
(Unterschrift des Betreuers)



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

D I P L O M A R B E I T

Thermische Leitfähigkeit von hochleitfähigen Verbundwerkstoffen

ausgeführt am

Institut für Festkörperphysik der

TECHNISCHEN UNIVERSITÄT WIEN

unter der Anleitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.Ernst Bauer

durch

Serge Tako, BSc

Van-der-Nüllgasse 82-86 / 8 / 9

1100 Wien

Wien am 20. April 2015

Unterschrift



“In der Wissenschaft versucht man etwas, das niemand zuvor wusste auf eine Art zu sagen, die jeder versteht. In der Dichtung verhält es sich gerade umgekehrt.”

Paul Adrien Maurice Dirac

Abstract

This thesis deals with the investigation of thermal conductivity and electrical resistivity of metal matrix composites (MMC). The metals used were silver (Si) and aluminium (Al), which are very good thermal conductors. They were reinforced with diamonds and carbon fibers, which also show very good thermal conductivity. Silicon was added to the alloy to bind the diamonds to the metal. The samples were produced by Dr. Christian Edtmaier at the Institute for Chemical Technologies and Analytics. The samples are grouped into:

- AgSi_x-alloys: AgSi_{0.1}, AgSi_{0.5}, AgSi₁ and AgSi₃,
- AgSi_{3-x}%Cf-composites: AgSi₃-30%Cf and AgSi₃-35%Cf
- samples containing diamonds, which were further divided into five subgroups: AgSi₁-series, AgSi₃-series, Al-series, AlSi_{0.5}-series and AlSi₃-series.

The resistivity of all samples reveals the behaviour of simple metals even though diamonds should act as insulators. Thermal conductivity measurements of the AgSi_x-alloys show that the thermal conductivity of silver (Ag has the highest thermal conductivity of all pure elements [1]) can be improved by the substitution with silicon. The compounds containing either silver (Ag) or aluminium (Al) with diamonds show interestingly high thermal conductivities, as was expected.

Kurzfassung

Die vorliegende Diplomarbeit befasst sich mit der Untersuchung von thermischer Leitfähigkeit und elektrischem Widerstand von Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen („*Metal Matrix Composites*“ = MMC). In den Verbundwerkstoffen wurden die Metalle Silber (Ag) und Aluminium (Al), zwei sehr gute thermische Leiter, verwendet. Diese wurden anschließend mit Diamanten und Kohlefasern, welche ebenfalls hervorragende thermische Eigenschaften besitzen, verstärkt. Das teilweise zugesetzte Legierungselement Silizium (Si) ist für die Bindung von Diamant und Metall-Matrix notwendig.

Die Proben wurden von Dr. Ch. Edtmaier des Institutes für Chemische Technologien und Analytik der TU Wien hergestellt und in drei Sorten aufgeteilt:

- AgSi_x-Legierungen: AgSi_{0.1}, AgSi_{0.5}, AgSi₁ und AgSi₃,
- AgSi₃-x%Cf-Zusammensetzungen: AgSi₃-30%Cf und AgSi₃-35%Cf
- Diamanthaltige Proben, die in Untergruppen aufgeteilt wurden: AgSi₁-Serie, AgSi₃-Serie, Al-Serie, AlSi_{0.5}-Serie und AlSi₃-Serie.

Alle Gruppen zeigen bezüglich des elektrischen Widerstandes das Verhalten einfacher Metalle, obwohl die letzte Gruppe Isolatoren in Form von Diamanten enthält. Die Untersuchung der thermischen Leitfähigkeit der AgSi_x-Legierungen zeigen, dass durch die Dotierung mit Silizium die thermische Leitfähigkeit von Silber (das Metall mit der höchsten thermischen Leitfähigkeit [1]) erhöht werden kann. Die Zusammensetzungen mit Silber (Ag) oder Aluminium (Al) und Diamant ergeben, wie erwartet, sehr hohe und interessante Werte der thermischen Leitfähigkeit.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Cousin Vincent Sepe und beim Afro-Asiatischen Institut in Wien (AAI Wien), die es mir durch Ihre Unterstützungen erst ermöglicht haben, dieses Studium zu beginnen und es nun zu einem Abschluss zu bringen, bedanken. Ich bedanke mich bei Univ.Prof. Ernst Bauer für die hervorragende und freundliche Betreuung. Weiters möchte ich mich auch bei Ao.Univ.Prof. Herwig Michor bedanken, da ich seinetwegen in diese Arbeitsgruppe gekommen bin. Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Gruppe, vor allem bei Dipl. Ing. Igor Knapp, Dipl.-Ing. Patrick Heinrich und bei meinen früheren und jetzigen Diplomandenkollegen Ivan Messner, Dipl.-Ing. Nikolas Robisch und Dipl.-Ing. Ronja Kamelreiter und auch bei den ehemaligen Mitarbeitern wie Dr. Esmail Royanian und Dr. Friedrich Kneidinger für das freundschaftliche und angenehme Arbeitsklima, in welchem über alle Schwierigkeiten und Probleme gesprochen und dadurch auch konstruktive Lösungen und Verbesserungen gefunden werden konnten. Dem gesamten Institut für Festkörperphysik mit seinem Personal möchte ich für die Möglichkeit danken, diese Arbeit hier durchführen zu können. Ein Dankeswort sei hier auch an Dipl.-Ing. Dr. Matthias Ikeda und Dr. Christian Edtmaier vom Institut für Chemische Technologien und Analytik der TU Wien gerichtet. Ich danke auch Dr. Magda Sorger-Domenigg und Jonathan Sorger für die familiäre Umgebung, die sie mir immer geboten haben, seitdem ich in Österreich bin. Auch will ich meine Freunde Dr. Eyidi Dominique in Frankreich, Guy N'kouatchet, Ido Josué, Dipl.-Ing. Emmanuel Tchatchoua und Familie, Christoph und Rainer Stiglitz, Johannes Jonke und Familie, Ghislain Kenfack Menoube in Deutschland, Dipl.-Ing. (FH) Gatién Gnagora und Familie, Michael Richter und Dipl.-Ing. Stefan Schrittwieser und Freundin Laura erwähnen. Sie haben mir während des Studiums durch so manch Schwierigkeiten geholfen. Ich bedanke mich auch bei allen ehemaligen Studienkollegen der TU Wien für die angenehme Studienzeit und das Teamwork beim Lernen, diversen Rechen- und Laborübungen. Ebenfalls danken möchte ich für die Förderung und Finanzierung dieser Diplomarbeit im Rahmen des ESA Projekts „MMCs für Wärmesenken-Bauteile und ihre Cryo-thermophysikalischen Eigenschaften“. Abschließend will ich allen Mitglieder meiner Familie für die immerwährende Hilfe und Unterstützung danken. Ich vergesse auch nicht meinen Cousin Michel Bouazo und vor allem meinen verstorbenen Vater Tako Rigobert.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	iii
Acknowledgements	vi
Contents	vii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Begriffe	3
2.1 Transporttheorie	3
2.1.1 Boltzmann-Transporttheorie	3
2.1.2 Anwendungen	6
2.1.2.1 Thermoelektrische Effekte	6
2.2 Spezifischer elektrischer Widerstand	8
2.2.1 Elektronische Bandstruktur	8
2.2.2 Elektrische Leitfähigkeit	9
2.2.3 Beiträge zum elektrischen spezifischen Widerstand	10
2.2.4 Bloch-Grüneisen Gesetz	11
2.3 Thermische Leitfähigkeit:	13
2.3.1 Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit	14
2.3.1.1 Phononischer Beitrag	14
2.3.1.2 Elektronischer Beitrag	16
2.3.2 Wiedemann-Franz Gesetz und Lorenzzahl	17
2.3.3 Die Phonon-Phonon-Streuung	17
2.3.4 Thermischer Widerstand	19
2.3.5 Wilson-Modell	21
2.3.6 Das Callaway-Modell	22
2.4 Thermische Ausdehnung:	24
2.4.1 Allgemeines	25
2.4.2 Thermodynamische Gleichungen	25
2.4.3 Grüneisenparameter	26
2.4.4 Anharmonische Effekte	26
3 Experimentelle Techniken	29
3.1 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands:	29

3.2	Messung der thermischen Leitfähigkeit	34
3.3	Messung der thermischen Ausdehnung:	38
4	Proben	43
4.1	Die AgSi_x -Legierungen	43
4.2	$\text{AgSi}_{3-x}\% \text{Cf}$ Zusammensetzungen	44
4.3	Proben mit Diamanten	46
4.3.1	Diamanten	46
4.3.2	Die Diamantproben	46
4.3.2.1	Die AgSi_1 -Serie	47
4.3.2.2	AgSi_3 -Serie	47
4.3.2.3	Al-Serie	47
4.3.2.4	$\text{AlSi}_{0,5}$ -Serie	47
4.3.2.5	AlSi_3 -Serie	47
5	Messresultate und Datenauswertungen	49
5.1	AgSi -Serie	49
5.1.1	Spezifischer elektrischer Widerstand	49
5.1.2	Thermische Leitfähigkeit	53
5.1.3	Thermische Ausdehnung	58
5.2	$\text{AgSi}_{3-x}\% \text{Cf}$ Serie	59
5.2.1	Spezifischer elektrischer Widerstand	59
5.2.2	Thermische Leitfähigkeit	60
5.3	AgSi_1 -Serie	61
5.3.1	Spezifischer elektrischer Widerstand	61
5.3.2	Thermische Leitfähigkeit	63
5.4	AgSi_3 -Serie	68
5.4.1	Spezifischer elektrischer Widerstand	68
5.4.2	Thermische Leitfähigkeit	69
5.5	Al-Serie	71
5.5.1	Spezifischer elektrischer Widerstand	71
5.5.2	Thermische Leitfähigkeit	72
5.6	$\text{AlSi}_{0,5}$ -Serie	74
5.6.1	Spezifischer elektrischer Widerstand	74
5.6.2	Thermische Leitfähigkeit	75
5.7	AlSi_3 -Serie	77
5.7.1	Spezifischer elektrischer Widerstand	77
5.7.2	Thermische Leitfähigkeit	79
6	Zusammenfassung	85
A	Fit-Prozedur	87
A.1	Elektrischer Widerstand	87
A.1.1	Bloch-Grüneisen-Gesetz	87
A.2	Thermische Leitfähigkeit	89
A.3	Thermische Ausdehnung	93

Literaturverzeichnis	94
List of Figures	94
List of Tables	97

In lieber Erinnerung an meinen verstorbenen Bruder

Firmin Sepe Tako†
(9.Juli 1964 - 1.Oktober 2014)

Kapitel 1

Einleitung

Diese Diplomarbeit wurde im Rahmen eines Kooperationsprojektes zwischen der Arbeitsgruppe Nanowerkstoffe des Instituts für Chemische Technologien und Analytik der TU Wien (Ch. Edtmair), E. Bauer vom Institut für Festkörperphysik der TU Wien und der “EUROPEAN SPACE AGENCY” (ESA) ausgeführt.

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands und der thermischen Leitfähigkeit von Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen. Die Messungen erfolgten für Temperaturen zwischen 4 K und Raumtemperatur.

Das Ziel der unterschiedlichen Zusammensetzungen und Herstellungsmethoden der einzelnen Proben war es, ein Material zu schaffen, das bei gleichzeitig niedrigem elektrischen Widerstand eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit aufweist. Letztere ergibt sich aus einer geeigneten Kombination von elektronischem und thermischen Transport.

Zunächst werden im Kapitel zwei die benötigten theoretischen Begriffe erklärt. Danach werden die Messmethoden zur Bestimmung der einzelnen Transportgrößen beschrieben. Im Kapitel 4 wird auf die Zusammensetzung und Herstellung der Proben eingegangen. Anschließend werden die Messergebnisse dargestellt und diskutiert. Am Ende wird zusammenfassend auf die verschiedenen Materialgruppen eingegangen.

Im Anhang werden noch die Fit-Prozeduren, die verwendet wurden, um wichtige Materialparameter zu bestimmen, ausführlich beschrieben.

Kapitel 2

Theoretische Begriffe

2.1 Transporttheorie

2.1.1 Boltzmann-Transporttheorie

Die Theorie zur Beschreibung des elektronischen- und thermischen Transports beruht auch heute hauptsächlich auf der semiklassischen Boltzmann-Transportgleichung. Da sich diese Diplomarbeit mit Transportphänomenen im Festkörper beschäftigt, steht hier die Anwendung der Boltzmann-Transportgleichung im Fokus. Die allgemeine Form der Boltzmann-Gleichung lautet:

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} + \underbrace{\dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{r}}}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{k}}}_{\text{Kraftterm}} = \left(\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} \right)_{\text{scatt}}. \quad (2.1)$$

Der erste Term zeigt, dass das System auch zeitabhängig sein kann. $\partial f / \partial t = 0$ entspricht dem stationären Fall des Systems. Beim Diffusionsterm, in (2.1), ist $\dot{\vec{r}}$ die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger und entspricht in anderen Fällen die Gruppengeschwindigkeit:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}.$$

Der Kraftterm beschreibt die Wirkung von externen Feldern auf Ladungsträger:

$$\frac{\partial \vec{k}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \sum_{i=1} \vec{F}_i.$$

Die Kraft, die hier auf Ladungsträger (Elektronen) wirkt, ist die Lorentz-Kraft:

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B})$$

Der letzter Term ist der Stoßterm und erklärt, dass sich die Ladungsträger nur in idealen Festkörpern frei bewegen können, da Streuungen der Elektronen an Defekten, Verunreinigungen, Phononen etc stattfinden. Phononen sind klarerweise auch in idealen Festkörpern bei $T \neq 0$ präsent.

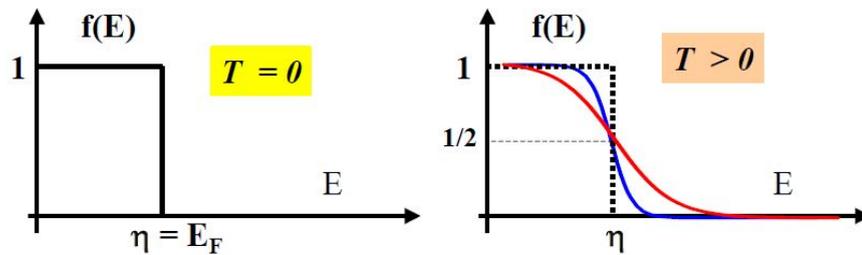


ABBILDUNG 2.1: Fermi-Verteilung [2].

$f(\vec{r}, \vec{k}, t) \equiv f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ ist die Verteilungsdichte von Elektronen am Ort \vec{r} mit Impuls \vec{p} zur Zeit t und ist eine zentrale Größe. Im Gleichgewicht und für elektronischen Transport wird sie durch die Fermiverteilung (siehe Abbildung 2.1)

$$f^0[E(\vec{k}), T] = (e^\zeta + 1)^{-1} \quad \text{wobei} \quad \zeta = \frac{E(\vec{k}) - \eta}{k_B T} \quad (2.2)$$

beschrieben. $f^0[E(\vec{k}), T]$ ist die Verteilungsfunktion, η das chemische Potential, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Mit Hilfe der Verteilungsfunktion werden makroskopische physikalische Messgrößen wie die elektrische und thermische Stromdichte berechnet.

Bewegen sich Ladungsträger unter Einfluss von elektromagnetischen Feldern \vec{E} und \vec{B} , so ändert sich die Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ im Phasenraum folgendermaßen:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{(-e)}{\hbar} [\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B}] \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Stoß}} \quad (2.3)$$

Die Gleichung 2.3 beschreibt die folgenden physikalischen Mechanismen:

- Der erste Term steht für die Zeitabhängigkeit des Systems.

- Der zweite Term beschreibt die Diffusion durch Fluktuationen der Elektronendichte.
- Der dritte Term entspricht den äußeren Kräften (elektromagnetische Felder, Temperaturgradienten, ...).
- Der letzte Term auf der rechten Seite steht für Streuprozesse. Er bezeichnet die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion durch Stöße und kann durch elastische Streuung an Verunreinigungen und inelastische Streuung an Phononen oder anderen Elektronen verursacht werden.

Aus der Lösung der Boltzmann-Gleichung (2.3) werden Transportkoeffizienten (elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Diffusionskonstante) bestimmt. Im Allgemeinen ist sie schwierig zu lösen, wenn sie nicht-linear ist. Daher wird die sogenannte Relaxationszeitnäherung eingeführt. Mit dieser Annahme wird der Stoßterm in Gleichung 2.3 durch

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stoß}} \approx -\frac{\delta f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\tau_m}(\vec{k}) \quad (2.4)$$

approximiert [3]. Die Gleichung (2.4) wird **Relaxationszeitansatz** genannt, mit

$$\delta f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f^0(E(\vec{k})) = -\tau_m(\vec{k}) \frac{df^0}{dE(\vec{k})} \dot{\vec{r}} \left[e\vec{E} - k_B \left(\zeta + \frac{1}{k_B} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial T} \right) \nabla T \right], \quad (2.5)$$

wobei die Art der komplexen Streuprozesse in einer mittleren Stoßzeit $\tau_m(\vec{k})$ subsumiert wird; sie ist typisch etwas kürzer als eine Pikosekunde oder länger als Femtosekunde. Dabei stellt $f^0(E(\vec{k}))$ die Gleichgewichtsverteilung und $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ die Nichtgleichgewichtsverteilung dar. Letztere zerfällt durch Stöße. $\dot{\vec{r}} = \vec{v}(\vec{k})$ ist die Geschwindigkeit der Ladungsträger, \vec{E} das elektrische Feld, τ die Relaxationszeit und e die Elementarladung.

2.1.2 Anwendungen

2.1.2.1 Thermoelektrische Effekte

Die elektrische bzw. thermische Stromdichte ist durch

$$\vec{j}_e(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi^3} \int d^3k \dot{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{k}, t), \quad (2.6)$$

$$\vec{j}_Q(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi^3} \int d^3k \dot{\vec{r}} [E(\vec{k}) - \eta] f(\vec{r}, \vec{k}, t), \quad (2.7)$$

gegeben. Aus der linearisierten Boltzmann-Gleichung (2.5) folgt für die elektrische Stromdichte mit dem Ansatz: $f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f^0(E(\vec{k})) + \delta f(\vec{r}, \vec{k}, t)$:

$$\vec{j}_e(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi^3} \int d^3k \dot{\vec{r}} [f^0(E(\vec{k})) + \delta f(\vec{r}, \vec{k}, t)], \quad (2.8a)$$

$$= \frac{e}{4\pi^3} \left[\underbrace{\int d^3k \dot{\vec{r}} f^0(E(\vec{k}))}_{=0(\text{stationär})} + \int d^3k \dot{\vec{r}} \delta f(\vec{r}, \vec{k}, t) \right], \quad (2.8b)$$

$$= -\frac{e}{4\pi^3} \int d^3k \dot{\vec{r}} \tau_m(\vec{k}) \frac{df^0}{dE(\vec{k})} \dot{\vec{r}} \left[e\vec{E}k_B \left(\zeta + \frac{1}{k_B} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial T} \right) \cdot \nabla T \right] \quad (2.8c)$$

Analog wird auch die thermische Stromdichte mit dem Ansatz: $f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f^0(E(\vec{k})) + \delta f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ aus Gleichung (2.5) berechnet:

$$\vec{j}_Q(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi^3} \int d^3k \dot{\vec{r}} [E(\vec{k}) - \eta] [f^0(E(\vec{k})) + \delta f(\vec{r}, \vec{k}, t)], \quad (2.9a)$$

$$= \frac{1}{4\pi^3} \left[\underbrace{\int d^3k \dot{\vec{r}} [E(\vec{k}) - \eta] f^0(E(\vec{k}))}_{=0(\text{stationär})} + \int d^3k \dot{\vec{r}} [E(\vec{k}) - \eta] \delta f(\vec{r}, \vec{k}, t) \right], \quad (2.9b)$$

$$= -\frac{1}{4\pi^3} \int d^3k \dot{\vec{r}} [E(\vec{k}) - \eta] \tau_m(\vec{k}) \frac{df^0}{dE(\vec{k})} \dot{\vec{r}} \left[e\vec{E}k_B \left(\zeta + \frac{1}{k_B} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial T} \right) \nabla T \right] \quad (2.9c)$$

Die Lösungen der Gleichungen (2.8c) und (2.9c) ergeben schließlich Gleichungen für die elektrische bzw. thermische Stromdichte:

$$\vec{j}_e(\vec{r}) = e^2 K_0 \vec{E} + \frac{eK_1}{T} (-\nabla_r T) \quad (2.10)$$

$$\vec{j}_e(\vec{r}) = eK_1\vec{E} + \frac{K_2}{T}(-\nabla_r T) \quad (2.11)$$

wobei die Transportkoeffizienten K_n generell Tensoren sind:

$$K_{n,(i,j)} = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{k}} v_i(\vec{k})v_j(\vec{k})[E(\vec{k}) - \eta]^n \tau_m(\vec{k}) \left(-\frac{df^0}{dE(\vec{k})} \right), \quad (2.12)$$

mit $\vec{v} = \vec{v}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} v_i(\vec{k}) \\ v_j(\vec{k}) \end{pmatrix}$.

Für isotropische Materialien verringert sich der thermoelektrische Tensor zu skalaren Größe. Gibt es keinen Temperatur-Gradienten, so wandelt sich die Gleichung (2.10) ins bekannte Ohmsches Gesetz um:

$$\vec{j}_e = e^2 K_0 \vec{E} \equiv \sigma \vec{E}. \quad (2.13)$$

2.2 Spezifischer elektrischer Widerstand

Elektronen sind für den elektrischen Stromfluss in leitenden Materialien verantwortlich. Die Elektronen werden wegen zahlreicher Stöße an Ionenrümpfen in ihrer durch das äußere elektrische Feld bestimmten Bewegungen gehemmt.

2.2.1 Elektronische Bandstruktur

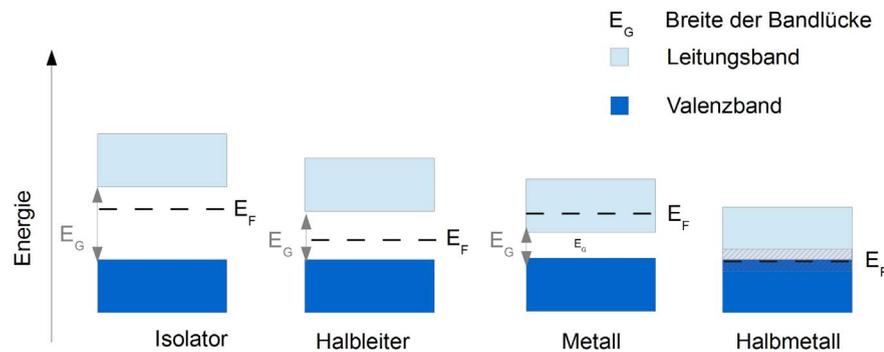


ABBILDUNG 2.2: Bänderschemata für Isolatoren und Halbleiter, Metalle und Halbmetalle.

Dieses Modell ist geeignet, die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes in Metallen, Halbleitern und Halbmetallen zu erklären. Ausgangspunkt ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung, die Energiebereiche mit erlaubten Energieeigenwerten und Energiebereiche mit verbotenen Energieeigenwerten liefert. Die erlaubten Bereiche werden Bänder oder Energiebänder genannt und die verbotenen als Bandlücke bezeichnet.

Auf diesen Bändern können Elektronen im Phasenraum existieren [4]. Ein Valenzelektron, das zu seinem Atom gebunden ist, befindet sich im sogenannten "Valenzband", während ein Elektron, das sein Atom verlassen hat, um zur elektrischen Leitung beizutragen, sich im sogenannten "Leitungsband" befindet.

Was die Klassifikationen unterscheiden, ist die Anordnung der beiden Bänder (Valenzband und Leitungsband) untereinander und das Fermi-Niveau (Fermi-Energie) des Materials. Die Fermi-Energie E_F entspricht der Energie des energiereichsten Elektrons des Materials bei $T = 0$. Eine Skizze dieser Bänder ist in der Abb. 2.2 zu sehen.

Wie in Abbildung 2.2 gezeigt wird, ist ein Isolator ein Material mit großer Energielücke E_G . Diese Bandlücke ist die energetische Barriere, die von einem Elektron zu überwinden ist, damit ein Material elektrisch leitfähig wird. Das metallische Material hat seine Fermi-Energie in der Leitungsband; es besitzt daher auch bei $T = 0$ freie Ladungsträger.

Ein Festkörper mit leerem Leitungsband oder mit vollständig besetzten Bändern kann keine Ladungen transportieren. Der Zwischenzustand von Isolator und Metall ist der Halbleiter. Bei Halbleiter-Materialien gibt es auch eine energetische Barriere, wie beim Isolator zwischen den Bändern (Valenz- und Leitungsband), aber diese ist im Vergleich zu Isolator weniger groß. Die Fermienergie befindet sich beim Halbleiter zwischen den Bändern. Schließlich existieren Halbmetalle; hier kommt es zu einer Überlappung des Valenzbands und des Leitungsbands.

2.2.2 Elektrische Leitfähigkeit

Das Drude Modell ist ein klassisches Modell für die Beschreibung der Leitfähigkeit in Festkörpern. Hier wird ein Festkörper durch ein Kristallgitter von festen positiven Ionen modelliert, in dem sich schwach gebundene Elektronen frei bewegen können. In diesem Modell werden die Elektronen als freies Gas behandelt. Legt man ein elektrisches Feld an den Festkörper, dann gilt für ein Elektron folgende Bewegungsgleichung:

$$\frac{d\vec{v}_D}{dt} + \frac{1}{\tau}\vec{v}_D = -\frac{e}{m}\vec{E} \quad (2.14)$$

Eine Reibungskraft $-\frac{m}{\tau}\vec{v}_D$ wird wegen der Kollisionen der Elektronen an den Ionenrümpfen eingeführt, wobei τ die mittlere Stoßzeit und \vec{v}_D die Driftgeschwindigkeit ist. Es wird angenommen, dass sich jedes Elektron mit der mittleren Geschwindigkeit \vec{v}_D bewegt. Wenn das elektrische Feld \vec{E} zeitunabhängig ist, ergibt sich aus der Bewegungsgleichung (2.14) für die Driftgeschwindigkeit [5]:

$$\vec{v}_D = \frac{-e\tau}{m}\vec{E} + \vec{A}e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2.15)$$

Der Term $\vec{A}e^{-\frac{t}{\tau}}$ ($\equiv \vec{v}_0$) entspricht der Geschwindigkeit des Elektrons gleich nach dem Stoß, der nach Null strebt; τ ist von der Größenordnung $[10^{-14}, 10^{-14}]s$.

- Für $t \gg \tau$ wird $\vec{v}_D = \frac{-e\tau}{m}\vec{E}$.

Die Gesamtbewegung der Elektronen ergibt die folgende elektrische Stromdichte, mit der Elektronendichte n :

$$\vec{j}_e = -en\vec{v}_D = -en \left(\frac{-e\tau}{m}\vec{E} \right) = \underbrace{\frac{ne^2\tau}{m}}_{\sigma_{el}} \vec{E} \quad (2.16)$$

Das entspricht dem Ohmsches Gesetz aus der Gleichung (2.13). Die abgeleitete Formel für die elektrische Leitfähigkeit in der Gleichung (2.16) lautet:

$$\sigma_{\text{el}} = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.17)$$

Der spezifische elektrische Widerstand ist der Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit aus der Gleichung (2.17):

$$\rho = \frac{1}{\sigma_{\text{el}}} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (2.18)$$

2.2.3 Beiträge zum elektrischen spezifischen Widerstand

Der temperaturabhängige Gesamtwiderstand eines Materials wird durch verschiedene Streumechanismen verursacht. Im einfachsten Fall werden die jeweiligen Streuwahrscheinlichkeiten als unabhängig angenommen. Dies bedeutet, dass die inversen Relaxationszeiten τ_i einfach summiert werden (Matthiessen-Regel):

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (2.19)$$

Der gesamte elektrische spezifische Widerstand wird nach dem Matthiessen-Regel Gleichung (2.19) zu einer Summe von verschiedenen Beiträgen aus den Streuungen der Elektronen an Defekten, Phononen, Elektronen und magnetische Momenten:

$$\rho = \sum_i \rho_i = \rho_0 + \rho_{\text{el-ph}}(T) + \rho_{\text{el-el}}(T) + \rho_{\text{mag}}(T) + \dots, \quad (2.20)$$

wobei

- ρ_0 kennzeichnet die Elektronenstreuung an Verunreinigungen und Gitterstörstellen; ρ_0 ist temperaturunabhängig.
- $\rho_{\text{el-ph}}(T)$ ist der Widerstand, der durch Elektron-Phonon-Streuung verursacht wird. Er ist temperaturabhängig. Es ist bekannt, dass sich die Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit der Absorption oder Emission eines Phonons beschreiben lässt und zur Änderung der Elektronenenergie führt. Daher gehört die Elektron-Phonon-Streuung zur Gruppe der inelastischen Streuung, im Gegensatz zur Elektron-Verunreinigungsstreuung.

