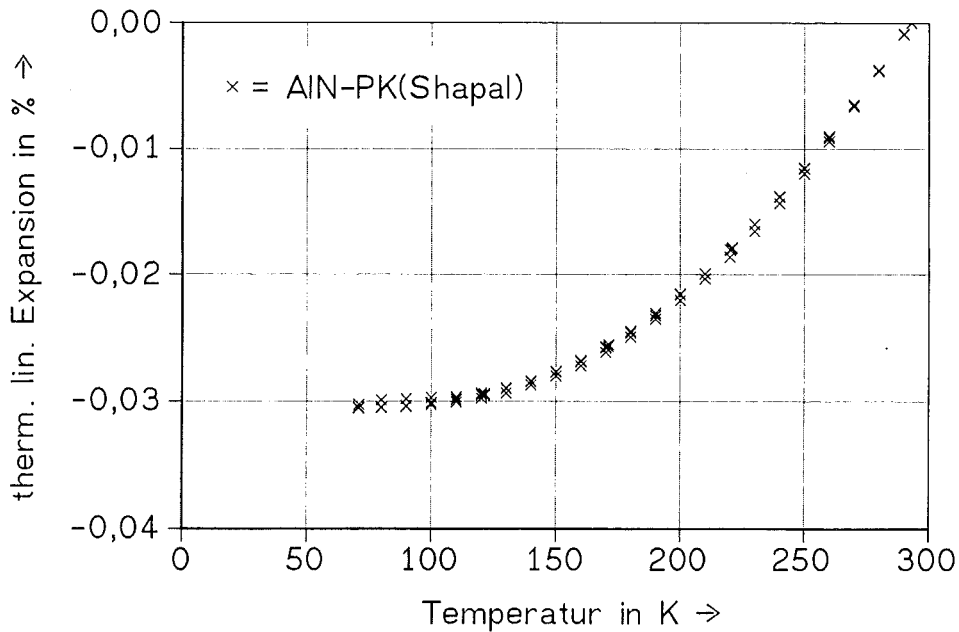


Abb. 6.13 Thermische lineare Expansion eines polykristallinen AlN (AlN-Shapal) in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 293 K.

Die thermische Ausdehnung von AlN (Abb. 6.13) ist wesentlich geringer, als die von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Den Meßergebnissen von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und AlN wird die in Abbildung 6.9 anhand des Hemex-Saphirs ermittelte Standardabweichung von  $\pm 0,3\%$  zugrunde gelegt.

Die Meßdaten der thermischen linearen Expansion aus den Abbildungen 6.10 bis 6.13 sind in den Tabellen A.6 bis A.14 aufgelistet.

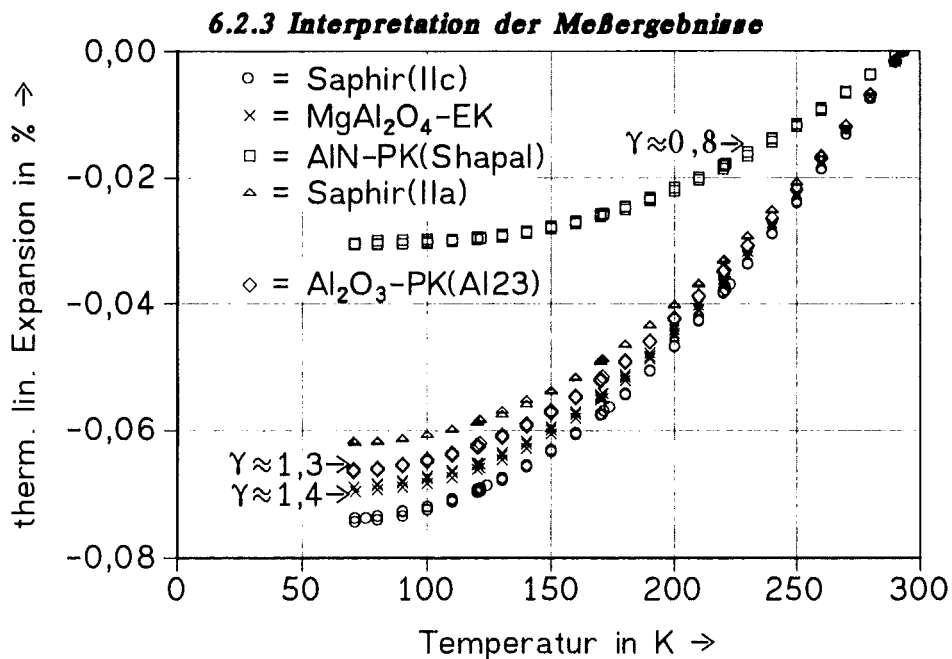


Abb. 6.14 Thermische lineare Expansion von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und AlN in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 293 K.

### 6.2.4 Analytische Beschreibung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Die Gleichung zur analytischen Beschreibung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten konnte aus den folgenden Beziehungen hergeleitet werden /9,114,115/:

$$\alpha_v = \frac{1}{V_M \cdot B} \cdot \gamma \cdot C_v$$

$$C_p = C_v \cdot (1 + \gamma \cdot \alpha_v \cdot T)$$

mit  $C_p = c_p \cdot M$

$$E^* = 3 \cdot B \cdot (1 - 2 \cdot \nu)$$

$$E^* = v_1^2 \cdot \rho \cdot \frac{(1 + \nu) \cdot (1 - 2 \cdot \nu)}{1 - \nu}$$

$$\text{mit } \nu = \frac{0,5 \cdot v_1^2 - v_t^2}{v_1^2 - v_t^2}$$

daraus folgt: 
$$\alpha_v = \pm \left( \frac{c_p}{(v_1^2 - \frac{4}{3} \cdot v_t^2) \cdot T} + \left( \frac{1}{2 \cdot \gamma \cdot T} \right)^2 \right)^{1/2} - \frac{1}{2 \cdot \gamma \cdot T}$$

Für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient eines isotropen Festkörpers folgt daher:

$$\alpha = \frac{1}{3} \cdot \left[ \frac{c_p}{(v_1^2 - \frac{4}{3} \cdot v_t^2) \cdot T} + \left( \frac{1}{2 \cdot \gamma \cdot T} \right)^2 \right]^{1/2} - \frac{1}{2 \cdot \gamma \cdot T} \quad (6.4)$$

Mit Berücksichtigung der oben genannten Beziehung folgt für die Grüneisenkonstante ( $\gamma$ ):

$$\gamma = \frac{\alpha_v}{\frac{c_p}{(v_1^2 - \frac{4}{3} \cdot v_t^2) \cdot T} - \alpha_v^2 \cdot T} \quad (6.5)$$

Aus den Berechnungen des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  (Abbildungen 6.15 - 6.18) und den Meßergebnissen der spezifischen Wärme sowie der Schallgeschwindigkeit resultieren die Grüneisenkonstanten für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$  bei  $T = 290\text{K}$ :

$$\gamma(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 1,37$$

$$\gamma(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 1,12$$

$$\gamma(\text{AlN}) = 0,8$$



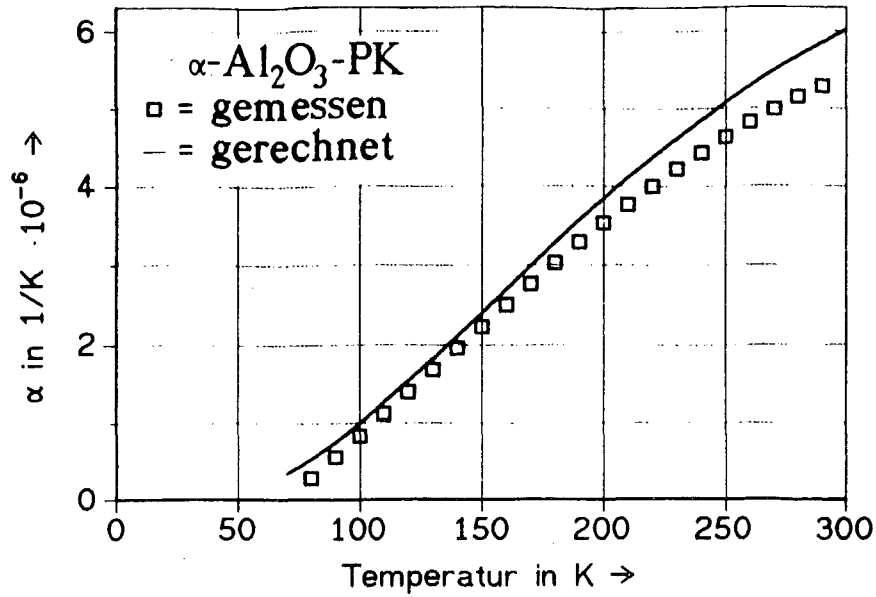


Abb. 6.15 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient des polykristallinen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al23 und Bio) in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

Die in Abbildung 6.15 mit einem quadratischen Symbol gekennzeichneten Werte des Ausdehnungskoeffizienten wurden mittels der Daten der thermischen linearen Expansion von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bio und Al23 berechnet (siehe Gleichung 2.13). Der Verlauf des gerechneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde hingegen mit Gleichung 6.4 und einer Grüneisenkonstanten von 1,3 /52,108,113/ errechnet. Die hierfür notwendigen Werte für die Schallgeschwindigkeit und für die spezifische Wärme wurden den gemittelten Ergebnissen von Al23 und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bio entnommen.

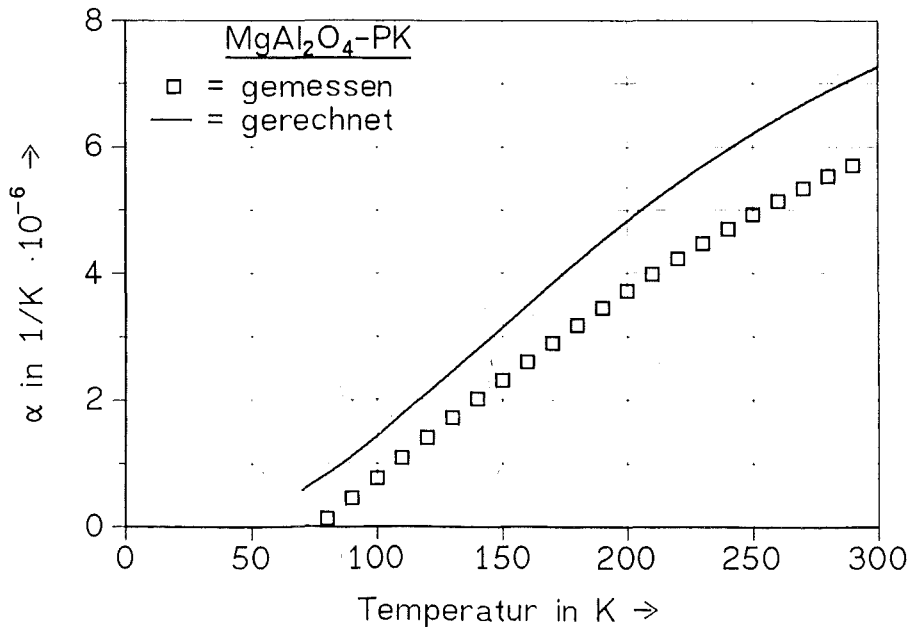


Abb. 6.16 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient eines polykristallinen MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

Der in Abbildung 6.16 als gemessen angegebene Ausdehnungskoeffizient wurde wie bei dem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus der gemessenen thermisch linearen Expansion des polykristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  berechnet. Die durchgezogene Kurve des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde auch hier mit der Gleichung 6.4 errechnet. Bezüglich der Grüneisenkonstanten wurden Literaturdaten ( $\gamma = 1.4$ ) als Grundlage für die Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zugrunde gelegt, die von dem tatsächlichen Wert ( $\gamma = 1,12$ ) abweichen. Dies ist bei  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  die Ursache für die schlechte Übereinstimmung der gemessenen und gerechneten Werte.

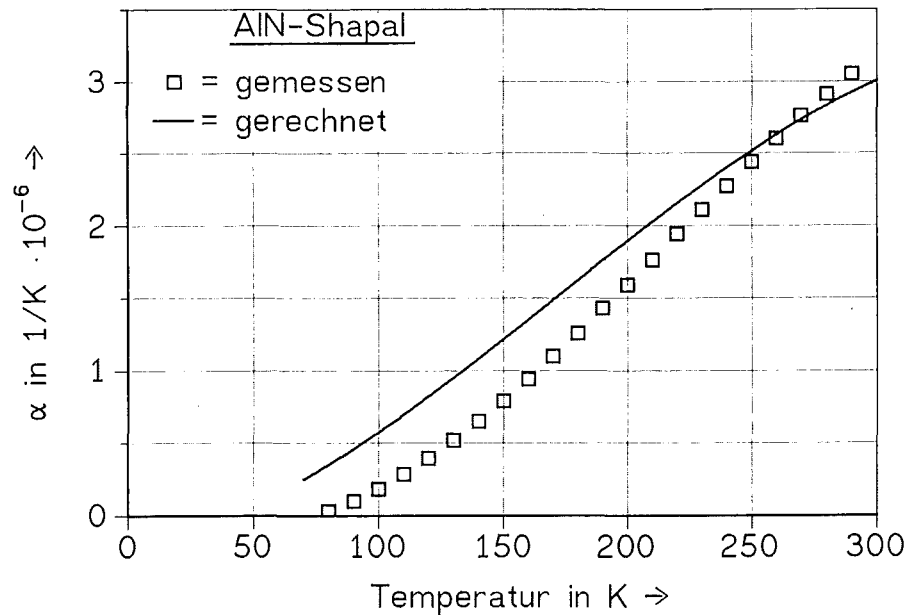


Abb. 6.17 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient eines polykristallinen AlN in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 70 K bis 300 K.

Die Abweichungen der gemessenen von den gerechneten Daten des thermischen linearen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und AlN in den Abbildungen 6.15 - 6.17 resultieren aus der ungenauen Kenntnis der Grüneisenkonstanten aus der Literatur. Nach Gleichung 6.5 kann die Grüneisenkonstante dieser Materialien aus dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der spezifischen Wärme und der Schallgeschwindigkeit errechnet werden.

Aus der 1. Ableitung der in Kapitel 6.2.3 angegebenen Polynome gemäß der Gleichung 2.10 resultieren die gemessenen Daten des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  (in  $1/\text{K}$ ):

**Saphir II a-Achse:**

$$\alpha = [-1,1424 + 1,1949 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{K}} \cdot T + 9,3165 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}^2} \cdot T^2 - 2,0877 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{K}^3} \cdot T^3] \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$$

**Saphir II c-Achse:**

$$\alpha = [-1,4984 + 1,8229 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{K}} \cdot T + 9,6561 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}^2} \cdot T^2 - 2,5130 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{K}^3} \cdot T^3] \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$$

**$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aus Al23 und Bio):**

$$\alpha = [-1,7855 + 2,2779 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{K}} \cdot T + 4,9240 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}^2} \cdot T^2 - 1,5085 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{K}^3} \cdot T^3] \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$$

**MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - PK:**

$$\alpha = [-2,4838 + 3,2398 \cdot 10^{-2} \frac{1}{K} \cdot T + 9,4961 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K^2} \cdot T^2 - 8,2052 \cdot 10^{-8} \frac{1}{K^3} \cdot T^3] \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$$

**MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - EK:**

$$\alpha = [-1,4072 + 1,2165 \cdot 10^{-2} \frac{1}{K} \cdot T + 1,3198 \cdot 10^{-4} \frac{1}{K^2} \cdot T^2 - 3,1944 \cdot 10^{-7} \frac{1}{K^3} \cdot T^3] \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$$

**AlN:**

$$\alpha = [0,1511 - 1,0465 \cdot 10^{-2} \frac{1}{K} \cdot T + 1,2810 \cdot 10^{-4} \frac{1}{K^2} \cdot T^2 - 1,9848 \cdot 10^{-7} \frac{1}{K^3} \cdot T^3] \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$$

wobei die Temperaturwerte in Kelvin einzusetzen sind.

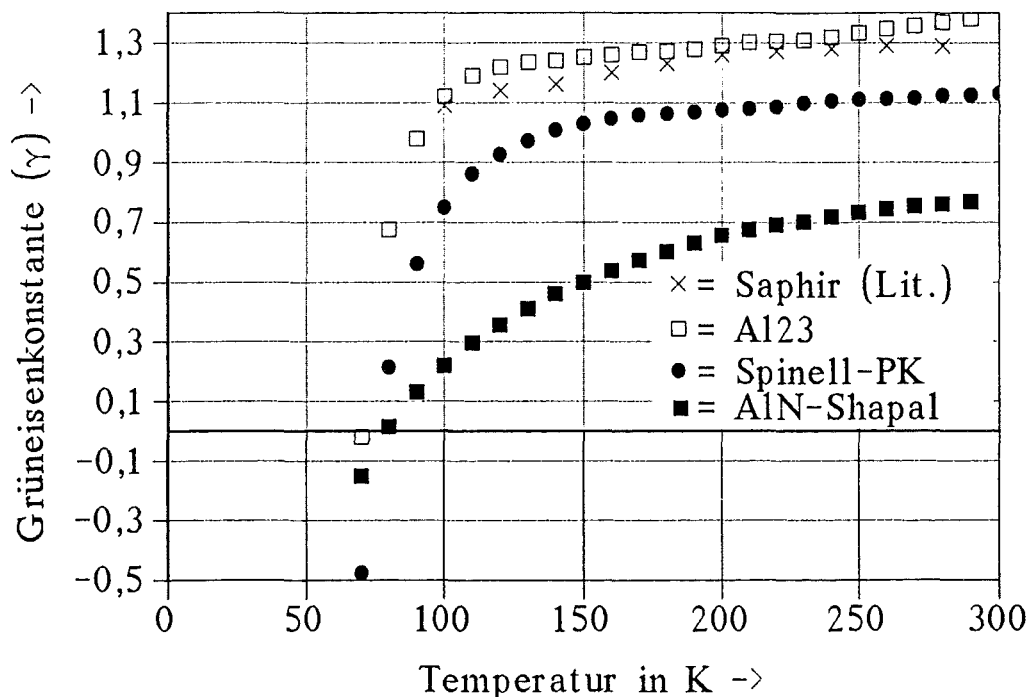


Abb. 6.18 Änderung der Grüneisenkonstante mit der Temperatur von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Yates /52/, sowie die für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und AlN errechneten Daten.

Unterhalb von T = 100K ändert sich die Grüneisenkonstante extrem und erreicht bei T = 70K sogar negative Werte. Die Anharmonizität der Gitterschwingung wird zwar in der Regel mit abnehmender Temperatur geringer, kann aber natürlich keine negativen Werte erreichen. Der starke Abfall der Grüneisenkonstanten unterhalb von T = 100K ist daher auch auf eine Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur zurückzuführen, die für die Berechnung der Grüneisenkonstanten nicht berücksichtigt werden konnte. Mit der Annahme, daß die Grüneisenkonstante von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im gesamten Temperaturbereich (70K bis 300K) gleich 1,4 ist, folgt für die Änderung der Schallgeschwindigkeit:

$$\begin{aligned} v_l (T = 300K) &= 10410 \text{ m/s}; & v_t (T = 300K) &= 6270 \text{ m/s} \\ v_l (T = 80K) &= 15000 \text{ m/s}; & v_t (T = 80K) &= 9000 \text{ m/s} \\ v_l (T = 70K) &= 28500 \text{ m/s}; & v_t (T = 70K) &= 17000 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Es ist hierbei anzunehmen, daß sich sowohl die Schallgeschwindigkeit als auch die Grüneisenkonstante mit der Temperatur ändert. Unterhalb von T = 100 K liegt eine starke Verringerung der Anharmonizität der Gitterschwingung und/oder starke Erhöhung der Schallgeschwindigkeit vor.

## 6.3 Temperaturleitfähigkeit

### 6.3.1 Meßprinzip und Meßapparatur

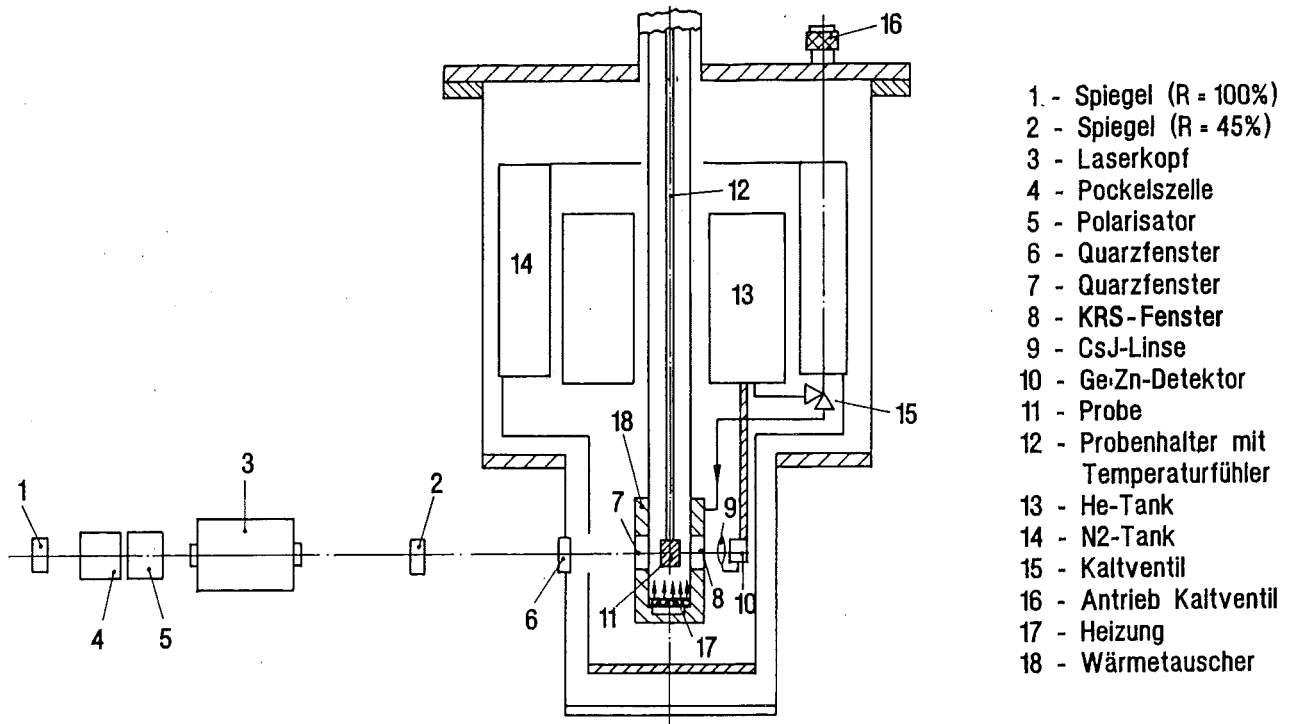


Abb. 6.19 Schematische Darstellung der Tieftemperatur-Laserflashapparatur ohne Rechereinheit.

Mit der Laserflashmethode (Abb. 6.19) wird die Temperaturleitfähigkeit des Probenmaterials direkt gemessen (siehe auch Kap. 2.4). Diese instationäre Meßmethode wurde erstmals 1961 von Parker, Butler, Jenkins und Abbott /116/ und später auch von Taylor /117-119/ beschrieben. Hierbei wird mit einem Energieimpuls aus einer Energiequelle die Vorderseite einer zylindrischen Probe homogen erwärmt. Der auf der Rückseite der Probe erzeugte zeitliche Temperaturanstieg wird von einem Temperaturmeßgerät erfaßt. Bei der in obiger Abbildung dargestellten Meßapparatur (Prototyp) dient ein gepulster Glas-Neodym-Flächenlaser von Typ Korad K1 als Energiequelle und emittiert mit einer Pulsdauer von 0,8 ms Licht der Wellenlänge von 1,064  $\mu\text{m}$ . Der Laser besitzt eine Leistung von 55 W. Die Pockelszelle (4) reduziert mit einem Polarisator (5) die Pulsdauer des Lasers von 0,8 ms auf ca. 10 ns. Die zylindrische Probe mit einem Durchmesser bis zu 1/2 Zoll (= 12,7 mm) wird mit einem Probenhalter in die optische Achse des Lasers geführt. Durch den Temperaturanstieg auf der Probenrückseite wird Strahlung im Infrarotbereich emittiert, die von einer CsJ-Linse in den Infrarotdetektor (Zn-dotierter Ge-Detektor) fokussiert wird. Das elektrische Spannungs-Zeit-Signal des Detektors wird gegebenenfalls verstärkt und an einem Oszilloskop graphisch dargestellt.

Die Quarzfenster des Kryostaten (6, 7) sind für das Laserlicht transparent. Das KRS-Fenster (8) [Thalliumbromid + Thalliumchlorid], sowie die CsJ-Linse (9) sind transparent für die an der Rückseite der Probe emittierte Wärmestrahlung. Die Kühlung dieses Badkryostaten wird durch flüssiges Helium im Heliumtank realisiert. Der Heliumtank umschließt den Probenraum im mittleren Bereich des Kryostaten zylindrisch. Die Kühlung der Probe wird über ein Kaltventil (16) geregelt. Die am Boden des Wärmetauschers befestigte Heizung ermöglicht die Einstellung einer konstanten Proben temperatur, die durch eine Si-Diode am Probenhalter registriert wird. An der Außenseite des Wärmetauschers ist eine weitere Si-Diode befestigt, die die Temperatur des Wärmetauschers erfaßt. Weiterhin kühlt das flüssige Helium im Heliumtank über Metallkontakt den Detektor, der nur bei Temperaturen unterhalb von 10 K arbeitet. Der Stickstoff-tank, mit flüssigem Stickstoff gefüllt, dient als Hitzeschild, um den Verbrauch des flüssigen Heliums zu reduzieren und die Temperaturkonstanz zu verbessern. Der Möglichkeit, aus dem Temperatur-Zeit-Signal auf der Rückseite der Probe die Temperaturleitfähigkeit zu ermitteln, liegt folgende Theorie zugrunde. Für den eindimensionalen, instationären Wärmefluß in einer homogenen Probe gilt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \alpha_{th} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (6.6)$$

$\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit  
 $c_p$  = spezifische Wärme bei konstantem Druck  
 $\rho$  = Dichte  
 $\alpha_{th}$  = Temperaturleitfähigkeit  
 $x$  = Ortskoordinate in Richtung des Wärmetransports  
 $t$  = Zeit  
 $T$  = Temperatur

Carlslow und Jaeger /120/ entwickelten aus Gleichung 6.6 einen Ausdruck für den Temperaturanstieg an der Probenrückseite bei der Laserflash-Methode mit den Bedingungen, daß die den Laserpuls absorbierende Schichtdicke wesentlich kleiner als die Probendicke ist und die Probe als näherungsweise unendlich große Platte betrachtet werden kann.

Eine vollständige Absorption der Laserenergie durch die Probe oder durch eine spezielle Beschichtung (z.B. Graphit) wird vorausgesetzt. Bei den hier zu untersuchenden Materialien  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$  ist die Beschichtung der Vor- und Rückseite der Probe mit Graphit notwendig.

Zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit ist der zeitliche Temperaturanstieg auf das Temperaturmaximum normiert und liegt zwischen 0 und 1:

$$\pi^2 \cdot \alpha_{th} \cdot t_x / d^2 = 1,37 \quad (6.7)$$

$t_x$  = Zeit bis x-% des Temperaturmaximums erreicht sind (z.B.  $t_{0,5}$  = Zeit bis die Temperatur auf der Probenrückseite 50 % des Temperaturmaximums entspricht)

Nach Gleichung 6.6 ist die Temperaturleitfähigkeit aus der Steigung dieser Temperatur-Zeit-Kurve (siehe Abbildung 6.20) zu entnehmen. Daher kann die Temperaturleitfähigkeit am sichersten aus dem halben Temperaturanstieg berechnet werden:

$$\alpha_{th; 0,5} = 0,1388 \cdot d^2 / t_{0,5} \quad \text{mit } K_v / \pi^2 = 0,1388 \quad (6.8)$$

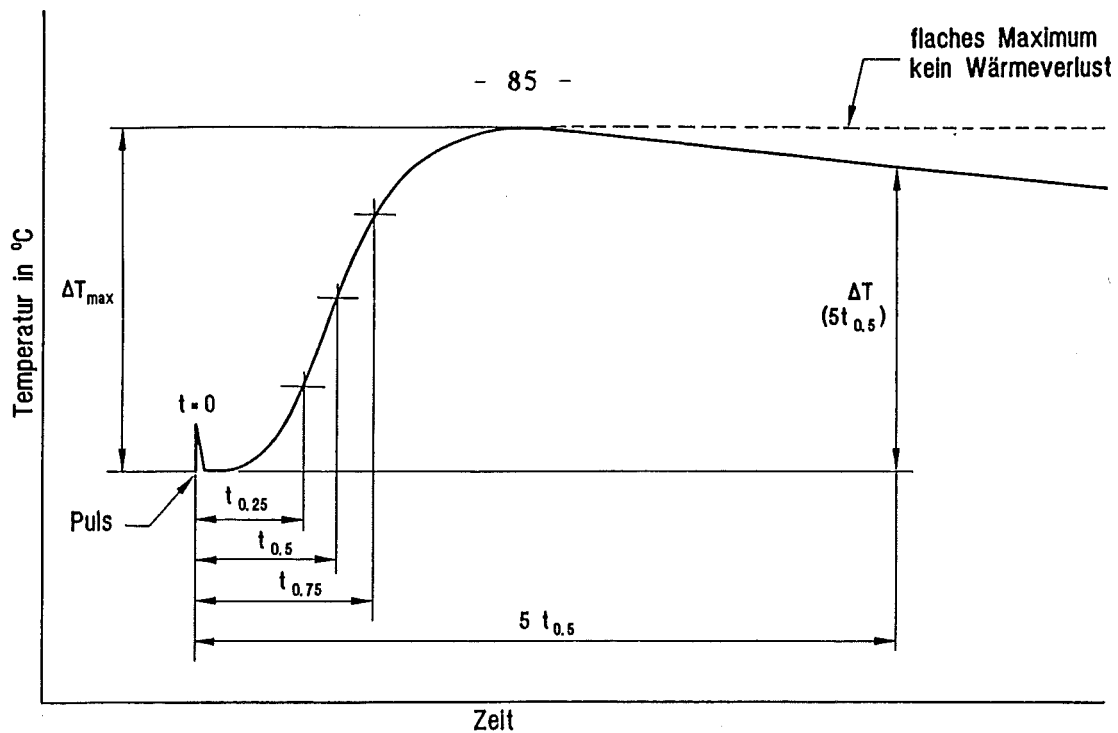


Abb. 6.20 Schematische Darstellung des zeitlichen Temperaturanstieges bei der Laserflash-Methode.

Unter adiabatischen Bedingungen bleibt die Temperatur nach dem Erreichen der maximalen Temperatur konstant (Abb. 6.20). Doch nach /117/ können folgende systematische Veränderungen bei der Laserflash-Methode vorliegen:

1. "Finite pulse time":

Die Pulsdauer des Lasers liegt im zeitlichen Bereich des Temperaturanstieges der Messung und läßt den Temperaturanstieg in der Anfangsphase der Messung ( $t < t_{0,5}$ ) höher erscheinen.

2. "Radiation heat losses"

Die Wärmeverluste durch Strahlung am Probenrand und durch Kontakt mit der Probenhalterung bewirken einen Abfall und eine zeitliche Verschiebung des Temperaturmaximums der Messung.

3. "Non-uniform heating"

Die Probenvorderseite wird durch den Laser ungleichmäßig aufgeheizt.

Bei den Messungen der Temperaturleitfähigkeit im Tieftemperaturbereich von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AlN}$  und Pocographit muß sowohl "Finite pulse time" als auch "Radiation heat losses" bei der Auswertung des Meßsignals berücksichtigt werden. Das am Oszilloskop wiedergegebene elektrische Spannungs-Zeit-Signal mußte fotografiert und von Hand ausgewertet werden. Die Handauswertung ist nach den neuesten Normvorschlägen zugelassen. Ferner wurde die Qualität der Handauswertung mit einem geeigneten Computerprogramm /127/ anhand des Hemex-Saphirs bei  $T = \text{ca. } 80\text{K}$  getestet. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den beiden Auswertemethoden bestätigte die Richtigkeit der Handauswertung. Die Temperaturleitfähigkeit wurde dann dem halben Spannungs- (Temperatur-) Anstieg entnommen:

$$\alpha_{\text{th};0,5} = \frac{0,1388 \cdot d^2}{t_{0,5}} \quad (6.8)$$

Mit Berücksichtigung der bereits erwähnten systematischen Veränderungen bei der Laserflash-Messung kann nach /121/ sowie /122/ eine Korrektur vorgenommen werden, durch die sich der Wert der Konstanten ( $K_v = 1,37$ ) in Gleichung 6.8 verändert.

**"Finite pulse time" - Korrektur:**

R.E. Taylor und L.M. Clark /122/ beschrieb die Fläche des Laserpulses näherungsweise mit einer dreieckigen Fläche ( $\tau$  = Breite des Laserpulses,  $\beta$  = Zeit bis zum Maximum des Laserpulses). Er konnte hierbei eine lineare Beziehung zwischen den Verhältnissen  $\tau/t_c$  und  $t_x/t_c$  herleiten:

$$\text{Mit } \alpha = d^2/(\pi^2 \cdot t_c) = K_v \cdot d^2/(\pi^2 \cdot t_x)$$

folgt  $\tau/t_c = \tau \cdot K_v/t_x \Rightarrow$  z.B.  $\tau/t_c = \tau \cdot 1,37/t_{0,5}$

$t_x$  = Zeit bis x-Prozent des Temperaturmaximums, mit  $0 < x < 1$   
 $t_c$  =  $t_x/K_v$

Mit den gemessenen Zeiten für den Temperaturanstieg auf der Probenrückseite ( $t_{0,25}$ ,  $t_{0,5}$  und  $t_{0,75}$ ),  $\tau = 0,8$  ms und  $\beta = 0,3 \cdot \tau$  können die Werte für  $\tau/t_c$  errechnet werden. Aus den Abbildungen 8 und 9 der Veröffentlichung von Taylor und Clark /122/ sind die veränderten Werte für die Konstante  $K_v$  zu entnehmen.

Die Form des Störpulses (Laserpuls) wurde mit dem Oszilloskop erfaßt. Hieraus resultieren die Werte für  $\tau$  und  $\beta$ .

Mit der Bedingung, daß  $K_{0,5}/t_{0,5} \approx K_{0,25}/t_{0,25} \approx K_{0,75}/t_{0,75}$ , folgt:

$$\alpha = (\alpha_{0,25} + \alpha_{0,5} + \alpha_{0,75})/3$$

**"Radiation heat loss" - Korrektur:**

L.M. Clark und R.E. Taylor /121/ konnten Abhängigkeiten zwischen  $\alpha \cdot t_{0,5}/d^2$  und  $t_{0,8}/t_{0,2}$ , bzw.  $t_{0,8}/t_{0,4}$ , bzw.  $t_{0,7}/t_{0,3}$  herleiten.

Ohne "radiation heat loss" gilt:

$$\begin{aligned} \alpha \cdot t_{0,5}/d &= 0,1388 \\ t_{0,8}/t_{0,2} &= 2,50 \\ t_{0,8}/t_{0,4} &= 1,96 \\ t_{0,7}/t_{0,3} &= 2,04 \end{aligned}$$

Mit "radiation heat loss" folgt:

$$\begin{aligned} t_{0,8}/t_{0,2} < 2,50 &\Rightarrow K_{v,1}/\pi^2 < 0,1388 \\ t_{0,8}/t_{0,4} < 1,96 &\Rightarrow K_{v,2}/\pi^2 < 0,1388 \\ t_{0,7}/t_{0,3} < 2,04 &\Rightarrow K_{v,3}/\pi^2 < 0,1388 \end{aligned}$$

Die Werte für  $t_{0,8}/t_{0,2}$ ,  $t_{0,8}/t_{0,4}$  und  $t_{0,7}/t_{0,3}$  können dem Meßsignal entnommen werden. Aus der Abbildung 2 der Veröffentlichung von Clark und Taylor /121/ können dann die Werte für  $K_{v,1}/\pi^2$ ,  $K_{v,2}/\pi^2$  und  $K_{v,3}/\pi^2$  ermittelt werden.

Wenn  $K_{v,1} \approx K_{v,2} \approx K_{v,3}$ , dann ist eine "radiation heat loss" - Korrektur durchzuführen:

$$\Rightarrow \alpha = (K_{v,1} + K_{v,2} + K_{v,3}) \cdot d^2/(3 \cdot \pi^2 \cdot t_{0,5})$$

Die Meßgenauigkeit und Funktionsfähigkeit der Tieftemperatur-Laserflash-Apparatur wurde anhand eines NBS-Standards (Poco-Graphit) überprüft. Von diesem NBS-Standard wurden die Wärmeleitfähigkeitsdaten im Tieftemperaturbereich von NBS mit der longitudinalen Wärmeflußmethode gemessen. Da diese Laserflash-Apparatur die bisher einzige Apparatur zur Messung der Temperaturleitfähigkeit im Tieftemperaturbereich ist, kann es keinen NBS-Standard mit gemessenen Temperaturleitfähigkeitsdaten für den Tieftemperaturbereich geben.

Die Wärmeleitfähigkeitsdaten des NBS-Standards /123/ wurden mit der longitudinalen Wärmeflußmethode ermittelt und mit den Ergebnissen der spezifischen Wärme von /124/ und der Dichte von NBS /123/ in die entsprechenden Temperaturleitfähigkeitsdaten umgerechnet.

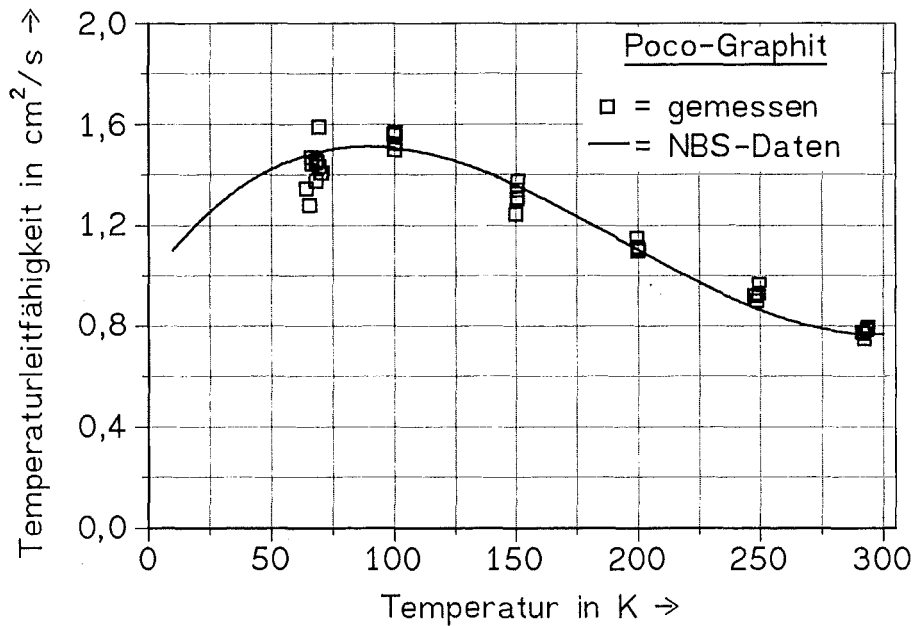


Abb. 6.21 Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur eines NBS-Standards (Poco-Graphit) von ca. 70 K bis ca. 290 K.

Mit dem Poco-Graphit wurden 5 voneinander unabhängige Temperaturleitfähigkeitsmessungen durchgeführt (Abb. 6.21). Im gesamten Temperaturbereich ist eine gute Übereinstimmung der Meßdaten mit den NBS-Daten festzustellen. Die Funktionsfähigkeit dieser Apparatur wird durch dieses Ergebnis bestätigt. Die Standardabweichung der Daten der Temperaturleitfähigkeitsmessung von den errechneten Temperaturleitfähigkeitsdaten aus den Wärmeleitfähigkeitsdaten des NBS-Standards beträgt  $\pm 3\%$  (siehe Gl. 6.3).



### 6.3.2 Meßergebnisse

Die zu untersuchenden Materialien  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$  sind für das Laserlicht transparent. Die Vor- und Rückseiten der Proben wurden durch Glasstrahlung sehr fein aufgeraut und eine Graphitschicht auf diese Flächen aufgebracht, die das Laserlicht absorbiert. Nach /80/ ist der Einfluß dieser Graphitschicht auf das Meßergebnis vernachlässigbar gering. Nach Abbildung 5.14 kann eine durch Strahlung mit Glaskugeln im Probenkörper induzierte Versetzungsbildung ausgeschlossen werden, denn der wesentlich intensivere Einfluß einer Ribbildung induziert nach Abbildung 5.14 Versetzungen im Umkreis von weniger als 0,2 mm. Das heißt, daß auf der Probenoberfläche entstehende Mikrorisse keine Versetzungen im Probeninnern induzieren.

Die Materialien Saphir in Richtung der c-Achse,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bio und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -PK wurden aus folgenden Gründen ausselektiert. Bei der Verwendung des Saphirs als Fenstermaterial im Fusionsreaktor sollen die Mikrowellen parallel zur c-Achse des Saphirs in den Plasmaraum gelangen. Da das Fenster am Außenrand mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden soll, fließt die entstehende Wärme in Richtung der a-Achse des Saphirs ab. Daher ist primär die Wärmeleitfähigkeit des Hemex-Saphirs mit Orientierung zur a-Achse von Interesse.

Bei dem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bio konnte einerseits die Versetzungsdichte nicht bestimmt werden und andererseits darf mit einer geringeren Korngröße und geringerer Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur dieses Materials als bei dem Al23, auch im Tieftemperaturbereich eine geringere Wärmeleitfähigkeit als beim Al23 erwartet werden.

Bei dem polykristallinen Spinell sind die Korngrößenunterschiede zu groß, um eine realistische mittlere Korngröße ermitteln zu können.