- $\rho_{\text{el-el}}(T)$ ist der Widerstand bei tiefen Temperaturen durch Elektron-Elektron Streuung. In einem Metall gibt es eine hohe Elektronendichte. Für homogenen Proben bei tiefen Temperaturen ist der spezifische elektrische Widerstand $\rho_{\text{el-el}}(T)$ proportional zum Quadrat der Temperatur [6].

$$\rho_{\text{el-el}}(T) \propto T^2. \quad (2.21)$$

- $\rho_{\text{mag}}(T)$ ist der Widerstand, der durch den Streuung an magnetischen Momenten entsteht und nur bei Proben oder Materialien mit magnetischen Momenten auftritt. In ferromagnetischen Metallen wird die Streuung von Elektronen an Magnonen durch die Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und lokalisierten magnetischen Momenten verursacht.

Die Matthiessen-Regel (2.19) ist eine wichtige Gleichung, weil sie im Grunde voneinander abhängige Beiträge des elektrischen Widerstandes in guter Näherung als unabhängig beschreibt.

2.2.4 Bloch-Grüneisen Gesetz

Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die Bloch-Grüneisen Formel werden ausführlich in Standardlehrbüchern diskutiert. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist in einfachen Metallen der dominante Streumechanismus bei "hohen" Temperaturen. Dies kann im Rahmen der Boltzmann-Transporttheorie [2.1.1] erklärt werden. Für einfache Metallen lautet der gesamte spezifische Widerstand unter Berücksichtigung, dass die Beiträge ρ_{mag} und bzw. $\rho_{\text{el-el}}$ aus der Gleichung 2.20 nicht zu addieren sind, da es keine magnetischen Effekte gibt und bzw. der Beitrag der Elektron-Elektron-Streuung vernachlässigt wird:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{el-ph}}(T). \quad (2.22)$$

Nach langen Rechnungen fanden **F. Bloch** und **E. Grüneisen** (1933) für den phononischen Beitrag - aus der Elektron-Phonon-Wechselwirkung - zum spezifischen elektrischen Widerstand die Gleichung [7]:

$$\rho_{\text{el-ph}}(T) = \alpha_{\text{el-ph}} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^n \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx. \quad \text{mit } x = \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \quad (2.23)$$

wobei ω_q die Phononenfrequenz ist.

- Die Konstante n ist eine natürliche Zahl und nimmt im Allgemeinen die Werte 2, 3 oder 5; an, abhängig von der Art der Wechselwirkung. Für ein nicht-magnetisches

elementares Metall wie Cu, Ag oder Au mit vernünftiger mittlerer Weglänge gilt: $n = 5$ (spezifischer Fall).

- $n = 5$ entspricht der Streuung von Elektronen an Phononen, wie es für einfache Metalle der Fall ist.
 - $n = 3$ beschreibt Streuung zwischen Elektronen der s - und d - Schale, wie etwa in Übergangsmetallen.
 - $n = 2$ deutet eine Elektron-Elektron Streuung an.
- $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ ist eine Konstante für die gilt: $\alpha_{\text{el-ph}}(T) \propto \lambda_{tr}\omega_D/\omega_p^2$. λ_{tr} ist eine Kopplungskonstante. ω_D ist die Debye Frequenz und ω_p die Plasma-Frequenz.
 - Θ_D ist die Debye Temperatur, die aus der Messung des spezifischen Widerstandes ermittelt werden kann.

Die Phononen, die in der Gleichung (2.23) zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung beitragen, sind akustische Phononen.

In den Grenzen für tiefe oder hohe Temperaturen zeigt die Bloch-Grüneisen Gleichung (2.23) die folgenden asymptotischen Temperaturabhängigkeiten:

$$\rho_{\text{el-ph}}(T) \propto T^5, \quad \text{für } T \ll \Theta_D \quad (2.24a)$$

$$\rho_{\text{el-ph}}(T) \propto T, \quad \text{für } T \geq \Theta_D. \quad (2.24b)$$

2.3 Thermische Leitfähigkeit:

Neben der elektrischen Leitung ist die Wärmeleitung eine der wichtigsten Transportphänomene im Festkörper. Die Theorie der Wärmeleitung basiert auf dem Fourier'schen Gesetz:

$$\vec{j}_Q = -\lambda \nabla T \quad (2.25)$$

Dieses Gesetz ist das Analogon zum Ohmschen Gesetz (2.13) und ähnlich wie die Wärmeleitung zur elektrische Leitung, siehe Abbildung (2.3)

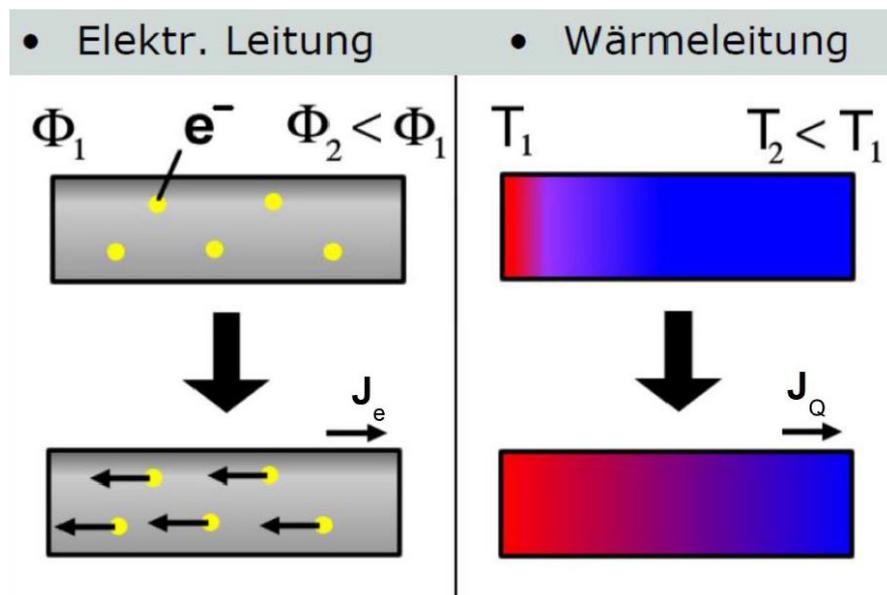


ABBILDUNG 2.3: Analogie zwischen Transportphänomenen im Festkörper[8].

λ [W/m · K] aus Gleichung 2.25 wird **thermische Leitfähigkeit** oder Wärmeleitfähigkeit genannt und ist eine wichtige Eigenschaft von Materialien, da sie den Wärmetransport charakterisiert. Die thermische Leitfähigkeit ist der Koeffizient der Proportionalität zwischen der Wärmestromdichte und dem Temperaturgradienten und ist temperaturabhängig. Das negative Vorzeichen in der Gleichung 2.25 bedeutet, dass Wärme von heißen zu kälteren Regionen des Materials fließt.

Im Gegensatz zur elektrischen Leitung sind es nicht nur die Elektronen, die zur Wärmeleitung beitragen. Tatsächlich ist die thermische Leitfähigkeit in Festkörpern die Summe zweier Beiträge, die sich, wie folgt, mathematisch darstellen lässt:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_{\text{Ph}}, \quad (2.26)$$

dabei ist

- λ_e ist der Beitrag der Ladungsträger (Elektronen und Löcher) und
- λ_{Ph} ist der Beitrag der Gitterschwingungen (Phononen).

2.3.1 Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit

2.3.1.1 Phononischer Beitrag

Es sei eine Probe der Länge L in x -Richtung und Querschnittsfläche S gegeben, von der ein Ende bei $x = 0$ auf der Temperatur T_0 und das andere Ende bei $x = L$ auf der Temperatur $T_1 > T_0$ gehalten wird (siehe Abbildung 2.4) [9].

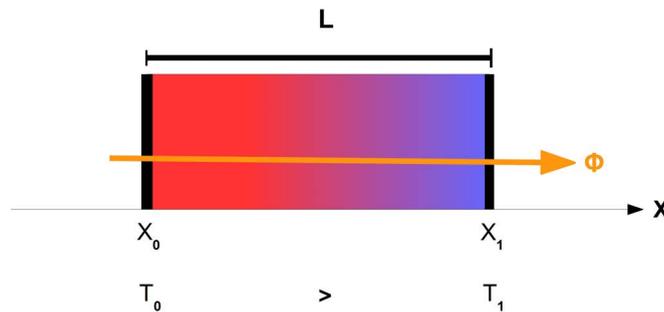


ABBILDUNG 2.4: Wärmestrom entlang der x -Achse [10].

Die Probe sei isotrop, womit in x -Richtung ein konstanter Temperaturgradient $\frac{dT}{dx} \equiv \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{T_1 - T_0}{L}$ herrscht. Existiert ein Temperaturgradient entlang der Abszisse, so fließt auch eine Wärmemenge¹ entlang dieser Achse. Der Wärmefluss lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\Phi = \iint_S d\vec{S} \cdot \vec{j}_Q = \iint_S d^2 S j_Q \quad (2.27)$$

Als Voraussetzung sei auf die Berechnung der thermischen Stromdichte Gleichung 2.7, verwiesen und angenommen, dass nur Phononen berücksichtigt werden und die Bewegungen in x -Richtung laufen. Daher lautet die Gleichung zur Berechnung der Wärmestromdichte:

$$\vec{j}_Q = \frac{1}{V} \int d^3 k v_x(\vec{k}) E(\vec{k}) f(\vec{r}, \vec{k}, t), \quad (2.28)$$

¹ $\Phi \int_{x_0}^{x_1} dx = -\lambda S \int_{T_0}^{T_1} dT \implies \Phi(x_1 - x_0) = -\lambda S(T_1 - T_0) \implies \Phi = -\lambda S \frac{T_1 - T_0}{x_1 - x_0} = -\lambda S \frac{\Delta T}{\Delta x}$

wobei V das Volumen² des Systems ist. Die Gleichung 2.28 wird in 2.27 eingesetzt mit $D(\omega) = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\omega}$ ³ als Zustandsdichte der Phononen, So erhält man für den Wärmefluss, der von den Phononen verursacht wird, die Gleichung:

$$\Phi_{\text{Ph}} = \frac{1}{V} \iint_S d^2S \int_0^{\omega_{\text{max}}} d\omega \frac{D(\omega)}{4\pi} \int d^3\vec{k} v_x E(\vec{k}) f(\vec{r}, \vec{k}). \quad (2.29)$$

$E(\vec{k}) = \hbar\omega$ ist die Energie, die von der Phononen transportiert wird. v_x ist die Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung und f ist die Verteilungsfunktion im Phasenraum (\vec{r}, \vec{k}) [11]. Für die Berechnung des Wärmeflusses aus Gleichung (2.29) muss die exakte Verteilungsfunktion bekannt sein. Die Phononen, die die Energie transportieren, können als verdünntes klassisches Gas behandelt werden. Die Boltzmann-Gleichung 2.1, die eine Transportgleichung ist und ursprünglich für die Beschreibung verdünnter Gase entwickelt wurde, kann hier behilflich sein, um den Wärmefluss, der von Phononen verursacht wird, zu berechnen. Auch mit Hilfe der Relaxationszeitansatz (2.5) lässt sich die Gleichung (2.29) folgendermaßen umschreiben:

$$\Phi_{\text{Ph}} = \frac{1}{V} \iint_S d^2S \int_0^{\omega_{\text{max}}} d\omega \frac{D(\omega)}{4\pi} \int d^3\vec{k} v_x \underbrace{\hbar\omega}_{E(\vec{k})} \left(-\tau(\vec{k}) \frac{df^0}{dT} \vec{v} \cdot \nabla T \right) \quad (2.30)$$

Da der Temperaturgradient entlang der x -Achse herrscht, wird der Gradient ∇ von T einfach durch $\nabla T = dT/dx$ und die Geschwindigkeit \vec{v} durch ihre Komponente v_x in der x -Richtung ersetzt. Die Gleichung 2.30 lautet folglich:

$$\Phi_{\text{Ph}} = -\frac{1}{V} \underbrace{\iint_S d^2S}_{=S \text{ Die Querschnittsfläche der Probe}} \int_0^{\omega_{\text{max}}} d\omega \frac{D(\omega)}{4\pi} \int d^3\vec{k} \hbar\omega \tau v_x^2 \frac{df^0}{dT} \frac{dT}{dx}. \quad (2.31)$$

Somit ergibt sich das Fourier-Gesetz für diesen Wärmefluss:

$$\Phi_{\text{Ph}} = -\lambda_{\text{Ph}} S \frac{dT}{dx}, \quad (2.32)$$

Der Faktor λ_{Ph} ist der Beitrag der Gitterschwingungen (Phononen) zur gesamten thermischen Leitfähigkeit in der Probe (Festkörper) und lässt sich in der Gleichung 2.31 identifizieren als:

$$\lambda_{\text{Ph}} = \frac{1}{V} \int_0^{\omega_{\text{max}}} d\omega \frac{D(\omega)}{4\pi} \int d^3\vec{k} \hbar\omega \tau v_x^2 \frac{df^0}{dT} \frac{dT}{dx}, \quad (2.33)$$

² $V = 4\pi^3$

³ N , die Gesamtzahl der Zustände

ein Ausdruck, der sich auch wieder umschreiben lässt als:

$$\lambda_{\text{Ph}} = \frac{1}{3} C_{\text{Ph}} v_s \Lambda. \quad (2.34)$$

C_{Ph} ist die Wärmekapazität der Phononen.

$\Lambda = v_s \tau_m$ ⁴ entspricht der elastischen mittleren freien Weglänge und die Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung v_x ist durch $\frac{1}{3} \langle v_s^2 \rangle$ zu ersetzen, da es sich hier um einen isotropen Fall handelt und v_s den Betrag der Phonongeschwindigkeit (Schallgeschwindigkeit) ist.

2.3.1.2 Elektronischer Beitrag

Wenn alle Rechnungen des Unterabschnitts **Phononischer Beitrag 2.3.1.1** wiederholt werden, während man berücksichtigt, dass Elektronen Fermionen sind, kommt man in Analogie auf eine ähnliche Formel für den elektronischen Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit:

$$\lambda_e = \frac{1}{3} C_{\text{el}} v_F \Lambda_{\text{el}}. \quad (2.35)$$

Dabei ist C_{el} die Wärmekapazität der Elektronen, v_F ⁵ ist Geschwindigkeit der Elektronen an der Fermi-Energie, und $\Lambda_{\text{el}} = v_F \tau_{\text{dF}}$ die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen, wobei τ_{dF} die durch Defekte hervorgerufene Streurrate an der Fermi-Energie ist.

Ohne Herleitung kann die Formel 2.35 für den elektrischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Zustandsdichte⁶ der Elektronen an der Fermi-Energie folgendermaßen angeschrieben werden:

$$\lambda_e = \frac{\pi^2 k_B^2}{9} D(E_F) v_F \Lambda_{\text{el}} T. \quad (2.36)$$

In metallischen Materialien ist der elektronische Anteil der thermischen Leitfähigkeit sehr hoch und dominant gegenüber dem phononischen Anteil. Im Gegensatz ist in Halbleiter-Materialien und Isolatoren oder Phononenbeitrag dominant.

⁴Mittleren Stoßrate zwischen Stöße

⁵die Fermi-Geschwindigkeit $v_F = \hbar k_F / m_e$

⁶Mit $D(E_F) = \frac{3}{2} n / E_F$ ist offensichtlich, dass dies die Elektronen an der Fermi-Energie sind. $E_F = \hbar^2 K_F^2 / 2m$

2.3.2 Wiedemann-Franz Gesetz und Lorenzzahl

Es ist schon bekannt, dass die elektrische Leitung und die Wärmeleitung in einem Metall von den selben Faktoren beeinflusst werden, weil sie wesentlich von den selben Ladungsträgern, nämlich die Elektronen, gesteuert werden. Daher kann natürlich erwartet werden, dass das Verhältnis zwischen der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit in einem Metall eine Proportionalitätsbeziehung hat. Und diese Beziehung heißt **Wiedemann-Franz Gesetz** und wurde von **G. H. Wiedemann** und **R. Franz gefunden** (1853). Es wird mathematisch mit Hilfe von Gleichung 2.16 und Gleichung 2.36 folgendermaßen beschrieben:

$$\frac{\lambda_e}{\sigma_{el}} = \frac{\frac{\pi^2 k_B^2}{9} D(E_F) v_F \Lambda_{el} T}{\frac{ne^2 \Lambda_{el}}{mv_F}} = \underbrace{\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2}_{L_0} T. \quad (2.37)$$

Der Koeffizient $\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$ ist die Lorenzzahl und hat den konstanten Wert $2,45 \times 10^{-8} W \Omega K^{-2}$, der experimentell bei vielen Metallen annähernd gefunden wird. Das ist der Wert von Drude-Sommerfeld(1900). Bei realen Metallen ist die Lorenzzahl temperaturabhängig und folgendermaßen definiert:

$$L_e = \frac{\lambda_e}{\sigma_e T}$$

2.3.3 Die Phonon-Phonon-Streuung

Der Wärmetransport in Festkörpern und zwar in Kristallen wird mittels Streumechanismen erklärt. [12] Die mittlere freie Weglänge der Phononen Λ wird durch zwei Parameter bestimmt:

- die geometrische Streuung: Streuung an speziellen Orten im Gitter. Zu diesen gehören Störstellen an denen Gitteratome fehlen, Unreinheiten eingelagert wurden oder ähnliches. Bildlich gesprochen stoßen Phononen ganz einfach mit den Kristallgrenzen zusammen, oder streuen an den Störstellen im Kristall.
- die Streuung durch andere Phononen. Zum Anderen können Phononen auch „kollidieren“ bzw. miteinander wechselwirken, es spielen zusätzlich Phonon-Phonon Streuprozesse eine Rolle.

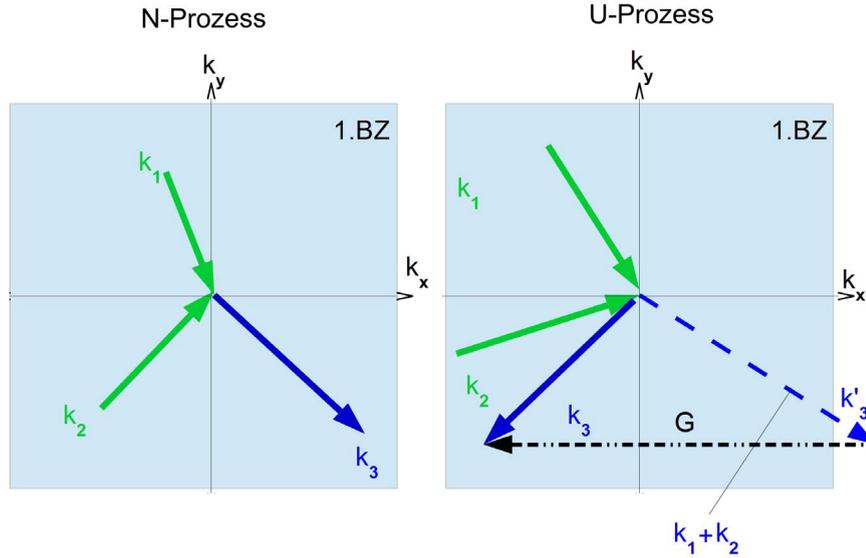


ABBILDUNG 2.5: Schematische Darstellung der Dreiphononenprozesse. Normal-Prozess (links) und Umklapp-Prozess (rechts) nach [12].

Damit Wärmeleitfähigkeit möglich ist, muss es Mechanismen im Kristall geben, durch die die Verteilung der Phononen in das thermischen Gleichgewicht gelangt. Es ist nicht genügend, einen Mechanismus zu haben, der die mittlere freie Weglänge begrenzt; es muss zusätzlich ein Wechselwirkungsprozess gefunden werden, der eine Gleichgewichtsverteilung der Phononen herstellt. Die Kollisionen der Phononen an Defekten stellen kein thermisches Gleichgewicht her, denn solche Kollisionen verändern die Energie der Phononen nicht. Dreiphononenprozesse bewirken kein Gleichgewicht; aus einem einsichtigen Grund bleibt der gesamte Impuls der Phononen bei solchen Zusammenstößen erhalten (siehe Abbildung 2.5):

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \quad (2.38)$$

Wechselwirkungen zwischen Phononen, die die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen, lassen sich mathematisch durch 2.38 nicht formulieren, sondern:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}, \quad (2.39)$$

wobei \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist. Diese Bemerkung wurde zum ersten Mal von R. Peierls(1929) beschrieben.

Solche Prozesse sind immer in einem periodischen Gitter möglich. Die einzigen bedeutungsvollen phononischen Wellenvektoren \vec{k}_i mit $i = 1, 2$ und 3 befinden sich innerhalb der ersten Brillouin Zone und alle anderer \vec{k}_i mit einer größeren Amplitude, die bei einer Kollision erzeugt werden, müssen in die erste Brillouin Zone durch Addition eines

reziproken Gittervektor \vec{G} zurückgeführt werden (2.39).

- Die Prozesse oder Kollisionen, wobei $\vec{G} = 0$ ist, werden **Normal-Prozess** oder N-Prozess genannt.
- Prozesse oder Kollisionen, wobei $\vec{G} \neq 0$ ist, werden **Umklapp-Prozess** oder U-Prozess genannt.

Bei hohen Temperaturen d.h. $T > \theta_D$ ⁷ sind alle Phononen angeregt, da $k_B T > \hbar \omega_D$. Die Energie der Phononen \vec{k}_1 und \vec{k}_2 ist ausreichend, damit ein Umklapp-Prozess stattfindet, wenn sie von der Größe von $\frac{1}{2} k_B \theta_D$ ist, denn jedes Phonon 1 und 2 muss einen Wellenvektor in der Größenordnung von $\frac{1}{2} \vec{G}$ haben, damit die Kollision möglich sein kann (2.39). Bei tiefen Temperaturen variiert die Anzahl⁸ der Phononen mit der Energie von $\frac{1}{2} k_B \theta_D$ ca. mit $e^{-\theta_D/2T}$ nach dem Boltzmann-Gesetz.

Geometrische Effekte können wesentlich sein, die mittlere freie Weglänge zu begrenzen. Wenn die mittlere freie Weglänge Λ bei tiefen Temperaturen zur Größe der Probe vergleichbar wird, ist der Wert von Λ von dieser Größe begrenzt, und die thermische Leitfähigkeit wird eine Funktion der Dimensionen (Geometrie) der Probe. Die Umklapp-Prozesse beschränken die thermische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen nicht stark; daher werden geometrische Abmessungen dominant, wie es in Abbildung 2.6 gezeigt wird. Bei tiefen Temperaturen variiert die Wärmeleitfähigkeit λ mit T^3 und bei hohen Temperaturen mit $1/T$.

2.3.4 Thermischer Widerstand

Die Analogie zwischen der elektrischen Leitung und der Wärmeleitung, die in Abbildung 2.3 gezeigt wurde, führt zum Begriff des spezifischen thermischen Widerstands, der ähnlich wie der spezifische elektrische Widerstand ρ ist. Da die Elektronen verantwortlich für den elektrischen Widerstand sind, wird nur der elektronische Anteil der thermischen Leitfähigkeit in 2.36 involviert, um den spezifischen thermischen Widerstand zu definieren:

$$W_e = \frac{1}{\rho_e} \quad (2.40)$$

Wie der spezifische elektrische Widerstand ist auch der spezifische thermische Widerstand W_e die Summe einzelnen Beiträge aufgrund der Streuprozesse von Elektronen an

⁷Debye-Temperatur
⁸ $n(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega(\vec{k})/k_B T} - 1} \approx \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1}$

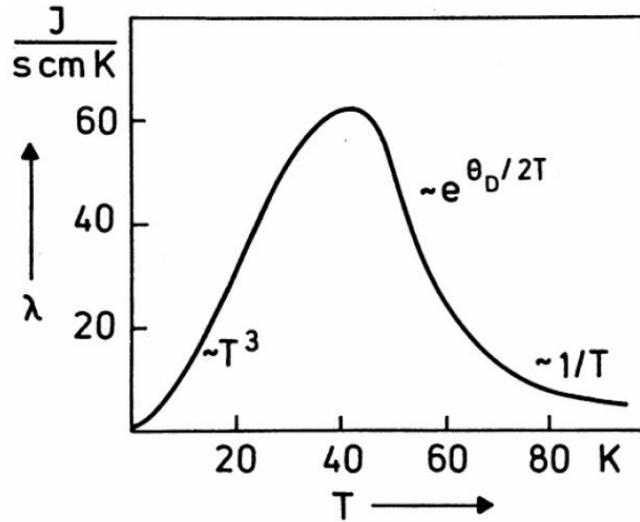


ABBILDUNG 2.6: Thermische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur [2].

Defekten, Elektronen an Phononen und Elektronen an Elektronen selbst.

Nota Bene: Bei Proben mit magnetischen Eigenschaften resultiert ein zusätzlicher Beitrag aus der Elektron-Magnonen-Streuung. Man geht davon aus, dass die mittlere freie Weglänge 2.3.1.2 mit der Fermi-Geschwindigkeit eine Stoßrate τ_{dF}^{-1} definiert [13]:

$$\Lambda_{\text{el}} = v_{\text{F}} \tau_{\text{dF}} \iff \frac{1}{\tau_{\text{dF}}} = \frac{v_{\text{F}}}{\Lambda_{\text{el}}} \quad (2.41)$$

Mit Hilfe der Matthiessen-Regel (wie beim spezifischen elektrischen Widerstand) kann man die mittlere Stoßrate τ_{dF}^{-1} als Summe einzelner Stoßraten der verschiedenen Streumechanismen darstellen:

$$\frac{1}{\tau_{\text{dF}}} = \frac{1}{\tau_{\text{e},0}} + \frac{1}{\tau_{\text{e-ph}}} + \frac{1}{\tau_{\text{e-e}}}. \quad (2.42)$$

Dabei ist

- $\frac{1}{\tau_{\text{e},0}}$ die Stoßrate der Streuung von Elektronen an Defekten,
- $\frac{1}{\tau_{\text{e-ph}}}$ die Stoßrate der Streuung von Elektronen an Phononen,
- $\frac{1}{\tau_{\text{e-e}}}$ die Stoßrate der Streuung von Elektronen an Elektronen.

Somit lässt sich der gesamte thermische Widerstand folgendermaßen angeben:

$$\lambda_{\text{e}}^{-1} = W_{\text{e}} = W_{\text{e},0} + W_{\text{e-ph}} + W_{\text{e-e}} \quad (2.43)$$

Die Beiträge W_{e-ph} , W_{e-e} aus der Elektronen-Phononen-Streuung bzw Elektronen-Elektronen Streuung sind temperaturabhängig. Der Beitrag $W_{e,0}$ aus der Streuung von Elektronen an Defekten ist ebenfalls temperaturabhängig.

Die durch Streumechanismen verursachten einzelnen thermischen Widerstände W_i können wie folgt ausgedrückt werden:

$$W_i = \frac{3}{v_F^2 C_{el}} \cdot \frac{1}{\tau_i}, \quad (2.44)$$

wobei i für die Bezeichnung der unterschiedlichen Streuprozesse steht und τ_i für die einzelnen Streuraten.

2.3.5 Wilson-Modell

Es ist üblich, anzunehmen, dass der Beitrag der Elektron-Elektron-Streuung in vielen Fällen sehr klein und vernachlässigbar ist. Daher kann der gesamte elektronische Anteil des thermischen Widerstandes als die Summe zweier Beiträge dargestellt werden,

$$W_e = W_{e,0} + W_{e-ph}(T). \quad (2.45)$$

Da die Elektronen die selben Objekte sind, die den elektronischen Anteil des thermischen Widerstands und den spezifischen elektrischen Widerstand beeinflussen, sind die beiden durch das Wiedemann-Franz-Gesetz verbunden,

$$W_e = \frac{\rho_0}{L_0 T} + \frac{\rho_{el-ph}(T)}{L_0 T}. \quad (2.46)$$

Das Wiedemann-Franz-Gesetz in 2.46 modifiziert sich für tiefe Temperaturen zu:

$$W_{e,0} = \frac{\rho_0}{L_0 T}. \quad (2.47)$$

Der temperaturabhängige Beitrag des gesamten elektronischen Anteils des thermischen Widerstand (2.45), der durch die Elektron-Phonon-Streuung verursacht wird,

$$W_{e-ph}(T) = \frac{4R}{L_0 T} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \left\{ \left[1 + \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{k_F}{q_D} \right)^2 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 \right] J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - \frac{1}{2\pi^2} J_7 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \right\} \quad (2.48)$$

ist als **Wilson-Gleichung** bekannt und ähnelt der Bloch-Grüneisen-Formel (2.23)[14]. In der Wilson-Gleichung (2.48) ist R^9 eine Konstante und hängt vom Material ab. k_F ist der Fermi-Wellen-Vektor, q_D ist der Gitterwellenvektor bei der Debye-Frequenz und Θ_D ist die Debye-Temperatur. Die J_n sind die sogenannten Debye-Integrale der Ordnung n und werden folgendermaßen dargestellt:

$$J_n \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{z^n dz}{(e^z - 1)(1 - e^z)} \quad (2.49)$$

Die Wilson-Gleichung (2.48) beschreibt horizontale und vertikale Streuprozesse. Der erste Term beschreibt horizontaler Streuprozesse und gilt auch für den elektrischen Widerstand; der zweite Term steht für einen vertikalen Streuprozess, welcher nicht zum elektrischen Widerstand beiträgt. Der letzte Term bildet einen Verhältnissfaktor der beiden Beiträge.