Diese Überlegungen anhand der Wärmeleitfähigkeit sind durch Gleichung 2.21 mit denen der Temperaturleitfähigkeit nahezu identisch, da sich die spezifischen Wärmen ( $c_p$ ) und die Dichten ( $\rho$ ) der zu untersuchenden Proben innerhalb eines Materials nur unwesentlich unterscheiden.

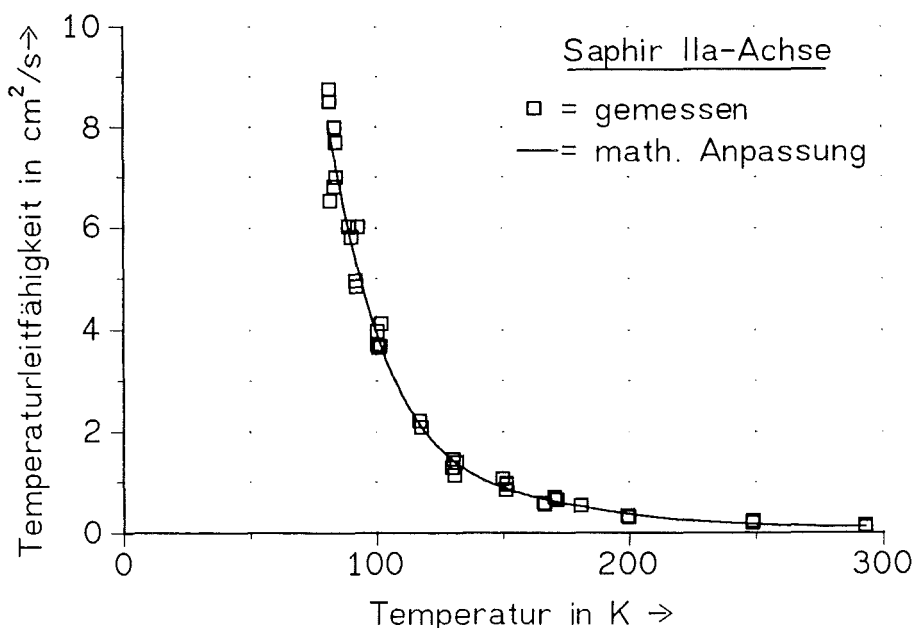


Abb. 6.22 Temperaturleitfähigkeit des Hemex-Saphirs in Richtung der a-Achse in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von ca. 80 K bis Raumtemperatur (RT).

Die Temperaturleitfähigkeit des Hemex-Saphirs in Abbildung 6.22 nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Besonders im Bereich unterhalb von  $T = 100$  K ist ein steiler Anstieg der Temperaturleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur zu erkennen.

Die Streuung der Meßdaten ist bei der niedrigsten Temperatur von ca. 80 K am größten. Aus einer Polynomanpassung der Meßdaten im gesamten Temperaturbereich (durchgezogene Kurve) resultiert eine Standardabweichung von  $\pm 12\%$ :

$$\alpha_{th} = \left[ 114,27545 - 3,1167744 \frac{1}{K} \cdot T + 0,035841 \frac{1}{K^2} \cdot T^2 - 0,000219721 \frac{1}{K^3} \cdot T^3 + 7,534086 \cdot 10^{-7} \frac{1}{K^4} \cdot T^4 - 1,3670158 \cdot 10^{-9} \frac{1}{K^5} \cdot T^5 + 1,0245784 \cdot 10^{-12} \frac{1}{K^6} \cdot T^6 \right] \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

wobei die Temperaturwerte in Kelvin einzusetzen sind.

Bei den folgenden Temperaturen liegt eine genügende Anzahl von Meßdaten ( $>3$ ) vor, aus denen eine Standardabweichung bei einzelnen Temperaturen errechnet werden kann:

$T = 83,8$  K  $\Rightarrow$  Standardabweichung =  $\pm 8\%$

$T = 101,2$  K  $\Rightarrow$  Standardabweichung =  $\pm 5\%$

$T = 130,9$  K  $\Rightarrow$  Standardabweichung =  $\pm 10\%$

$T = 151,1$  K  $\Rightarrow$  Standardabweichung =  $\pm 9\%$

Die Standardabweichung wurde wie bei den Messungen der spezifischen Wärme und der thermisch linearen Expansion mit Gleichung 6.3 bestimmt.

Die Standardabweichung bei den einzelnen Temperaturen ist generell geringer als die Standardabweichung aller Meßdaten von der Polynomanpassung.

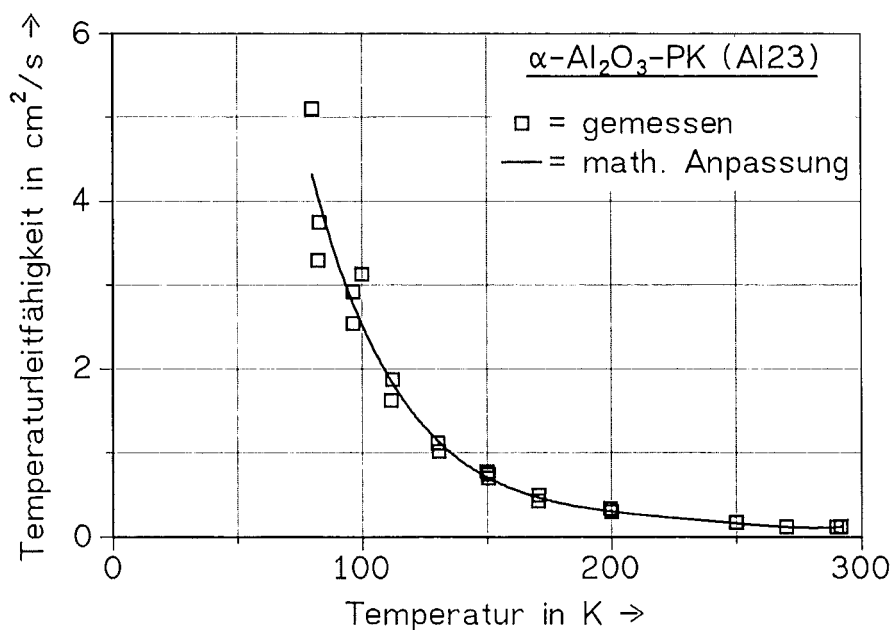


Abb. 6.23 Temperaturleitfähigkeit eines polykristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Al23) in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von ca. 80 K bis RT.

Der Anstieg der Temperaturleitfähigkeit (Abb. 6.23) hin zu tieferen Temperaturen ist bei dem polykristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nicht so steil wie bei dem einkristallinen Material. Ausgehend von der gleichen Temperaturleitfähigkeit bei Raumtemperatur weichen die Werte der Temperaturleitfähigkeit von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PK}$  und Saphir mit abnehmender Temperatur bis ca. 150 K nur geringfügig voneinander ab. Bei  $T = 80$  K erreicht der Saphir durch seinen steilen Anstieg der Temperaturleitfähigkeit fast den doppelten Wert des polykristallinen Materials.

Die Polynomanpassung der Meßdaten wurde mit folgender Gleichung durchgeführt:

$$\alpha_{\text{th}} = \left[ 31,043502 - 0,695728 \frac{1}{\text{K}} \cdot T + 0,00688942 \frac{1}{\text{K}^2} \cdot T^2 - 3,827552 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}^3} \cdot T^3 + 1,2555298 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{K}^4} \cdot T^4 - 2,294211 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{K}^5} \cdot T^5 + 1,8071886 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\text{K}^6} \cdot T^6 \right] \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Aus der Abweichung der Meßdaten von den errechneten Daten aus der Polynomanpassung resultiert für Al23 eine Standardabweichung von  $\pm 10$  %.

Die Berechnung der Standardabweichung der Temperaturleitfähigkeit bei einzelnen Temperaturen war aufgrund der geringen Datenmenge nicht sinnvoll.

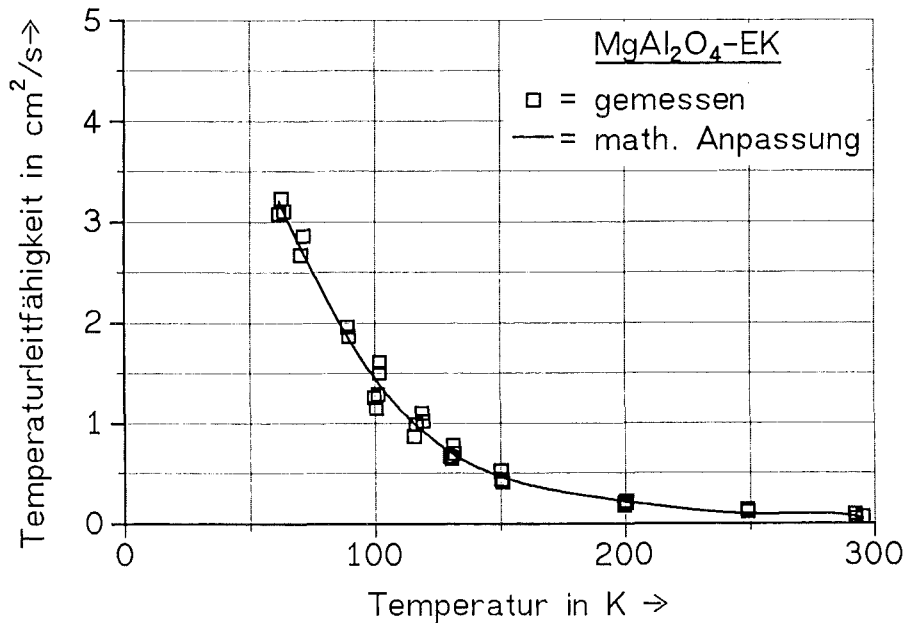


Abb. 6.24 Temperaturleitfähigkeit des einkristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von ca. 60 K bis RT.

Der Anstieg der Temperaturleitfähigkeit (Abb. 6.24) hin zu niedrigeren Temperaturen ist bei  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  noch flacher als bei dem polykristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aus Abbildung 6.23.

Die mathematische Anpassung der Meßergebnisse durch ein Polynom ermöglichte die Bestimmung der Standardabweichung der Meßdaten von den Daten des Polynoms von  $\pm 14$  %.

$$\alpha_{\text{th}} = \left[ 4,0488588 + 0,090745 \frac{1}{\text{K}} \cdot T - 0,003179791 \frac{1}{\text{K}^2} \cdot T^2 + 3,237157 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}^3} \cdot T^3 - 1,555176 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{K}^4} \cdot T^4 + 3,6405883 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{K}^5} \cdot T^5 - 3,3480973 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\text{K}^6} \cdot T^6 \right] \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Bei den folgenden Temperaturen konnte aufgrund ausreichender Datenmenge (> 3) die Standardabweichung bei einzelnen Temperaturen bestimmt werden:

T = 101,4 K => Standardabweichung = ± 15 %

T = 130,7 K => Standardabweichung = ± 8 %

T = 150,4 K => Standardabweichung = ± 11 %

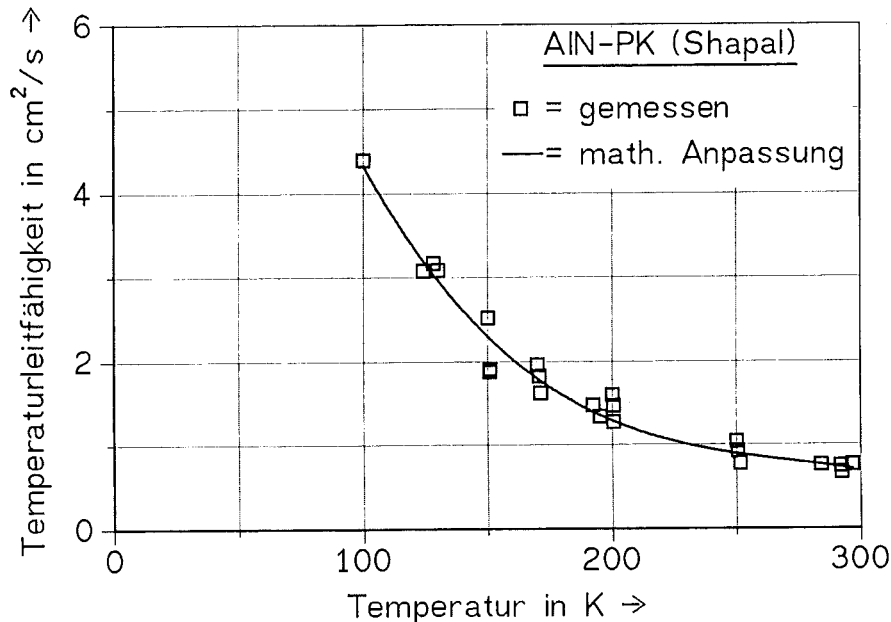


Abb. 6.25 Temperaturleitfähigkeit des polykristallinen AlN-Shapal in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 100 K bis RT.

AlN-Shapal besitzt zwar die höchste Temperaturleitfähigkeit bei Raumtemperatur (Abb. 6.25) der hier untersuchten Materialien, doch durch den flachen Anstieg der Temperaturleitfähigkeit hin zu niedrigeren Temperaturen, besitzen AlN-Shapal und Hemex-Saphir bei T = 100 K ähnliche Temperaturleitfähigkeiten. Die Standardabweichung von ± 10 % des AlN-Shapal wurde mit folgendem Polynom ermittelt:

$$\alpha_{th} = \left[ 13,12286 - 0,127636 \frac{1}{K} \cdot T + 0,00045258975 \frac{1}{K^2} \cdot T^2 - 5,5070229 \cdot 10^{-7} \frac{1}{K^3} \cdot T^3 \right] \frac{cm^2}{s}$$

Zur Bestimmung der Standardabweichung bei einzelnen Temperaturen war die Datenmenge bei jeder Temperatur zu gering.

Die untere Temperaturgrenze ist von der Temperaturleitfähigkeit des Materials abhängig. Denn bei einer Temperaturleitfähigkeit von ca. 4 cm²/s und einer Probendicke von 5 mm wird der halbe Temperaturanstieg nach ca. 9 ms erreicht. Der in Abbildung 6.20 dargestellte Störpeak (Puls) nahm bei den Messungen ca. 2 ms in Anspruch.

Um den Kurvenverlauf nach /121/ und /122/ korrigieren zu können, müssen die Zeiten im Bereich größer 20 % des Temperaturanstieges bekannt sein. Daher war es z.B. nicht möglich, die Temperaturleitfähigkeit unterhalb von 100 K zu ermitteln.

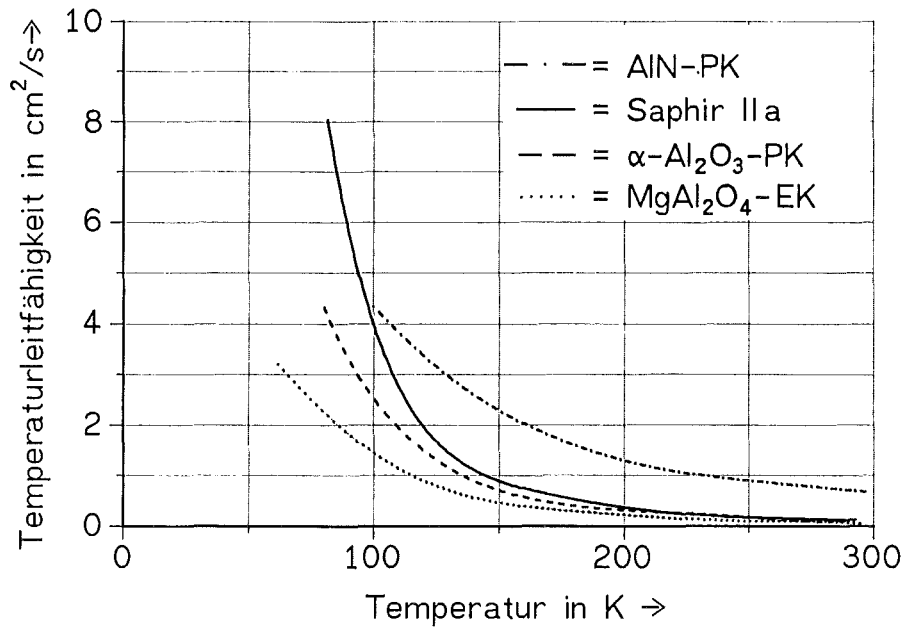


Abb. 6.26 Ergebnis der mathematischen Anpassung der Temperaturleitfähigkeit von Hemex-Saphir in Richtung der a-Achse,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PK}$  (A123),  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-EK}$  und  $\text{AlN-PK}$  (Shapal) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Wärmewiderstand durch Versetzungen ist nach Kapitel 5 für A123 höher als für den Hemex-Saphir (siehe auch Tabelle 7.1). Ausgehend von einem gleich großen Wärmewiderstand durch Punktdefekte und Phononen-Umklapp-Prozesse ist hier erkennbar, daß erst unterhalb von ca. 150K ein deutlicher Einfluß der Versetzungen auf die Temperaturleitfähigkeit vorliegt.

Der Spinell hat nach Tabelle 7.1 einen ähnlich großen Wärmewiderstand durch Versetzungen und einen geringeren Wärmewiderstand durch Punktdefekte. Die deutlich geringere Temperaturleitfähigkeit des  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  wird durch den höheren intrinsischen Wärmewiderstand verursacht. Die höhere Temperaturleitfähigkeit des AlN ist ebenfalls auf den intrinsischen Wärmewiderstand zurückzuführen.

### 7. Diskussion der analytischen Beschreibung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit von Hemex-Saphir in Richtung der a-Achse,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PK (Al23), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK und AlN-PK (Shapal) wurde aus den im experimentellen Teil der Arbeit (Kap. 6) erzielten Daten der spezifischen Wärme bei konstantem Druck ( $c_p$ ) und der Temperaturleitfähigkeit ( $\alpha_{th}$ ), sowie der Dichte ( $\rho$  [Kap. 5.5]) mit Gleichung 1.2 errechnet.

Die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien wurde mit Gleichung 4.4 durchgeführt:

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1}{A \cdot c_v \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{\alpha' \cdot T}\right)} + C \cdot T + (D_i + D_d) \cdot T^{-2} + \frac{3}{c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{d}}} \quad (4.4)$$

mit  $c_p = c_v$

	Saphir	Al23	AlN-Shapal	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -EK
A in g/cms	0,08	0,08	0,93	0,055
$\alpha'$	1,5	1,5	1,44	1,75
C in cm/W	0,00314	0,00314	0,00171	0,00044
D <sub>i</sub> in cmK <sup>3</sup> /W	86	86	47	8,7
D <sub>d</sub> in cmK <sup>3</sup> /W	0	2914	1853	2991,3
E	-2	-2	-2	-2
$\Theta$ in K	950	950	950	850
$\lambda_u$ in W/cmK	0,5	0,5	5	0,2287
$\lambda_{RT}$ in W/cmK	0,34	0,34	1,4	0,222

Tab. 7.1 Daten der analytischen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit mit Gleichung 4.4 von Hemex-Saphir mit Orientierung zur a-Achse,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PK (Al23), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK und AlN-PK (Shapal) für den Temperaturbereich unterhalb von ca. 700 K.

Die Konstanten A,  $\alpha'$ , C,  $D_i$  wurden einerseits theoretisch berechnet (siehe Kapitell 4) und andererseits der jeweiligen Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur entnommen (daraus resultieren C und  $D_i$ ):

$$C = \left( \frac{1}{\lambda_{\text{Probe}}} - \frac{1}{\lambda_u} \right) \cdot \frac{1}{300\text{K}}$$

$$D_i = \frac{C}{2} \cdot [T(\lambda_{\text{max}})]^3 \quad \text{mit } T(\lambda_{\text{max}}) \approx \Theta/25$$

$\lambda_{\text{Probe}}$  = Wärmeleitfähigkeit der Probe bei RT  
 $\lambda_u$  = intrinsische Wärmeleitfähigkeit bei RT  
 $\Theta$  = Debyetemperatur

Der Wärmewiderstand durch die Spannungsfelder der Versetzungen ( $D_d \cdot T^{-2}$ ) wurde bei den Materialien mit hoher Versetzungsdichte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK und AlN-Shapal) numerisch nach dem Prinzip der kleinsten quadratischen Abweichung bestimmt. Die theoretischen Werte der Konstanten A und  $\alpha'$  wurden bereits in Kapitel 4 ermittelt. Die Berechnung der Konstanten E in Kapitel 4 diente zur Überprüfung der Angabe aus der Theorie, daß diese Konstante gleich -2 ist. Da die abweichenden Ergebnisse der numerischen Anpassung von dem theoretischen Wert noch nicht physikalisch begründet werden können, wird die Konstante E für die Berechnungen der Wärmeleitfähigkeitsverläufe der in Tabelle 7.1 aufgeführten Materialien gleich -2 gesetzt. Im einzelnen soll hier der Wärmewiderstand durch Punktdefekte und durch Versetzungen mit der Theorie verglichen werden.

- **Wärmewiderstand durch Punktdefekte**

- **Saphir:**

In Kapitel 4 wurden 2 hochreine Saphire mit einem geringen Wärmewiderstand durch Punktdefekte von  $0,00023 \cdot T$  und  $0,00024 \cdot T$  untersucht. Da nach Tabelle 5.1 die Menge an Verunreinigungen im Saphir vernachlässigbar gering sind, darf angenommen werden, daß die Punktdefekte allein auf die Leerstellen zurückzuführen sind. Mit der folgenden Gleichung kann die Leerstellenkonzentration der Saphire aus Kapitel 4 und des Hemex-Saphirs berechnet werden:

$$W_i = \frac{3 \cdot (2\pi)^2 \cdot V_E}{h \cdot \bar{v}^2 \cdot 0,9} \cdot \frac{1}{G^\times} \cdot \frac{1}{12} \cdot \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 \cdot T$$

$$V_E = a^2 \cdot c \cdot \cos 30^\circ = 0,2547 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$$

$$\bar{v} = \frac{11300 \text{ m/s} + 2 \cdot 6630 \text{ m/s}}{3} = 8190 \text{ m/s} = 8,19 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

$$\Rightarrow W_i = 6,284 \frac{\text{cm K}^3}{\text{W}} \cdot \frac{1}{G^\times} \cdot \left( \frac{\Delta M}{M} \right) \cdot T \quad (7.1)$$

$$\text{mit } \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 = \left( \frac{M[\text{Al}]}{M[\text{Al}_2\text{O}_3]} \right)^2 = \left( \frac{27}{102} \right)^2 = 0,07$$

Mit  $W_i = 0,00024 \text{ cm/W} \cdot T$  besitzt der Saphir bei Raumtemperatur einen Wärmewiderstand durch Punktdefekte von ca.  $W_i = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ cmK/W}$ .

Daraus folgt für die Leerstellenkonzentration ( $1/G^\times$ ) der Saphire aus Kapitel 4:

$$\frac{1}{G^\times} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Anzahl der Leerstellen/Atome pro Elementarzelle}$$

Für den Hemex-Saphir wurde ein Wärmewiderstand durch Punktdefekte von  $W_i = 0,00314 \text{ cm/W} \cdot T$  ermittelt. Gemäß dem Ergebnis der chemischen Analyse ist die Verunreinigungsmenge im Hemex-Saphir vernachlässigbar gering. Dementsprechend wird der Wärmewiderstand durch Punktdefekte allein den Leerstellen zugesprochen.

Aus dem Wärmewiderstand durch Punktdefekte des Hemex-Saphirs resultiert eine vergleichsweise höhere Leerstellenkonzentration:

$$\frac{1}{G^x} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ Anzahl der Leerstellen/Atome pro Elementarzelle}$$

- **AlN-Shapal:**

Der AlN-Shapal besitzt eine Sauerstoffkonzentration von ca. 0,22 Mass.-%. Mit dem im Gitter gelösten Sauerstoff resultiert durch die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Al-Leerstelle auf 3 AlN-Moleküle.

Mit 
$$V_E = 0,31112 \cdot \cos 30^\circ \cdot 0,4977 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$$
$$= 4,172 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

und 
$$\bar{v} = \frac{10880 \frac{\text{m}}{\text{s}} + 2 \cdot 6430 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{3} = 7910 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

=> 
$$W_i = 1,104 \frac{\text{cmK}^3}{\text{W}} \cdot \frac{1}{G^x} \cdot \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 \cdot T$$

Eine Sauerstoffkonzentration von 0,22 Mass.-% Sauerstoff entspricht  $1,12 \cdot 10^{-2}$  Sauerstoffatomen/Atome pro Elementarzelle.

Da 3 gelöste Sauerstoffatome eine Al-Leerstelle erzeugen können, folgt:

$$\frac{1}{G^x} = 3,73 \cdot 10^{-3} \text{ Anzahl der Leerstellen/Atome pro Elementarzelle}$$

Mit 
$$\left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 = \left( \frac{M[3 \cdot \text{AlN}] - M[\text{Al}_2\text{O}_3]}{M[3 \cdot \text{AlN}]} \right)^2 = 0,029$$

=> 
$$W_i = 1,104 \frac{\text{cm}}{\text{W}} \cdot 3,73 \cdot 10^{-3} \cdot 0,029 \cdot T = 0,00012 \text{ cm/W} \cdot T$$

Für den Fall, daß der Sauerstoff ohne Austausch mit Stickstoff im AlN-Gitter gelöst ist, bildet sich die Phase AlON.



Hiermit folgt für den Wärmewiderstand durch Punktdefekte:

$$W_i = 0,00148 \frac{\text{cm}}{\text{W}} \cdot T$$

mit  $\frac{1}{G^*} = 1,12 \cdot 10^{-2}$  Anzahl der Punktdefekte/Atome pro Elementarzelle

$$\text{und } \left( \frac{\Delta M}{M} \right) = \left( \frac{16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{41 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right)^2 = 0,1523$$

Ausgehend von dem experimentell ermittelten Wärmewiderstand aus Tabelle 7.1 für AlN-Shapal ( $W_i = 0,00171 \text{ cm/W} \cdot T$ ) resultiert hieraus folgende Wärmewiderstandsdifferenz:

$$\Delta W_i = 0,00023 \text{ cm/W} \cdot T$$

Mit der Annahme, daß die Wärmewiderstandsdifferenz auf die Phononenstreuung an Leerstellen zurückzuführen ist, kann für den AlN-Shapal folgende Leerstellenkonzentration ermittelt werden:

$$\Delta W_i = 1,104 \text{ cm/W} \cdot 1/G^* \cdot (\Delta M/M)^2 \cdot T$$

$$\text{Mit } (\Delta M/M)^2 = (M[\text{Al}]/M[2 \cdot \text{AlN}])^2 = 0,108$$

folgt:  $1/G^* = 1,9 \cdot 10^{-3}$  Anzahl der Leerstellen/Atome pro Elementarzelle

Für den Fall, daß 3 gelöste Sauerstoffatome eine Al-Leerstelle erzeugen, folgt aus der Wärmewiderstandsdifferenz ( $\Delta W_i = [0,00171 - 0,00012] \cdot T = 0,00159 \text{ cm/W} \cdot T$ ) eine wesentlich höhere Leerstellenkonzentration:

$$1/G^* = 13,3 \cdot 10^{-3} \text{ Anzahl der Leerstellen/Atome pro Elementarzelle}$$

Bei dem in Kap. 4 untersuchten einkristallinen AlN war der theoretisch ermittelte Wärmewiderstand durch Punktdefekte ( $W_i = 0,0003 \text{ cm/W} \cdot T$ ) ca. halb so groß wie der numerisch bestimmte Wärmewiderstand ( $W_i = 0,000572 \text{ cm/W} \cdot T$ ). Aus **dieser** Wärmewiderstandsdifferenz ( $\Delta W_i = [0,000572 - 0,0003] \cdot T = 0,000272 \text{ cm/W} \cdot T$ ) resultiert folgende Leerstellenkonzentration:

$$1/G^* = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Anzahl der Leerstellen/Atome pro Elementarzelle}$$

Wird bei diesem AlN-Einkristall die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Sauerstoffverunreinigung vorausgesetzt (3 Sauerstoffatome erzeugen eine Al-Leerstelle), so resultiert aus der Wärmewiderstandsdifferenz ( $\Delta W_i = [0,000572 - 0,0003 \cdot 0,00012/0,00148] \cdot T = 0,000548 \text{ cm/W} \cdot T$ ) folgende Leerstellenkonzentration:

$$1/G^* = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ Anzahl der Leerstellen/Atome pro Elementarzelle}$$

Die hieraus ermittelten Leerstellenkonzentrationen liegen im Bereich der Leerstellenkonzentration von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  bis  $7 \cdot 10^{-3}$  Leerstellen pro Elementarzelle). Wenn der Sauerstoff direkt im AlN-Gitter gelöst vorliegt (AlON), kann sowohl für den AlN-Shapal als auch für den AlN-Einkristall eine Leerstellenkonzentration von ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  Leerstellen pro Elementarzelle errechnet werden. Somit kann Gleichung 2.28 insofern bestätigt werden, als sich größenordnungsmäßig sinnvolle Leerstellenkonzentrationen ergeben:

$$W_i = \frac{3 \cdot (2\pi)^2 \cdot V_E}{h \cdot \bar{v}^2 \cdot 0,9} \cdot \frac{1}{G^\times} \cdot \frac{1}{12} \cdot \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 \cdot T \quad (7.2)$$

- **Wärmewiderstand durch Versetzungen**

- **Al23:**

Der Wärmewiderstand durch Versetzungen (Spannungsfelder) wird mit folgender Gleichung bestimmt:

$$W_d = \frac{h^2 \cdot \bar{v}}{23 \cdot k_B^3} \cdot N_d \cdot b^2 \cdot T^{-2} \quad (7.3)$$

In Kapitel 5 wurde für Al23 eine Versetzungsdichte von  $5 \cdot 10^6$  Versetzungen/cm<sup>2</sup> abgeschätzt:

$$N_d = 5 \cdot 10^6 \frac{\text{Versetzungen}}{\text{cm}^2}$$

Bei Stufenversetzungen kann der Burgers-Vektor ungefähr der halben Gitterkonstanten entsprechen. Daraus folgt:

$$b = \frac{a}{2} = 0,2379 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

$$\bar{v} = \frac{(10400 + 2 \cdot 6270) \text{ m}}{3 \text{ s}} = 7650 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\Rightarrow W_d = 1,57 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cmK}^3}{\text{W}} \cdot T^{-2}$$

Nach Tab. 7.1 ist der Wärmewiderstand durch Versetzungen mit

$$W_d = 2919 \frac{\text{cmK}^3}{\text{W}} \cdot T^{-2}$$

wesentlich größer als der theoretisch ermittelte Wärmewiderstand.

A. Taylor /125/ und R.L. Sproull /126/ erkannten auch, daß eine Versetzungsdichte von  $10^6$  bis  $10^7$  Versetzungen pro cm<sup>2</sup> das Wärmeleitfähigkeitsmaximum deutlich zu höheren Temperaturen hin verschiebt ( $T[\lambda_{\text{max}}]$  von 40K auf 60K).

Der experimentelle Wärmewiderstand durch Versetzungen würde um den Faktor  $1,86 \cdot 10^5$  größer sein als der theoretische Wärmewiderstand:

$$W_d (\text{exp.}) = 1,86 \cdot 10^5 \cdot W_d (\text{theor.})$$

- **MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK:**

Für den einkristallinen Spinell konnte eine Versetzungsdichte von

$$N_d = 2,2 \cdot 10^6 \frac{\text{Versetzen}}{\text{cm}^2}$$

nachgewiesen werden (siehe Kap. 5.4).

Der Burgers-Vektor entspricht auch hierbei der halben Gitterkonstanten:

$$b = \frac{a}{2} = 0,4042 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

Die mittlere Schallgeschwindigkeit wird aus der longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeit errechnet:

$$\bar{v} = \frac{v_l + 2 \cdot v_t}{3} = \frac{10010 \frac{\text{m}}{\text{s}} + 2 \cdot 5270 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{3} = 6850 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\Rightarrow W_d = 1,786 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cmK}^3}{\text{W}} \cdot T^{-2}$$

Es wurde auch bei diesem Material ein wesentlich größerer Wärmewiderstand durch Versetzungen ermittelt:

$$W_d = 2990 \frac{\text{cmK}^3}{\text{W}} \cdot T^{-2}$$

$$\Rightarrow W_d (\text{exp.}) = 1,68 \cdot 10^5 \cdot W_d (\text{theor.})$$

Mit Berücksichtigung der Beobachtungen von Taylor /125/ und Sproull /126/ und der hier dargelegten Zusammenhänge zwischen experimentell und theoretisch bestimmten Wärmewiderstand durch Versetzungen muß die theoretische Beschreibung des Wärmewiderstands durch Versetzungen um den Faktor  $1,8 \cdot 10^5$  geändert werden. Hierbei kann keine Aussage über die Genauigkeit dieses Korrekturfaktors gemacht werden.

Es folgt:

$$W_d = 1,8 \cdot 10^5 \cdot \frac{h^2 \cdot \bar{v}}{23 K_B^3} \cdot N_d \cdot b^2 \cdot T^{-2}$$

Mit der ursprünglichen Gleichung 7.3 müßten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK eine Versetzungsdichte von ca.  $10^{12}$  Versetzungen pro cm<sup>2</sup> besitzen, um den experimentell bestimmten ermittelten Wärmewiderstand zu bewirken. Doch diese Versetzungsdichte ist für dieses Material viel zu hoch.

**- Hemex-Saphir:**

Nach Kapittel 5.4 besitzt der Hemex-Saphir eine Versetzungsdichte von  $1,2 \cdot 10^4$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$ . Daraus resultiert ein Wärmewiderstand durch Versetzungen von:

$$W_d (\text{theor.}) = 3,77 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cmK}^3}{\text{W}} \cdot T^{-2}$$

Mit Berücksichtigung des oben eingeführten Korrekturfaktors von  $1,8 \cdot 10^5$  folgt für den Wärmewiderstand:

$$W_d (\text{korr.}) = 6,77 \frac{\text{cmK}^3}{\text{W}} \cdot T^{-2}$$

Der Wärmewiderstand durch Versetzungen ist gegenüber dem Wärmewiderstand durch die Spannungsfelder der Punktdefekte ( $W_{i;2} = 86 \text{ cmK}^3/\text{W} \cdot T^{-2}$ ) nach Tabelle 7.1 vernachlässigbar gering.

**- AlN-Shapal:**

Die Versetzungsdichte von AlN-Shapal konnte nicht bestimmt werden. Daher wird die Versetzungsdichte mit der korrigierten Beziehung zur Berechnung des Wärmewiderstandes durch Versetzungen (Gl. 7.4) errechnet.

Bei diesem polykristallinen Material gilt für den Burgers-Vektor (b):

$$b = \frac{a + c}{4} = \frac{0,3111 + 0,4977}{4} = 0,2022 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

Die mittlere Schallgeschwindigkeit beträgt:

$$\bar{v} = 7910 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Mit dem Korrekturfaktor  $1,8 \cdot 10^5$  folgt:

$$W_d = 1,8 \cdot 10^5 \cdot \frac{h^2}{23 k_B^3} \cdot \bar{v} \cdot N_d \cdot b^2 \cdot T^{-2}$$

$$\Rightarrow N_d = 4,7 \cdot 10^6 \frac{\text{Versetzungen}}{\text{cm}^2}$$

In den nachfolgenden Diagrammen werden die gerechneten und die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten verglichen.

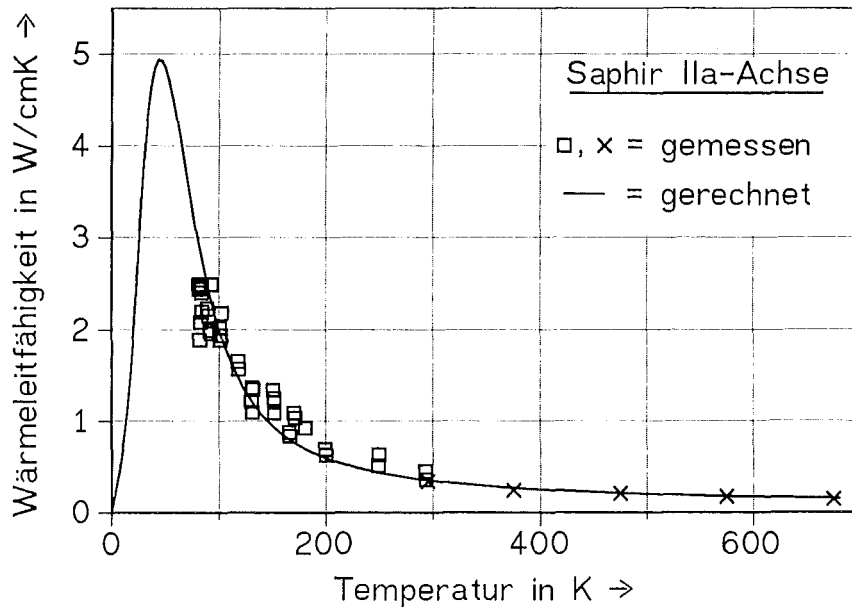


Abb. 7.1 Vergleich gerechneter und gemessener Wärmeleitfähigkeitsdaten von Hemex-Saphir mit Orientierung zur a-Achse im Temperaturbereich von ca. 80 K bis ca. 680 K.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Hemex-Saphirs wurde keine Konstante der Gleichung 4.4 experimentell bestimmt (durch die nachweislich geringe Versetzungsichte des Hemex-Saphirs wurde der Wärmewiderstand durch Versetzungen vernachlässigt ( $D_d = 0$ )). Die mit einem quadratischen Symbol gekennzeichneten Daten wurden mit der Tieftemperatur-Laserflash-Apparatur und die mit einem Kreuz gekennzeichneten Daten mit der Hochtemperatur-Laserflash-Apparatur ermittelt. Für die Temperaturleitfähigkeitsdaten im Hochtemperaturbereich konnte eine Standardabweichung von  $\pm 4\%$  ermittelt werden. Die Hochtemperaturdaten der Wärmeleitfähigkeit dürfen in die Überprüfung der analytischen Beschreibung zugezogen werden, da Gleichung 4.4 für den Temperaturbereich unterhalb der Debytemperatur ( $\Theta[\text{Saphir}] = 950 \text{ K}$ ) zutrifft. Da der Übergang der Modellrechnung von Klemens /16/ für den Hoch- und Tieftemperaturbereich fließend ist, darf die Überprüfung der Gleichung 4.4 nicht bis exakt zur Debytemperatur des zu untersuchenden Materials vorgenommen werden. Der Hemex-Saphir besitzt aufgrund seiner hohen Leerstellenkonzentration ( $7 \cdot 10^{-3}$  Leerstellen pro Elementarzelle) ein wesentlich geringeres Wärmeleitfähigkeitsmaximum, als die in der Literatur untersuchten Saphire (siehe Abbildung 3.15, sowie Tabelle 4.1 und 4.2) mit Wärmeleitfähigkeitsmaxima bis zu 200 W/cmK bei  $T = 30\text{K} - 40\text{K}$ . Die geringe Leerstellenkonzentration von kleiner  $0,5 \cdot 10^{-3}$  Leerstellen ist für das wesentlich größere Wärmeleitfähigkeitsmaximum verantwortlich.

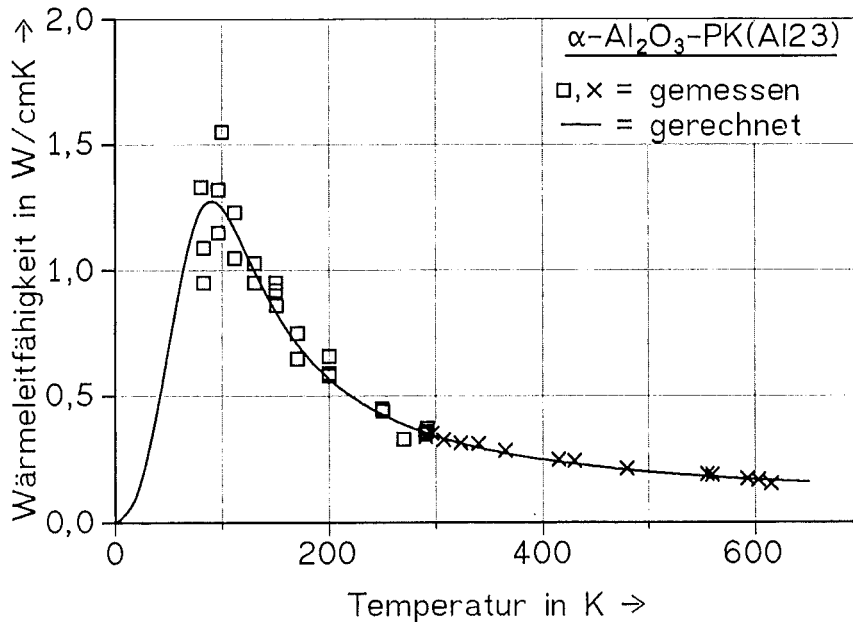


Abb. 7.2 Vergleich gemessener und gerechneter Wärmeleitfähigkeitsdaten eines polykristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Al23) im Temperaturbereich von ca. 80 bis ca. 620 K.

Bei der analytischen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit des Al23 mit Gleichung 4.4, wurden bis auf den Wärmewiderstand durch Spannungsfelder der Versetzungen, alle übrigen Wärmewiderstände theoretisch oder mit Hilfe des tatsächlichen Wärmeleitfähigkeitswertes bei Raumtemperatur von Al23 ermittelt. Der Wärmewiderstand durch die Spannungsfelder der Versetzungen wurde experimentell bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur ist für Al23 und Hemex-Saphir identisch ( $\lambda = 0,34 \text{ W/cmK}$ ). Folglich ist auch bei beiden Materialien der Wärmewiderstand durch Punktdefekte gleich groß. Die Verschiebung und die Reduktion des Wärmeleitfähigkeitsmaximums von 40K auf 90K, bzw. von 5 W/cmK auf 1,3 W/cmK wird daher primär durch die höhere Versetzungsdichte beim Al23 verursacht [ $N_d$  (Hemex-Saphir) =  $1,2 \cdot 10^4$  Versetzungen/cm<sup>2</sup>;  $N_d$  (Al23) =  $5 \cdot 10^6$  Versetzungen/cm<sup>2</sup>].