In den Grenzen tiefer und hoher Temperaturen gilt für die Wilson-Gleichung:

$$W_{\text{el-ph}}(T) \approx \frac{R}{L_0 \Theta_D} = \text{const.}, \quad \text{für } T \gg \Theta_D \quad (2.50a)$$

$$W_{\text{el-ph}}(T) \approx \text{const.} \cdot \left(\frac{124.4}{\Theta_D} \right)^3 T^2, \quad \text{für } T \ll \Theta_D. \quad (2.50b)$$

2.3.6 Das Callaway-Modell

Dieses Modell wurde aus der Boltzmann-Gleichung (2.1) und ihre Relaxationszeitnäherung 2.4 abgeleitet (siehe [14]). So fand J. Callaway(1959) eine Gleichung für den temperaturabhängigen Beitrag der Phononen zur gesamten thermischen Leitfähigkeit

$$\lambda_{\text{Ph}}(T) = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\Theta_D/T} \left[\frac{\tau_c x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{I_1}{I_2} \right] dx, \quad (2.51)$$

wobei

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^{\Theta_D} \frac{\tau_c}{\tau_N} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ I_2 &= \int_0^{\Theta_D} \frac{1}{\tau_N} \left(1 - \frac{\tau_c}{\tau_N} \right) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \end{aligned} \quad (2.52)$$

⁹ $R = \frac{2\pi\hbar q_D^5 G'^2}{4e^2 m^{*2} n_c k_B \Theta_D k_F^2 v_F^2}$

Der Term $\frac{I_1}{I_2}$ ist ein Korrekturterm und wird üblicherweise bei der Messdatenauswertung vernachlässigt, v_s ¹⁰ ist die mittlere Schallgeschwindigkeit. τ_N ist hier die Relaxationszeit des Normal-Prozesses (N-Prozess) aus dem Dreiphononen-Prozess. Da N-Prozesse elastische Prozesse sind, können sie nicht direkt zu thermischen Widerstand beitragen, aber sie beeinflussen indirekt die thermische Leitfähigkeit. Mit Hilfe der Matthiessen-Regel (2.19) wird die gesamte Streurrate folglich

$$\tau_{\Sigma}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_R^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_B^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_{\text{el-el}}^{-1} \quad (2.53)$$

berechnet. Diese verschiedenen Beiträge zur gesamten Streurrate τ_{Σ}^{-1} beschreiben die einzelnen Streuprozesse:

- $\tau_N^{-1} = B_N T^3 \omega^2$; Drei-Phononen-Prozesse (N-Prozesse).
- $\tau_D^{-1} = D \omega^4$; Streuung an Defekten und Unreinheiten.
- $\tau_B^{-1} = v_s / L$; Streuung an Grenzflächen.
- $\tau_U^{-1} \propto B \omega^2 T e^{-\Theta_D / bT}$; Umklapp-Prozesse (U-Prozess), wobei b ein Parameter des U-Prozess ist.
- $\tau_{\text{el-el}}^{-1} = E \omega$; Streuung von Phonon an Elektron.

¹⁰ $v_s = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar (6\pi^2 n)^{1/3}}$

2.4 Thermische Ausdehnung:

Die thermische Ausdehnung ist eine weitere wichtige Eigenschaft von Festkörpern neben dem elektrischen Widerstand und der thermischen Leitfähigkeit. Um die thermische Ausdehnung zu verstehen, ist es wichtig, sich daran zu erinnern, dass die Temperatur den Grad der Bewegung von Teilchen, die diesen Stoff zusammensetzen, verursacht. Je stärker die Bewegung dieser Teilchen ist, umso höher deren Temperatur. Daher streben die Teilchen bei höheren Temperaturen einen größeren Raum aufgrund der Verstärkung ihrer Bewegungen an. Dieser Phänomen wird **thermische Ausdehnung** oder Wärmeausdehnung des Körpers genannt. Ein Kristallgitter, wobei die Atome mit Federn verbunden sind und sich die mittleren Abstände zwischen der Atomen bei höheren Temperaturen vergrößern, Abb. 2.8, ist ein bekanntes Modell dafür.

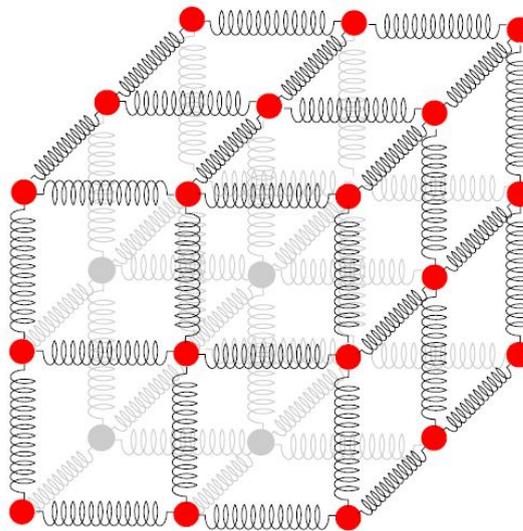


ABBILDUNG 2.7: Atome im Kristallgitter[15].

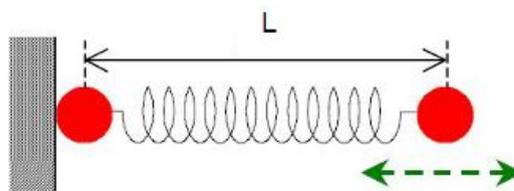


ABBILDUNG 2.8: Zwei Atome elastisch durch Feder verbunden[15].

2.4.1 Allgemeines

2.4.2 Thermodynamische Gleichungen

Die Änderung des Volumen V eines Festkörpers, einer Flüssigkeit oder eines Gases wird durch Temperaturänderung bewirkt. Besonders bei Festkörpern hängt die Ausdehnung vom spezifischen Material ab. Der temperaturabhängige Volumenausdehnungskoeffizient ist folgendermaßen definiert:

$$\beta(T) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_P. \quad (2.54)$$

[16] Der Längenausdehnungskoeffizient ist definiert für isotropen Stoffe, wie bei Festkörpern, durch

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L(T)}{\partial T} \right)_P, \quad (2.55)$$

$\beta = 3\alpha$ und $L(T)$ ist die Länge der Probe. Wir definieren auch die isotherme Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V(T)}{\partial P} \right)_T. \quad (2.56)$$

Daraus wird der Kompressionsmodul abgeleitet:

$$B = \frac{1}{\kappa_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (2.57)$$

Die thermische Ausdehnungskoeffizient lässt sich mit den Gleichungen 2.56 und 2.57 herleiten:

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = -\frac{1}{3V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{3} \kappa_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.58)$$

Die innere Energie(gesamte thermische Energie) lautet:

$$U = U_0 + \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \sum_{\vec{q},i} \hbar\omega_i(\vec{q}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},i} \hbar\omega_i(\vec{q}) + \sum_{\vec{q},i} \frac{\hbar\omega_i(\vec{q})}{\exp[\hbar\omega_i(\vec{q})/k_B T] - 1} \quad (2.59)$$

Die freie Energie und Druck werden folgendermaßen berechnet:

$$F = U - TS \quad \text{und} \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial F}{\partial V} = - \frac{\partial U}{\partial V} \quad (2.60)$$

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left[U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},i} \hbar\omega_i(\vec{q}) \right] + \sum_{\vec{q},i} - \frac{\partial}{\partial V} \hbar\omega_i(\vec{q}) \frac{1}{\exp[\hbar\omega_i(\vec{q})/k_B T] - 1}$$

2.4.3 Grüneisenparameter

Der Grüneisen-Parameter lässt sich als Proportionalitätsfaktor zwischen dem Längenausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme verstehen:

$$\Gamma = \frac{\beta}{\kappa_T \cdot C_V \cdot \rho} = \frac{3B\alpha}{C_V \cdot \rho} \approx \text{const.}, \quad (2.61)$$

wobei ρ die Dichte ist ; sie wird in den meisten Fälle vernachlässigt. Γ ist der **Grüneisen-Parameter**. Mit Hilfe der Grüneisen-Beziehung (2.61) und der Gleichung 2.60 kommt man schließlich auf einen temperaturabhängigen Ausdruck für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha(T) = \frac{\Gamma c_V(T)}{3B} \quad (2.62)$$

Der Verlauf des temperaturabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist in Abb. 2.9 dargestellt. Annähernd gilt für einfache Materialien:

$$\alpha(T) = \text{const.}, \quad \text{für } T \gg \Theta_D \quad (2.63a)$$

$$\alpha(T) \sim T^3, \quad \text{für } T \ll \Theta_D. \quad (2.63b)$$

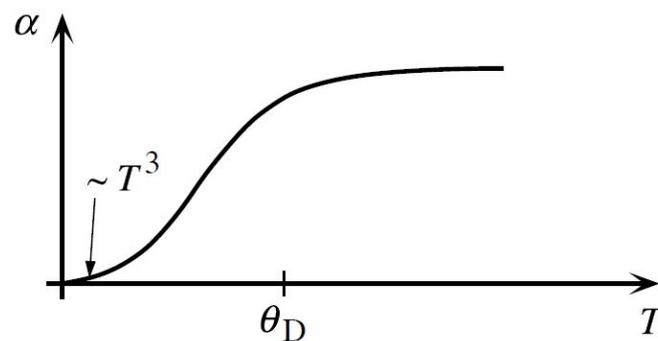


ABBILDUNG 2.9: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α als Funktion der Temperatur [17]

2.4.4 Anharmonische Effekte

In einem Festkörper besitzen die Atome für endliche Temperaturen kinetische Energie und bewegen sich um ihre Gleichgewichtslage r_0 . Diese Bewegung ist temperaturabhängig und hängt auch von der Nachbarschaft der Atome untereinander ab. Die thermische Ausdehnung und die Bewegung der Atome hängen neben der Temperatur von der potentieller Energie W , die von den umliegenden Atomen bewirkt wird, ab. Im Tieftemperaturbereich kann die potentielle Energie W ¹¹ als harmonisch angesehen

¹¹ $W = 3/2k_B T$

werden. Für Temperaturen $T \rightarrow 0K$ bleiben die Atome um ihren mittleren Abstand r_0 fixiert. Bei höheren Temperaturen ist es nicht mehr der Fall. Die Anharmonizität der potentiellen Energie führt zu einer Abhängigkeit des Gleichgewichtsabstands r_0 der Atome von der Temperatur, was die das Phänomen der Wärmeausdehnung verursacht.

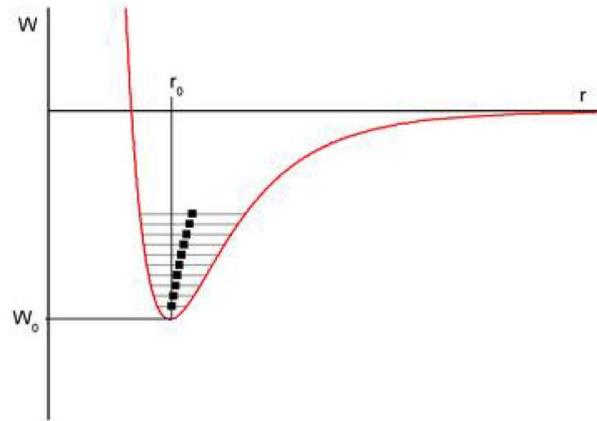


ABBILDUNG 2.10: Thermische Ausdehnung durch anharmonische Effekte der potentiellen Energie [18]

Kapitel 3

Experimentelle Techniken

Die Qualität der Messresultate eines Experiments kann von vielen Faktoren abhängen. Für die Messungen der Transporteigenschaften im Festkörper sind die Qualität der Proben und auch die Messmethoden relevant. In diesem Kapitel werden alle experimentelle Techniken und Versuchsaufbauten, die verwendet wurden, diskutiert.

3.1 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands:

Die experimentelle Bestimmung des elektrischen spezifischen Widerstands eines Materials erfolgt mit Hilfe der Formel:

$$\rho = \underbrace{\frac{U}{I}}_R \cdot \frac{A}{l}. \quad (3.1)$$
$$[\rho] = \frac{[\text{V}] \cdot [\text{m}^2]}{[\text{A}] \cdot [\text{m}]} = \underbrace{\frac{[\text{V}]}{[\text{A}]}}_{[\Omega]} \cdot \underbrace{\frac{[\text{m}^2]}{[\text{m}]}}_{[\text{m}]} = [\Omega \cdot \text{m}]$$

- U ist der Spannungsabfall(Potenzial-Differenz) zwischen den beiden inneren Kontakten auf der Probe, U^+ und U^- , auf Grund der eingprägten elektrischen Stromstärke; siehe Abbildung 3.1.
- I ist Stromstärke, die durch die Probe fließt. Die zwei externe Kontakte I^+ und I^- sichern den Fluss von I (Abbildung 3.1). Hier wird ein Wechselstrom verwendet, da sich Fehler, die z.B. durch thermoelektrische Effekte entstehen können, durch die entgegengesetzt gerichteten Halbwellen kompensieren und so

das Messergebnis nicht mehr beeinflussen. Im Fall von Gleichstrom würde dies natürlich nicht funktionieren.

- A ist die Querschnittfläche der Probe
- l ist der Abstand zwischen den beiden inneren Spannungskontakten U^+ und U^- .
- R ist der elektrische Widerstand, den die LakeShore Brücke durch das Messen der Spannung U anzeigt.

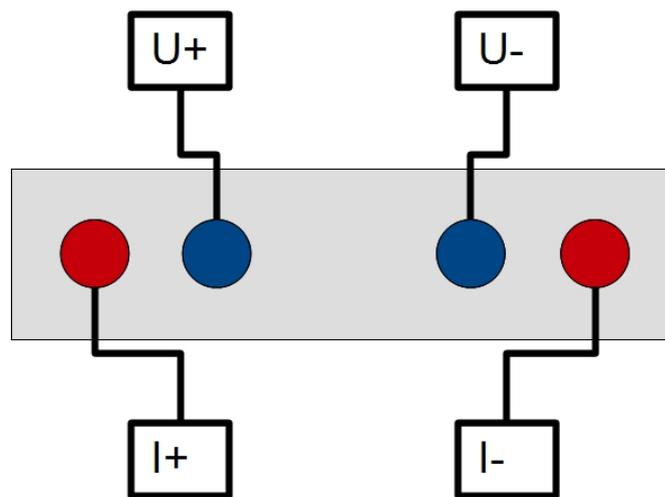


ABBILDUNG 3.1: Vierpunkt-Messmethode zur Bestimmung des elektrischen Widerstands.

Die Methode, die für die Kontaktierung der Probe verwendet wurde, ist die Vierpunkt-methode. Diese Methode ist notwendig, um Zuleitungsfehler zu vermeiden und ist daher sehr effizient für die Messung des elektrischen Widerstands oder andere Eigenschaften. Die Messanordnung zur Messung des spezifischen Widerstands wird „**LuBer**“ genannt: Abkürzungen der Vornamen **Lukas** und **Bernard**; sie wurden von zwei Diplomanden, *Spendlhofer Lukas* und *Dangl Bernard* (2011) unter der Anleitung von Prof. Ernst Bauer aufgebaut. Die Messung wird mit Hilfe eines PPMS (“Physical Properties Measurements“)-Pucks (siehe Abbildung 3.2) vorbereitet. Zuerst werden auf die Probe vier Golddrähte geschweißt und mit einem leitenden Klebstoff (“Zweikomponenten-Silber“) befestigt (siehe 3.4). Danach wird die mit vier kontaktierte Probe auf dem PPMS-Puck mit Hilfe eines isolierenden Klebstoffs “*GE Varnish*“ fixiert. Als nächsten werden die vier Golddrähte, die schon an der Probe befestigt sind, an bestimmte Stellen des PPMS-Pucks angelötet (Abbildung 3.3). Im nächsten Schritt wird der Pucks mit Probe (Abbildung 3.5) in die **LuBer**-Probenhalterung (siehe

Abbildung 3.6) eingesetzt. Danach wird die Probe auf 4.2 K (Siedepunkt von ^4He) in einem Badkryostaten abgekühlt und später bis Raumtemperatur aufgewärmt. Die Temperatur wird hier also nicht genau geregelt, sondern das System erwärmt sich selbst langsam mit der Zeit. Dieser einfache Ablauf ist hier möglich, da die Messzeit eines einzelnen Widerstandswerts nur wenige Sekunden beträgt und daher die Erwärmung des Systems in dieser Zeit vernachlässigbar ist.

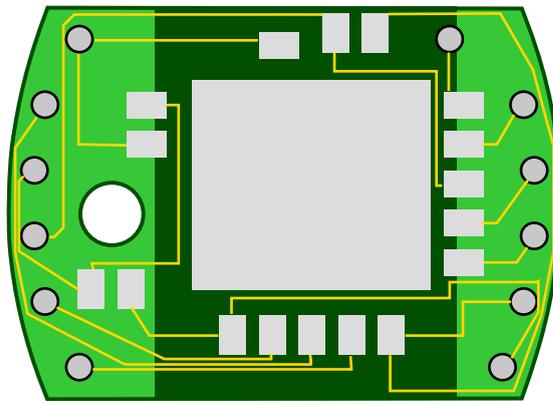


ABBILDUNG 3.2: Schema eines PPMS-Pucks ohne Probe[19].

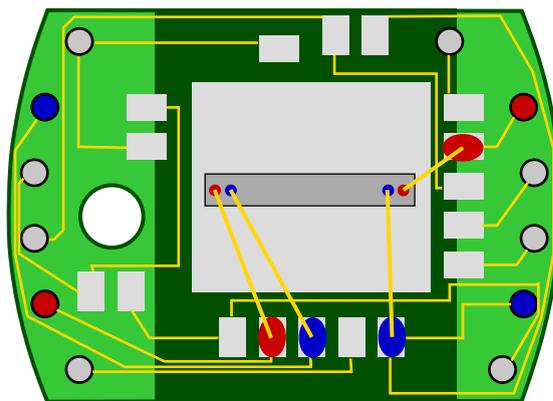


ABBILDUNG 3.3: PPMS-Pucks mit Probe[19].



ABBILDUNG 3.4: Kontaktierte Probe mit vier Golddrähten [19].



ABBILDUNG 3.5: Bild einer kontaktierten präparierter Probe für die Messung des spezifischen elektrischen Widerstands.



ABBILDUNG 3.6: LuBer-Probenhalterung.



ABBILDUNG 3.7: Messanlage des elektrischen Widerstands.

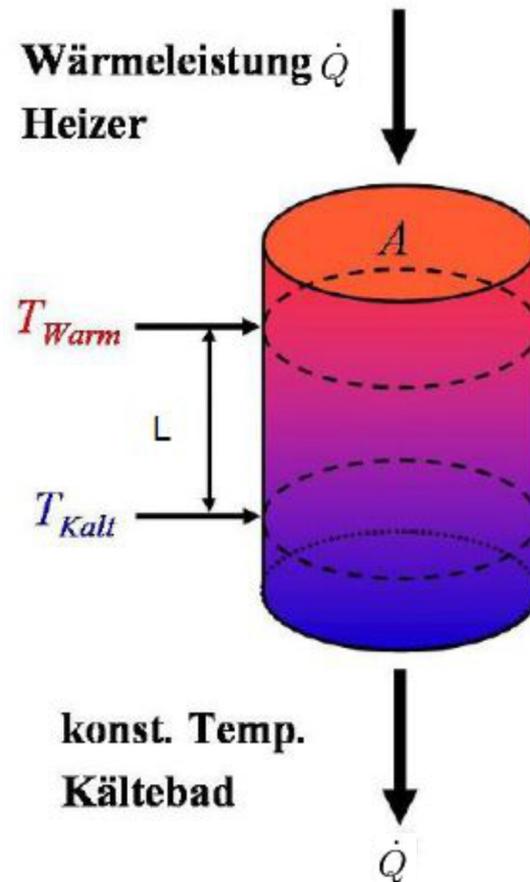


ABBILDUNG 3.9: Schema zur thermischen Leitfähigkeit[20].

Der gesamte Messprozess wird am Computer gesteuert. Am Computer werden die Temperaturrampen für die Messung der thermischen Leitfähigkeit und die Geometrien (A und L) der Probe eingegeben. Als nächstes mittels einer Helium-Pumpe samt Ventil, die den Helium-Fluss steuern, die Temperatur der Wärmesenke des Kryostaten geregelt. Eine Messung startet, wenn das Hochvakuum im Kryostat erreicht wurde, und nachdem die Abkühlungsphase abgeschlossen ist. Alle Schritte des Messverfahrens sind im Anhang[Referenz] ausführlich dargelegt.

Die Temperaturdifferenz Δ_S (siehe 3.8) an den Kontakten auf der Probe mit Abstand L wird mittels Thermoelemente bestimmt. Die Thermoelemente beziehen sich auf die Temperatur des Probenhalters T_0 , welche mit Hilfe eines resistiven Germanium- (unter 35 K) oder Platin(über 35 K)-Thermometers bestimmt wird. Die Temperatur der Probe T_S lässt sich folgendermaßen bestimmen :

$$T_S = T_0 + \Delta T_B + \frac{\Delta T_S}{2}, \quad (3.3)$$

wobei ΔT_B (siehe 3.8) die Temperaturdifferenz zwischen dem Probenhalter und dem unteren Kontakt auf der Probe ist, welche sich also näher am Probenhalter befindet. Die Messung findet unter quasi-adiabatischen Bedingungen und Hochvakuum (10^{-6} mbar) statt, um möglichst fehlerfreie Messungen der Wärmeleitfähigkeit zu sichern und auch Konvektion zu vermeiden. Die Wärmestrahlung, die von der Oberflächen der Probe ausgesendet wird, kann nur schwer vollständig vermieden werden. Die ausgesandte Strahlungsleistung \dot{Q}_S lässt sich nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz folgendermaßen angeben:

$$\dot{Q}_S = \sigma \cdot S \cdot T^4. \quad (3.4)$$

Dabei ist σ die sogenannte Stefan-Boltzmann-Konstante und S die Oberfläche der Probe, die sich von dem Querschnitt A unterscheidet. Diese Wärmestrahlung der Probe ist im Allgemeinen schon für Temperaturen oberhalb von 150 K bis 200 K von Bedeutung.

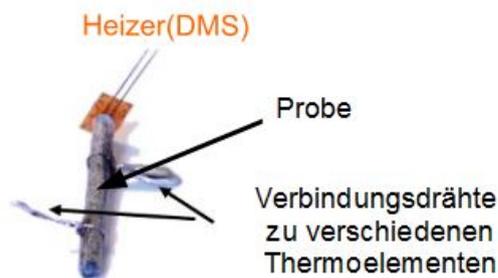


ABBILDUNG 3.10: Kontaktierte und präparierte Probe für Wärmeleitfähigkeitsmessungen[21].



ABBILDUNG 3.11: Eingebaute Probe für die Messung der thermischen Leitfähigkeit[22].

3.3 Messung der thermischen Ausdehnung:

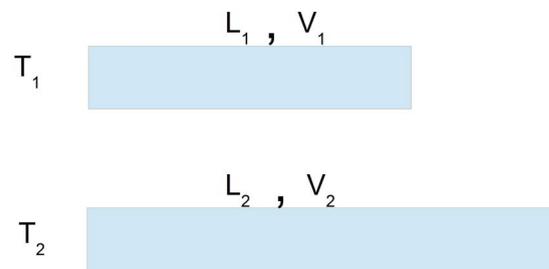


ABBILDUNG 3.12: Skizze zur thermischen Längenausdehnung.

Der Ausdehnungskoeffizient eines Materials (Festkörper) kann experimentell unter Verwendung der folgenden Beziehung bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{1}{3V} \frac{dV}{dT}, \quad (3.5)$$

wobei V das Volumen ist.

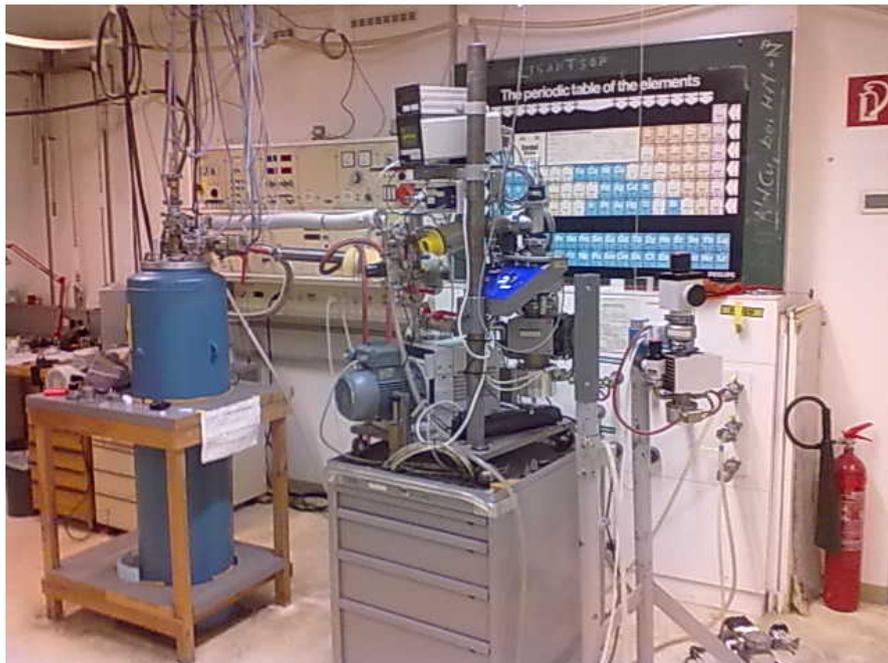


ABBILDUNG 3.13: Anlage zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung.

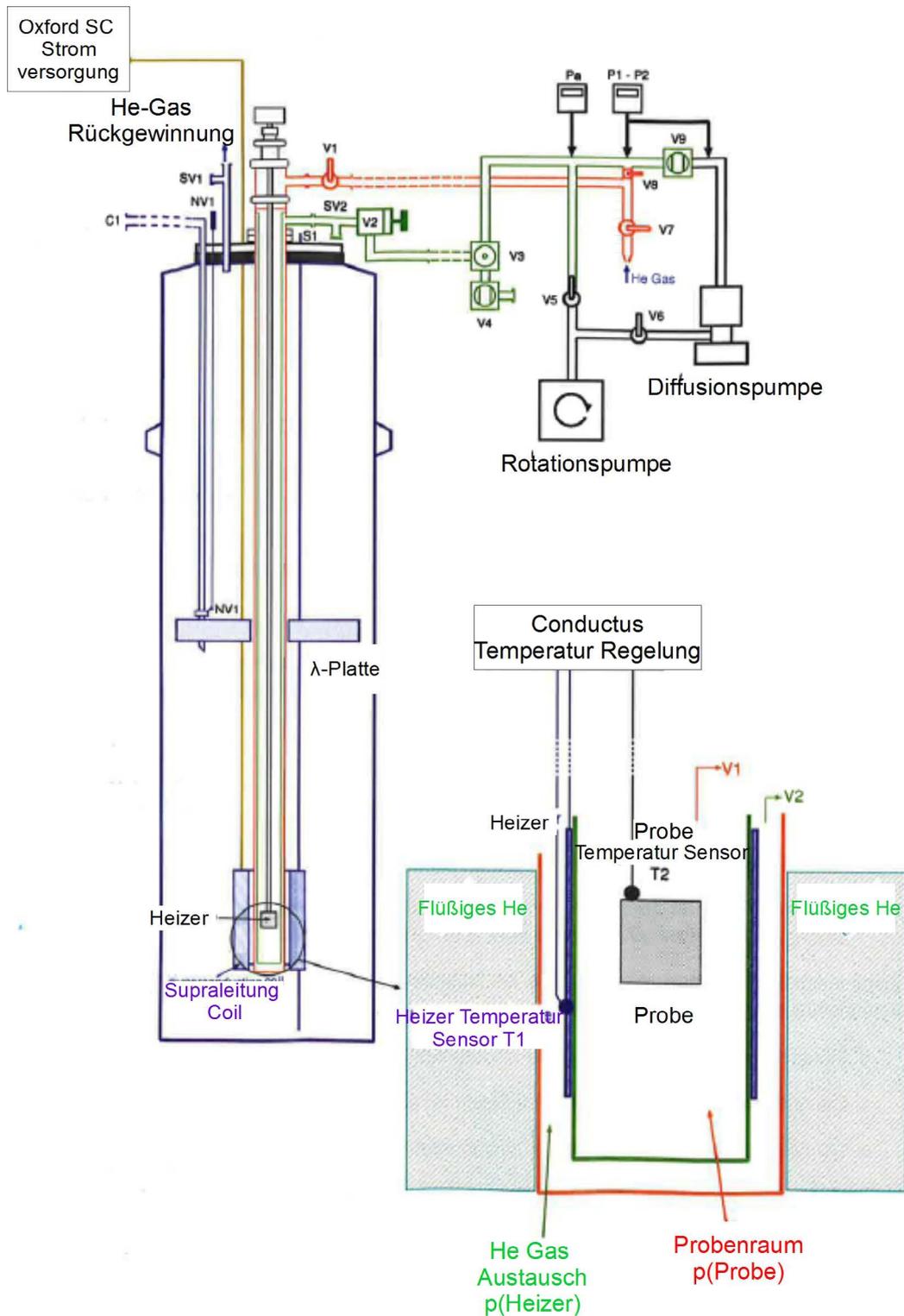


ABBILDUNG 3.14: Schematischer Messaufbau zur thermischen Ausdehnung [23].

TABELLE 3.1: Beschreibung der Komponenten aus Abb. 3.14[23].

Objekt	Beschreibung
C1	Die Verbindung für Pumpenquellen, um Temperaturen unterhalb 4.2 K zu erhalten und den Magnet bis zu 11 T zu bedienen
NV1	Nadelventil zur λ -Platte, um den Druck für Temperaturen unterhalb 4.2 K zu einzustellen und den Magnet bis zu 11 T zu bedienen
SV1	Sicherheitsventil zum Kryostaten. Nur schließen, wenn Helium nachgefüllt wird; Sonst aufmachen.
V1	Ventil, um Probenraum mit Helium-Gas auszufüllen.
SV2	Sicherheitsventil, wenn die Austauschgaskammer undicht wird.
V2	Ventil, um die Austauschgaskammer mit Helium auszufüllen. Mit Achtsamkeit verwenden!
V3	Zusatzventil für Austauschgas. (Immer offen lassen)
V4	Zusatzventil für Austauschgas. (Immer offen zumachen)
V5	Ventil, um Probe und Austauschgaskammer mit der Rotationspumpe zu pumpen. Öffnen, wenn die Probe oder Austauschgaskammer fürs primäre Vakuum gepumpt wird. Schließen, wenn die Diffusionspumpe benutzt wird.
V6	Ventil für Vorvakuum der Diffusionspumpe. Schließen, wenn die Rotation benutzt wird. Öffnen, wenn die Diffusionspumpe benutzt wird.
V7	Ventil, die die Proberaum oder Austauschgaskammer mit Helium-Gas flutet. Öffnen nur für Flutenverfahren. Sonst Schließen. Mit Achtsamkeit benutzen, wenn Helium-Niveau > 0 und $T(\text{Probe}) > 50 \text{ K}!$
V8	Ventil, die die Proberaum mit Helium-Gas flutet. Öffnen nur für Flutenverfahren. Sonst Schließen.
V9	Ventil für Diffusionspumpe. Öffnen, wenn Austauschgaskammer mit Diffusionspumpe für Temperaturen $> 50 \text{ K}$.
Pa	Absolutes Messgerät für Druck im Probenraum oder Austauschgaskammer. Abgelesener Wert am "CENTER ONE" (Oberes Instrument)
P1	Messgerät für Druck im Probenraum oder Austauschgaskammer. Für $> 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Abgelesener Wert am "COMBIVAC CM31" (untereres Instrument)
P2	Messgerät für Druck im Probenraum oder Austauschgaskammer. Für $< 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Abgelesener Wert am "COMBIVAC CM31" (untereres Instrument). Note: P1 und P2 werden am selben Instrument angezeigt, Schalten automatisch zwischen P1 und P2 abhängig vom Druck um.

Unter der Annahme, dass die thermische Ausdehnung proportional zur inneren Energie eines quantenmechanischen Oszillators ist, verfolgte man zwei Ansätze, um die Frequenzspektren der Phononen in der Verteilungsfunktion zu berechnen. Eine Möglichkeit ist die Annahme optischer Phononen, die ein enges Frequenzband bilden. Dies gilt für hohe Temperaturen und führt zum Einstein-Modell welche unter Gl. (3.6) angegeben ist. Eine andere Möglichkeit ist die Annahme akustischer Phononen, die hauptsächlich bei tiefen Temperaturen angeregt sind und eine Dispersion bis zu einer oberen Grenze ω_D zeigen. Dies führt zu Gl.(3.7), (Debye-Modell)[24]:

$$U_E(V, T) = 3(s-1)G^3 \hbar \omega_0 f_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \quad \text{mit} \quad f_E(x) = \frac{1}{e^x - 1}, \quad (3.6)$$

$$U_D(V, T) = 3(s-1)G^3 k_B \Theta_D f_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad \text{mit} \quad f_D(x) = 3 \int_0^1 \frac{t^3}{e^{tx} - 1} dt, \quad (3.7)$$

und daraus:

$$a(T) = a_0 + a_0 \alpha \Theta_{E,D} f_{E,D} \left(\frac{\Theta_{E,D}}{T} \right). \quad (3.8)$$

a_0 ist die Gitterkonstante bei 0 K, α ist die thermische Ausdehnung bei hohen Temperaturen und $\Theta_{E/D}$ die charakteristische Einstein- oder Debye-Temperatur.

Kapitel 4

Proben

Da die Qualität einer Messung und ihr Verständnis vom verwendeten Material abhängt, werden in diesem Kapitel die untersuchten Verbundwerkstoffe näher besprochen. Alle Proben, die hier diskutiert werden, wurden von **Dr. Christian Edtmaier**, Institut für Chemische Technologien und Analytik der Technischen Universität Wien, bereitgestellt. Es sind drei unterschiedliche Gruppen von Materialien, die in Folgenden beschrieben werden.

4.1 Die AgSi_x -Legierungen

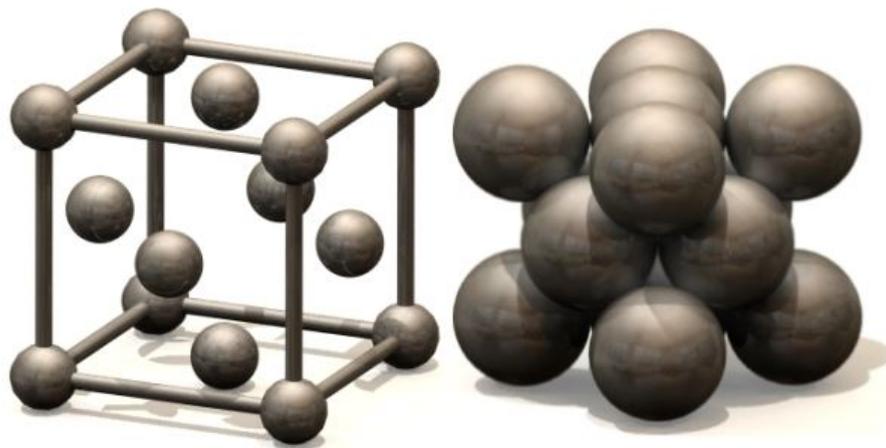


ABBILDUNG 4.1: Kubisch flächenzentriertes Gitter (kfz - Gitter). Punktgitter (links) und Packungsgitter (rechts) [25].

Von diesem Metallmatrix-Verbundwerkstoff gibt es vier Proben, die sich durch ihre Silizium(Si)-Dotierungen unterscheiden, nämlich $\text{AgSi}_{0,1}$, $\text{AgSi}_{0,5}$, AgSi_1 und AgSi_3 . Die verwendeten Stücke dieser Proben hatten die geometrische Gestalt eines Quaders mit

einigen mm^2 Querschnitt. Die Kristallstruktur dieser Verbundmaterialien ist kubisch-flächenzentriert (**kfz**, siehe Abb. 4.1); dominiert die Kristallstruktur von Silber (Ag), obwohl Si den Diamantstrukturtyp hat (Abb. 4.2). Das teilweise als Legierungselement zugesetzte Silizium (Si) kann geringfügig im Silber (Ag) gelöst sein; es bewirkt aber keine Strukturänderung. In Abbildung 4.2 sind ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter und die Kristallstruktur von Silizium dargestellt.

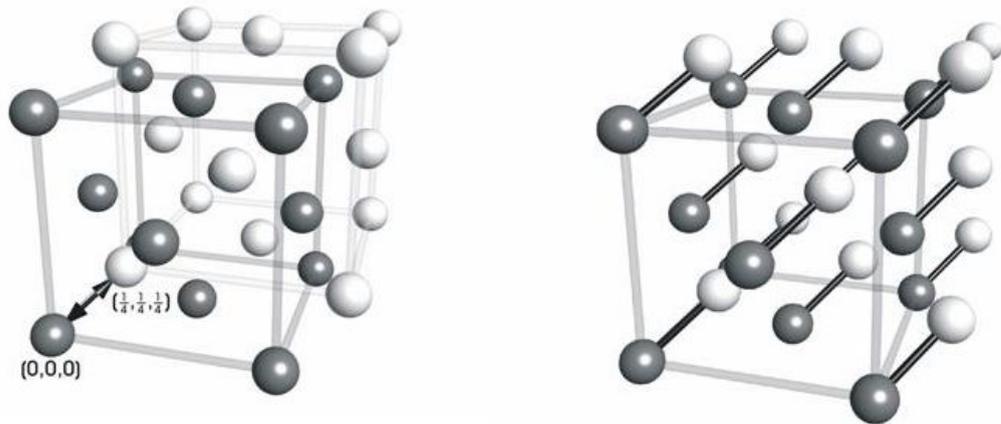


ABBILDUNG 4.2: Kristallstruktur von Silizium. Diamantstruktur: Zwei ineinander gestellte kubisch-flächenzentrierte Gitter, die um $1/4$ ihrer Raumdiagonalen zueinander verschoben sind [26].

4.2 $\text{AgSi}_3\text{-}x\% \text{Cf}$ Zusammensetzungen

Im Verlauf dieser Arbeit wurden nur zwei Proben von dieser Serie untersucht, die sich in ihren Kohlefaseranteilen unterscheiden und zwar $\text{AgSi}_3\text{-}30\% \text{Cf}$ und $\text{AgSi}_3\text{-}35\% \text{Cf}$. Diese Proben haben dieselbe kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (**kfz**) wie AgSi_x , wobei x die folgenden Werte hat: 0, 1; 0, 5; 1 und 3. Untersuchungen dieser Serie unter einem Elektronenmikroskop (Abb. 4.3) zeigen eine homogene Struktur von Silber und große homogene Verteilungen von Kohlefasern innerhalb der Matrix, sowie Si-Ausscheidungen in der wärmebehandelten Matrix. Werden kleinere Volumenanteile der Kohlefaser-Verteilungen betrachtet, so zeigen sich ein “Kern“ und Bündel von Kohlefasern, die von kleineren Rändern aus der reinen Matrix (Legierung) umgeben sind. Dies kann auf das Faser-Platzierungsverfahren zurückgeführt werden [21].

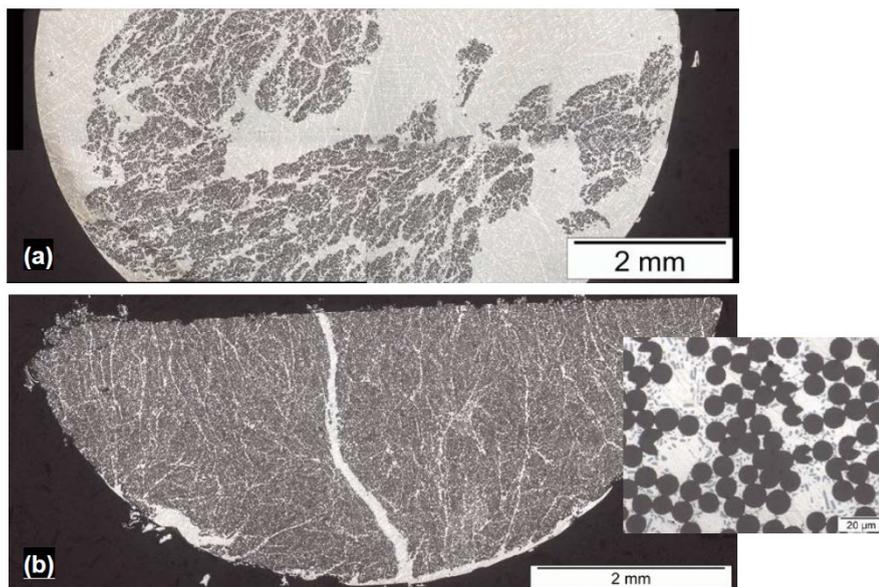


ABBILDUNG 4.3: Elektronenmikroskopie der AgSi₃/Cf Probe. Zusammensetzungen mit (a) 10% and (b) 35% Faservolumenanteil [21].

4.3 Proben mit Diamanten

4.3.1 Diamanten

Das Verfahren zur Herstellung des Diamanten läuft unter Bedingungen von hohen Temperaturen und hohen Drücken (5 GPa) ab. Das chemische Element Kohlenstoff C ist allotrop, d.h. es tritt in verschiedenen Strukturformen wie Graphit, Diamant oder Graphen auf. Diamant und Graphit haben unterschiedliche Kristallstrukturen. Diamanten zeigen eine Anzahl herausragender Eigenschaften; abgesehen davon, dass er das härteste Material ist, ist er hydrophob und säurefest. In der Konfiguration Diamant hat jedes Kohlenstoffatom vier starke kovalente Bindungen der Länge 0,154 nm, sowie eine Hybridisierung des Typs sp^3 . Die resultierende Kristallstruktur bildet einen kompakten Block mit einer Dichte von $3,52 \text{ g/cm}^3$. Das Gitter des Diamanten besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Systemen von Kristallstrukturen, die um ein Viertel der Diagonale des Kubus mit dem Gitterparameter von $3,56 \text{ \AA}$ versetzt sind.

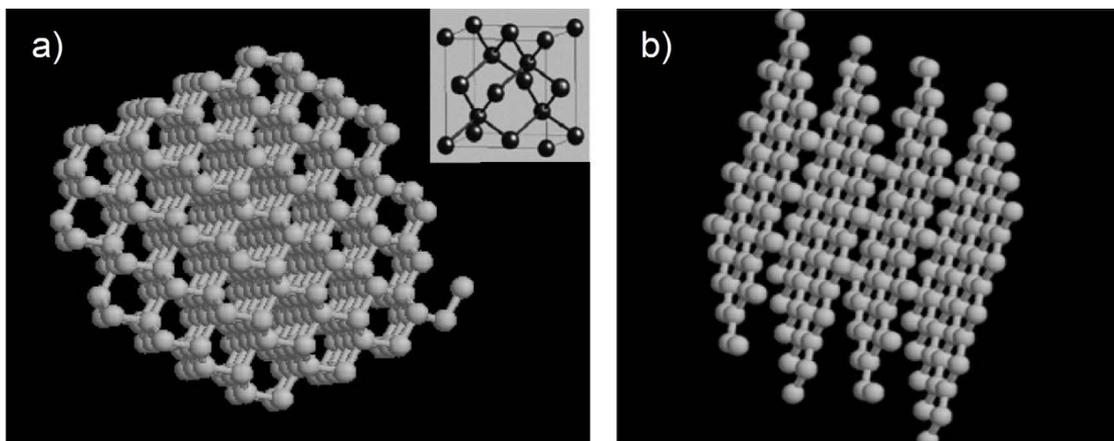


ABBILDUNG 4.4: Kristallstruktur von (a) Diamant and (b) Graphit [27].

4.3.2 Die Diamantproben

Die hier verwendeten Diamanten für die Herstellung dieser Metallmatrix-Verbundwerkstoffe via Infiltration sind von Qualitätstyp „Ib“ mit einem MBD4-Grade und einer Maschenweite von 70/80, 230/270 und 500/600 bzw. und wurden von „Luoyang Technologie Superhard Materials Co., Ltd (Quiming)“ geliefert. Sie werden als Diamantpulver bezeichnet[28]. Die folgende Legierungen $AgSi_1$, $AgSi_3$, Al, $AlSi_{0,5}$ und $AlSi_3$ wurden als Matrix für alle Diamantproben verwendet; ihre jeweiligen Kristallstrukturen sind daher kubisch flächenzentriert **kfz**. Das teilweise als Legierungselement zugesetzte Si ist nur geringfügig im Ag oder Al gelöst; es bewirkt daher aber keine Strukturänderung. Es wurden insgesamt 14 zylinderförmige Proben

mit einem Durchmesser von 2 mm und ca. 15 mm Längen hergestellt, die in drei Gruppen aufgeteilt werden.

4.3.2.1 Die AgSi₁-Serie

Diese Diamantproben-Serie hat als Matrix Ag und besitzt eine kubisch flächenzentrierte (**kfz**) Kristallstruktur (siehe Abb. 4.1). Es gibt insgesamt vier Proben dieser Serie: AgSi₁; 70/80;Diamant#1, AgSi₁; 270/325;Diamant#2; AgSi₁; 500/600;Diamant#3 und AgSi₁; 70/80 geätzt mit HCl/HNO₃;Diamant#4. Alle diese Proben sind wärmebehandelt bei 827°C/2h + 500°C/24h.

4.3.2.2 AgSi₃-Serie

Genauso wie bei der AgSi₁-Serie, ist AgSi₃ kubisch flächenzentriert (**kfz**). Von dieser Serie, gibt es nur zwei Proben:

AgSi₃; 70/80;geätzt mit HCl/HNO₃; Diamant#7 und AgSi₃; 230/270;geätzt mit HCl/HNO₃;Diamant#8. Sie sind wärmebehandelt bei 827°C/2h + 500°C/24h.

4.3.2.3 Al-Serie

Bei dieser Serie besteht die Matrix aus Al und die Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert. Es gibt folgende Proben:

Al;70/80;Diamant#11 und Al;70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#12.

4.3.2.4 AlSi_{0,5}-Serie

Die Proben haben jeweils als Matrix Al mit einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur. Das teilweise als Legierungselement zugesetzte Si kann geringfügig in Al gelöst sein, was aber keine Strukturänderung bewirkt. Es gibt zwei Proben:

AlSi_{0,5};70/80;Diamant#13 und AlSi_{0,1};70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#14.

4.3.2.5 AlSi₃-Serie

Wie auch die Al- und AlSi_{0,5}-Serie hat sie als Matrix Al und ihre Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert. Die vorhandenen Proben sind:

AlSi₃;70/80;Diamant#5, AlSi₃;230/270;Diamant#6, AlSi₃;70/80;geätzt mit

HNO_3 ;Diamant#9 und AlSi_3 ;230/270;geätzt mit HNO_3 ;Diamant#10. Alle vier Proben dieser Serie wurden wärmebehandelt bei $550^\circ\text{C}/2\text{h} + 300^\circ\text{C}/8\text{h}$.



ABBILDUNG 4.5: Typische Probe einer AgSi -Zusammensetzung mit Diamanten [21].

Kapitel 5

Messresultate und Datenauswertungen

Im vorliegenden Kapitel werden die experimentellen Messergebnisse (Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands und der thermischen Leitfähigkeit) vorgestellt und im Rahmen bekannter festkörperphysikalischer Modelle (vgl. Kapitel 2 und 3) beschrieben.

5.1 AgSi-Serie

5.1.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

Zuerst werden alle Messergebnisse der Messungen des temperaturabhängigen elektrischen Widerstandes der Proben der AgSi_x-Serie in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt mit Hilfe des Bloch-Grüneisen-Gesetzes 2.23; Ergebnisse von „*least squares fits*“ sind in den jeweiligen Abbildungen ergänzend eingetragen. Das Verhalten der untersuchten Proben in dieser Diplomarbeit ist dem reiner Metalle sehr ähnlich. Aus diesem Grund ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Daten.

TABELLE 5.1: Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.

x	ρ_0 [$\mu\Omega\text{cm}$]	$\alpha_{\text{el-ph}}$ [$\mu\Omega\text{cm}$]	Θ_D [K]
0,1	0.2160	1.2877	218.1195
0,5	0.2327	1.4117	231.6567
1	0.2341	1.2749	216.4478
3	0.2964	1.7767	222.9138

Tabelle 5.1 zeigt, dass der Restwiderstand ρ_0 mit zunehmender Si-Dotierung anwächst; eine kontinuierliche Veränderung der anderen Fit-Parametern $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ und Θ_D ist aus Tabelle Beschreibungen der Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell nicht ablesbar (siehe 5.1). Jedoch erkennt man, dass die Elektronen und Phononen bei AgSi_3 am stärksten gekoppelt sind, während $\text{AgSi}_{0,5}$ im Rahmen der durchgeführten Fits die höchste Debye-Temperatur besitzt.

Abb. 5.1 repräsentiert die Messergebnisse des temperaturabhängigen elektrischen Widerstands der Proben $\text{AgSi}_{0,1}$, $\text{AgSi}_{0,5}$, AgSi_1 und AgSi_3 . Es zeigt sich hier eine unerwartete Überlagerung der Kurven der Proben $\text{AgSi}_{0,1}$, $\text{AgSi}_{0,5}$ und AgSi_1 . Eine genauere Inspektion von Tabelle 5.1 zeigt aber, dass das schrittweise Zusetzen von Si mit einer leichten Erhöhung des Restwiderstands einhergeht. Der Schritt von $x = 1$ zu $x = 3$ ist aber von einer stärkeren Zunahme geprägt. Ebenso ist ersichtlich, dass die Elektron-Phonon Wechselwirkungskonstante, die die Steigung der Widerstandskurve bestimmt, von $x = 0,1$ zu $x = 3$ sich am stärksten ändert.

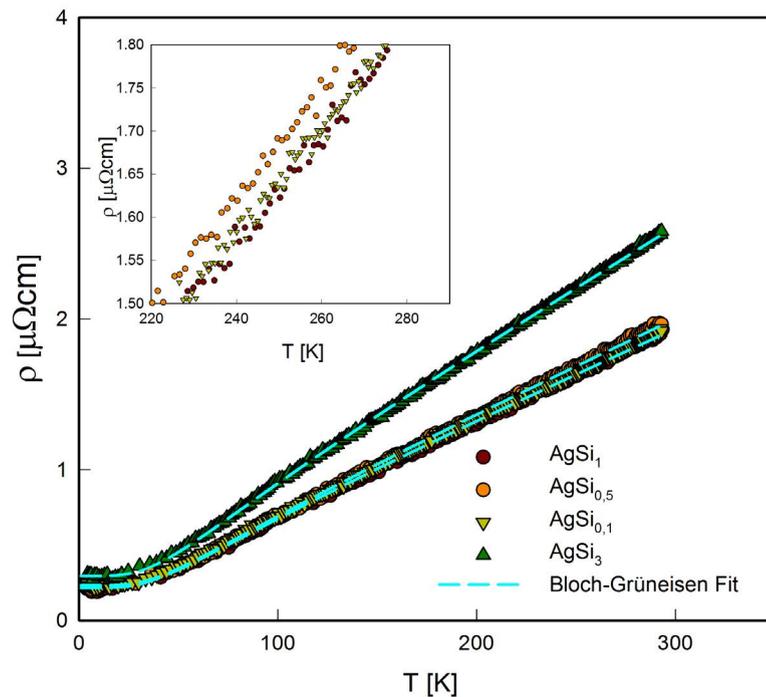


ABBILDUNG 5.1: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der AgSi_x -Serie. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.

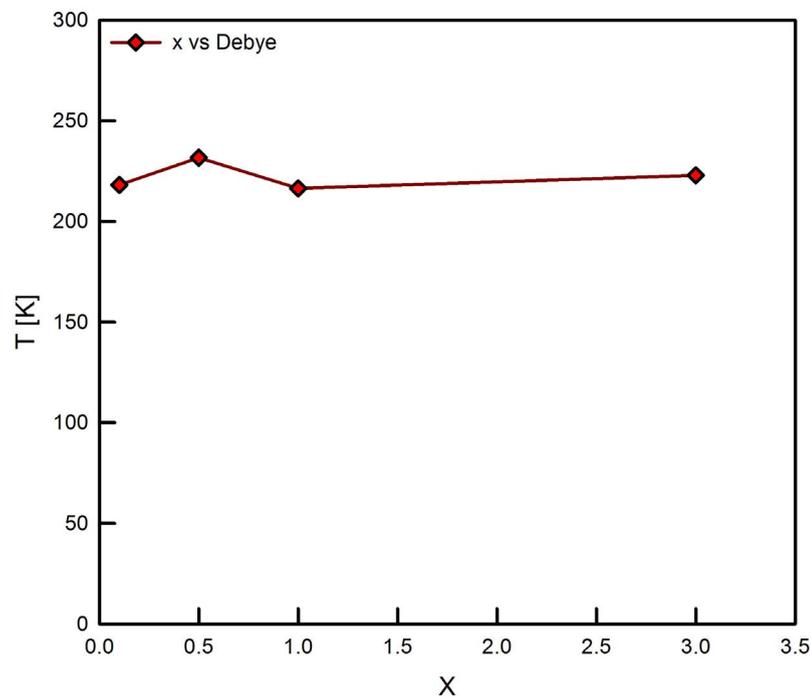
In Tabellen 5.2 und 5.3 sind einige Widerstandswerte eingetragen, von reinem Silber und den verschiedenen Proben der AgSi_x -Serie bei bestimmten Temperaturen. Ein Vergleich der Messergebnisse bei einigen Temperaturen mit den Werten von reinem Silber zeigt, dass Silber bei allen Temperaturbereichen einen geringeren Widerstand aufweist und die Dotierung mit Si die elektrische Leitfähigkeit von Ag reduziert.

TABELLE 5.2: Messdaten von reinem Silber bei bestimmten Temperaturen.

Ag[29]	
T [K]	ρ_0 [$\mu\Omega\text{cm}$]
4	0.001
50	0.104
100	0.418
150	0.726
200	1.029
200	1.029
300	1.629

 TABELLE 5.3: Vergleich der Messdaten der AgSi_x -Serie bei bestimmten Temperaturen.

$\text{AgSi}_{0.1}$		$\text{AgSi}_{0.5}$		AgSi_1		AgSi_3	
T [K]	ρ_0 [$\mu\Omega\text{cm}$]	T [K]	ρ_0 [$\mu\Omega\text{cm}$]	T [K]	ρ_0 [$\mu\Omega\text{cm}$]	[TK]	ρ_0 [$\mu\Omega\text{cm}$]
4.08	0.211	4.08	0.234	4.07	0.243	4.31	0.310
50.47	0.341	49.803	0.354	50.82	0.354	50.99	0.467
100.08	0.680	99.86	0.694	100.46	0.713	99.55	0.921
150.76	0.986	149.49	1.02	150.01	1.012	150.20	1.346
200.02	1.302	200.48	1.354	200.34	1.348	200.50	1.791
293.45	1.931	293.04	1.965	293.073	1.920	293.017	2.583


 ABBILDUNG 5.2: Vergleich der Debye-Temperaturen der AgSi_x -Serie nach dem Bloch-Grüneisen-Modell.

Der Vergleich der Debye-Temperaturen aus den verschiedenen Fits nach dem Bloch-Grüneisen-Modell ist in Abb. 5.2 zu sehen. Die geringe Anzahl an Parametern im Bloch-Grüneisen-Gesetz erlaubt eine gute Beschreibung der Messergebnisse und die Tatsache, dass die Debye-Temperatur von reinem Silber bei etwa 215 K liegt [30], ist eine weitere Bestimmung oder verwendeten Modelle.

5.1.2 Thermische Leitfähigkeit

Die Messergebnisse der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit der vier Proben der AgSi_x -Serie sind in den Abbildungen 5.5, 5.3-5.4 (mit und ohne Korrektur), 5.6 und 5.7 dargestellt. Neben der Kurve zur gesamten thermischen Leitfähigkeit sind auch die jeweiligen elektronischen und phononischen Beiträge eingetragen. Mit Hilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes (Gl. 2.37) kann aus dem Bloch-Grüneisen-Fit der Messdaten des elektrischen Widerstandes (siehe Kap. 2) der elektronische Beitrag der thermischen Leitfähigkeit berechnet werden. Es ist bekannt, dass die gesamte thermische Leitfähigkeit eines leitenden Materials die Summe zweier Beiträge, und zwar des elektronischen und phononischen Beitrages, ist. Daher kann der phononische Beitrag durch Subtraktion des elektronischen Anteils der thermischen Leitfähigkeit von der gesamten thermischen Leitfähigkeit erhalten werden. Die Auswertungen der Messresultate erfolgen mit Hilfe des Callaway-Modells 2.3.6 für den phononischen Beitrag und des Wilson-Modells 2.3.5 für den elektronischen Anteil (die Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen). Bei diesen Proben wurden auch weitere Fit-Korrekturen durchgeführt und zwar mit Hilfe der Stefan Boltzmann Gleichung 3.4. Hier wird die Abstrahlung berücksichtigt, wodurch auch mit dem Wilson-Modell die Abstrahlungsverluste ermittelt und von der gesamten thermischen Leitfähigkeit abgezogen werden. Die Fits davon sind ebenfalls in den einzelnen Abbildungen zu sehen. In Abb. 5.5 passt der Callaway-Fit sehr gut mit dem phononischen Beitrag zusammen; dies ist leider nicht der Fall in den anderen Abbildungen. Die Tatsache, dass der Callaway-Fit bei phononischen Beiträgen nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmt, könnte eventuell an einer falschen Anpassungen der Fit-Parameter, an Messfehlern oder an Inhomogenität der Probe liegen. In den schon erwähnten Abbildungen ist zu sehen, dass der elektronische Beitrag immer größer als der phononische Anteil ist.