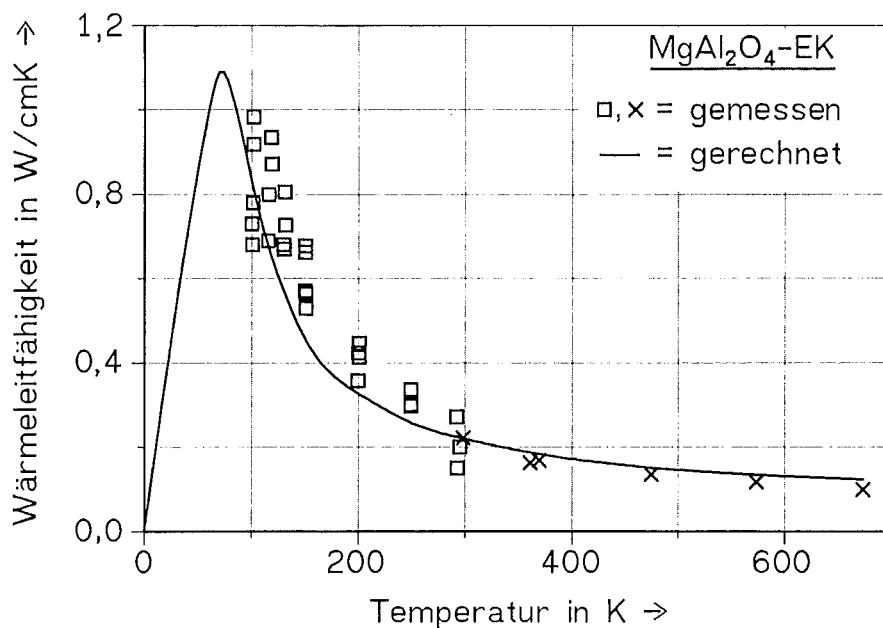


Abb. 7.3 Vergleich gemessener und gerechneter Wärmeleitfähigkeitsdaten des einkristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  im Temperaturbereich von ca. 100 bis ca. 680 K.

Für die analytische Beschreibung wurde wie beim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur der Wärmewiderstand durch Versetzungen experimentell bestimmt.

Der Verlauf der gemessenen Wärmeleitfähigkeit ist im Vergleich zum berechneten Wärmeleitfähigkeitsverlauf flacher und das Maximum der Wärmeleitfähigkeit ist breiter.

Die Temperaturabhängigkeit des Wärmewiderstandes durch die Spannungsfelder der Punktdefekte und/oder Versetzungen liegt bei diesem Material demnach eher im Bereich von  $T^{-1}$  als im Bereich von  $T^{-2}$ . Das heißt, die Spannungsfelder der Punktdefekte und/oder Versetzungen vom Spinell sind kleiner als beim Hemex-Saphir und beim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nach Tabelle 7.1 besitzt der Spinell mit  $C = 0,00044 \text{ cm/W}$  den geringsten Wärmewiderstand durch Punktdefekte als Massendefekt der untersuchten Materialien. Es ist daher zu vermuten, daß die Phononen bei diesem Spinell an kleineren Spannungsfeldern der Versetzungen streuen, die diesen Wärmeleitfähigkeitsverlauf bewirken.

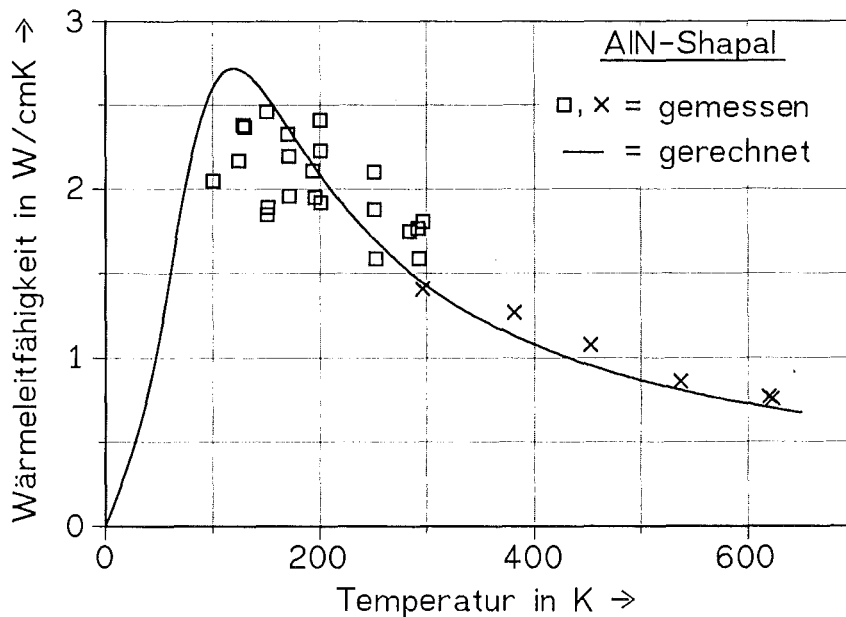


Abb. 7.4 Vergleich "gemessener" und "gerechneter" Wärmeleitfähigkeitsdaten des polykristallinen AlN (Shapal) im Temperaturbereich von ca. 100 K bis ca. 300 K.

Auch beim AlN ist die analytische Beschreibung des Wärmeleitfähigkeitsmaximums problematisch. Die Wärmeleitfähigkeitsdaten beschreiben ein Maximum im Bereich von 150 K bis 200 K. Die Ursache für dieses flache Maximum könnte, wie bei dem Spinell die Abweichung der Temperaturabhängigkeit des Wärmewiderstandes durch die Spannungsfelder der Punktdefekte und/oder Versetzungen von der theoretischen Temperaturabhängigkeit von  $T^{-2}$  sein. Der in Kapitel 4 untersuchte einkristalline AlN von Slack /60/ zeigte schon eine Abweichung von dem theoretischen Wert der Konstanten  $E$  ( $E = -2$ ) (siehe Tab. 4.2) auf  $E = -1,6$ , obwohl dieses Material mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur ( $\lambda = 2,85 \text{ W/cmK}$ ) eine hohe Reinheit aufwies. Das Wärmeleitfähigkeitsmaximum dieses AlN-EK lag bei  $T = 45\text{K}$  [ $T(\lambda_{\text{max}}) = \Theta/21$ ]. Dies läßt auf eine geringe Versetzungsdichte schließen. Demnach ist die Abweichung der Temperaturabhängigkeit des Wärmewiderstandes durch Spannungsfelder der Punktdefekte und/oder Versetzungen ( $E < -2$ ) nicht von der Punktdefektkonzentration oder Versetzungsdichte abhängig. Sowohl beim Spinell als auch beim AlN sind die Spannungsfelder der Versetzungen kleiner als beim  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dies kann hier durchaus eine stoffspezifische Eigenschaft sein, die anhand von Wärmeleitfähigkeitsmessungen verschiedener Proben dieser Materialien untersucht werden müßte.

Die Standardabweichung der Wärmeleitfähigkeit liegt bei allen untersuchten Proben im Bereich von 10-20%.

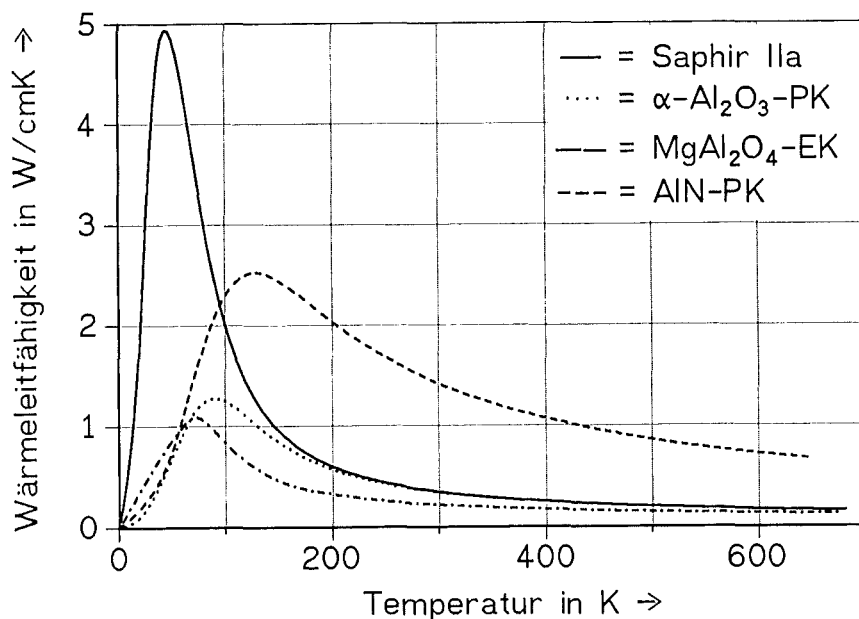


Abb. 7.5 Ergebnisse der analytischen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit des Hemex-Saphirs mit Orientierung zur a-Achse, des polykristallinen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A123), des einkristallinen MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und des polykristallinen AlN (Shapal) für den Temperaturbereich  $T > 0$  K bis ca. 700 K.

In Abbildung 7.5 sind die Ergebnisse der analytischen Beschreibung der untersuchten Materialien dargestellt. Mit zunehmender Temperatur wird der Beitrag der akustischen Phononen mit hoher Frequenz an den Phononenstreuprozessen immer größer. Folglich muß mit steigender Temperatur die Phononenstreuung an größeren Defekten (z.B. Spannungsfelder der Versetzungen und Punktdefekte, Grenzflächen) abnehmen und die Phononenstreuung an kleineren Defekten (z.B. Punktdefekte), sowie die Phononenstreuung untereinander (Phononen-Umklapp-Prozesse) zunehmen. Da sich die beiden  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben (Hemex-Saphir und A123) primär nur in der Versetzungsdichte unterscheiden (Wärmewiderstand durch Grenzflächen von A123 kann hierbei vernachlässigt werden), können die oben angeführten Überlegungen durch die Abnahme der Wärmeleitfähigkeitsdifferenz von Hemex-Saphir und A123 mit steigender Temperatur, bestätigt werden. Hieraus resultiert auch die Verschiebung des Wärmeleitfähigkeitsmaximums. Beim AlN-Shapal ist im Vergleich zum A123 der Wärmewiderstand durch Punktdefekte und insbesondere der Wärmewiderstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse geringer. Daher liegt das Wärmeleitfähigkeitsmaximum von AlN bei einer höheren Temperatur ( $T = 120$ K) als beim A123 ( $T = 90$ K), obwohl die Versetzungsdichte von AlN-Shapal geringer ist (siehe Tabelle 7.1). Beim Spinell-PK ist der Wärmewiderstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse größer als beim A123 und folglich die Verschiebung des Wärmeleitfähigkeitsmaximums geringer, bei gleichem Wärmewiderstand durch Versetzungen. Dieser Effekt ist auf den intrinsischen Wärmewiderstand (Phononen-Umklapp-Prozesse) und nicht auf den Wärmewiderstand durch Punktdefekte zurückzuführen, da der Wärmewiderstand durch Punktdefekte beim Spinell wesentlich geringer ist, als beim A123 [ $W_i(\text{Spinell}) = 0,00044 \text{ cm/W} \cdot T$ ;  $W_i(\text{A123}) = 0,00314 \text{ cm/W} \cdot T$ ].



In den nächsten 3 Abbildungen soll neben der Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur, die Punktdefektkonzentration, Versetzungsdichte und Korngröße als dritte Dimension am Beispiel des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit aufgeführt werden.

### Wärmeleitfähigkeit in W/cmK

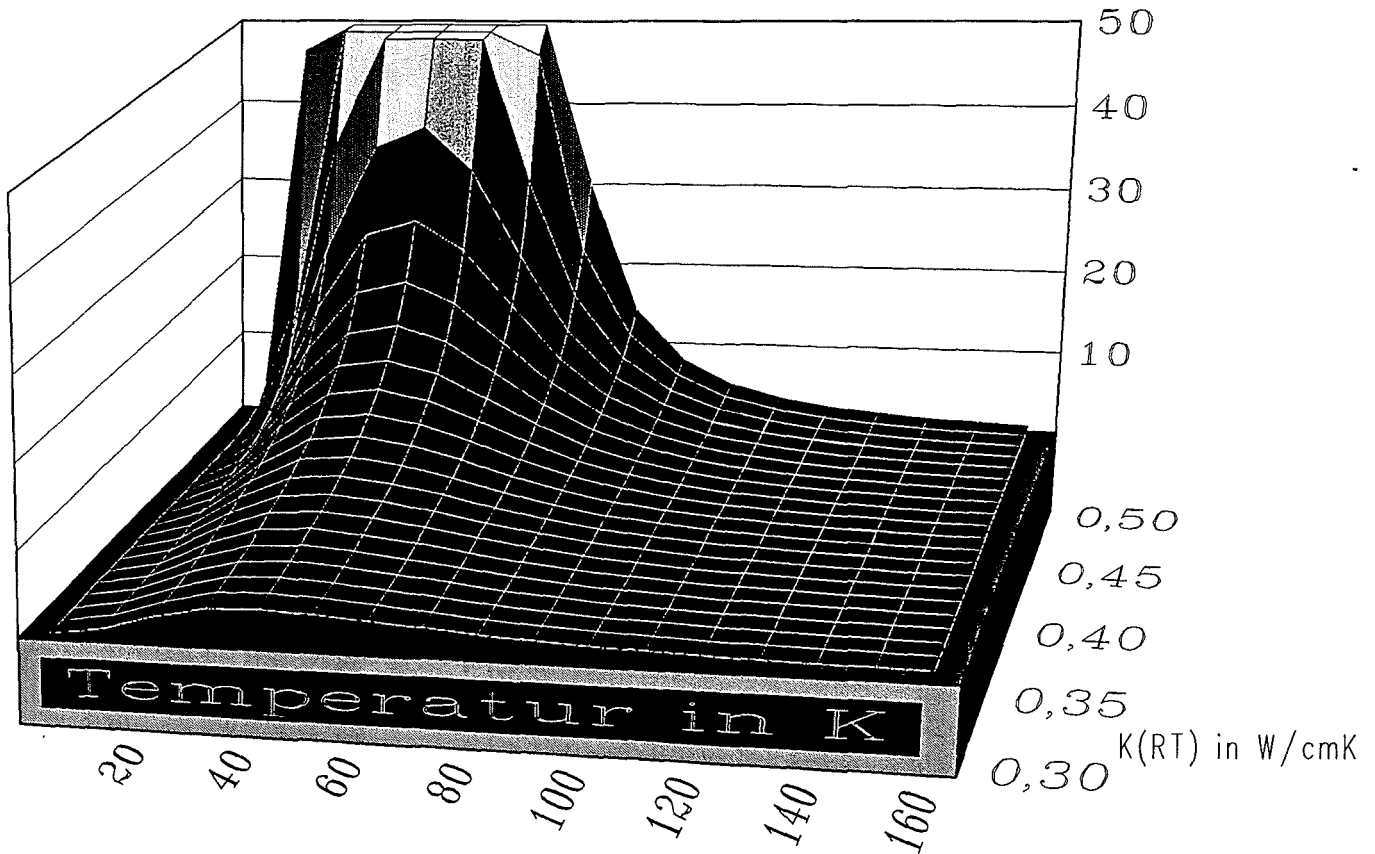


Abb. 7.6 Wärmeleitfähigkeit von Saphir in Abhängigkeit des Wärmeleitfähigkeitswertes bei Raumtemperatur [K(RT)] für den Temperaturbereich von 0K bis 160K.

Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit wurde dem Saphir eine Probendicke von 0,5 cm zugrunde gelegt.

Aus dem Raumtemperaturwert kann nach Gleichung 4.5 der Wärmewiderstand durch Punktdefekte und nach Gleichung 7.1 die Leerstellenkonzentration berechnet werden:

$\lambda(300\text{K})$ in W/cmK	$\Rightarrow W_i = C \cdot T$ in cmK/W	$\Rightarrow$	Anzahl der Leerstellen pro Elementarzelle
0,5	$\Rightarrow 0 \cdot 300$	$\Rightarrow$	0
0,49	$\Rightarrow 0,00014 \cdot 300$	$\Rightarrow$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
0,48	$\Rightarrow 0,00028 \cdot 300$	$\Rightarrow$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
0,47	$\Rightarrow 0,00043 \cdot 300$	$\Rightarrow$	$9,8 \cdot 10^{-4}$
0,46	$\Rightarrow 0,00058 \cdot 300$	$\Rightarrow$	$13 \cdot 10^{-4}$
0,45	$\Rightarrow 0,00074 \cdot 300$	$\Rightarrow$	$17 \cdot 10^{-4}$
0,40	$\Rightarrow 0,0017 \cdot 300$	$\Rightarrow$	$39 \cdot 10^{-4}$
0,35	$\Rightarrow 0,0029 \cdot 300$	$\Rightarrow$	$66 \cdot 10^{-4}$
0,30	$\Rightarrow 0,0044 \cdot 300$	$\Rightarrow$	$100 \cdot 10^{-4}$

Die maximale Wärmeleitfähigkeit des Saphirs ist über 30 W/cmK, wenn die Leerstellenkonzentration kleiner  $10^{-3}$  Leerstellen pro Elementarzelle oder der Wärmewiderstand durch Punktdefekte als Massendefekt kleiner  $0,00044 \text{ cm}^3/\text{W} \cdot T$  ist. Um Wärmeleitfähigkeiten von über 30 W/cmK zu erreichen, reicht die Kühlung mit flüssigem Stickstoff nicht aus [ $\lambda_{\text{max}}(T=80\text{K}) < 15 \text{ W/cmK}$ ].

### Wärmeleitfähigkeit in W/cmK

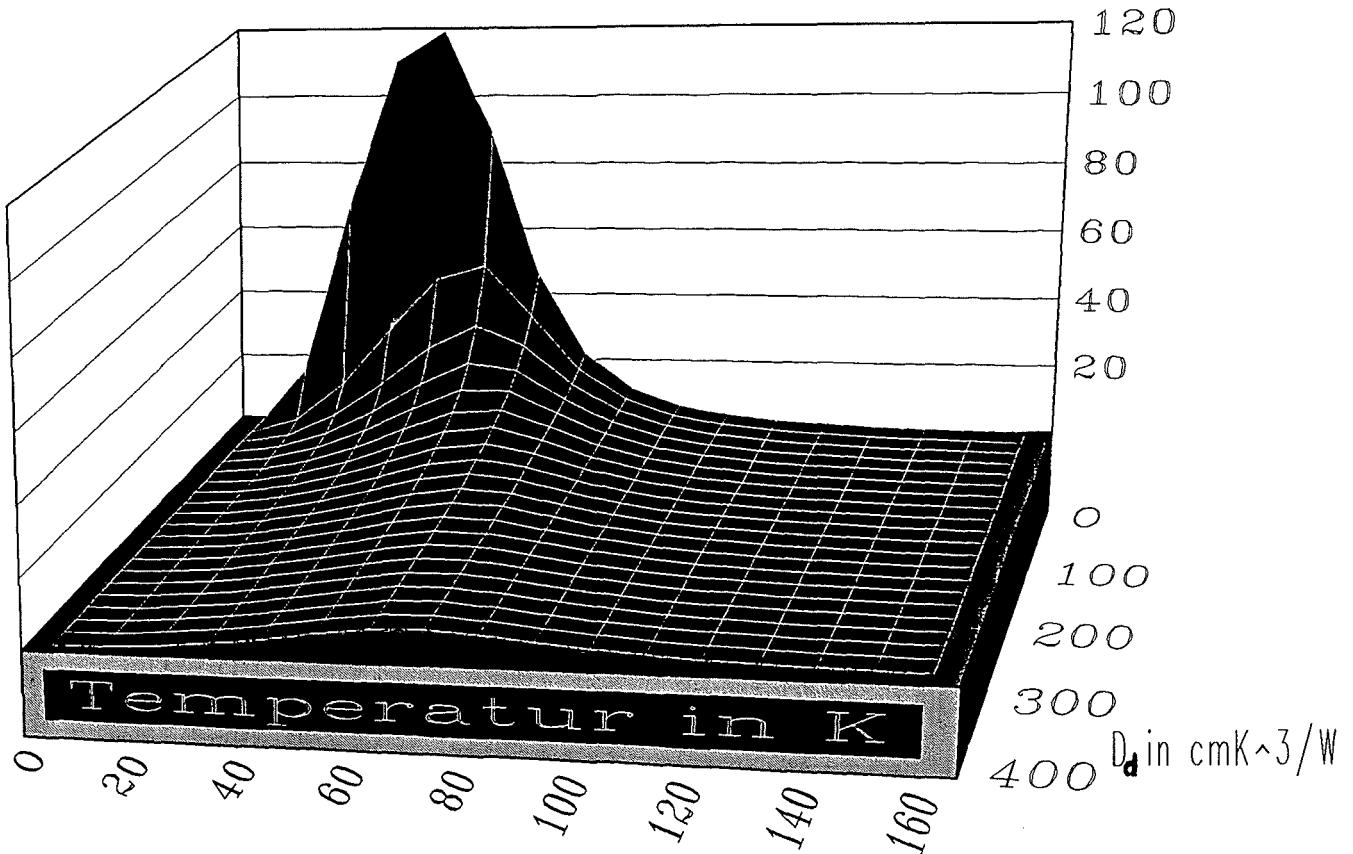


Abb. 7.7 Wärmeleitfähigkeit von Saphir in Abhängigkeit der Konstanten  $D_d$  des Wärmewiderstandes durch die Spannungsfelder der Versetzungen für den Temperaturbereich von 0K bis 160K.