TABELLE 5.4: Messdaten von reinem Silber bei bestimmten Temperaturen

Ag[31]	
T [K]	λ [mW/cm.K]
273.2	4280
300	4270

TABELLE 5.5: Vergleich der Messdaten der Proben der AgSi_x -Serie mit reinem Silber

$\text{AgSi}_{0.1}$		$\text{AgSi}_{0.5}$		AgSi_1		AgSi_3	
T [K]	λ [mW/cm.K]	T [K]	λ [mW/cm.K]	T [K]	λ [mW/cm.K]	T [K]	λ
273.83	4715.28	273.35	5518.46	273.93	4790.72	274.10	5087.91
297.69	5021.82	297.39	5618.28	297.91	4925.32	290.07	5256.72

Was besonderes bei diesen Proben auffällt, ist jedoch ihre thermische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Ein Vergleich (siehe Tab. 5.4 und 5.5) der Messwerte mit jenen von reinem Silber zeigt eine höhere thermische Leitfähigkeit dieser Proben im Bereich von etwa 270 K bis Raumtemperatur. Daraus kann man folgern, dass das teilweise als Legierungselement zugesetzte Si die thermische Leitfähigkeit dieser Proben in diesem Temperaturbereich erhöht.

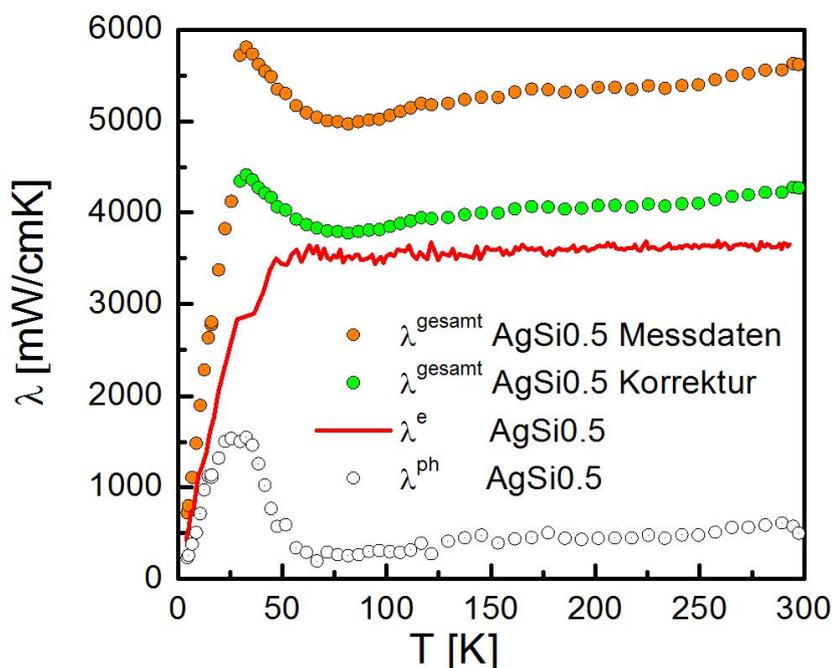


ABBILDUNG 5.3: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_{0,5}$ mit Korrektur. Die Aufteilung des elektronischen (durchgezogene Linie) und des phononischen Beitrags sind im Text beschrieben.

Bei der Messung der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit der Probe $\text{AgSi}_{0,5}$ gibt es ein Sprung der Messwerten der thermischen Leitfähigkeit bei 25 K und dem aufeinanderfolgenden Temperaturmessschritt 29 K. Danach folgt ein kontinuierlicher Verlauf der Messdatenpunkte bis Raumtemperatur. Die Abbildung 5.3 beschreibt diesen Unstetigkeit der Messdatenpunkte. Der große Unterschied in den erwähnten Messpunkten kann sich so erklären, dass der obere Abgriffkontakt (Verbindungsdraht zum oberen Thermoelement siehe Abb. 3.10) beim Aufwärmen der Probe mittels der Dehnungsmessstreifen (DMS) im Laufe der Messung ab dieser Temperatur (25 K) vermutlich (nach unten) verrutscht ist, sodass sich der Abstand L (siehe Abb. 3.8 und 3.10) zwischen den beiden Thermoelementen verkleinert hat. Daher hat sich die Temperaturdifferenz Δ_S (siehe Gl. 3.3), die mittels der Thermoelemente bestimmt wird, erniedrigt. In diesem Fall kann der Wert der thermischen Leitfähigkeit nur zunehmen. Für die Korrektur wurden die Messdaten, die zu hoch waren, mit einem Faktor (ca. 0.76) multipliziert, sodass sowohl der Absolutwert als auch Steigung am Anschlusspunkt zusammenfallen.

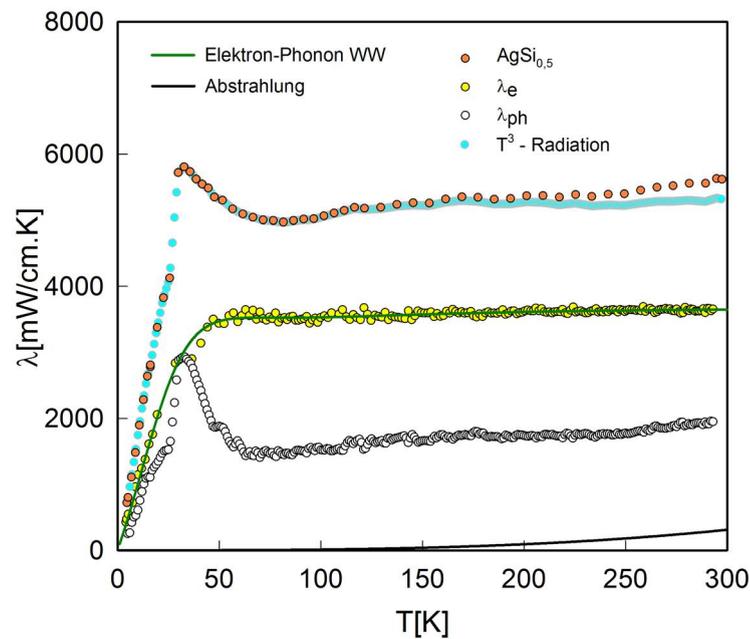


ABBILDUNG 5.4: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_{0.5}$. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die grüne durchgezogene Linie ist ein Fit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach dem Wilson-Modell modifiziert um einen Streuterm der Elektronen an statischen Gitterfehlern.

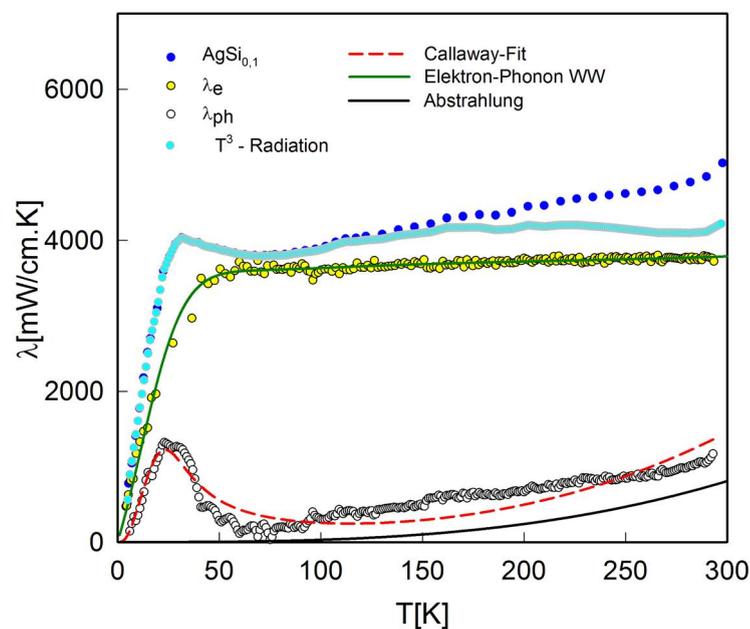


ABBILDUNG 5.5: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_{0.1}$. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die grüne durchgezogene Linie ist ein Fit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach dem Wilson-Modell modifiziert um einen Streuterm der Elektronen an statischen Gitterfehlern. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

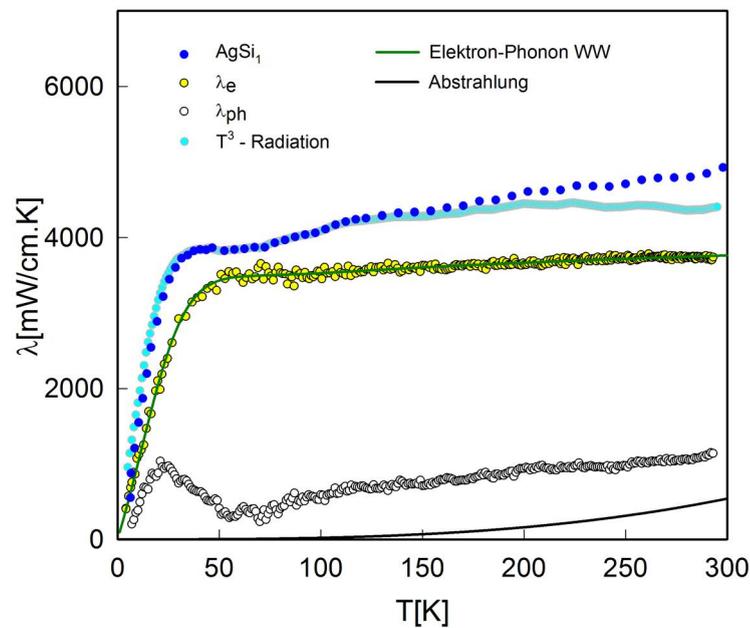


ABBILDUNG 5.6: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von AgSi_1 . Die Aufteilung in elektronischen Beitrag und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die grüne durchgezogene Linie ist ein Fit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach dem Wilson-Modell modifiziert um einen Streuterm der Elektronen an statischen Gitterfehlern.

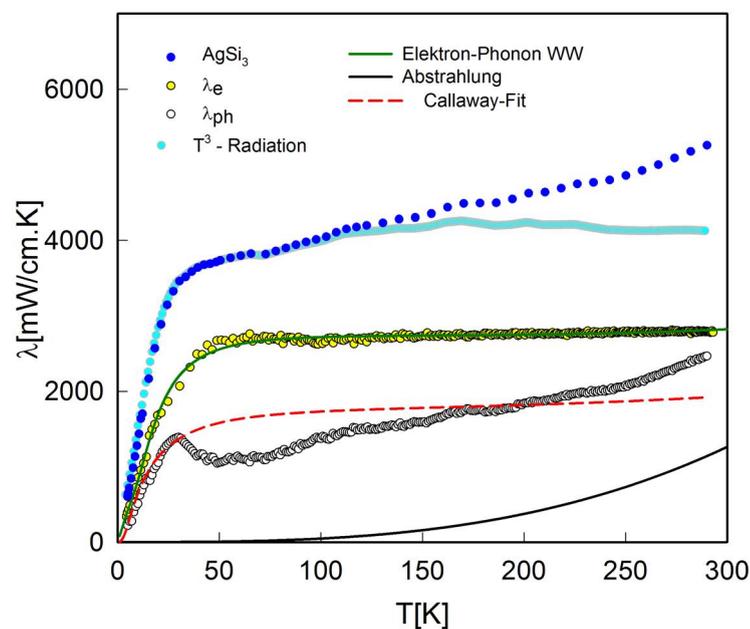


ABBILDUNG 5.7: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von AgSi_3 . Die Aufteilung in elektronischen Beitrag und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die grüne durchgezogene Linie ist ein Fit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach dem Wilson-Modell modifiziert um einen Streuterm der Elektronen an statischen Gitterfehlern. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

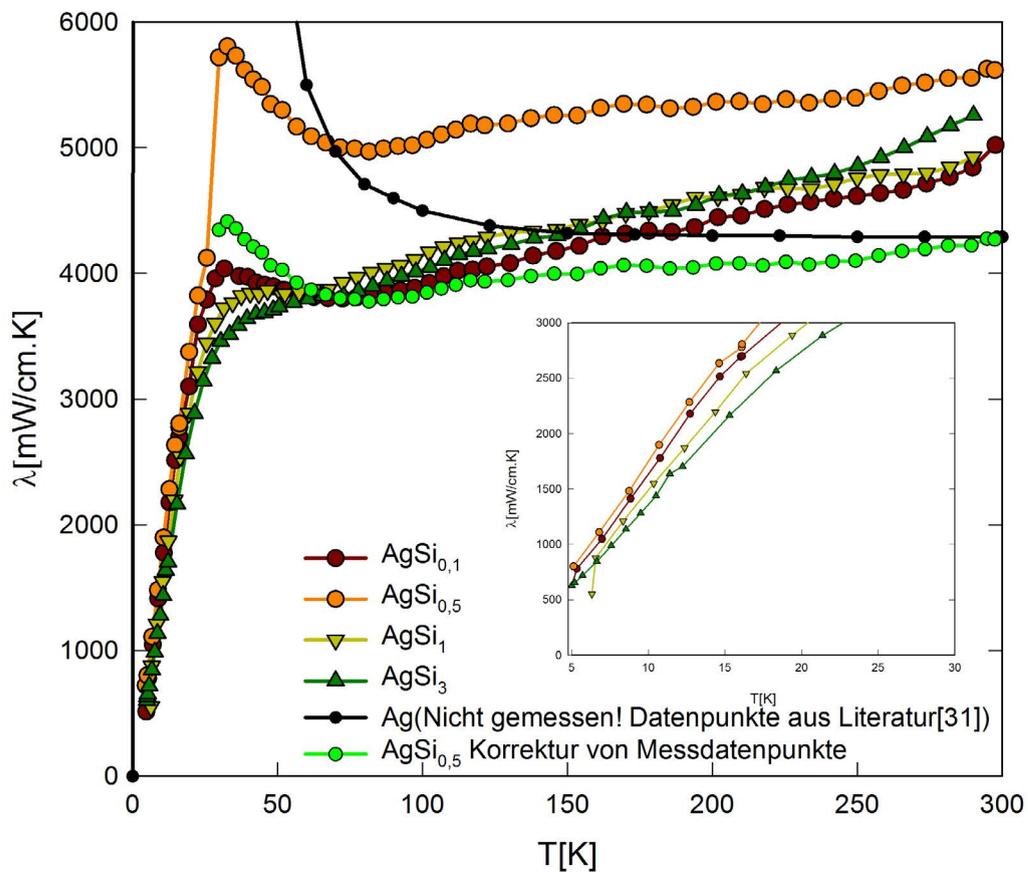


ABBILDUNG 5.8: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit aller Proben der AgSi_x-Serie und von reinem Silber Ag.

Alle Proben dieser Serie und reines Ag (aus [1]) sind in der Abbildung 5.8 zum Vergleich dargestellt; in Tieftemperatur d.h. von 0 K bis 60 K hat reines Silber (Ag) eine höhere thermische Leitfähigkeit als die gemessene Proben (Ag mit Si-Dotierungen), weil reines Si keine statischen Gitterfehler, an denen die Phononen gestreut werden könnten, hat. Bei hohen Temperaturen haben die gemessenen Proben (Ag mit Si-Dotierungen) eine höhere thermische Leitfähigkeit als reines Si.

5.1.3 Thermische Ausdehnung

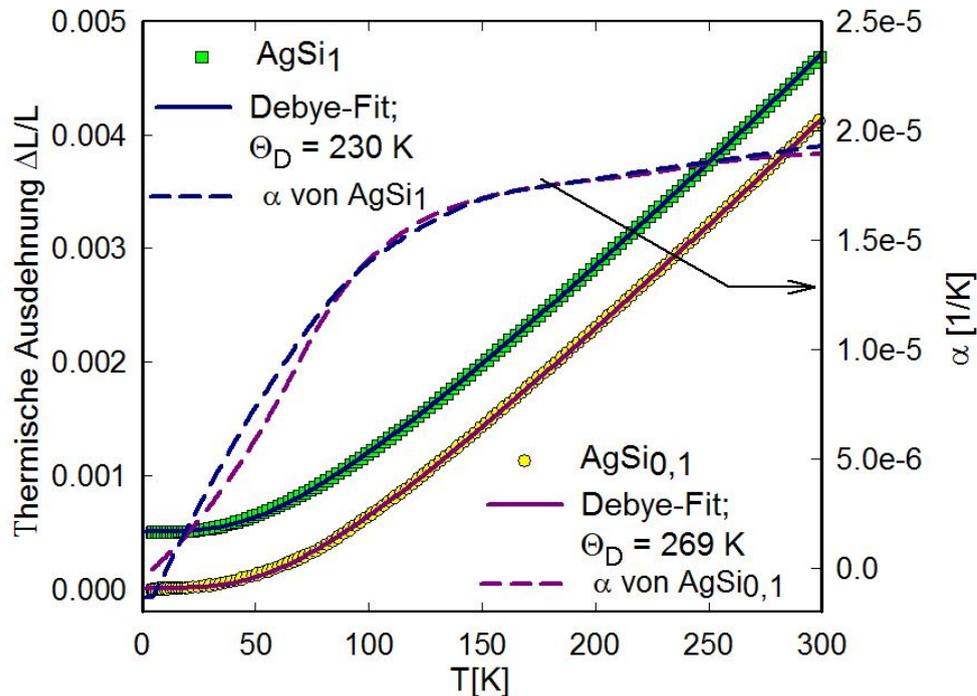


ABBILDUNG 5.9: Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung $\Delta L/L$ der Proben $\text{AgSi}_{0,1}$ und AgSi_1 . Die Kurve von AgSi_1 wurde um $5 \cdot 10^{-4}$ additiv nach oben verschoben. Die durchgezogenen Linien sind ein Debye-Fit. Die strichlierten Linien sind die dazugehörigen Längenausdehnungskoeffizienten und beziehen sich auf die rechte Achse.

In Abb. 5.9 ist die temperaturabhängige thermische Ausdehnung von $\text{AgSi}_{0,1}$ und AgSi_1 dargestellt. Außerdem ist der jeweilige Debye-Fit nach Gl. 3.8 eingetragen. Es ist zu sehen, dass die Fits gut mit den Messdaten übereinstimmen. Wie erwartet, ist das Debye-Modell gut geeignet, zur Beschreibung der Messdaten, da davon ausgegangen wird, dass nur akustische Phononen auftreten. Die Debye-Temperatur sinkt von 269 K für $\text{AgSi}_{0,1}$ auf 230 K für AgSi_1 ab und sinkt folglich mit steigender Si-Dotierung.

Die Datenpunkte von α ¹² werden durch erster Ableitung der Messpunkte von der thermischen Ausdehnung $\Delta L/L$ nach der Temperatur T berechnet.

¹² $\alpha = \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta L}{L} \right)$

5.2 AgSi₃-*x*%Cf Serie

5.2.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

Die Messergebnisse des elektrischen Widerstandes der Proben AgSi₃-30%Cf und AgSi₃-35%Cf sind in der Abbildung 5.10 dargestellt. Zusätzlich wurden Fits der Messergebnisse nach dem Bloch-Grüneisen-Gesetz 2.23 ausgewertet (durchgezogene Linien, Abb. 5.10). Da es sich bei den Proben um einfache Metalle handelt, stimmt das Bloch-Grüneisen-Gesetz sehr gut mit den Messdaten überein.

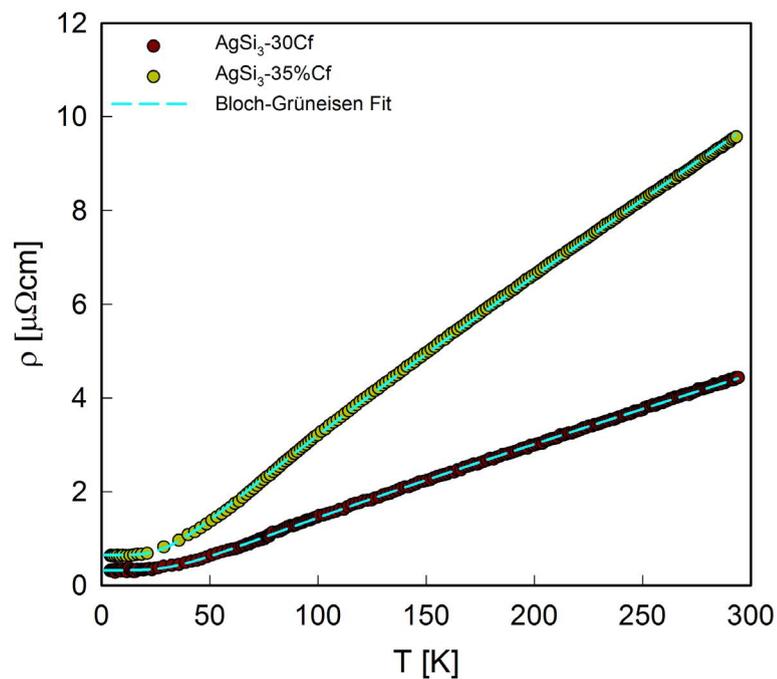


ABBILDUNG 5.10: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der AgSi₃-*x*%Cf-Serie. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.

TABELLE 5.6: Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.

x	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\alpha_{\text{el-ph}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Θ_D [K]
30	0.3275	3.0856	215.2853
35	0.6499	6.1041	194.6705

Der Vergleich der Fit-Parameter in Tabelle 5.6 zeigt, dass AgSi₃-30%Cf besser elektrisch leitend ist als AgSi₃-35%Cf ist, aber AgSi₃-35%Cf sollte normalerweise mehr wärmeleitfähig sein. Es ist auch bemerkbar, dass die Elektron-Phonon-Kopplung für AgSi₃-30%Cf stärker ist.

5.2.2 Thermische Leitfähigkeit

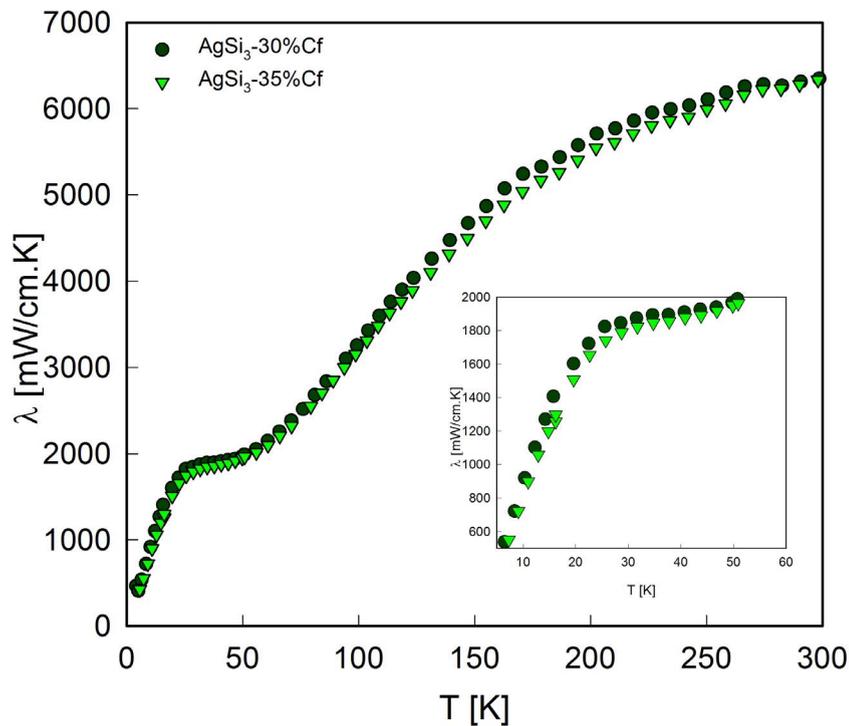


ABBILDUNG 5.11: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von Proben der $\text{AgSi}_3\text{-}x\%\text{Cf}$ Serie.

Die Abb. 5.11 zeigt die Wärmeleitfähigkeit der Proben $\text{AgSi}_3\text{-}30\%\text{Cf}$ und $\text{AgSi}_3\text{-}35\%\text{Cf}$. Die jeweiligen Messergebnisse der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit dieser Proben zeigen qualitativ ähnliches Verhalten, sowie außergewöhnliche Kurvenverläufe. Das Verhalten zeigt eine Überlagerung der thermischen Leitfähigkeiten zweier Materialien. Für tiefe Tieftemperaturen ($T < 25 \text{ K}$) sind die Verläufe der beiden Kurven fast linear; dies ist eine Konsequenz der Streuung von Elektronen und Phononen an statischen Gitterfehlstellen des leitenden Materials. Im Temperaturbereich von $25 \text{ K} - 50 \text{ K}$ erhöhen sich schwach ihre Wärmeleitfähigkeiten. Oberhalb 50 K gibt es eine starke Erhöhung der Wärmeleitfähigkeiten bis 250 K , wo sie dann relativ gering bis Raumtemperatur weiter ansteigen. $\text{AgSi}_3\text{-}30\%\text{Cf}$ zeigt eine geringfügig höhere thermische Leitfähigkeit als $\text{AgSi}_3\text{-}35\%\text{Cf}$, obwohl nach einem Vergleich ihrer zugehörigen Fit-Parameter (siehe Tab. 5.6) nach dem Bloch-Grüneisen-Modell zu erwarten war, dass $\text{AgSi}_3\text{-}35\%\text{Cf}$ eine höhere thermische Leitfähigkeit als $\text{AgSi}_3\text{-}30\%\text{Cf}$ haben sollte.

Proben mit Diamanten

5.3 AgSi₁-Serie

5.3.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

In Abbildung 5.12 sind die temperaturabhängigen elektrischen Widerstandsmessungen der Proben AgSi₁; 70/80;Diamant#1, AgSi₁; 270/325;Diamant#2, AgSi₁; 500/600;Diamant#3 und AgSi₁; 70/80 geätzt mit HCl/HNO₃;Diamant#4 dargestellt; sie entsprechen jeweils dem Verlauf einfachen Metalls, obwohl diese Proben Diamanten enthalten. Sie zeigen auch jeweils einen geringen Restwiderstand vor allem bei der Probe AgSi₁; 500/600;Diamant#3. Ab etwa 30 K bis Raumtemperatur gibt es einen fast linearen Zusammenhang des elektrischen Widerstands mit der Temperatur, sowie es für einfache Metalle erwartet wird.

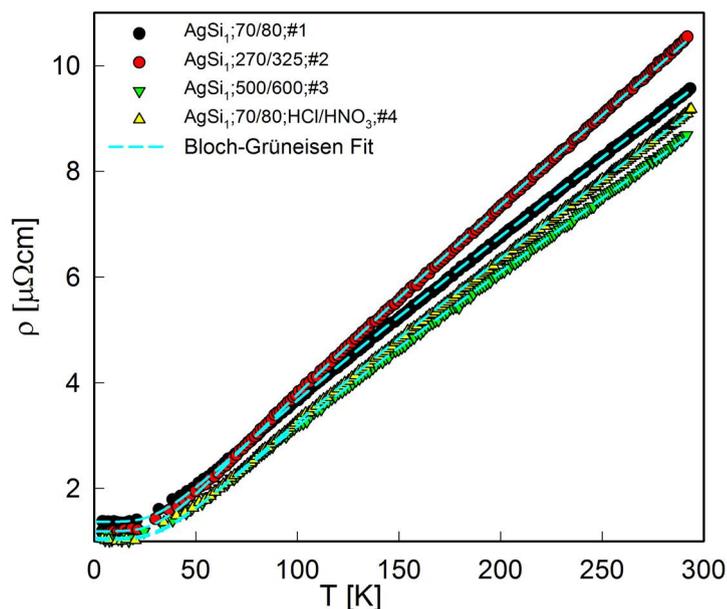


ABBILDUNG 5.12: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der AgSi₁-Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.

TABELLE 5.7: Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.

AgSi ₁ ;	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\alpha_{\text{el-ph}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Θ_D [K]
70/80; Diamant# 1	1.37	5.75	201.26
270/325; Diamant# 2	1.19	6.85	209.37
500/600; Diamant# 3	1.061	5.60	209.656
70/80; geätzt mit HCl/HNO ₃ ; Diamant#4	1.02	6.01	211.89

In Tabelle 5.7 sind ihre zugehörigen Fit-Parameter nach dem Bloch-Grüneisen-Gesetz zusammengefasst. Dabei ist zu sehen, dass die Elektronen und Phononen für $\text{AgSi}_1;270/325;\text{Diamant}\#2$ an stärksten gekoppelt sind, während $\text{AgSi}_1;70/80$ geätzt mit $\text{HCl}/\text{HNO}_3;\text{Diamant}\#4$ besser elektrisch leitend als die anderen Proben ist und zusätzlich die höchste Debye-Temperatur besitzt.

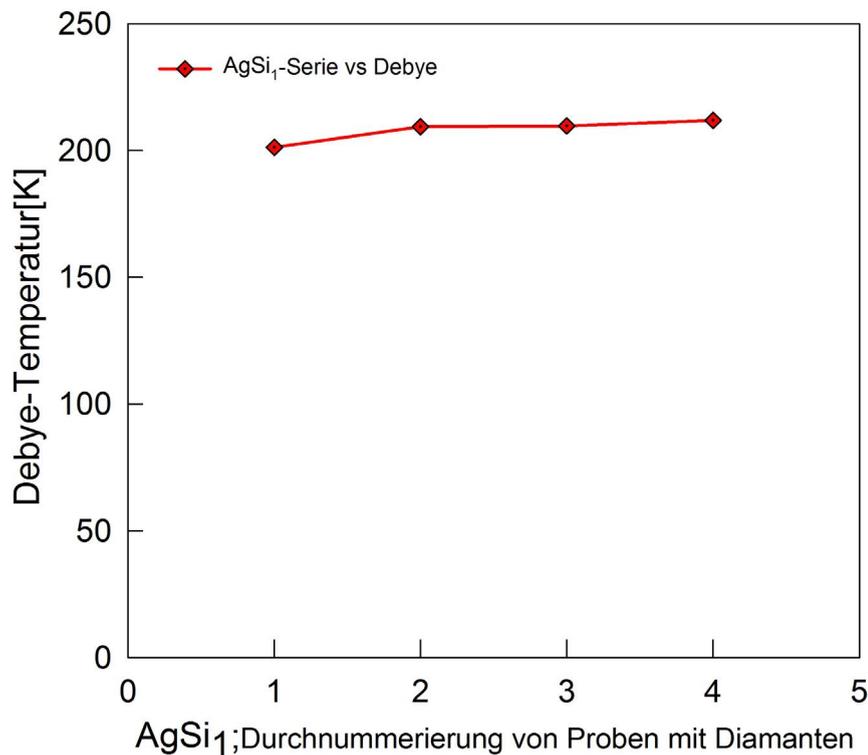


ABBILDUNG 5.13: Debye-Temperaturen der AgSi_1 -Serie nach dem Bloch-Grüneisen-Modell.

In Abb. 5.13 entsprechen die dargestellte Punkte genau die Reihenfolge der Proben durch die folgende Beschreibung:

- Erster Punkt: $\text{AgSi}_1;70/80;\text{Diamant}\#1$
- Zweiter Punkt: $\text{AgSi}_1;270/325;\text{Diamant}\#2$
- Dritter Punkt: $\text{AgSi}_1;500/600;\text{Diamant}\#3$
- Vierter Punkt: $\text{AgSi}_1;70/80$ geätzt mit $\text{HCl}/\text{HNO}_3;\text{Diamant}\#4$

Es ist zu sehen, dass alle vier Proben dieser Serie fast idente Debye-Temperatur (nach dem Bloch-Grüneisen-Modell) besitzen.

5.3.2 Thermische Leitfähigkeit

Die temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten der Proben $\text{AgSi}_1; 70/80; \text{Diamant}\#1$, $\text{AgSi}_1; 270/325; \text{Diamant}\#2$, $\text{AgSi}_1; 500/600; \text{Diamant}\#3$ und $\text{AgSi}_1; 70/80$ geätzt mit $\text{HCl}/\text{HNO}_3; \text{Diamant}\#4$ werden in den Abbildungen 5.14 bis 5.17 dargestellt. Zusätzlich zur gesamten thermischen Leitfähigkeit sind auch die jeweiligen elektronischen und die zugehörigen phononischen Anteile genauso wie die Fits nach dem Callaway-Modell abgebildet. In den einzelnen gerade erwähnten Abbildungen ist klar sichtbar, dass die jeweiligen Callaway-Fits gut mit den verschiedenen einzelnen phononischen Beiträgen übereinstimmen. Dazu ist auch zu bemerken, dass die einzelnen phononischen Anteile viel größer als die zugehörigen elektronischen Anteile sind. Im Vergleich zu AgSi_x -Serie (ohne Diamant) im Unterabschnitt 5.1.2, deren Wärmeleitfähigkeit von Elektronen dominiert sind, sind die Proben der AgSi_1 -Serie (mit Diamant) von Phononen dominiert.

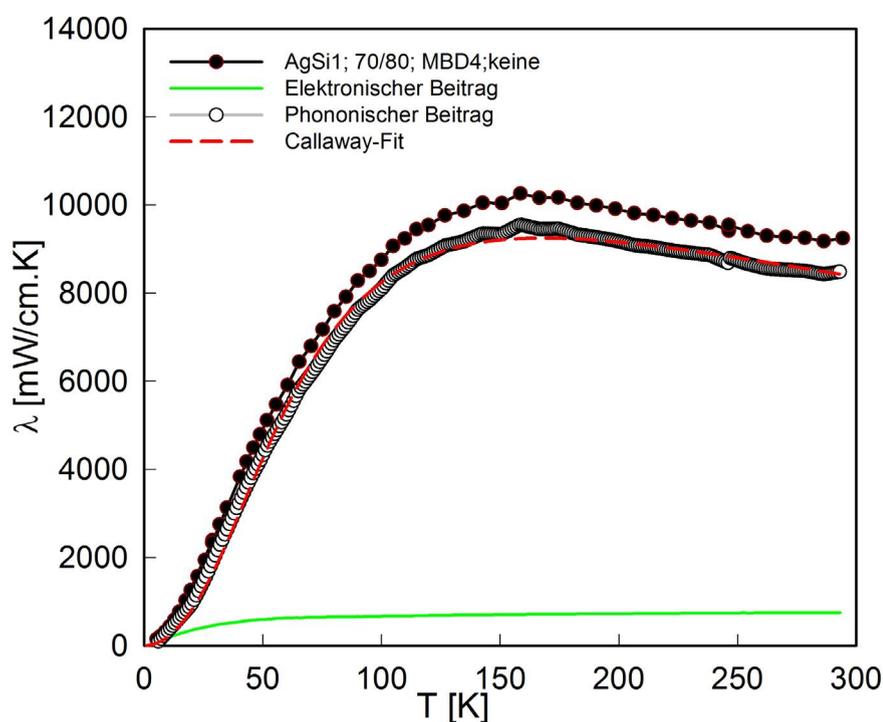


ABBILDUNG 5.14: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der Probe $\text{AgSi}_1; 70/80; \text{Diamant}\text{ Nr}1$. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

Alle Proben der AgSi_1 -Serie sind in der Abbildung 5.18 repräsentiert. $\text{AgSi}_1; 70/80; \text{Diamant}\#1$ zeichnet sich mit dem höchsten thermischen Leitfähigkeitswert aus und $\text{AgSi}_1; 500/600; \text{Diamant}\#3$ mit dem kleinsten Wert. Alle diese Proben sind sehr gute Wärmeleiter; ihr Transport ist von Phononen dominiert.

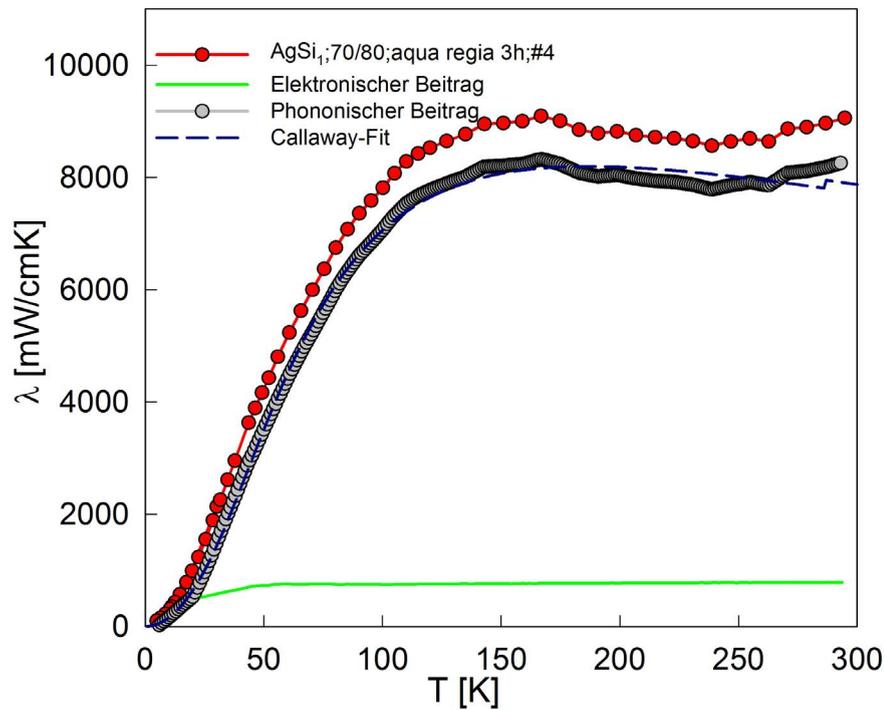


ABBILDUNG 5.15: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_{1,70/80}$; geätzt mit HCl/HNO_3 ; Diamant Nr4. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

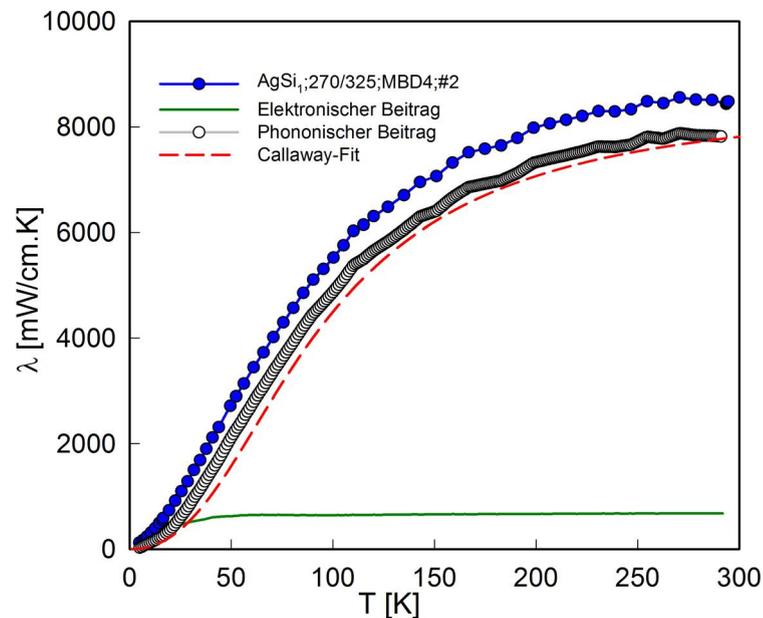


ABBILDUNG 5.16: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_{1,270/325}$; Diamant Nr2. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

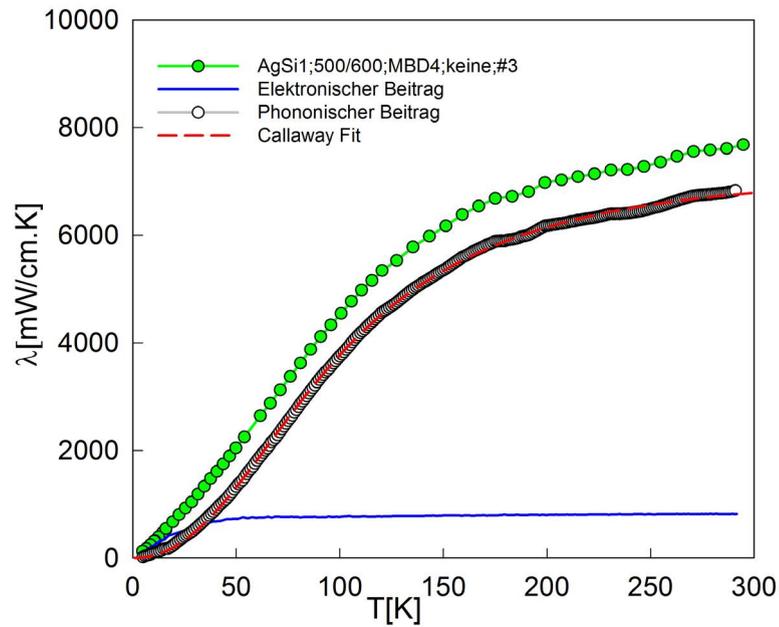


ABBILDUNG 5.17: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von AgSi_1 ; 500/600;Diamant Nr3. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

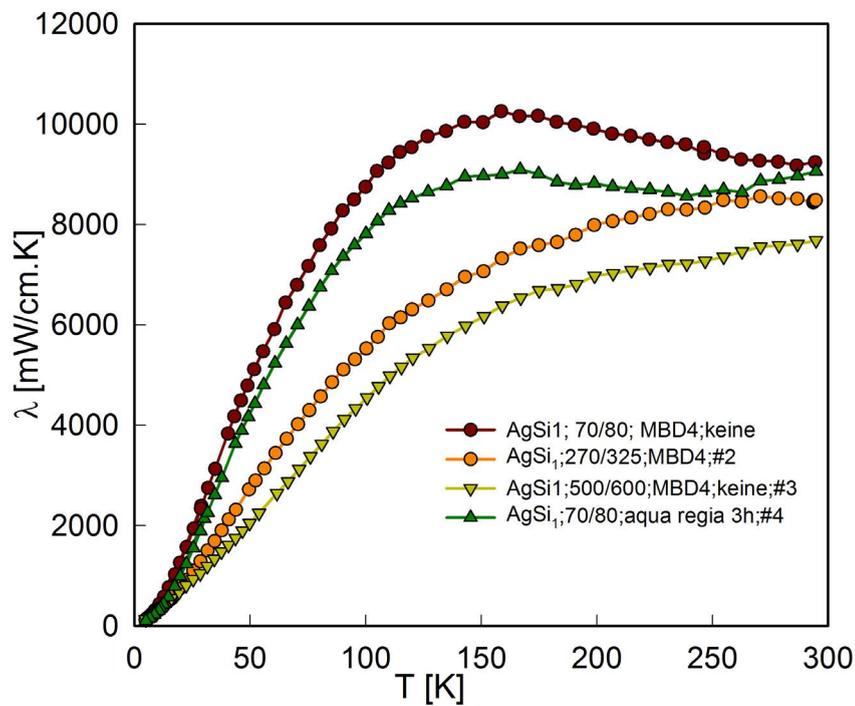


ABBILDUNG 5.18: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der Proben der AgSi_1 -Serie; Probe mit Diamanten.

Die Debye-Temperaturen als Fit-Parameter nach dem Callaway-Modell 2.3.6 der verschiedenen Proben der AgSi_1 mit Diamant sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Hier

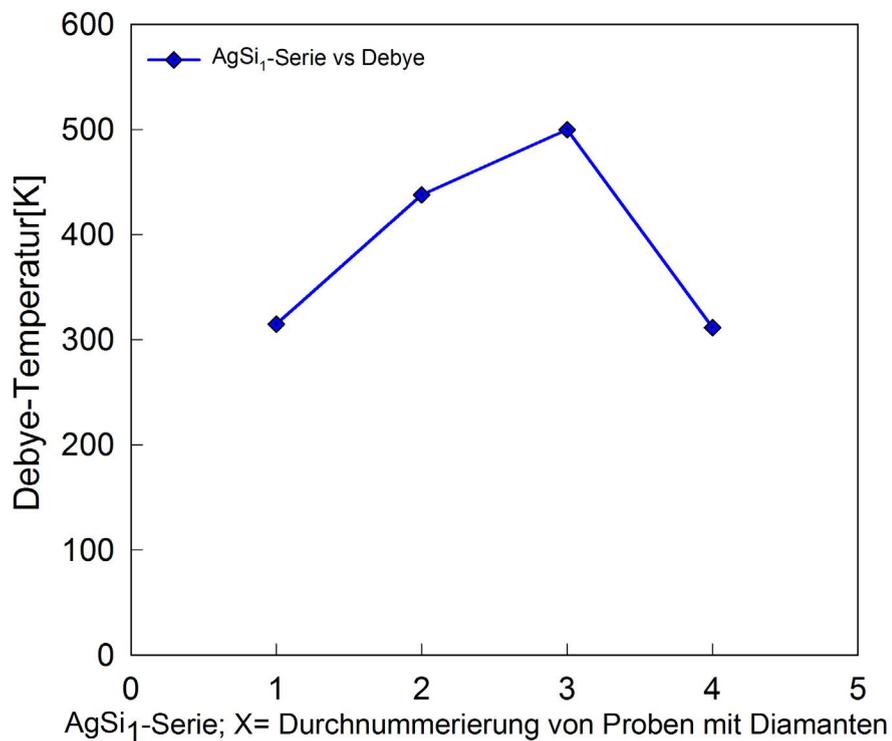


ABBILDUNG 5.19: Debye-Temperatur der AgSi₁-Serie; Proben mit Diamanten nach dem Callaway-Modell.

haben die verschiedenen Proben sehr hohen Debye-Temperaturen, im Vergleich zu denjenigen, die nach dem Bloch-Grüneisen-Modell erhalten wurde.

Der Vergleich der Debye-Temperaturen aus den verschiedenen Fits des Bloch-Grüneisen-Modells, des Wilson-Modells und des Callaway-Modells ist in Abb. 5.20 zu sehen. Jedes Modell gibt eine andere Debye-Temperatur voraus. Besonders das Callaway-Modell hat auf Grund der vielen (fünf) Fit-Parameter eine große Unsicherheit in Parameter und es kann kein Zusammenhang zwischen den Debye-Temperaturen festgestellt werden. Die geringere Anzahl an Parametern im Bloch-Grüneisen-Gesetz, seine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen lässt aber am ehesten auf die richtigen Werte der Debye-Temperatur schließen.

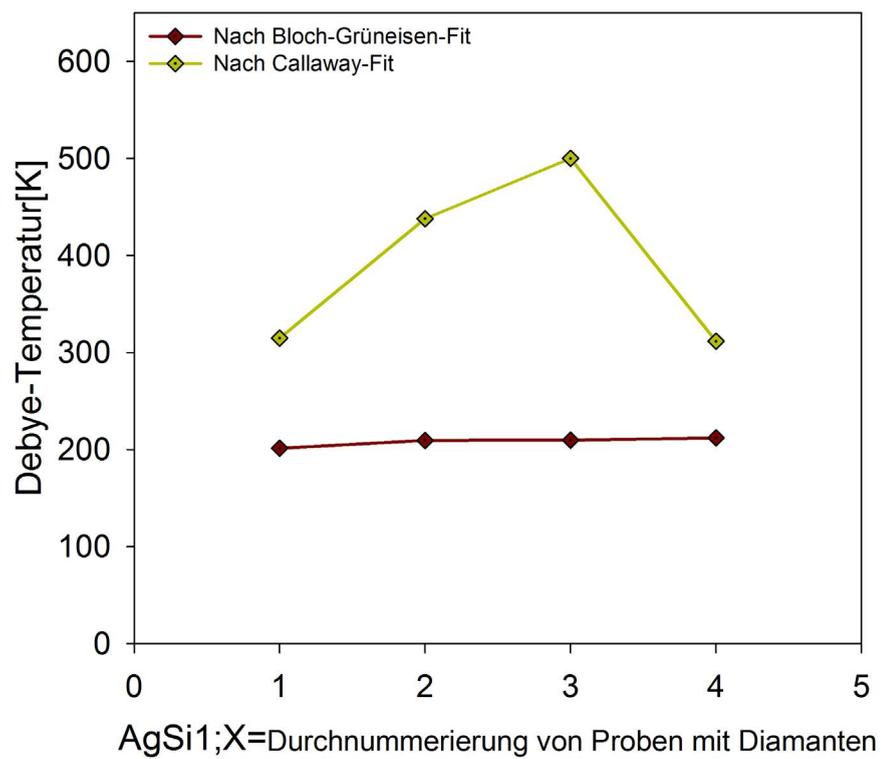


ABBILDUNG 5.20: Vergleich der Debye-Temperaturen der AgSi_{1-X} -Serie mit Diamanten nach dem Bloch-Grüneisen-Modell und Callaway-Modell.

5.4 AgSi₃-Serie

5.4.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

Wie bei den anderen Proben-Serie sind die jeweiligen temperaturabhängigen elektrischen Widerstände von AgSi₃;70/80;geätzt mit HCl/HNO₃; Diamant#7 und AgSi₃;230/270;geätzt mit HCl/HNO₃;Diamant#8 in der Abbildung 5.21 dargestellt.

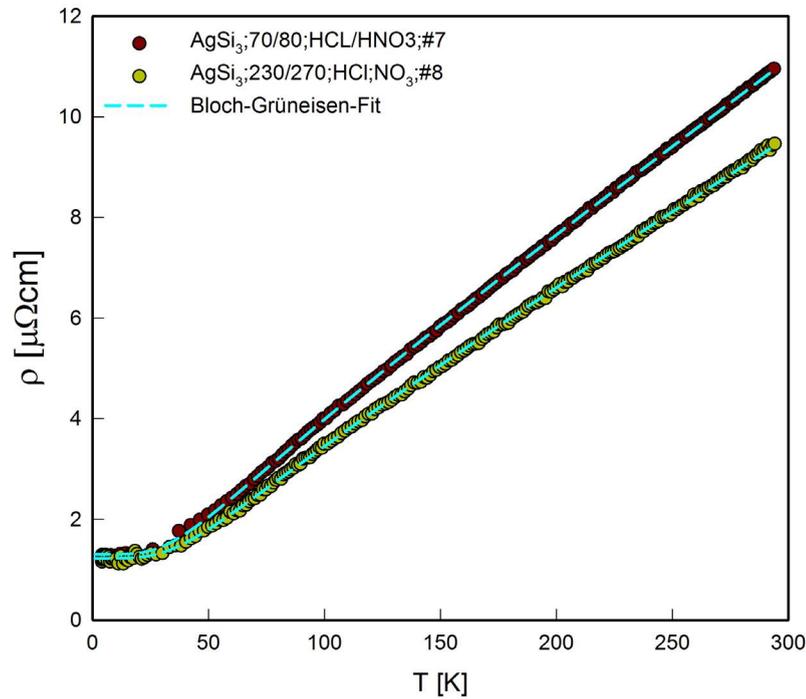


ABBILDUNG 5.21: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der AgSi₃-Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.

TABELLE 5.8: Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.

AgSi ₃ ;	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\alpha_{\text{el-ph}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Θ_D [K]
70/80; geätzt mit HCl/HNO ₃ ; Diamant#7	1.302	6.941	206.104
230/270; geätzt mit HCl/HNO ₃ ; Diamant#8	1.226	6.310	219.545

Die Fit-Parameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell der Proben der AgSi₃-Serie sind in der Tabellen 5.8 angegeben. AgSi₃;230/270;geätzt mit HCl/HNO₃;Diamant#8 ist besser elektrisch leitfähig als AgSi₃;70/80;geätzt mit HCl/HNO₃; Diamant#7. Die Elektronen und Phononen sind in der Probe AgSi₃;70/80;geätzt mit HCl/HNO₃; Diamant#7 stärker gekoppelt, während AgSi₃;230/270;geätzt mit HCl/HNO₃;Diamant#8 die höhere Debye-Temperatur Θ_D besitzt.

5.4.2 Thermische Leitfähigkeit

Die Abbildungen 5.22 und 5.23 stellen die jeweiligen temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten der Proben $\text{AgSi}_3; 70/80$; geätzt mit HCl/HNO_3 ; Diamant#7 und $\text{AgSi}_3; 230/270$; geätzt mit HCl/HNO_3 ; Diamant#8 dar. In diesen Abbildungen sind auch die elektronischen und phononischen Beiträge genauso wie die zugehörigen Fits nach dem Callaway-Modell eingetragen. Die Datenauswertungen erfolgen wie in Unterabschnitt 5.1.2 d.h. der elektronische Anteil wird mit Hilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes (Gl. 2.37) berechnet. Der phononische Anteil wird danach durch Subtraktion des berechneten elektronischen Anteils nach Interpolation der Messdaten von der gesamten thermischen Leitfähigkeit abgezogen und anschließend nach dem Callaway-Modell ((Gl. 2.37) gefittet. Die Callaway-Fits in den Abbildungen 5.22 und 5.23 der einzelnen Proben stimmen sehr gut mit den berechneten phononischen Beiträgen überein. Die Wärmeleitfähigkeiten sind phononisch domiert, da ihre jeweiligen phononischen Beiträge annähernden den Gesamtbeitrag ausmachen.

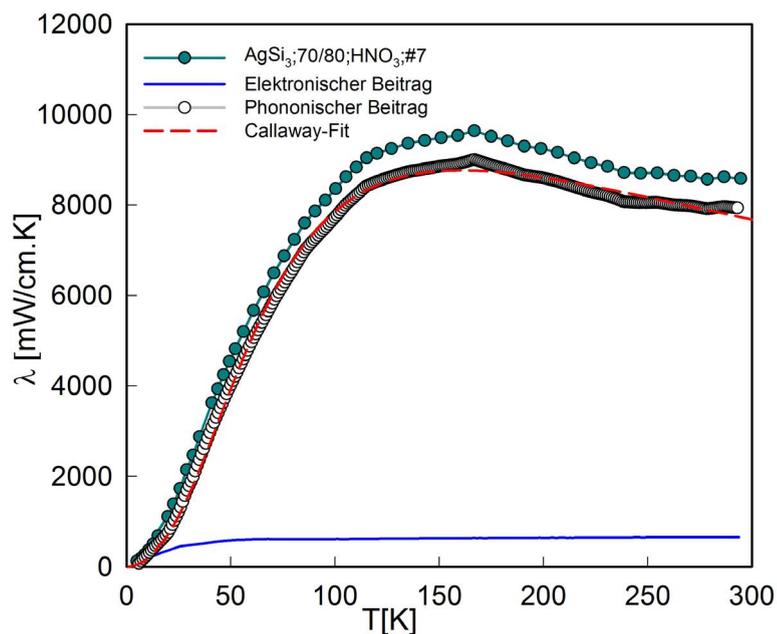


ABBILDUNG 5.22: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_3; 70/80$; geätzt mit HCl/HNO_3 ; Diamant Nr7. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

Die Abbildung 5.24 zeigt einen Vergleich der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten der Proben $\text{AgSi}_3; 70/80$; geätzt mit HCl/HNO_3 ; Diamant#7 und $\text{AgSi}_3; 230/270$; geätzt mit HCl/HNO_3 ; Diamant#8, wobei sich $\text{AgSi}_3; 70/80$; geätzt mit HCl/HNO_3 ; Diamant#7 mit den höheren Wert von Wärmeleitfähigkeit unterscheidet.

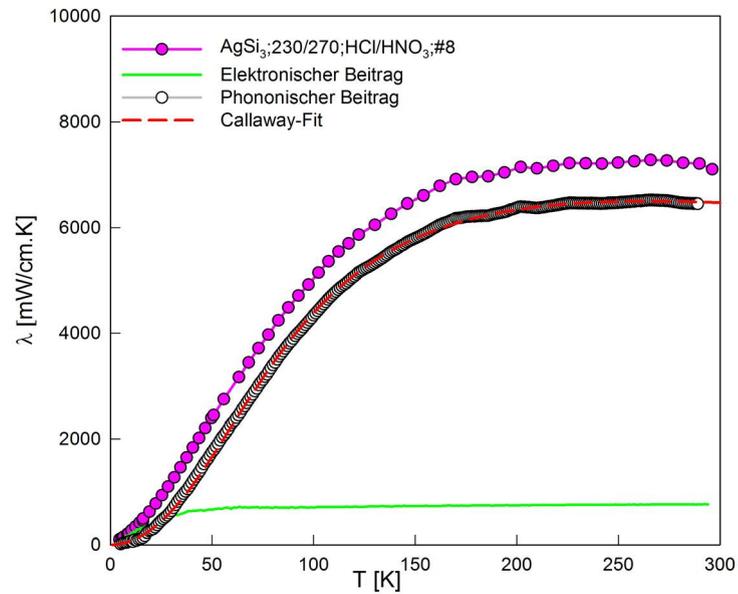


ABBILDUNG 5.23: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_3; 230/270$; geätzt mit HCl/HNO_3 ; Diamant Nr8. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

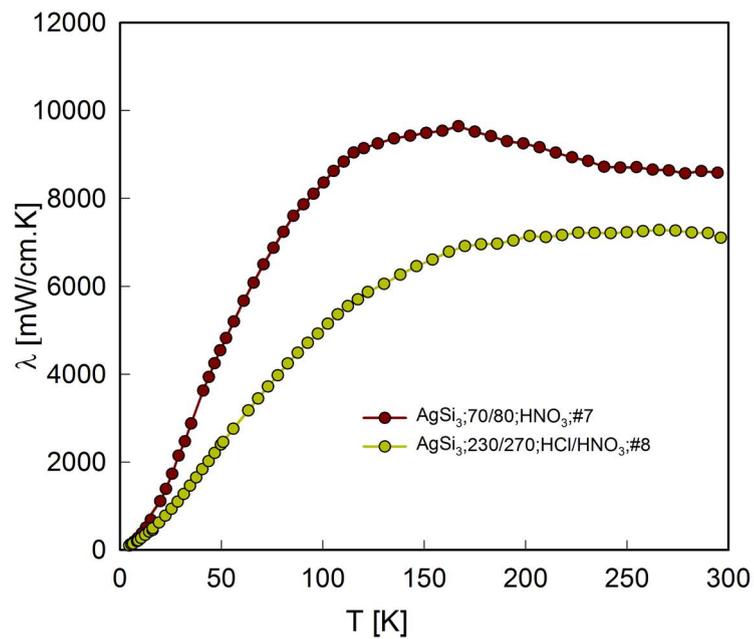


ABBILDUNG 5.24: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von den Proben der AgSi_3 -Serie; Probe mit Diamanten.