Zur Untersuchung des Einflusses der Versetzungsdichte auf die Wärmeleitfähigkeit wurde der Saphir mit einer Leerstellenkonzentration von  $3,2 \cdot 10^{-4}$  Leerstellen pro Elementarzelle aus Abbildung 7.6 zugrunde gelegt. Durch die Einführung eines Korrekturfaktors besteht für Saphir zwischen dem Wärmewiderstand durch Spannungsfelder der Versetzungen und der Versetzungsdichte folgender Zusammenhang:

$$W_d = 1,86 \cdot 10^5 \cdot \frac{h^2 \cdot \bar{v}}{23 \cdot k_B^3} \cdot N_d \cdot b^2 \cdot T^{-2} = D_d \cdot T^{-2}$$

$$\Rightarrow N_d = 1700 \text{ W/cm}^3\text{K}^3 \cdot D_d$$

für	$D_d = 100 \text{ cmK}^3/\text{W}$	$\Rightarrow N_d = 1,7 \cdot 10^5 \text{ Versetzungen/cm}^2$
für	$D_d = 200 \text{ cmK}^3/\text{W}$	$\Rightarrow N_d = 3,4 \cdot 10^5 \text{ Versetzungen/cm}^2$
für	$D_d = 300 \text{ cmK}^3/\text{W}$	$\Rightarrow N_d = 5,1 \cdot 10^5 \text{ Versetzungen/cm}^2$
für	$D_d = 400 \text{ cmK}^3/\text{W}$	$\Rightarrow N_d = 6,8 \cdot 10^5 \text{ Versetzungen/cm}^2$

Mit einer Versetzungsdichte von  $2 \cdot 10^4$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  wird das Wärmeleitfähigkeitsmaximum schon von  $120 \text{ W/cmK}$  auf ca.  $50 \text{ W/cmK}$  reduziert. Um die Wärmeleitfähigkeit des in Abbildung 7.7 verwendeten Saphirs nicht entscheidend zu beeinflussen muß die Versetzungsdichte kleiner als  $10^4$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  sein.

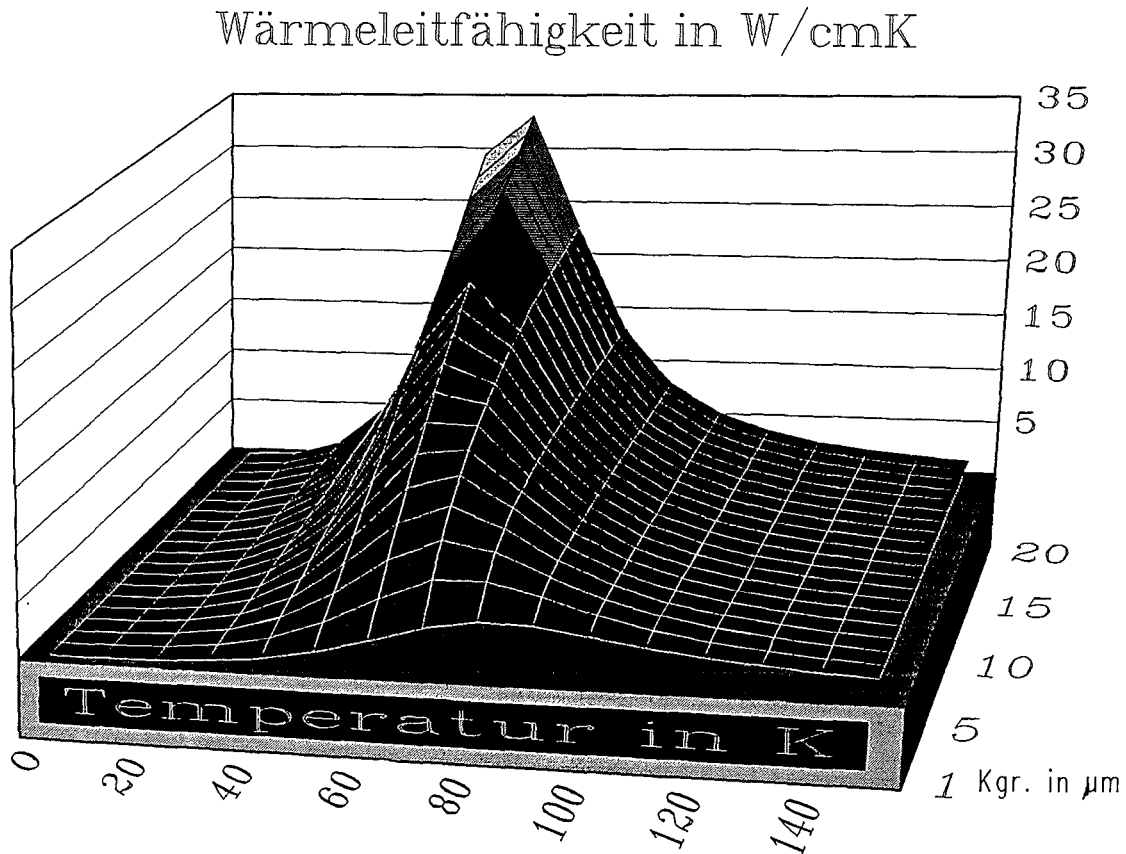


Abb. 7.8 Wärmeleitfähigkeit eines polykristallinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit der mittleren Korngröße im Temperaturbereich von 0K bis 160K.

Die Wärmewiderstände durch Punktdefekte und Versetzungen wurden bei diesem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nicht berücksichtigt. Demnach reduziert die Phononenstreuung an den Grenzflächen die maximale Wärmeleitfähigkeit des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [ $\lambda(T=40\text{K})$ ] im einkristallinen ( $d=0,5\text{cm}$ ) und im polykristallinen Fall ( $d=20\mu\text{m}$ ) von ca.  $1900 \text{ W/cmK}$  auf ca.  $33 \text{ W/cmK}$ . Das Wärmeleitfähigkeitsmaximum eines  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $3,2 \cdot 10^{-4}$  Leerstellen pro Elementarzelle würde von  $120 \text{ W/cmK}$  ( $d=0,5\text{cm}$ ) auf  $26 \text{ W/cmK}$  ( $d=20\mu\text{m}$ ) reduziert und von  $T = 40\text{K}$  auf  $T = 55\text{K}$  verschoben.

Den Ergebnissen aus den Abbildungen 7.6 bis 7.8 zufolge besitzt ein Saphir mit zum Beispiel  $5 \cdot 10^{-4}$  Leerstellen pro Elementarzelle (vernachlässigbare Verunreinigungsmenge vorausgesetzt),  $1 \cdot 10^4$  Versetzungen pro  $\text{cm}^2$  und einer Probendicke von  $0,5 \text{ cm}$  eine maximale Wärmeleitfähigkeit von ca.  $75 \text{ W/cmK}$  bei  $T = 40\text{K}$ . Bei  $T = 80\text{K}$  reduziert sich seine Wärmeleitfähigkeit schon auf ca.  $12 \text{ W/cmK}$ .

## 8. Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit beinhaltete einerseits die Messung der spezifischen Wärme, der thermischen Expansion und die erstmalige Messung der Temperaturleitfähigkeit von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und AlN im Temperaturbereich von ca. 80 K (Temperatur des flüssigen Stickstoffs = 77 K) bis Raumtemperatur mit einer neuartigen Laserflash-Apparatur (Prototyp). Neben der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) aus den gemessenen Temperaturleitfähigkeitsdaten ( $\alpha_{th}$ ), der spezifischen Wärme ( $c_p$ ) und der Dichte ( $\rho$ ) war die Messung der thermischen Ausdehnung dieser Materialien notwendig, um deren Dehnung als Fenstermaterialien in einem möglichen Fusionsreaktor während des Betriebes berücksichtigen zu können. Daneben war die genaue Kenntnis der Meßdaten der spezifischen Wärme und der thermischen Expansion notwendig, da in der Literatur vor allem für AlN und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nur wenige Meßdaten vorhanden waren. Durch die Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  aus den Meßdaten der thermischen linearen Dehnung ( $\alpha = 1/l_0 \cdot dl/dT$ ) konnten nach Gleichung 6.5 die Grüneisenkonstanten ( $\gamma$ ) von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\gamma = 1,37$ ), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\gamma = 1,12$ ) und AlN ( $\gamma = 0,8$ ), sowie die Änderung der Grüneisenkonstanten mit der Temperatur (von 70K bis 290K) berechnet werden. Der Literaturwert für die Grüneisenkonstante von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\gamma = 1,4$ ) konnte damit korrigiert werden. Andererseits sollte auch die Möglichkeit einer analytischen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit auf der Basis bestehender theoretischer Ansätze über den Wärmetransport in elektrischen Isolatoren entwickelt werden. Die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und AlN konnte mit der eigens modifizierten Gleichung realisiert werden:

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1}{A \cdot c_v \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{\alpha' \cdot T}\right)} + C \cdot T + (D_i + D_d) \cdot T^{-2} + \frac{3}{c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{d}}}$$

$\left[ A \cdot c_v \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{\alpha' \cdot T}\right) \right]^{-1}$	= Wärmewiderstand durch Phononen-Umklapp-Prozesse
$C \cdot T$	= Wärmewiderstand durch Punktdefekte als Massendefekt
$D_i \cdot T^{-2}$	= Wärmewiderstand durch Spannungsfelder der Punktdefekte
$D_d \cdot T^{-2}$	= Wärmewiderstand durch Spannungsfelder der Versetzungen
$\frac{3}{c_v \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{d}}$	= Wärmewiderstand durch Grenzflächen

Die Werte für die Konstanten konnten zum Teil der Theorie entnommen werden. Hierbei konnte erstmals eine einfache Beziehung zur Berechnung der Konstanten A hergeleitet werden, die nach Aussage von Klemens /16,29/, wenn überhaupt nur sehr schwer zu ermitteln ist:

$$A = \frac{\lambda_u(T \gg \Theta)}{c_v(T \gg \Theta)}$$

$\lambda_u(T \gg \Theta)$  = intrinsische Wärmeleitfähigkeit für  $T \gg \Theta$   
 $c_v(T \gg \Theta)$  = spezifische Wärme für  $T \gg \Theta$

$$\alpha' = \frac{\omega_D}{\omega(K_{\max})}$$

$\omega_D$  = Debyefrequenz  
 $\omega(K_{\max})$  = Realfrequenz am Rand der 1. Brillouin-Zone  
 ( $\omega_D/\omega(K_{\max})$  kann dem jeweiligen Phononenspektrum entnommen werden.)

Durch die Diskussion der analytischen Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit in dieser Arbeit (Kapitell 7) konnte festgestellt werden, daß die theoretische Beschreibung des Wärmewiderstandes durch Punktdefekte als Massendefekt von Klemens /16/ bestätigt werden konnte.

$$W_{i;1} = \frac{3 \cdot (2\pi)^2 \cdot V_E}{h \cdot \bar{v}^2 \cdot 0,9} \cdot \frac{1}{G^{\times}} \cdot \frac{1}{12} \cdot \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 \cdot T$$

Es konnte weiterhin erstmals eindeutig nachgewiesen werden, daß die Berücksichtigung der Versetzungen für die analytische Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit unbedingt notwendig ist, daß dabei ein hoher Korrekturfaktor in die aus der Literatur entnommene theoretische Beziehung zur Berechnung des Wärmewiderstandes durch die Spannungsfelder der Versetzungen eingeführt werden muß. Diese Beziehung bedarf offenbar einer weiteren Überprüfung, eventuell auch hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit:

$$W_d = F_{\text{korr.}} \cdot \frac{h^2 \cdot \bar{v}}{23 \cdot k_B^3} \cdot N_d \cdot b^2 \cdot T^{-2(?)}$$

Ferner konnte erstmals anhand des NaCl (Kapitell 4) gezeigt werden, daß natürlich auch die Spannungsfelder der Punktdefekte, wie auch die der Versetzungen berücksichtigt werden müssen:

$$W_{i;2} = D_i \cdot T^{-2}$$

Neben diesen grundsätzlichen Änderungen der Wärmewiderstände und der Einführung eines neuen Wärmewiderstandes konnten Vereinfachungen zur Berechnung der Wärmewiderstände durch Spannungsfelder der Punktdefekte und der Punktdefekte als Massendefekt erarbeitet werden:

$$W_{i;1} = C \cdot T = \frac{1}{\lambda_{\text{Probe}}} - \frac{1}{\lambda_u}$$

für T = 300K

$$D_i = \frac{C}{2} \cdot [T(\lambda_{\max})]^3$$

mit  $T(\lambda_{\max}) \approx \frac{\Theta}{25}$

Durch einen Meßwert der Wärmeleitfähigkeit der Probe bei Raumtemperatur war es mit dieser Beziehung möglich ohne die Notwendigkeit der genauen Kenntnis der gelösten Verunreinigungen und Leerstellen den Wärmewiderstand durch Punktdefekte als Massendefekt und somit auch den Wärmewiderstand durch Spannungsfelder der Punktdefekte berechnen zu können.

Somit konnte erstmalig die Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{AlN}$  im Tieftemperaturbereich ( $T < 300\text{K}$ ) durch die Summe aller wirkenden Wärmewiderstände berechnet werden.

Es konnte anhand dieser Materialien gezeigt werden, welche physikalischen Größen (z.B. Verunreinigungen, Leerstellen, Versetzungen, Grenzflächen) zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit besonders beachtet werden müssen und in welchem Temperaturbereich diese Wärmewiderstände dominieren.

Weiterführend sind für die Realisierung eines Fenstermaterials mit hoher Wärmeleitfähigkeit eines möglichen Fusionsreaktors die Materialien  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{AlN}$  grundsätzlich geeignet. Weiterhin ist aufgrund der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Kapitel 4 anzunehmen, daß auch der Diamant als Fenstermaterial grundsätzlich in Betracht gezogen werden muß. Um eine maximale Wärmeleitfähigkeit größer  $15 \text{ W/cmK}$  zu erreichen, muß der Saphir auf Temperaturen unterhalb der des flüssigen Stickstoffs ( $T = 77\text{K}$ ) gekühlt werden. Bei den kovalent gebundenen Materialien ( $\text{AlN}$  und Diamant) reicht hingegen bei genügender Materialreinheit (geringe Verunreinigungsmenge und Versetzungsdichte) die Kühlung mit flüssigem Stickstoff aus, um Wärmeleitfähigkeiten größer  $30 \text{ W/cmK}$  zu erreichen.

## 9. Literaturverzeichnis

- /1/ W. Dienst et al. :  
"Investigations on ceramic materials for fusion technology"; *J. Nucl. Mater.* **174**, (1990), 102-109
- /2/ Ch. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel:  
*Physik*; 12. überarbeitete Auflage, Springer Verlag 1974
- /3/ J. E. Parrot, A. D. Stuckes:  
*Thermal conductivity of solids*; Pion Limited, London 1975
- /4/ R. E. Taylor:  
"Heat Pulse Thermal Diffusivity Measurements"; *School of Mech. Eng. PRL 154*, Purdue University, West Lafayette, Indiana, (1978), 1-55
- /5/ Ch. Weißmantel, C. Hamann:  
*Grundlagen der Festkörperphysik*; Springer Verlag 1979
- /6/ Ch. Kittel:  
*Einführung in die Festkörperphysik*; 7. überarbeitete Auflage, R. Oldenbourg Verlag 1988
- /7/ G. Falk, W. Ruppel:  
*Energie und Entropie*; Springer Verlag 1976
- /8/ H. Lindner:  
*Grundriss der Festkörperphysik*; Friedr. Vieweg & Sohn 1979
- /9/ A. J. Dekker:  
*Solid State Physics*; The Maximillan Press 1975
- /10/ H. Czichos:  
*Hütte, Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*; Springer Verlag 1991
- /11/ E. F. Steigmeier, I. Kudman:  
"Acoustical-Optical Phonon Scattering in Ge, Si, and III-V Compounds"; *Phys. Rev.* **141 (2)**, (1966), 767-774
- /12/ E. Grüneisen, E. Goens:  
"Untersuchungen an Metallkristallen. Thermische Ausdehnung von Zink und Cadmium."; *Mitteilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt* (4. Sept. 1924), 141-156
- /13/ J. Callaway:  
"Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures"; *Phys. Rev.* **113 (4)**, (1959), 1046-1051
- /14/ H. Ibach, H. Lüth:  
*Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*; Springer Verlag 1981
- /15/ R. S. Krishnan, R. Srinivasan, S. Devanarayanan:  
*Thermal expansion of crystals*; Pergamon Press 1979
- /16/ P. G. Klemens:  
"Thermal conductivity and lattice vibrational modes"; *Solid State Physics* **7**, (1958), 1-98
- /17/ G. Leibfried, E. Schlömann:  
"Wärmeleitung in elektrisch isolierenden Kristallen"; *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften*, Göttingen, (1953), 71-93
- /18/ B. Ilschner:  
*Werkstoffwissenschaften*; 2. verbesserte Auflage, Springer Verlag 1990

- /19/ P. Carruthers:  
"Theory of Thermal Conductivity of Solids at Low Temperatures"; *Rev. Mod. Phys.* **33 (1)**, (1961), 92-138
- /20/ R. Berman:  
*Thermal Conduction in Solids*; Clarendon Press, Oxford 1976
- /21/ D. W. Lee, W. D. Kingery:  
"Radiation Energy Transfer and Thermal Conductivity of Ceramic Oxides"; *J. Amer. Ceram. Soc.* **43 (11)**, (1960), 598-607
- /22/ G. A. Slack:  
"The thermal conductivity of nonmetallic crystals"; *Sol. State Phys.* **34**, (1979), 1-71
- /23/ G. A. Slack, R. G. Ross:  
"Thermal conductivity under pressure and through phase transitions in solid alkali halides: II. Theory"; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, (1985), 3957-3980
- /24/ I. Pomeranchuk:  
"On the Thermal Conductivity of Dielectrics at Temperatures lower than that of Debye"; *J. Phys.* **6 (6)**, (1942), 237-250
- /25/ V. Ambegaokar:  
"Thermal Resistance due to Isotopes at High Temperatures"; *Phys. Rev.* **114 (2)**, (1959), 488-489
- /26/ P. G. Klemens:  
"Theory of Thermal Conduction in Dielectric Solids: Effects of Radiation Damage"; *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res.* **B1**, (1984), 204-208
- /27/ M. G. Holland:  
"Phonon Scattering in Semiconductors from Thermal Conductivity Studies"; *Phys. Rev.* **134 (2A)**, (1964), A471-A480
- /28/ B. Abeles:  
"Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures"; *Phys. Rev.* **131 (5)**, (1963), 1906-1911
- /29/ P. G. Klemens:  
"Theory of the thermal conductivity of solids"; *Thermal Conductivity 1*, (1969), 1-68
- /30/ E. G. King:  
"Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298,16<sup>o</sup>K of Crystalline Calcium and Magnesium Aluminates"; *J. Phys. Chem.* **59**, (1955), 218-219
- /31/ D. C. Ginnings, G. T. Furukawa:  
"Heat Capacity Standards for the Range 14 to 1200<sup>o</sup>K"; *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, (1953), 522-527
- /32/ V. I. Koshchenko et al.:  
"Thermodynamics Properties of Aluminium Nitride at 2,6-300K"; *Russian J. Phys. Chem.* **56 (10)**, (1982), 1607-1608
- /33/ G. S. Parks, K. K. Kelley:  
"The Heat Capacities of some Metallic Oxides"; *J. Phys. Chem.* **30**, (1926), 47-55



- /34/ K. F. Sterrett et al.:  
"An Adiabatic Calorimeter for the Range, 10 to 360<sup>o</sup>K"; *J. Res. Nat. Bur. of Standards* **69c (1)**, (1965), 19-26
- /35/ J. W. Edwards, G. L. Kington:  
"Low Temperature Adiabatic Calorimeter, and the Heat Capacity of - Alumina"; *Transactions of the Faraday Society* **58 (475)**, (1962), 1313- 1322
- /36/ V. A. Romanovskii, V. V. Tarasov:  
"Heat Capacity of the Trisulfides of Arsenic, Antimony, and Bismuth in Connection with their Structural and Physical-Chemical Properties"; *Sov. Phys.-Solid State* **2 (6)**, (1960), 1170-1175
- /37/ G. T. Furukawa et al.:  
"Thermal Properties of Aluminum Oxide from 0<sup>o</sup>to 1200<sup>o</sup>K"; *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **57 (2)**, (1956), 67-82
- /38/ E. C. Kerr, H. L. Johnston, N. C. Hallett:  
"Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. Heat Capacities Aluminum Oxide (Synthetic Sapphire) from 19 to 300<sup>o</sup>K"; *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, (1950), 4740-4742
- /39/ B. Schulz:  
unveröffentlichte Daten
- /40/ A. Schauer:  
"Thermal Expansion, Grüneisen Parameter, and Temperature Dependence of Lattice Vibration Frequencies of Aluminum Oxide"; *Canad. J. Phys.* **43**, (1965), 523-531
- /41/ H. Gobrecht et al.:  
"Eine Impulsmethode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit kleiner Festkörper"; *Wärme- und Stoffübertragung* **3**, (1970), 96-102
- /42/ A. Inaba:  
"An adiabatic calorimeter for use at intermediate and higher temperatures. The heat capacity of synthetic sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) from 70 to 700 K"; *J. Chem. Thermodyn.* **15**, (1983), 1137-1143
- /43/ L. A. K. Stavaley, R. D. Worswick:  
"A Calorimetric Contribution to the Study of Polymorphism in Tetramethylammonium Chloride"; *Thermochimica Acta* **109**, (1986), 1-10
- /44/ N. Onondera et al.:  
"An Adiabatic Calorimeter for Heat Capacity Measurements in the Temperature Range from 80 to 550K. Heat Capacities of  $\alpha$ -Alumina (Sapphire) and Anhydrous Magnesium Acetate"; *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **44**, (1971), 1463-1468
- /45/ R. Krüger et al.:  
"Specific Heat Measurements of Trigonal and Vitreous Selenium between 3 and 300K by a Heat Pulse Method"; *Phys. Stat. Sol.* **17 (a)**, (1973), 471- 478