5.5 Al-Serie

5.5.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

Die jeweiligen temperaturabhängigen elektrischen Widerständen der Proben Al;70/80;Diamant#11 und Al;70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#12 sind in der Abbildung 5.25 dargestellt. Sie zeigen einen metallischen Verlauf und haben sehr kleine Restwiderstände.

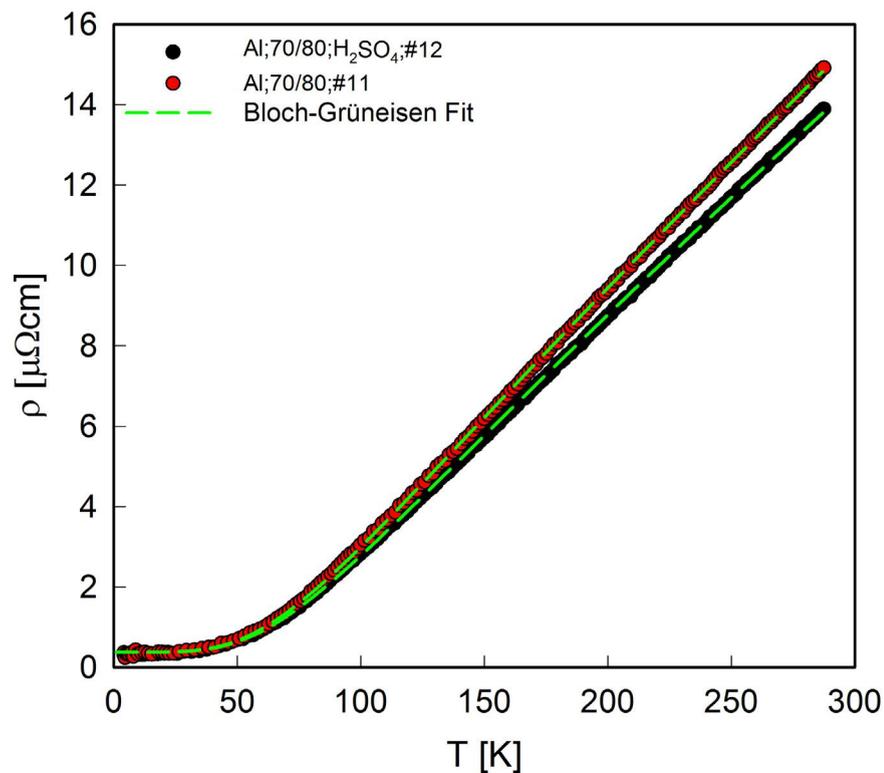


ABBILDUNG 5.25: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Al-Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.

TABELLE 5.9: Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.

Al;	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\alpha_{\text{el-ph}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Θ_D [K]
70/80; Diamant#11	0.373	20.678	398.300
70/80; geätzt mit H ₂ SO ₄ ; Diamant#12	0.384	22.063	395.456

In Tabelle 5.9 sind die Fit-Parameter der Proben Al;70/80;Diamant#11 und Al;70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#12 nach dem Bloch-Grüneisen-Modell eingetragen. Die Elektron und Phonoen sind bei Al;70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#12 stärker gekoppelt. Beide Proben sind sehr gut elektrisch leitfähig. Sie besitzen auch eine ähnlich große Debye-Temperatur.

5.5.2 Thermische Leitfähigkeit

In Abbildungen 5.26 und 5.27 sind die jeweiligen temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten der Proben Al;70/80;Diamant#11 und Al;70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#12 dargestellt zusätzlich sind die dazugehörigen elektrischen und phononischen Beiträgen eingetragen. Die einzelnen Abbildungen zeigen, dass es sich um phononisch dominierte, wie bei den vorigen Proben mit Diamanten handelt, da die einzelnen phononische Beiträgen viel größer als die elektronischen Beiträgen sind.

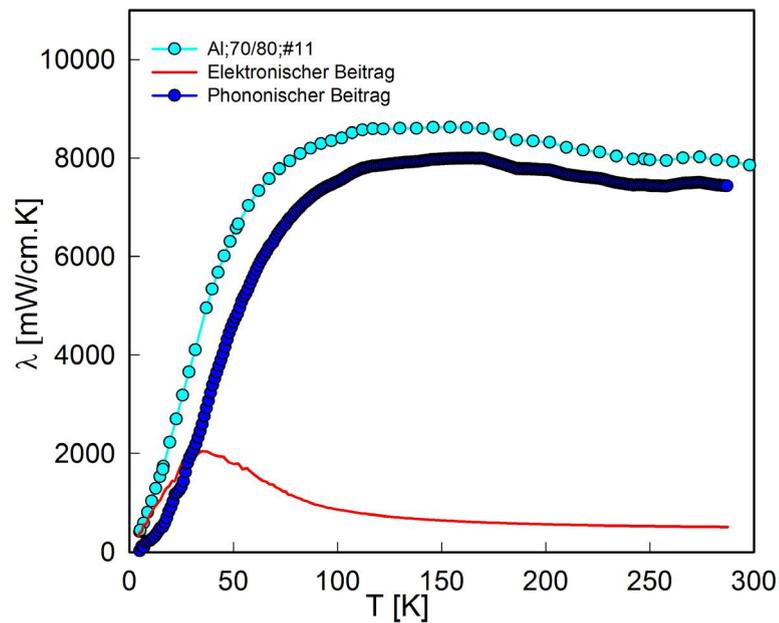


ABBILDUNG 5.26: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von AlSi;70/80;Diamant Nr11. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag sind im Text beschrieben.

Der Vergleich der beiden Proben Al;70/80;Diamant#11 und Al;70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#12 ist in der Abb. 5.28 dargestellt. Im Tieftemperatur (< 30 K) haben die beiden Proben ähnliche gleichen Werte der thermischen Leitfähigkeit. Oberhalb 30 K bis ca. 250 K hat Al;70/80;Diamant#11 einen höheren Wert und danach zeigt Al;70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#12 hohen Werte als Al;70/80;Diamant#11.

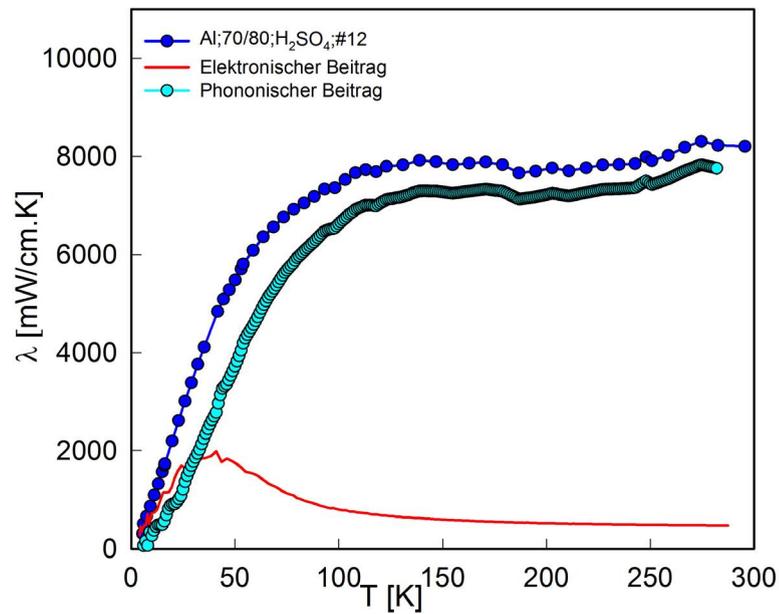


ABBILDUNG 5.27: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von *AlS*; 230/270; geätzt mit H_2SO_4 ; Diamant Nr12. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag sind im Text beschrieben.

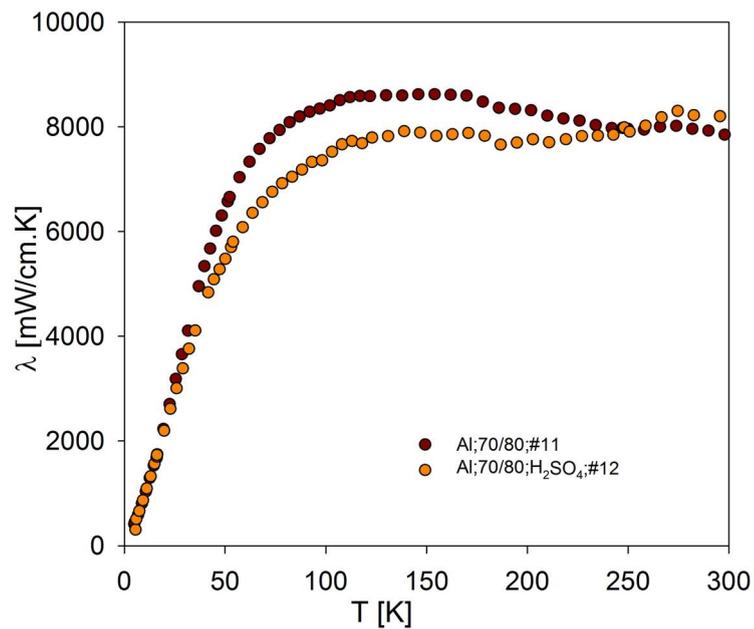


ABBILDUNG 5.28: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der Al-Serie; Proben mit Diamanten.

5.6 AlSi_{0,5}-Serie

5.6.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

In Abbildung 5.29 ist die Darstellung der temperaturabhängige elektrische Widerstand von AlSi_{0,5};70/80;Diamant#13 und AlSi_{0,1};70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#14 dargestellt. Die beiden Proben unterscheiden sich nur durch ihren jeweiligen Restwiderstand ρ_0 . Ihre jeweiligen Steigungen sind annähernd parallel.

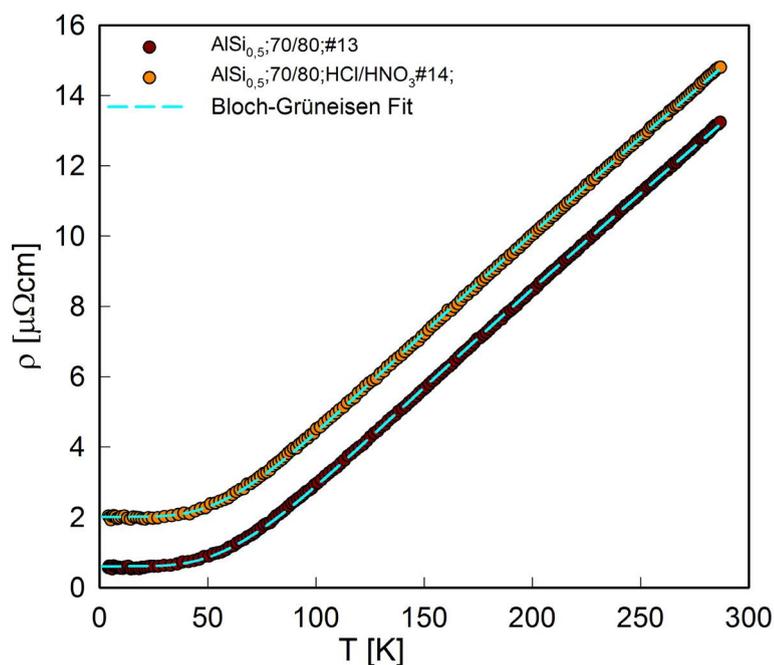


ABBILDUNG 5.29: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der AlSi_{0,5}-Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.

Die Fit-Parameter der Proben AlSi_{0,5};70/80;Diamant#13 und AlSi_{0,1};70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#14 aus dem Bloch-Grüneisen-Modell sind in der Tabelle 5.10 eingetragen. AlSi_{0,5};70/80;Diamant#13 ist deutlich besser elektrisch leitfähig als AlSi_{0,1};70/80;geätzt mit H₂SO₄;Diamant#14 und auch die Elektron und Phononen sind in AlSi_{0,5};70/80;Diamant#13 stärker gekoppelt, während beide Proben fast die gleiche Debye-Temperatur haben.

TABELLE 5.10: Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.

AlSi _{0,5} ;	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\alpha_{\text{el-ph}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Θ_D [K]
70/80; Diamant#13	0.606	19.125	393.849
70/80; geätzt mit H ₂ SO ₄ ; Diamant#14	2.014	18.650	381.077

5.6.2 Thermische Leitfähigkeit

Die temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten der Proben $\text{AlSi}_{0,5};70/80;\text{Diamant}\#13$ und $\text{AlSi}_{0,1};70/80;\text{geätzt mit H}_2\text{SO}_4;\text{Diamant}\#14$ sind in den Abbildungen 5.30 und 5.31 dargestellt. Ihre jeweiligen elektronischen und phononischen Beiträgen sind ebenfalls abgebildet. Es handelt sich um phononisch dominierte wärmeleitfähigen Materialien, da ihre einzelnen phononischen Anteile viel größer als die einzelnen elektrischen Anteile sind.

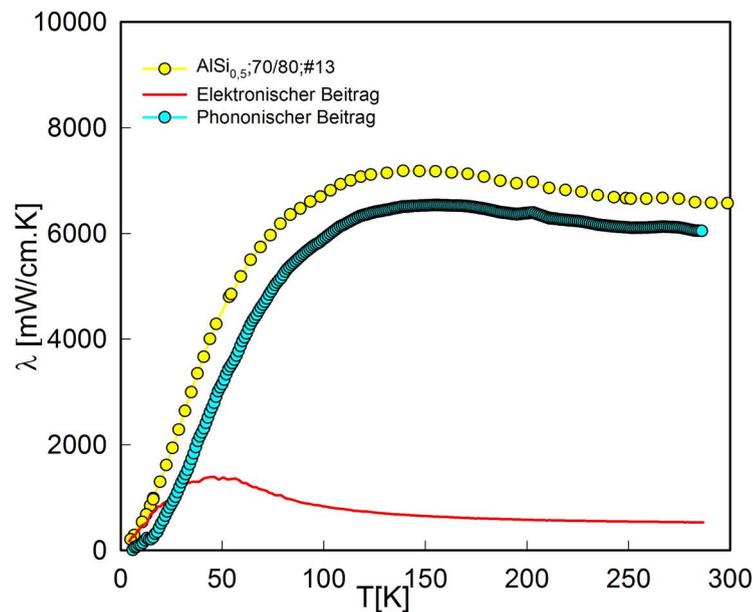


ABBILDUNG 5.30: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AlSi}_{0,5};70/80;\text{Diamant}\#13$. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag sind im Text beschrieben.

In der Abbildung 5.32 sind beiden temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten repräsentiert. $\text{AlSi}_{0,5};70/80;\text{Diamant}\#13$ zeichnet sich eindeutig durch eine höhere Wärmeleitfähigkeit als $\text{AlSi}_{0,1};70/80;\text{geätzt mit H}_2\text{SO}_4;\text{Diamant}\#14$ aus. Dies war zu erwarten, da $\text{AlSi}_{0,5};70/80;\text{Diamant}\#13$, in Unterabschnitt 5.6.1, als deutlich besser elektrisch leitfähiges Material ist, als $\text{AlSi}_{0,1};70/80;\text{geätzt mit H}_2\text{SO}_4;\text{Diamant}\#14$.

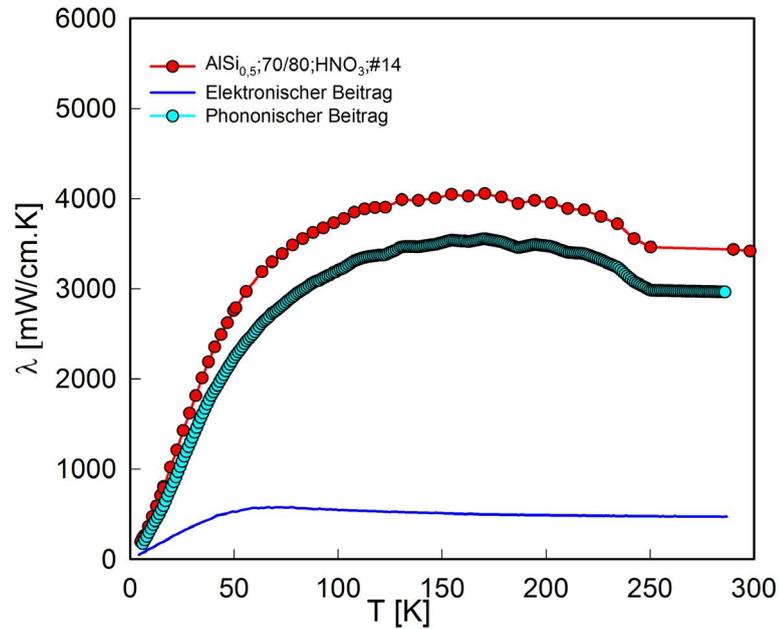


ABBILDUNG 5.31: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AlSi}_{0,5};70/80$;geätzt mit H_2SO_4 ;Diamant#14. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag(durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag sind im Text beschrieben.

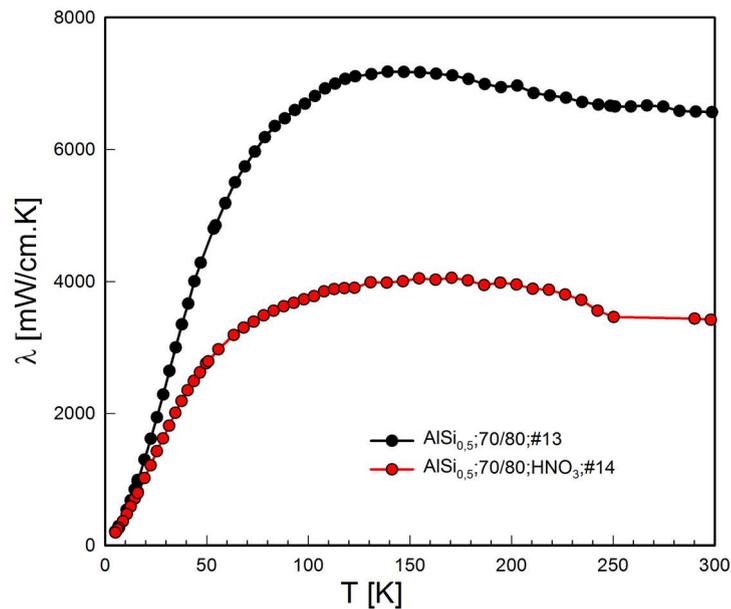


ABBILDUNG 5.32: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der $\text{AlSi}_{0,5}$ -Serie; Proben mit Diamanten.

5.7 AlSi₃-Serie

5.7.1 Spezifischer elektrischer Widerstand

Wie auch bei den schon behandelten Serien werden die Messergebnisse der Messungen des temperaturabhängigen elektrischen Widerstandsmessungen der Proben AlSi₃;70/80;Diamant#5, AlSi₃;230/270;Diamant#6, AlSi₃;70/80;geätzt mit HNO₃;Diamant#9 und AlSi₃;230/270;geätzt mit HNO₃;Diamant#10 gemeinsam in einer Abbildung, und zwar Abb. 5.33, dargestellt. Zusätzlich zur gesamten elektrischen Widerstand ist auch jeweils der Bloch-Grüneisen-Fit abgebildet. Die Fit-Parameter nach dem Bloch-Grüneisen-Formel 2.23 sind in der Tabelle 5.11 eingetragen.

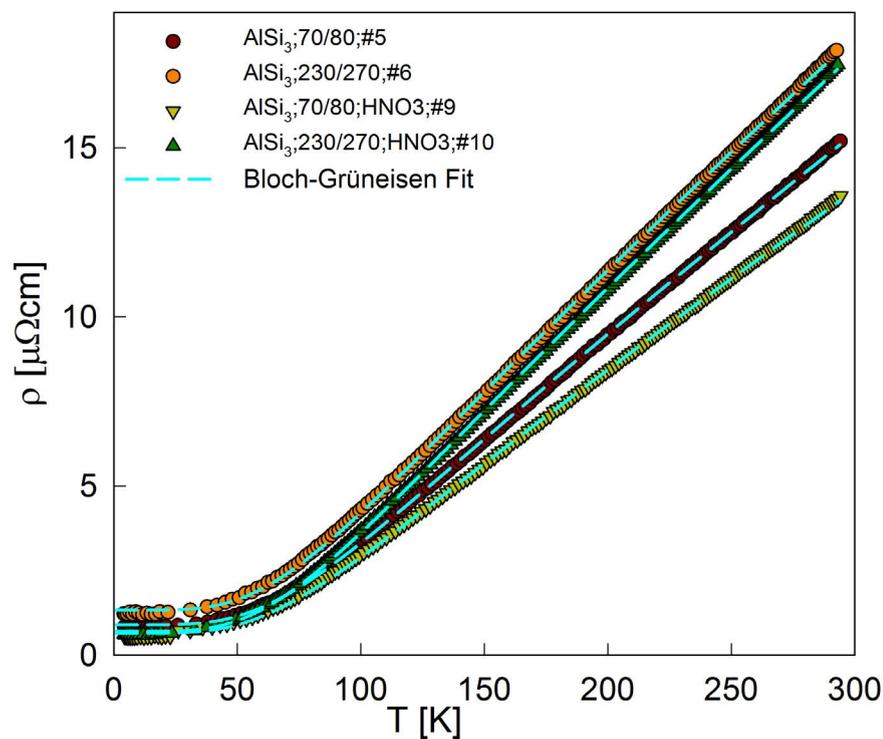


ABBILDUNG 5.33: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von den Proben der AlSi₃-Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.

TABELLE 5.11: Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.

AlSi ₃ ;	ρ_0 [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	$\alpha_{\text{el-ph}}$ [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	Θ_D [K]
70/80; Diamant#5	0.895	21.762	406.142
230/270; Diamant#6	1.329	24.814	398.969
70/80; geätzt mit HNO ₃ ; Diamant#9	0.647	18.997	395.606
230/270; geätzt mit HNO ₃ ; Diamant#10	0.702	24.992	398.213

Aus den Informationen in Tab. 5.11 zeigt sich, dass $\text{AlSi}_3;70/80$;geätzt mit HNO_3 ;Diamant#9 am besten elektrisch leitfähig ist, während die Elektronen und Phononen bei

$\text{AlSi}_3;230/270$;geätzt mit HNO_3 ;Diamant#10 am stärksten gekoppelt sind und $\text{AlSi}_3;70/80$;Diamant#5 die höchste Debye-Temperatur besitzt.

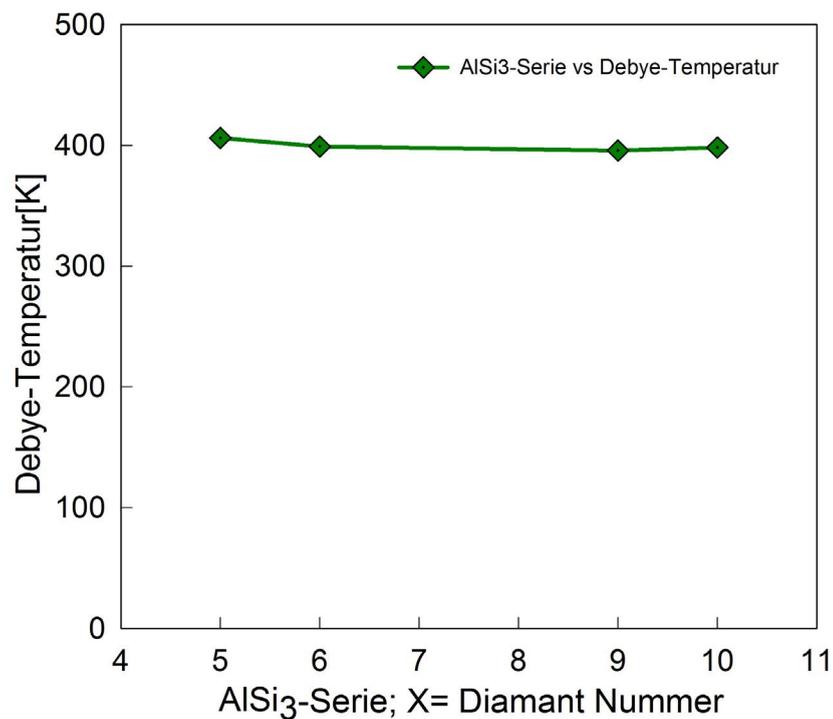


ABBILDUNG 5.34: Debye-Temperaturen der AlSi_3 -Serie nach dem Bloch-Grüneisen-Modell.

In Abb. 5.13 entsprechen die dargestellte Punkte genau die Reihenfolge der Proben.

- Erster Punkt: $\text{AlSi}_3;70/80$;Diamant#5
- Zweiter Punkt: $\text{AlSi}_3;230/270$;Diamant#6
- Dritter Punkt: $\text{AlSi}_3;70/80$;geätzt mit HNO_3 ;Diamant#9
- Vierter Punkt: $\text{AlSi}_3;230/270$;geätzt mit HNO_3 ;Diamant#10

Die Auswertungen der Messdaten nach dem Bloch-Grüneisen-Gesetz zeigen, dass die vier Proben dieser Serie relativ ähnliche Debye-Temperaturen besitzen.

5.7.2 Thermische Leitfähigkeit

In den Abbildungen 5.14 bis 5.17 werden die temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeiten der Proben $\text{AlSi}_3;70/80;\text{Diamant}\#5$, $\text{AlSi}_3;230/270;\text{Diamant}\#6$, $\text{AlSi}_3;70/80;\text{geätzt}$ mit $\text{HNO}_3;\text{Diamant}\#9$ und $\text{AlSi}_3;230/270;\text{geätzt}$ mit $\text{HNO}_3;\text{Diamant}\#10$ dargestellt. Ihre jeweiligen elektronischen und die zugehörigen phononischen Beiträgen sind, genauso wie die Fits nach dem Callaway-Modell abgebildet. Für die Berechnungen der phononischen Beiträgen und die Messdatenauswertungen gelten die selben Erklärungen, wie in den vorangegangenen Unterabschnitten. Die Tatsache, dass die jeweiligen phononischen Beiträgen klar größer sind als die zugehörigen elektronischen Beiträgen zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit dieser Proben phononisch dominiert sind.

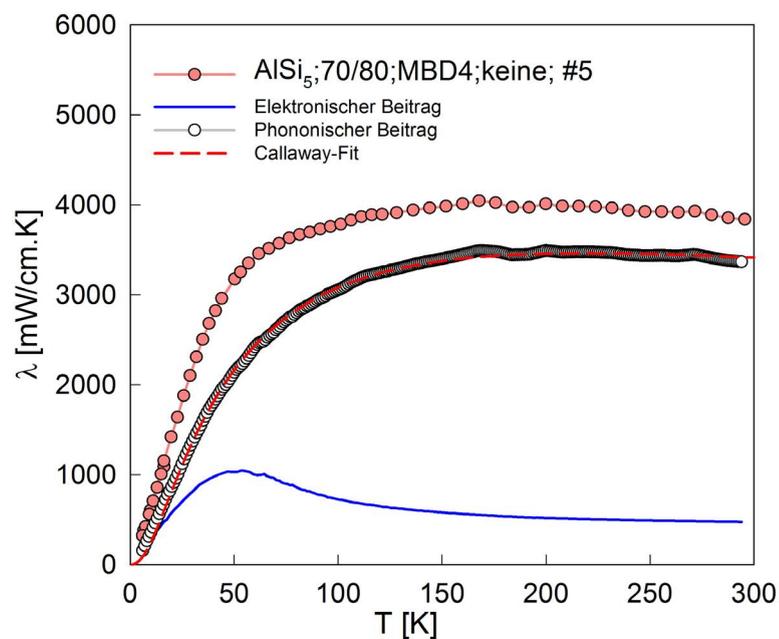


ABBILDUNG 5.35: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AlSi}_3;70/80;\text{Diamant}$ Nr5. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

Die temperaturabhängige thermischen Leitfähigkeit alle vier Proben ist in der Abbildung 5.39 zu sehen.