- /46/ A. D. Mah et al.:  
"Thermodynamics Properties of Aluminum Nitride"; *US Bur. of Mines RI-5716*, (1961), 1-8
- /47/ R. Mezaki et al.:  
"High-Temperature Thermodynamic Functions for Refractory Compounds"; *Adv. Thermophys. Prop. Extr. Temp. Pves.*, 3rd Asme Symp., Lafayette, Indiana, (1965), 138-145
- /48/ Y. S. Touloukian et al.:  
"Thermal expansion, nonmettalic solids"; *Thermophys. prop. of matter* **13**, (1977), 176 u. 479 u. 1127
- /49/ J. B. Wachtmann, T. G. Scuderi, G. W. Cleek:  
"Linear Thermal Expansion of Aluminum Oxide and Thorium Oxide from 100 to 1100 K"; *J. Amer. Ceram. Soc.* **45 (7)**, (1962), 319-323
- /50/ M. Burk:  
"Thermal Expansion of Ceramic Materials at  $-200^{\circ}$  to  $0^{\circ}$  C"; *J. Am. Ceram. Soc.* **45 (6)**, (1962), 305-306
- /51/ A. N. Amatuni, E. B. Shevchenko:  
"Linear thermal expansion of quartz and aluminum oxide single crystals"; *Izmer. Tekh.* **10**, (1966), 17-20
- /52/ B. Yates, R. F. Cooper, A. F. Pojur:  
"Thermal expansion at elevated temperatures: II. Aluminium oxide: experimental data between 100 and 800 K and their analysis"; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5 (9)**, (1972), 1046-1058
- /53/ E. Fitzer:  
"Thermophysical Properties of Solid Materials"; *AGARD Advisory Report* **38 (1B)**, (1972), 1-48
- /54/ W. J. Campbell, C. Grain:  
"Thermal Expansion of Alpha-Alumina"; *Adv. x-ray Analysis* **5**, (1961), 244-256
- /55/ B. Schulz:  
"High Temperature Thermal Conductivity of Irradiated and Non-Irradiated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"; *J. Nucl. Mater.* **155-157**, (1988), 348-351
- /56/ M. Rohde, B. Schulz:  
"Thermal Conductivity of Irradiated and Nonirradiated Fusion Ceramics"; *Thermal Conductivity* **21**, (1990), 509-520
- /57/ M. Rohde, B. Schulz:  
"The effect of the exposure to different irradiation sources on the thermal conductivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"; *J. Nucl. Mater.* **173**, (1990), 289-293
- /58/ B. Schulz:  
"Thermal conductivity of alumina ceramics for fusion technology"; *High Temp. - High Press.* **20**, (1988), 601-607
- /59/ M. P. Borom, G. A. Slack:  
"Thermal Conductivity of Commercial Aluminum Nitride"; *Amer. Ceram. Soc., Bull.*, **51 (11)**, (1972), 852-856

- /60/ G. A. Slack et al. :  
"The Intrinsic Thermal Conductivity of AlN"; *J. Phys. Chem. Solids* **48 (7)**, (1987), 641-647
- /61/ Y. Inomata:  
"Thermal Conductivity of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN and Si-Al-O-N Ceramics"; *Mater. Science Monographs*, Amsterdam, **6**, (1980), 706-717
- /62/ R. Berman:  
"The Thermal Conductivity of some Polycrystalline Solids at Low Temperatures"; *Proc. Phys. Soc.* **65 (A)**, (1952), 1029-1040
- /63/ N. Kuramoto:  
"Development of Translucent Aluminum Nitride Ceramics"; *Ceram. Bull.* **68 (4)**, (1989), 883-887
- /64/ T. Sakai:  
"Effect of the Oxygen Impurity on the Sintering and the Thermal Conductivity of AlN-Polycrystal"; *Yogyo Kyokai Shi*, Tokyo, **86 (4)**, (1978), 174-179
- /65/ D. Bernhardt, A. Kranzmann, G. Petzow:  
"Non-Aqueous Slip Casting of Aluminum Nitride"; *Euro-Ceramics* **61**, (1989), 1201-1205
- /66/ H. Buhr et al. :  
"Phase Composition, Oxygen Content, and Thermal Conductivity of AlN (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Ceramics"; *J. Amer. Ceram. Soc.* **74 (4)**, (1991), 718-723
- /67/ J. H. Enloe et al. :  
"Microstructural Effects on the Thermal Conductivity of Polycrystalline Aluminum Nitride"; *J. Amer. Ceram. Soc.* **74 (9)**, (1991), 2214-2219
- /68/ A. Horiguchi et al. :  
"AlN sintered body having high thermal conductivity and a method of fabricating the same"; *US Patent 4847221*, 11. Jul. 1989
- /69/ I. C. Husebey et al. :  
"Process of pressureless sintering to produce dense, high thermal conductivity aluminum nitride ceramic body"; *US Patent 4478785*, 23.Okt. 1984
- /70/ N. Kuramoto, H. Taniguchi:  
"Transparent AlN ceramics"; *J. Mater. Science Lett.* **3**, (1984), 471-474
- /71/ N. Kuramoto et al. :  
"Sintering Process of Translucent AlN and Effect of Impurities on Thermal Conductivity of AlN Ceramics"; *Yogyo Kyokai Shi*, Tokyo, **93 (9)**, (1985), 517-522
- /72/ Y. Kurukawa et al. :  
"Development and microstructural characterization of high-thermal-conductivity aluminum nitride ceramics"; *J. Am. Ceram. Soc.* **71 (7)**, (1988), 588
- /73/ G. A. Slack:  
"Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity"; *J. Phys. Chem. Solids* **34**, (1973), 321-335
- /74/ G. A. Slack, T. F. Mc Nelly:  
"Aluminum nitride single crystals"; *J. Cryst. Growth* **42**, (1977), 560-563

- /75/ K. Watari et al.:  
"Sintering chemical reactions to increase thermal conductivity of aluminium nitride"; *J. Mater. Science* **26**, (1991), 4727-4732
- /76/ E. M. Levin, H. F. Mc Murdie:  
"Phase diagrams for ceramists"; *Amer. Ceram. Soc., Inc.* (1975), Fig. 4331
- /77/ C. Koestler et al.:  
"C1-P1 Influence of the Microstructure on the Thermal Conductivity of AlN Ceramics"; *Proceed. 2nd Europ. Conf. on Adv. Mater. and Proc.*, **3**, (Jul. 1991), 29-41
- /78/ R. Berman et al.:  
"Effects of Irradiation on the Thermal Conductivity of Synthetic Sapphire"; *J. Appl. Phys.* **31 (12)**, (1960), 2156-2159
- /79/ T. Nemoto, S. Sasaki, Y. Hakuraku:  
"Thermal conductivity of alumina and silicon carbide at low temperatures"; *Cryogenics* **25**, (1985), 531-532
- /80/ M. Mc Quarrie:  
"Thermal Conductivity: Analysis of Variation of Conductivity with Temperature for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, and MgO"; *J. Amer. Ceram. Soc.* **37 (2)**, (1954), 91-95
- /81/ W. A. Plummer, D. E. Campbell, A. A. Comstock:  
"Method of Measurement of Thermal Diffusivity to 1000°C"; *J. Amer. Ceram. Soc.* **45 (7)**, (1962), 310-316
- /82/ R. W. Powell:  
"Experiments using a simple thermal comparator for measurement of thermal conductivity, surface roughness and thickness of foils or of surface deposits"; *J. Sci. Instr.* **34 (12)**, (1957), 485-492
- /83/ K. Dalal:  
"Substrate and Metallization Selection for High Power Device Packaging based on Thermal Resistance and Temperature Cycling Reliability"; *presented at ISHM, New England, 18th Annual Symposium, 10.01.91, Andover, MA.*
- /84/ G. Jäger:  
"Bestimmung der Wärmeleitahlen oxydkeramischer Werkstoffe"; *Ber. DKG und VDEfa.* **27**, (1950), 202-205
- /85/ G. A. Slack:  
"Thermal Conductivity of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Crystals from 3 to 300 K"; *Phys. Rev.* **126 (2)**, (1962), 427-441
- /86/ G. A. Slack:  
"FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Growth and Some Thermal, Optical, and Magnetic Properties of Mixed Single Crystals"; *Phys. Rev.* **134 (5A)**, (1964), A1268-A1280
- /87/ R. B. Dinwiddie, A. J. Whittaker, D. G. Onn:  
"Thermal Conductivity, Heat Capacity, and Thermal Diffusivity of Selected Commercial AlN Substrates"; *Intern. J. Thermophys.* **10 (5)**, (1989), 1075-1084
- /88/ Y. S. Touloukian et al.:  
"Thermal Conductivity, nonmetallic solids"; *Thermophys. prop. of matter* **2**, (1970), 10 u. 97

- /89/ "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie"; **21** Na Erg. **6**, (1973), 84
- /90/ K. Clusius, J. Goldmann, A. Perlick:  
"Ergebnisse der Tieftemperaturforschung"; *Z. Naturforschg.* **4a**, (1949), 424-432
- /91/ H. Bilz, W. Kress:  
*Phonon dispersion relations in insulators*; Springer Series in Solid-State Sciences 1979
- /92/ W. Kappus:  
"Lattice Dynamics of Sapphire (Corundum)"; *Z. Phys.* **B21**, (1975), 325-331
- /93/ A. E. Kranzmann:  
*Wärmeleitfähigkeit von drucklos gesinterten AlN-Substratkeramiken*; Dissertation an der Universität Stuttgart 1988
- /94/ O.L. Anderson:  
"A Simplified Method for Calculating the Debye Temperature from Elastic Constants"; *J. Phys. Chem. Solids* **24**, (1963), 909-917
- /95/ J. W. Mc Cauley, N. D. Corbin:  
"High Temperature Reactions and Microstructures in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN System"; *Progress in Nitrogen Ceramics*, ed. F. L. Riley, Martinus Nijhoff Publisher, (1983), 111-118
- /96/ M. V. Klein, R. F. Caldwell:  
"Low Temperature System for Thermal Conductivity Measurements"; *Rev. of Sci. Instr.* **37 (10)**, (1966), 1291-1297
- /97/ Y.S. Touloukian et al.:  
"Specific heat, nonmettalic solids"; *Thermophys. prop. of matter* **6**, (1970), 4
- /98/ H. Schulz, K. Thiemann:  
"Crystal Structure Refinement of AlN and GaN"; *Solid State Commun.* **23**, (1977), 815-819
- /99/ P. Villars, L. D. Calvert:  
"Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermettalic Phases"; ASM International **1**, (1991), 970
- /100/ JCPDS:  
"Powder Diffraction File"; Intern. Centre for Diffrac. Data, (1991), 10-173
- /101/ JCPDS:  
"Powder Diffraction File"; Intern. Centre for Diffrac. Data, (1991), 21-1152
- /102/ Tapp-Datenbank  
Thermochemical und Physical Properties
- /103/ M. L. Kronberg:  
"Plastic Deformation of Single Crystals of Sapphire: Basal Slip and Twinning"; *Acta Metallurgica* **5**, (1957), 507-524
- /104/ H. J. Roesler:  
*Lehrbuch der Mineralogie*; Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1991)
- /105/ D. Kuhnert:  
"Ätzverhalten von AlN-Keramiken"; Diplomarbeit, TH Darmstadt, (1990)
- /106/ J. A. Champion, M. A. Clemence:  
"Etch Pits in Flux-Grown Corundum"; *J. Mater. Sci.* **2**, (1967), 153-159

- /107/ W. Zulehner et al.:  
“*Crystals: Silicon Chemical Etching*”; Springer Verlag, (1982)
- /108/ O.L. Anderson et al.:  
“Some Elastic Constant Data on Minerals Relevant to Geophysics”; *Rev. Geophys.* **6** (4), (1968), 491-524
- /109/ National Bureau of Standards Certificate:  
“*Standard Referenz Material 720 (Synthetic Sapphire)*”; Washington D. C. (1982)
- /110/ Handbuch der Fa. Perkin-Elmer:  
Handbuch für das DSC II **990-9806**, (1975)
- /111/ H. J. Bartsch:  
“*Taschenbuch mathematischer Formeln*”; 7. Aufl., Verlag Harri Deutsch, (1984)
- /112/ T. A. Hahn:  
“Standard Reference Material 731: Borosilicate Glass-Thermal Expansion”; *National Bureau of Standards Certificate*, Washington D. C., (1972)
- /113/ D. A. Gerlich:  
“Mode Grüneisen parameters for single crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”; *J. Phys. Chem. Solids* **31**, (1970), 1188-1190
- /114/ L. H. van Vlack:  
“*materials science for engineers*”; Addison-Wesley Publishing Company, (1970)
- /115/ W. Dienst et al.:  
unveröffentlichter Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, (1988)
- /116/ W. J. Parker et al.:  
“Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity”; *J. Appl. Phys.* **32** (9), (1961), 1679-1684
- /117/ R. E. Taylor:  
“Heat Pulse Thermal Diffusivity Measurements”; *Properties Research Laboratory* **154**, School of Mech. Eng. Purdue Univ., West Lafayette, Indiana, (1978), 1-55
- /118/ R. E. Taylor:  
“Heat-pulse thermal diffusivity measurements”; *High Temp.-High Press.* **11**, (1979), 43-58
- /119/ R. E. Taylor, K. D. Maglic:  
“Pulse Method for Thermal Diffusivity Measurement”; *Compendium of Thermophys. Proper. Measur. Meth.* **1**, (1984), 309
- /120/ H. S. Carslaw, J. C. Jaeger:  
“*Conduction of Heat in Solids*”; 2. Aufl., Oxford Univ., (1959)
- /121/ L. M. Clark, R. E. Taylor:  
“Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity”; *J. Appl. Phys.* **46** (2), (1975), 714-719
- /122/ R. E. Taylor, L. M. Clark:  
“Finite pulse time effects in flash diffusivity method”; *High Temp.-High Press.* **6**, (1974), 65-72

- /123/ J. G. Hust, A. B. Lankford:  
“Graphite: Thermal Conductivity and Electrical Resistivity as a Function of Temperature (IPTS-68 and NBS P2-20) from 5 to 2500 K”; *Nat. Bur. of Stand., Report of Investigation*, (1984)
- /124/ W. De Sorbo, W. W. Tyler:  
“The Specific Heat of Graphite from 13 to 300 K”; *J. Phys. Chem. Solids* **21 (10)**, (1953), 1660-1663
- /125/ A. Taylor, H. R. Albers, R. O. Pohl:  
“Effect of Plastic Deformation on the Thermal Conductivity of Various Ionic Crystals”; *J. of Appl. Phys.* **36 (7)**, (1965), 2270-2278
- /126/ R. L. Sproull, M. Moss, H. Weinstock:  
“Effect of Dislocations on the Thermal Conductivity of Lithium Fluoride”; *J. of Appl. Phys.* **30 (3)**, (1959), 334-337
- /127/ L. Dusza:  
unveröffentlichter Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, (1991)

**Anhang A**

T in K	spezifische Wärme in J/gK					
	1	2	3	4	5	6
70	0,0467	0,0466	0,0417	0,0434	0,0424	0,0482
80	0,0701	0,0684	0,0648	0,0653	0,0660	0,0744
90	0,0979	0,0951	0,0939	0,0928	0,0946	0,1000
100	0,1282	0,1269	0,1250	0,1234	0,1245	0,1335
110	0,1626	0,1616	0,1604	0,1574	0,1580	0,1655
120	0,1982	0,1977	0,1982	0,1943	0,1958	0,2008
130	0,2364	0,2351	0,2364	0,2319	0,2345	0,2383
140	0,2763	0,2724	0,2720	0,2716	0,2773	0,2775
150	0,3128	0,3081	0,3093	0,3106	0,3189	
160	0,3526	0,3455	0,3474	0,3478	0,3578	
170	0,3894	0,3826	0,3835	0,3844	0,3941	
180	0,4270	0,4216	0,4206	0,4217	0,4332	
190	0,4603	0,4573	0,4575	0,4598	0,4709	
200	0,4961	0,4917	0,4906	0,4955	0,5030	
210	0,5264	0,5273	0,5235	0,5295	0,5345	
220	0,5610	0,5621	0,5635	0,5653	0,5652	
230	0,5912	0,6013	0,6020	0,6040	0,5930	
240	0,6224	0,6341	0,6273	0,6343	0,6224	
250	0,6485	0,6638	0,6527	0,6628	0,6516	
260	0,6738	0,6917	0,6754	0,6903	0,6767	
270	0,7017	0,7177	0,7021	0,7179	0,7029	
280	0,7274	0,7406	0,7247	0,7417	0,7258	
290	0,7482	0,7595	0,7487	0,7639	0,7510	
300	0,7740	0,7681	0,7724	0,7808	0,7698	

Tab. A.1 Meßdaten von 5 bis 6 Messungen der spezifischen Wärme des Al23 aus Abbildung 6.3.



T in K	spezifische Wärme in J/gK					
	1	2	3	4	5	6
70	0,0348	0,0528	0,0399	0,0505	0,0474	
80	0,0588	0,0760	0,0642	0,0745	0,0705	
90	0,0871	0,1021	0,0928	0,1015	0,0972	
100	0,1193	0,1342	0,1252	0,1310	0,1287	
110	0,1541	0,1669	0,1592	0,1641	0,1632	
120	0,1933	0,2034	0,1971	0,2020	0,2001	
130	0,2336	0,2403	0,2352	0,2398	0,2386	
140	0,2730	0,2736	0,2730	0,2763	0,2753	
150	0,3104	0,3073	0,3104	0,3112	0,3118	
160	0,3464	0,3463	0,3478	0,3480	0,3501	
170	0,3834	0,3840	0,3875	0,3868	0,3891	
180	0,4221	0,4225	0,4268	0,4257	0,4271	
190	0,4573	0,4614	0,4645	0,4645	0,4645	
200	0,4933	0,4977	0,5012	0,5010	0,4988	
210	0,5258	0,5352	0,5353	0,5387	0,5357	
220	0,5633	0,5726	0,5721	0,5692	0,5636	0,5659
230	0,5975	0,6096	0,6038	0,6050	0,5899	0,6004
240	0,6273	0,6443	0,6239	0,6366	0,6196	0,6334
250	0,6579	0,6731	0,6561	0,6676	0,6495	0,6630
260	0,6880	0,6964	0,6879	0,6942	0,6785	0,6920
270	0,7146	0,7284	0,7167	0,7232	0,7046	0,7195
280	0,7377	0,7537	0,7398	0,7477	0,7310	0,7476
290	0,7636	0,7737	0,7674	0,7746	0,7558	0,7687
300	0,7871	0,7945	0,7893	0,7927	0,7796	0,7894

Tab. A.2 Meßdaten von 5 bis 6 Messungen der spezifischen Wärme des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bio aus Abbildung 6.3.

T in K	spezifische Wärme in J/gK					
	1	2	3	4	5	6
70	0,0694	0,0662	0,0658	0,0598	0,0606	0,0600
80	0,0978	0,0972	0,0959	0,0907	0,0914	0,0917
90	0,1324	0,1306	0,1298	0,1245	0,1259	0,1245
100	0,1648	0,1661	0,1673	0,1620	0,1643	0,1629
110	0,2019	0,2012	0,2074	0,2027	0,2049	0,2027
120	0,2451	0,2421	0,2471	0,2442	0,2458	0,2439
130	0,2859	0,2811	0,2893	0,2857	0,2883	0,2860
140	0,3260	0,3223	0,3207	0,3195	0,3251	0,3296
150	0,3661	0,3628	0,3531	0,3497	0,3596	
160	0,4065	0,4041	0,3919	0,3890	0,4009	
170	0,4473	0,4462	0,4317	0,4280	0,4415	
180	0,4866	0,4833	0,4728	0,4691	0,4839	
190	0,5241	0,5224	0,5137	0,5089	0,5208	
200	0,5592	0,5574	0,5525	0,5458	0,5573	
210	0,5980	0,5952	0,5755	0,5809	0,5965	
220	0,6157	0,6177	0,6181	0,6109	0,6340	
230	0,6308	0,6425	0,6442	0,6439		
240	0,6632	0,6735	0,6726	0,6735		
250	0,6906	0,7033	0,7012	0,7033		
260	0,7185	0,7319	0,7294	0,7315		
270	0,7483	0,7601	0,7585	0,7589		
280	0,7707	0,7833	0,7808	0,7834		
290	0,7984	0,8069	0,8069	0,8092		
300	0,8176	0,8249	0,8247	0,8279		

Tab. A.3 Meßdaten von 4 bis 6 Messungen der spezifischen Wärme des einkristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  aus Abbildung 6.4.

T in K	spezifische Wärme in J/gK				
	1	2	3	4	5
70	0,0688	0,0711	0,0548	0,0662	0,0693
80	0,0921	0,1039	0,0833	0,0929	0,0983
90	0,1275	0,1378	0,1161	0,1267	0,1295
100	0,1665	0,1709	0,1493	0,1604	0,1662
110	0,2028	0,2097	0,1859	0,1972	0,2049
120	0,2482	0,2476	0,2239	0,2378	0,2430
130	0,2841	0,2825	0,2670	0,2797	0,2814
140	0,3156	0,3218	0,3126	0,3189	0,3207
150	0,3524	0,3601	0,3575	0,3582	0,3589
160	0,3900	0,4003	0,3959	0,3977	0,3978
170	0,4256	0,4416	0,4351	0,4368	0,4369
180	0,4662	0,4833	0,4739	0,4769	0,4789
190	0,5038	0,5219	0,5141	0,5146	0,5170
200	0,5393	0,5588	0,5503	0,5505	0,5518
210	0,5749	0,5938	0,5885	0,5868	0,5887
220	0,6071	0,6217	0,6256	0,6159	0,6251
230	0,6436	0,6472	0,6590	0,6472	
240	0,6721	0,6756	0,6891	0,6793	
250	0,7030	0,7056	0,7155	0,7082	
260	0,7296	0,7348	0,7458	0,7363	
270	0,7581	0,7592	0,7732	0,7673	
280	0,7809	0,7852	0,7963	0,7867	
290	0,8048	0,8086	0,8193	0,8125	
300	0,8306	0,8267	0,8372	0,8292	

Tab. A.4 Meßdaten von 4 bis 5 Messungen der spezifischen Wärme des polykristallinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  aus Abbildung 6.4.

T in K	spezifische Wärme in J/gK				
	1	2	3	4	5
70	0,0641	0,0655	0,0592	0,0563	
80	0,0896	0,0885	0,0845	0,0845	
90	0,1179	0,1116	0,1120	0,1125	
100	0,1490	0,1393	0,1431	0,1424	
110	0,1774	0,1673	0,1735	0,1714	
120	0,2094	0,1957	0,2071	0,2069	
130	0,2421	0,2244	0,2405	0,2383	
140	0,2709	0,2597	0,2707	0,2672	0,2699
150	0,3062	0,2984	0,3022	0,2975	0,3021
160	0,3380	0,3330	0,3350	0,3309	0,3362
170	0,3699	0,3663	0,3673	0,3636	0,3684
180	0,4012	0,3982	0,4000	0,3969	0,4028
190	0,4321	0,4311	0,4332	0,4305	0,4340
200	0,4621	0,4624	0,4638	0,4638	0,4642
210	0,4953	0,4949	0,4940	0,4975	0,4965
220	0,5356	0,5334	0,5288	0,5262	0,5233
230	0,5707	0,5718	0,5651	0,5560	
240	0,5925	0,6034	0,5974	0,5898	
250	0,6219	0,6317	0,6216	0,6161	
260	0,6480	0,6589	0,6511	0,6414	
270	0,6687	0,6851	0,6769	0,6720	
280	0,6949	0,7090	0,6995	0,6941	
290	0,7167	0,7286	0,7229	0,7197	
300	0,7439	0,7461	0,7401	0,7374	

Tab. A.5 Meßdaten von 4 bis 5 Messungen der spezifischen Wärme des polykristallinen AlN-Shapal aus Abbildung 6.5.

T in K	thermische lineare Expansion in %				
	1	2	3	4	5
80	-0,07348	-0,07409	-0,07344	-0,07348	-0,07385
90	-0,07268	-0,07341	-0,0728	-0,07288	-0,07321
100	-0,0719	-0,07247	-0,07194	-0,07198	-0,07235
110	-0,07085	-0,07122	-0,07073	-0,07085	-0,07122
120	-0,06926	-0,06970	-0,06925	-0,06930	-0,06974
130	-0,06743	-0,06784	-0,06751	-0,06756	-0,06788
140	-0,06539	-0,06571	-0,06547	-0,06551	-0,06583
150	-0,06298	-0,06331	-0,06306	-0,06315	-0,06343
160	-0,06026	-0,06058	-0,06034	-0,06046	-0,06070
170	-0,05728	-0,05748	-0,05732	-0,05744	-0,05764
180	-0,05401	-0,05422	-0,05410	-0,05414	-0,05430
190	-0,05043	-0,05055	-0,05047	-0,05051	-0,05067
200	-0,04656	-0,04672	-0,04664	-0,04664	-0,04680
210	-0,04246	-0,04262	-0,04254	-0,04254	-0,04266
220	-0,03804	-0,03828	-0,03816	-0,03820	-0,03832
230	-0,03346	-0,03358	-0,03358	-0,03358	-0,03366
240	-0,02865	-0,02881	-0,02877	-0,02877	-0,02889
250	-0,02365	-0,02386	-0,02373	-0,02373	-0,02381
260	-0,01852	-0,01860	-0,01852	-0,01848	-0,01852
270	-0,01312	-0,01316	-0,01312	-0,01304	-0,01316
280	-0,00754	-0,00754	-0,00754	-0,00750	-0,00754
290	-0,00180	-0,00180	-0,00176	-0,00172	-0,00176
293	0	0	0	0	0

Tab. A6 Meßdaten der thermischen linearen Expansion des Hemex-Saphirs mit Orientierung zur c-Achse (Probe 1) aus Abbildung 6.10.

T in K	thermische lineare Expansion in %		
	1	2	3
80	-0,07437	-0,07429	-0,07377
90	-0,07361	-0,07353	-0,07317
100	-0,07255	-0,07263	-0,07231
110	-0,07126	-0,07142	-0,07113
120	-0,06966	-0,06990	-0,06962
130	-0,06788	-0,06804	-0,06788
140	-0,06575	-0,06592	-0,06575
150	-0,06335	-0,06347	-0,06339
160	-0,06062	-0,06070	-0,06066
170	-0,05760	-0,05768	-0,05764
180	-0,05430	-0,05426	-0,05430
190	-0,05067	-0,05059	-0,05067
200	-0,04684	-0,04672	-0,04680
210	-0,04270	-0,04258	-0,04270
220	-0,03832	-0,03824	-0,03832
230	-0,03366	-0,03358	-0,03370
240	-0,02881	-0,02877	-0,02889
250	-0,02377	-0,02365	-0,02381
260	-0,01856	-0,01840	-0,01860
270	-0,01308	-0,01296	-0,01316
280	-0,00746	-0,00734	-0,00758
290	-0,00176	-0,00172	-0,00176
293	0	0	0

Tab. A.7 Meßdaten der thermischen linearen Expansion des Hemex-Saphirs mit Orientierung zur c-Achse aus Abbildung 6.10.

T in K	therm. lin. Expansion in %	
	1	2
80	-0,06160	-0,06145
90	-0,06122	-0,06105
100	-0,06052	-0,06044
110	-0,05967	-0,05959
120	-0,05856	-0,05848
130	-0,05722	-0,05670
140	-0,05562	-0,05498
150	-0,05366	-0,05346
160	-0,05150	-0,05130
170	-0,04900	-0,04880
180	-0,04631	-0,04615
190	-0,04329	-0,04313
200	-0,04010	-0,03994
210	-0,03669	-0,03653
220	-0,03296	-0,03283
230	-0,02906	-0,02898
240	-0,02498	-0,02485
250	-0,02067	-0,02055
260	-0,01618	-0,01606
270	-0,01147	-0,01139
280	-0,00658	-0,006530
290	-0,00156	-0,00156
293	0	0

Tab. A.8 Meßdaten der thermischen linearen Expansion des Hemex-Saphirs mit Orientierung zur a-Achse aus Abbildung 6.10.

T in K	thermische lineare Expansion in %			
	1	2	3	4
80	-0,06589	-0,06621	-0,06536	-0,06593
90	-0,06529	-0,06561	-0,06488	-0,06545
100	-0,06455	-0,06487	-0,06410	-0,06479
110	-0,06354	-0,06386	-0,06314	-0,06378
120	-0,06223	-0,06259	-0,06195	-0,06247
130	-0,06069	-0,06109	-0,06048	-0,06097
140	-0,05884	-0,05925	-0,05864	-0,05913
150	-0,05680	-0,05712	-0,05660	-0,05700
160	-0,05443	-0,05476	-0,05423	-0,05460
170	-0,05178	-0,05210	-0,05161	-0,05190
180	-0,04892	-0,04916	-0,04867	-0,04896
190	-0,04574	-0,04594	-0,04553	-0,04574
200	-0,04218	-0,04250	-0,04214	-0,04226
210	-0,03869	-0,03885	-0,03849	-0,03857
220	-0,03479	-0,03490	-0,03459	-0,03467
230	-0,03069	-0,03077	-0,03045	-0,03053
240	-0,02636	-0,02636	-0,02608	-0,02616
250	-0,02181	-0,02181	-0,02145	-0,02165
260	-0,01699	-0,01704	-0,01671	-0,01691
270	-0,01200	-0,01208	-0,01180	-0,01196
280	-0,00690	-0,00695	-0,00666	-0,00686
290	-0,00160	-0,00164	-0,00156	-0,00160
293	0	0	0	0

Tab. A.9 Meßdaten der thermischen linearen Expansion des polykristallinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Abbildung 6.11.



T in K	thermische lineare Expansion in %		
	1	2	3
80	-0,06407	-0,06476	-0,06451
90	-0,06363	-0,06428	-0,06416
100	-0,06285	-0,06362	-0,06346
110	-0,06200	-0,06269	-0,06237
120	-0,06085	-0,06154	-0,06118
130	-0,05951	-0,06008	-0,05980
140	-0,05787	-0,05832	-0,05803
150	-0,05591	-0,05627	-0,05595
160	-0,05362	-0,05391	-0,05362
170	-0,05121	-0,05129	-0,05101
180	-0,04835	-0,04843	-0,04827
190	-0,04513	-0,04521	-0,04529
200	-0,04169	-0,04182	-0,04190
210	-0,03796	-0,03820	-0,03816
220	-0,03414	-0,03439	-0,03435
230	-0,03000	-0,03029	-0,03025
240	-0,02567	-0,02596	-0,02575
250	-0,02120	-0,02153	-0,02120
260	-0,01647	-0,01679	-0,01659
270	-0,01159	-0,01196	-0,01180
280	-0,00658	-0,00694	-0,00670
290	-0,00152	-0,00164	-0,00168
293	0	0	0

Tab. A.10 Meßdaten der thermischen linearen Expansion des polykristallinen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bio aus Abbildung 6.11.

T in K	thermische lineare Expansion in %				
	1	2	3	4	5
80	-0,06828	-0,06877	-0,06938	-0,06840	-0,06864
90	-0,06784	-0,06837	-0,06898	-0,06795	-0,06824
100	-0,06718	-0,06767	-0,06831	-0,06724	-0,06749
110	-0,06637	-0,06682	-0,06741	-0,06630	-0,06663
120	-0,06506	-0,06563	-0,06612	-0,06510	-0,06541
130	-0,06352	-0,06409	-0,06460	-0,06353	-0,06386
140	-0,06164	-0,06224	-0,06277	-0,06167	-0,06208
150	-0,05951	-0,06008	-0,06050	-0,05941	-0,05988
160	-0,05702	-0,05759	-0,05794	-0,05699	-0,05740
170	-0,05429	-0,05485	-0,05508	-0,05422	-0,05463
180	-0,05126	-0,05179	-0,05198	-0,05112	-0,05153
190	-0,04784	-0,04849	-0,04859	-0,04773	-0,04822
200	-0,04425	-0,04501	-0,04495	-0,04409	-0,04462
210	-0,04039	-0,04112	-0,04104	-0,04012	-0,04071
220	-0,03617	-0,03694	-0,03693	-0,03603	-0,03656
230	-0,03183	-0,03247	-0,03253	-0,03163	-0,03220
240	-0,02721	-0,02786	-0,02790	-0,02702	-0,02769
250	-0,02254	-0,02302	-0,02309	-0,02230	-0,02283
260	-0,01748	-0,01793	-0,01792	-0,01738	-0,01783
270	-0,01228	-0,01277	-0,01262	-0,01236	-0,01261
280	-0,00702	-0,00727	-0,00724	-0,00724	-0,00720
290	-0,00172	-0,00177	-0,00171	-0,00171	-0,00171
293	0	0	0	0	0

Tab. A.12 Meßdaten der thermischen linearen Expansion des einkristallinen  $MgAl_2O_4$  aus Abbildung 6.11.

T in K	thermische lineare Expansion in %			
	1	2	3	4
80	-0,06736	-0,06797	-0,06854	-0,06848
90	-0,06688	-0,06765	-0,06822	-0,06812
100	-0,06622	-0,06715	-0,06768	-0,06751
110	-0,06525	-0,06643	-0,06679	-0,06670
120	-0,06407	-0,06524	-0,06560	-0,06539
130	-0,06256	-0,06374	-0,06406	-0,06376
140	-0,06080	-0,06198	-0,06226	-0,06192
150	-0,05872	-0,05981	-0,05997	-0,05980
160	-0,05639	-0,05733	-0,05749	-0,05727
170	-0,05370	-0,05447	-0,05479	-0,05453
180	-0,05076	-0,05128	-0,05181	-0,05147
190	-0,04754	-0,04786	-0,04843	-0,04866
200	-0,04407	-0,04431	-0,04492	-0,04457
210	-0,04017	-0,04045	-0,04106	-0,04071
220	-0,03599	-0,03635	-0,03692	-0,03657
230	-0,03161	-0,03210	-0,03258	-0,03223
240	-0,02708	-0,02740	-0,02797	-0,02766
250	-0,02249	-0,02261	-0,02310	-0,02282
260	-0,01755	-0,01772	-0,01808	-0,01784
270	-0,01244	-0,01260	-0,01276	-0,01257
280	-0,00718	-0,00730	-0,00734	-0,00719
290	-0,00168	-0,00172	-0,00176	-0,00168
293	0	0	0	0

Tab. A.13 Meßdaten der thermischen linearen Expansion des polykristallinen  $MgAl_2O_4$  aus Abbildung 6.12.

T in K	thermische lineare Expansion in %		
	1	2	3
80	-0,02990	-0,03047	-0,03043
90	-0,02978	-0,03039	-0,03035
100	-0,02969	-0,03026	-0,03010
110	-0,02965	-0,03002	-0,02982
120	-0,02931	-0,02972	-0,02948
130	-0,02891	-0,02931	-0,02899
140	-0,02844	-0,02868	-0,02840
150	-0,02765	-0,02797	-0,02761
160	-0,02686	-0,02715	-0,02678
170	-0,02574	-0,02611	-0,02566
180	-0,02458	-0,02491	-0,02446
190	-0,02323	-0,02351	-0,02302
200	-0,02157	-0,02206	-0,02153
210	-0,01990	-0,02031	-0,01990
220	-0,01803	-0,01860	-0,01803
230	-0,01600	-0,01656	-0,01600
240	-0,01381	-0,01434	-0,01385
250	-0,01153	-0,01197	-0,01157
260	-0,00902	-0,00942	-0,00914
270	-0,00649	-0,00665	-0,00649
280	-0,00382	-0,00382	-0,00374
290	-0,00091	-0,00091	-0,00087
293	0	0	0

Tab. A.14 Meßdaten der thermischen linearen Expansion des polykristallinen AlN-Shapal aus Abbildung 6.13.

T in K	Temperaturleitfähigkeit in cm <sup>2</sup> /s				
	1	2	3	4	5
65,7	1,345	1,28	1,47	1,445	
69,2	1,45 (1,59)	1,375	1,455	1,435	1,41(1,41)
100,1	1,5	1,56	1,525	1,525	1,57
150,5	1,34	1,305	1,375	1,31	1,245
199,8	1,11	1,1	1,115	1,15	1,105
248,7	0,92	0,9	0,92	0,93	0,965
292,6	0,775	0,77	0,785	0,795	0,75

Abb. A.15 Meßdaten der Temperaturleitfähigkeit des Poco-Graphits aus Abbildung 6.21

T in K	Temperaturleitfähigkeit in cm <sup>2</sup> /s						
	Saphir	T in K	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T in K	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	T in K	AlN
81,4	8,75	80	5,1	61,5	3,08	100	4,4
81,6	8,51	82,4	3,3	62,6	3,23	124	3,08
81,8	6,54	82,7	3,75	63,6	3,11	128,3	3,17
83,4	6,82	96,4	2,545	70,2	2,67	130	3,09
83,6	8	96,5	2,92	71,3	2,86	150	2,52
84	7,7	100	3,13	89,1	1,96	150,8	1,88
84,1	7	111,6	1,62	89,4	1,87	151,1	1,91
89,2	6,04	112	1,87	99,8	1,255	170	1,96
90,2	5,82	130,2	1,12	100,6	1,15	170,8	1,83
91,8	4,97	130,7	1,02	101,4	1,29	171,2	1,625
92,1	4,85	150	0,78	101,8	1,61	192,4	1,48
92,9	6,02	150,4	0,75	101,9	1,5	195,1	1,34
100,4	3,72	150,6	0,7	115,3	0,865	200	1,6
100,6	3,97	170,4	0,43	116,1	0,985	200,4	1,275
101	3,66	170,7	0,495	118,6	1,1	200,6	1,475
101,8	3,69	199,6	0,341	118,9	1,02	250	1,04
102,1	4,12	200	0,3	129,8	0,665	250,4	0,93
117,3	2,22	200	0,305	130,5	0,65	251,6	0,78
117,9	2,09	249,7	0,174	131,1	0,78	284	0,76
130,1	1,3	249,9	0,172	131,5	0,7	292,1	0,75
130,4	1,46	270	0,119	150	0,52	292,3	0,675
131,1	1,15	290	0,119	150,3	0,443	296,6	0,76
131,8	1,4	291,6	0,122	150,3	0,53		
150	1,07	291,7	0,126	150,6	0,44		
151,1	0,86			150,8	0,412		
151,5	0,95			199,4	0,182		
151,6	0,98			199,8	0,215		
165,8	0,59			200,4	0,226		
166,5	0,56			200,5	0,209		
170,2	0,7			248,8	0,136		
171,4	0,66			248,9	0,12		
180,8	0,54			249	0,121		
199,2	0,345			292,1	0,094		
199,7	0,315			292,4	0,104		
248,4	0,196			295	0,069		
248,6	0,242						
292,8	0,147						
292,9	0,118						

Tab. A.16 Meßdaten der Temperaturleitfähigkeit von Hemex-Saphir mit Orientierung zur a-Achse,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PK (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EK und AlN-PK (Shapal) aus den Abbildungen 6.22 bis 6.25.

Basic-Programm zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeitsverläufe in Kapitel 4 mittels der Gleichung 4.1:

```
10 PRINT "1/λ = 1/[A*cp*exp(B/T)] + C*T + D*T^E"
20 DIM DATA(100), DATAY(100), CP(100)
30 SUMMAX = 1000000 !
40 PRINT "Anzahl der Meßdaten:"
50 INPUT N
60 FOR I = 1 TO N
70 READ DATA(I), DATAY(I), CP(I)
80 NEXT I
90 FOR E = -1 TO -3 STEP 0.2
100 FOR D = 100 TO 1000 STEP 100
110 FOR C = 0.001 TO 0.01 STEP 0.001
120 FOR B = 500 TO 700 STEP 20
125 REM B = Θ/α'
130 FOR A = 0.1 TO 1 STEP 0.1
140 SUM = 0
150 FOR I = 1 TO N
160 F = (DATA(I)-1/(1/(A*CP(I)*EXP(B/DATA(I)))+C*DATA(I)+D*DATA(I)^E))^2
170 SUM = SUM + F^0.5/DATAY(I)
180 NEXT I
190 IF SUM > SUMMAX THEN GOTO 230
200 IF SUM < SUMMAX THEN SUMMAX = SUM
210 PRINT SUM
220 AFIT=A:BFIT=B:CFIT=C:DFIT=D:EFIT=E
230 NEXT A
240 NEXT B
250 NEXT C
260 NEXT D
270 NEXT E
280 PRINT "Ergebnis der Berechnung!"
290 PRINT"A=";AFIT
300 PRINT"B=";BFIT
310 PRINT"C=";CFIT
320 PRINT"D=";DFIT
330 PRINT"E=";EFIT
340 PRINT"SUM=";SUMMAX
350 END
1000 REM DATA(I), DATAY(I), CP(I)
1010 DATA 1, 1, 1
1020 DATA 2, 2, 2
1030 DATA ...
```