$\text{AlSi}_3;70/80;\text{geätzt}$ mit $\text{HNO}_3;\text{Diamant}\#9$ unterscheidet sich mit dem deutlich höchsten Wert der thermischen Leitfähigkeit, während $\text{AlSi}_3;230/270;\text{Diamant}\#6$ den kleinsten Wert hat. Alle diese Proben - wie bei allen Proben mit Diamanten - sind sehr gute phononischen wärmeleitende Materialien.

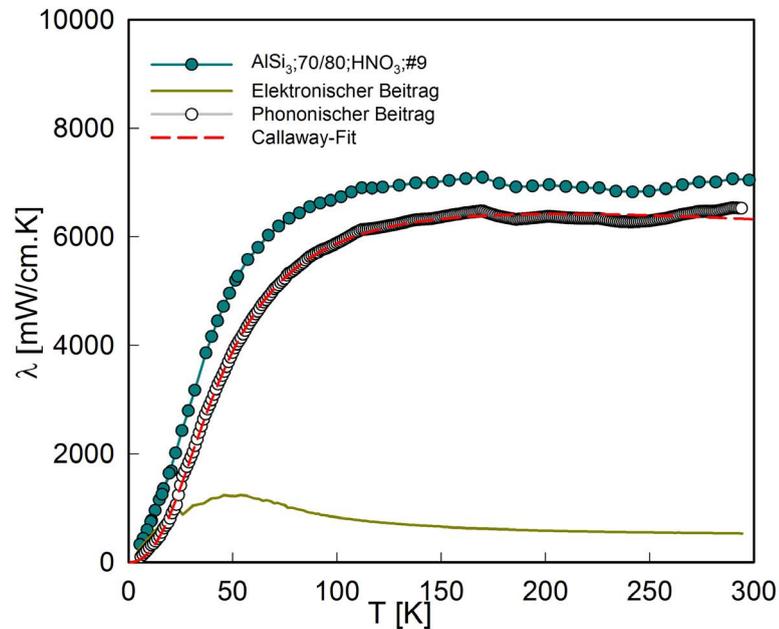


ABBILDUNG 5.36: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AlSi}_3;70/80$;geätzt mit HCl/HNO_3 ;Diamant Nr9. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag(durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

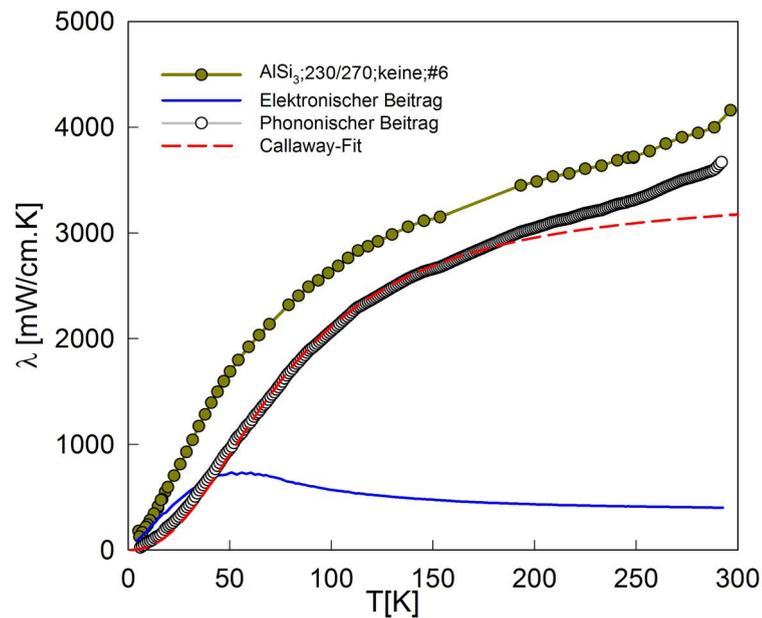


ABBILDUNG 5.37: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von der Proben $\text{AlSi}_3;230/270$;Diamant Nr6. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag(durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

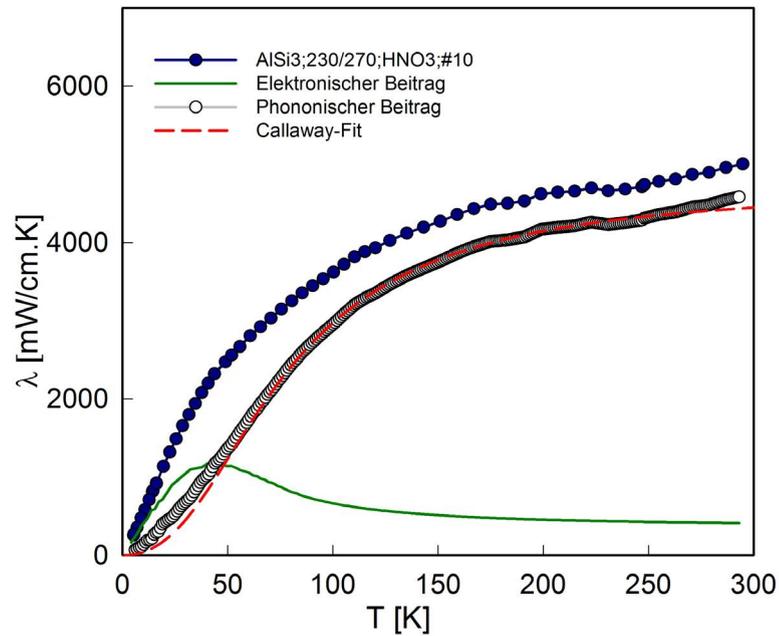


ABBILDUNG 5.38: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von der Proben AlSi_3 ; 230/270; geätzt mit HCl/HNO_3 ; Diamant Nr10. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag (durchgezogene Linie) und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.

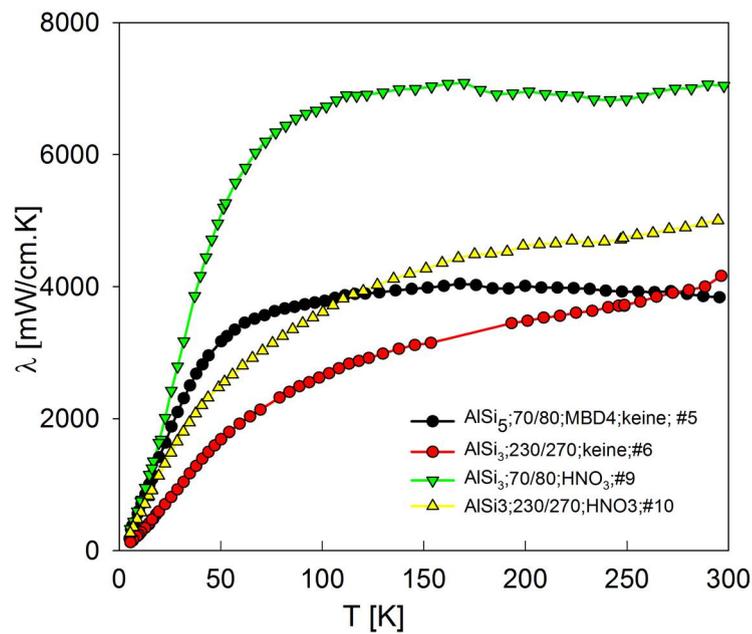


ABBILDUNG 5.39: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der AlSi_3 -Serie; Proben mit Diamanten.

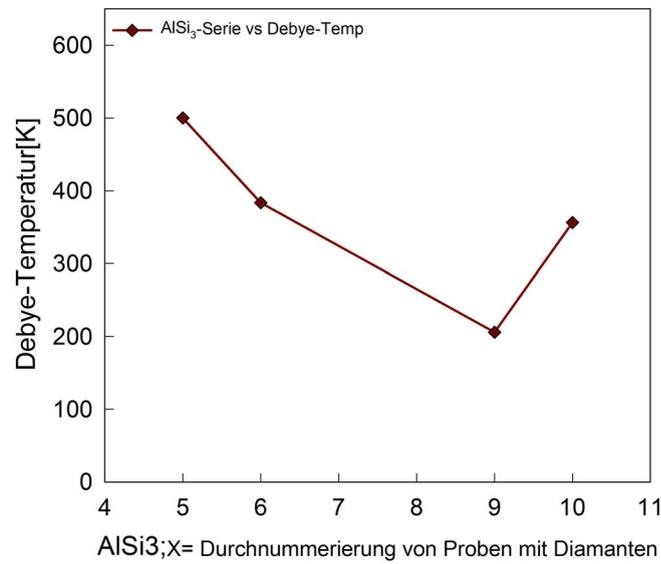


ABBILDUNG 5.40: Debye-Temperatur der AlSi₃-Serie; Probe mit Diamanten nach dem Callaway-Modell.

In Abbildung 5.19 sind die Debye-Temperaturen, die als einer der Fit-Parameter nach dem Bloch-Grüneisen bzw. Callaway-Modell 2.3.6 der verschiedenen Proben der AlSi₃-Serie erhalten wurden, dargestellt.

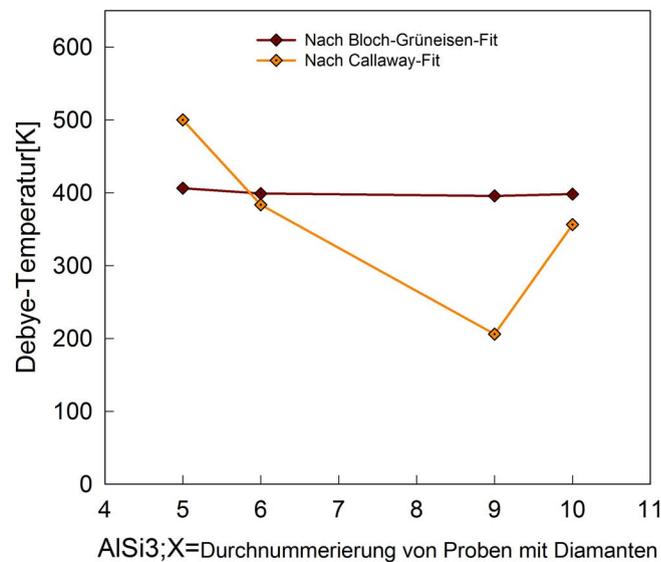


ABBILDUNG 5.41: Vergleich der Debye-Temperaturen der AlSi₃-Serie; Probe mit Diamanten nach dem Bloch-Grüneisen-Modell und Callaway-Modell.

Wie bei AgSi₁-Serie werden auch die unterschiedlichen Debye-Temperaturen nach dem Bloch-Grüneisen-Modell bzw. Callaway-Modell verglichen. Ein Vergleich der Debye-Temperaturen aus den verschiedenen Fits ist in Abb. 5.41 zu sehen. Die jeweiligen Fits beider Modellen ergeben unterschiedlichen Werte. Es ist in diesem Fall zu sehen, dass nur für AlSi₃;230/270;Diamant#6 die Werte ähnlich sind. Da das Callaway-Modell mehr Parameter als das Bloch-Grüneisen-Modell hat, gibt es eine größere Unsicherheit in jedem einzelnen Parameter. Das Bloch-Grüneisen hat einen Vorteil, aufgrund seiner wenigen Parameter verlässlichere Werte zu liefern.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Metall - Matrix Proben auf ihre temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit untersucht, mit dem Ziel, besonders hohe Werte dieser Transportgröße zu finden. Dies sollte unter anderem durch Zumischen von Industriediamanten verschiedener Herstellung oder von Kohlefasern verschiedener Konzentration erreicht werden. Dabei zeigte es sich, dass die höher mit Silizium (Si) dotierten Proben (AgSi_3 und AgSi_1) oberhalb von 150 K eine im Vergleich zu reinem Ag höhere thermische Leitfähigkeit aufweisen. Unterhalb von 150 K besitzt dagegen reines Ag eine höhere thermische Leitfähigkeit.

Der elektronische Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit wurde aus dem spezifischen elektrischen Widerstand eruiert. Damit ist es möglich, den Gitterbeitrag zur thermischen Leitfähigkeit zu bestimmen, der aber klein gegenüber dem elektronischen Beitrag bleibt. Der elektrische Widerstand verschiedener Proben der AgSi_x -Serie bleibt nahezu konstant, einzig AgSi_3 weist höhere Werte auf.

Aus den Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes wurde die Debye Temperatur bestimmt. Steigt diese, so steigt im Prinzip auch die thermische Leitfähigkeit, da mehr Phononenfrequenzen anregbar sind.

Durch das Einbringen von Kohlefasern in AgSi_3 steigt bei Raumtemperatur der elektrische Widerstand für 30%-Cf auf etwa das Doppelte, für 35%-Cf sogar um das Fünffache. Die thermische Leitfähigkeit der beiden Proben mit Kohlefaser ist nahezu ident. Durch das Einbringen von Kohlefasern konnte die thermische Leitfähigkeit im Vergleich zu reinem AgSi_3 zumindest bei Raumtemperatur erhöht werden. Unterhalb davon weicht der Verlauf der Kurven stark von Verlauf der thermischen Leitfähigkeit der reinen Probe ab.

Werden Diamanten in die Probe eingebracht, so steigt der elektrische Widerstand bei Raumtemperatur, im Vergleich zum Ausgangsmaterial stark an. Dies ändert allerdings nichts am qualitativen Verlauf des elektrischen Widerstandes.

Verschiedene Temperaturbereiche mit verschiedenen Steigungen weisen auf einen starken Einfluss der Gitterleitfähigkeit in diesen Materialien hin.

Reines Al hat einen höheren elektrischen Widerstand als reines Ag und eine niedrigere thermische Leitfähigkeit. Durch das Einbringen von Diamanten und Dotierung mit Si kann jedoch die thermische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur jene von reinem Ag übersteigen. Die Veränderung der Zusammensetzung wirkt sich auf das Al-basierte Material ähnlich aus wie auf das Ag-basierte.

Die hier vorgestellten Materialien mit ihren spezifischen Herstellungsmethoden und Füllstoffen (Diamanten oder Kohlefasern) sind daher hochwertige Ausgangssubstanzen um thermisch hochleitfähige Systeme für technische Anwendungen zu realisieren.

Anhang A

Fit-Prozedur

In diesem Teil der Diplomarbeit werden die theoretischen festkörperphysikalischen Formeln und Modelle, die verwendet wurden, um die Messresultate im Kapitel 5 auszuwerten und zu analysieren, besprochen. Neben dem theoretischen Modell werden auch alle erstellten „*User Defined Functions* (UDFs)“ ausführlich dargestellt. Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit Hilfe „*TableCurve*“. Die aus der Datenauswertungen erhaltenen Fit-Parameter ermöglichen, die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Materialien zu analysieren und besser zu verstehen.

A.1 Elektrischer Widerstand

A.1.1 Bloch-Grüneisen-Gesetz

Für die Auswertung der Messdaten des temperaturabhängigen elektrischen Widerstands wurde das Bloch-Grüneisen-Gesetz Gl. 2.23, verwendet. Hier wurde nur den speziellen Fall $n = 5$, (reines Metall) besprochen.

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \quad (\text{A.1})$$

$$\rho_{\text{el-ph}}(T) = \alpha_{\text{el-ph}} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx. \quad \text{mit } x = \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \quad (\text{A.2})$$

User Defined Function für das Bloch-Grüneisen-Formel

```

K=8.617*10^-5;
#F1=$^5/(EXP($)-1)/(1-EXP(-$));
Y=#A+4*#B*(X/#C)^5*AI(1,1E-10,#C/X)
-1E+25 0.9173 1E+25
-1E+25 5.703 1E+25
-1E+25 229.2 1E+25

```

Objekte für die Bloch-Grüneisen-Formel

```

#F1 ... Integrand der Bloch-Grüneisen-Formel
$ ... Integrationsvariable
#A ... Restwiderstand  $\rho_0$ 
#B ... Elektron-Phonon-Wechselwirkung
#C ... Debye-Temperatur  $\Theta_D$ 

```

Erhaltenen Werten nach der Auswertung:Die AgSi_x-Legierungen

Probe	#A	#B	#C
AgSi _{0,1}	0.216	1.287	218.119
AgSi _{0,5}	0.232	1.411	231.656
AgSi ₁	0.234	1.274	216.447
AgSi ₃	0.296	1.776	222.963

Die AgSi_{3-x}%Cf Serie

Probe	#A	#B	#C
AgSi ₃ -30%Cf	0.327	3.085	215.285
AgSi ₃ -35%Cf.	0.649	6.1014	194.670

Diamantprobe Die AgSi₁-Serie

Probe	#A	#B	#C
AgSi ₁ ; 70/80; Diamant# 1	1.37	5.75	201.26
AgSi ₁ ; 270/325; Diamant# 2	1.19	6.85	209.37
AgSi ₁ ; 500/600; Diamant# 3	1.06	5.6	209.66
AgSi ₁ ; 70/80; geätzt mit HCl/HNO ₃ ; Diamant#4	1.02	6.01	211.89

Die Al-Serie

Probe	#A	#B	#C
Al; 70/80; Diamant#11	0.373	20.68	398.3
Al; 70/80; geätzt mit H ₂ SO ₄ ; Diamant#12	0.384	22.06	395.47

Die AlSi_{0,5}-Serie

Probe	#A	#B	#C
AlSi _{0,5} ; 70/80; Diamant#13	0.606	19.12	393.85
AlSi _{0,1} ; 70/80; geätzt mit H ₂ SO ₄ ; Diamant#14	2.014	18.65	381.08

Die AlSi₃-Serie

Probe	#A	#B	#C
AlSi ₃ ; 70/80; Diamant#5	0.895	21.76	406.14
AlSi ₃ ; 230/270; Diamant#6	1.33	24.81	398.97
AlSi ₃ ; 70/80; geätzt mit HNO ₃ ; Diamant#9	0.647	18.997	395.61
AlSi ₃ ; 230/270; geätzt mit HNO ₃ ; Diamant#10	0.702	24.992	398.21

A.2 Thermische Leitfähigkeit

Die Auswertung der thermischen Leitfähigkeit ist in mehreren Schritten erfolgt. Wie in Kapitel 5 beschrieben, geht man von der Annahme aus, dass der elektronische λ_{el} und der phononische Beitrag λ_{ph} voneinander unabhängig sind. Zunächst wurde der elektronische Beitrag ermittelt. Wenn der Widerstand $\rho(T)$ bekannt ist, erhält man

daraus den elektronischen Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit aus dem Wiedemann-Franz'schem Gesetz

$$\lambda_{el} = \frac{L_0 T}{\rho} \quad (\text{A.3})$$

mit

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} W \Omega K^{-2} \quad (\text{A.4})$$

Dieser elektronische Beitrag wird dann von der gesamten Wärmeleitfähigkeit abgezogen und man erhält den phononischen Beitrag. Ein Problem, das dabei auftritt ist, dass der elektrische Widerstand und die thermische Leitfähigkeit mit unterschiedlichen Anlagen bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen werden. Deshalb mussten entweder mit einer Spline- oder mit linearer Interpolation die Werte zwischen den Messpunkten berechnet werden, um die beiden Messungen bei gleicher Temperatur vergleichen zu können.

Der so erhaltene phononische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit λ_{ph} wurde nun mit der Callaway-Formel analysiert.

$$\lambda_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\tau_c x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{A.5})$$

Die Relaxationszeit τ_c wird mit der Matthiessenschen Regel ausgedrückt

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_E} \quad (\text{A.6})$$

mit

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad (\text{A.7})$$

τ_N , τ_U , τ_D , τ_B , τ_E bezeichnet die Drei-Phononen-Prozesse, Umklapp-Prozesse, Streuung an Unreinheiten, Streuung an Grenzflächen und die Streuung an Elektronen. Diese einzelnen Beiträge können ausgedrückt werden durch

$$\tau_N^{-1} = B_N T^3 \omega^2 \quad (\text{A.8})$$

$$\tau_U^{-1} = B_U T^3 \omega^2 \quad (\text{A.9})$$

$$\tau_D^{-1} = A \omega^4 \quad (\text{A.10})$$

$$\tau_B^{-1} = \frac{v_s}{L} \quad (\text{A.11})$$

$$\tau_E^{-1} = B_E \omega \quad (\text{A.12})$$

B_N , B_U und B_E sind materialabhängige Faktoren, welche als Fit-Parameter verwendet werden können. L ist eine charakteristische Länge, die ebenfalls materialabhängig ist.

Die Schallgeschwindigkeit v_s lautet

$$v_s = \omega_D \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{A.13})$$

User Defined Function für das Callaway-Modell

```

K=4.6729E-02
N=17
V=(0.911E-09)^3
F=10*K*(N/V)^(1/3)
F1=#A*$^4*X^4;
F2=#B*$^2*X^3*EXP(-#E/(3*X));
F3=#C;
F4=#D*X*$;
F5=1/(F1+F2+F3+F4)
F9= ($^4*EXP($)/(EXP($)-1)^2)*F5
Y=(F*X^3/#E)*AI(9, 0, (#E/X))+#F*X^3

```

Variablen und Fit-Parameter für das Callaway -Modell

K	...	Boltzmannkonstante
N	...	Anzahl der Atome pro Einheitszelle
V	...	Volumen der Einheitszelle
\$...	Integrationsvariable
#F1	...	Streuung an Unreinheiten τ_D
#F2	...	Umklapp-Prozesse τ_U
#F3	...	Streuung an Grenzflächen τ_B
#F4	...	Streuung an Elektronen τ_E
#F5	...	Inverse Relaxationszeit τ^{-1}
#F9	...	Integrand der Callaway-Formel
#A	...	Fit-Parameter für die Streuung an Unreinheiten
#B	...	Fit-Parameter für Umklapp-Prozesse
#C	...	Fit-Parameter für die Streuung an Grenzflächen
#D	...	Fit-Parameter für die Streuung an Elektronen
#E	...	Debye-Temperatur Θ_D
#F	...	Strahlungsverluste

Folgende Werte wurden für die Fit-Parameter erhalten:

```

latthermco
6
11
K=4.6729E-02
N=17
V=(0.911E-09)^3
F = 10*K*(N/V)^(1/3)
F1=#A*$^4*X^4; (*POINT DEFECT SCATTERING*)
F2=#B*$^2*X^3*EXP(-#E/(3*X)); (*UMKLAPP - PROCESSES*)
F3=#C; (*BOUNDARY SCATTERING*)
F4=#D*X*$; (*ELECTRON SCATTERING*)
F5=1/(F1+F2+F3+F4)
F9= ($^4*EXP($)/(EXP($) - 1)^2)*F5
Y=(F*X^3/#E)*AI(9, 0, (#E/X))+#F*X^3
0 2646 6000
0 65000 100000
1E+4 711100 1E+10
1E+3 8.569E+08 1E+10
100 120.4 360
5E-7 2.219E-06 1E-5

```

User Defined Function für das Wilson-Modell

```

F1=#A/X; (*THETAD/T)
F2=#B/X; (*WE,0=ALPHA/T)
F3=#C/X; (*4R/(L0.T))
F4=$^5/(EXP(-$)+EXP($)-2); (*J5)
F5=$^7/(EXP(-$)+EXP($)-2); (*J6)
F6=F3*F1^-5*((1+(3*F1^2/(4*PI^2)))*AI(4,0,F1)-AI(5,0,F1)/(2*PI^2));
(*WE,PH)
F7=F2+F6; (*WE,TOT)
K = 1.75*10^9;
F8=#D*$^4*X^4+#E*$^2*X^3*EXP(-#A/(3*X))+#F+#G*X*$;
F9= $^4*EXP($)/(EXP($) - 1)^2/F8
Y=(K*X^3/#A)*AI(9, 0, F1)+1/F7+#H*X^3

```

A.3 Thermische Ausdehnung

User Defined Function für das Debye-Modell

$$F1 = \$^3 / (\text{EXP}(F2 * \$) - 1)$$

$$F2 = \#C / X$$

$$Y = \#A + \#A * \#B * \#C * 3 * \text{QIN}(1, 0.001, 1)$$

- #A ... Gitterparameter
- #B ... Längenausdehnungskoeffizient
- #C ... Debye-Temperatur

Abbildungsverzeichnis

2.1	Fermi-Verteilung [2].	4
2.2	Bänderschemata für Isolatoren und Halbleiter, Metalle und Halbmetalle.	8
2.3	Analogie zwischen Transportphänomenen im Festkörper[8].	13
2.4	Wärmestrom entlang der x -Achse [10].	14
2.5	Schematische Darstellung der Dreiphononenprozesse.	18
2.6	Thermische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur [2].	20
2.7	Atome im Kristallgitter[15].	24
2.8	Zwei Atome elastisch durch Feder verbunden[15].	24
2.9	Thermischer Ausdehnungskoeffizient α als Funktion der Temperatur [17]	26
2.10	Thermische Ausdehnung durch anharmonische Effekte der potentiellen Energie [18]	27
3.1	Vierpunkt-Messmethode zur Bestimmung des elektrischen Widerstands.	30
3.2	Leere Puck	31
3.3	Bestzter Puck	31
3.4	Kontaktierte Probe	31
3.5	Kontaktierte Probe	32
3.6	Luber	32
3.7	Messgeraet	33
3.8	TL Messung1	34
3.9	TL Messung2	35
3.10	TL Messung2	36
3.11	TL Messung2	37
3.12	Skizze zur thermischen Längenausdehnung.	38
3.13	Anlage zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung.	38
3.14	Schematischer Messaufbau zur thermischen Ausdehnung [23].	39
4.1	Kubisch flächenzentriertes Gitter (kfz - Gitter). Punktgitter (links) und Packungsgitter (rechts) [25].	43
4.2	Kristallstruktur von Silizium. Diamantstruktur: Zwei ineinander gestellte kubisch-flächenzentrierte Gitter, die um 1/4 ihrer Raumdiagonalen zueinander verschoben sind [26].	44
4.3	Elektronenmikroskopie der AgSi ₃ /Cf Probe. Zusammensetzungen mit (a) 10% and (b) 35% Faservolumenanteil [21].	45
4.4	Kristallstruktur von (a) Diamant and (b) Graphit [27].	46
4.5	Typische Probe einer AgSi-Zusammensetzung mit Diamanten [21].	48
5.1	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der AgSi _x -Serie. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.	50

5.2	Vergleich der Debye-Temperaturen der AgSi_x -Serie nach dem Bloch-Grüneisen-Modell.	51
5.3	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_{0,5}$ mit Korrektur. Die Aufteilung des elektronischen (durchgezogene Linie) und des phononischen Beitrags sind im Text beschrieben.	54
5.4	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_{0,5}$. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die grüne durchgezogene Linie ist ein Fit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach dem Wilson-Modell modifiziert um einen Streuterm der Elektronen an statischen Gitterfehlern.	55
5.5	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von $\text{AgSi}_{0,1}$. Die Aufteilung in elektronischen Beitrag und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die grüne durchgezogene Linie ist ein Fit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach dem Wilson-Modell modifiziert um einen Streuterm der Elektronen an statischen Gitterfehlern. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.	55
5.6	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von AgSi_1 . Die Aufteilung in elektronischen Beitrag und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die grüne durchgezogene Linie ist ein Fit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach dem Wilson-Modell modifiziert um einen Streuterm der Elektronen an statischen Gitterfehlern.	56
5.7	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von AgSi_3 . Die Aufteilung in elektronischen Beitrag und phononischen Beitrag, sowie die einzelnen Fitprozeduren sind im Text beschrieben. Die grüne durchgezogene Linie ist ein Fit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach dem Wilson-Modell modifiziert um einen Streuterm der Elektronen an statischen Gitterfehlern. Die strichlierte Linie ist ein Callaway-Fit.	56
5.8	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit aller Proben der AgSi_x -Serie und von reinem Silber Ag.	57
5.9	Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung $\Delta L/L$ der Proben $\text{AgSi}_{0,1}$ und AgSi_1 . Die Kurve von AgSi_1 wurde um $5 \cdot 10^{-4}$ additiv nach oben verschoben. Die durchgezogenen Linien sind ein Debye-Fit. Die strichlierten Linien sind die dazugehörigen Längenausdehnungskoeffizienten und beziehen sich auf die rechte Achse.	58
5.10	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der $\text{AgSi}_{3-x}\% \text{Cf}$ -Serie. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.	59
5.11	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von Proben der $\text{AgSi}_{3-x}\% \text{Cf}$ Serie.	60
5.12	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der AgSi_1 -Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.	61
5.13	Debye-Temperaturen der AgSi_1 -Serie nach dem Bloch-Grüneisen-Modell.	62
5.14	Thermische Leitfähigkeit von AgSi_1 ; 70/80;Diamant	63
5.15	Thermische Leitfähigkeit von AgSi_1 ; 70/80; geätzt.	64
5.16	Thermische Leitfähigkeit von AgSi_1 ; 270/325;Diamant	64
5.17	Thermische Leitfähigkeit von AgSi_1 ; 500/600;Diamant	65
5.18	Thermische Leitfähigkeit von AgSi_1 -Serie	65

5.19	Debye-Temperatur der AgSi_1 -Serie; Proben mit Diamanten nach dem Callaway-Modell.	66
5.20	Vergleich der Debye-Temperaturen der AgSi_1 -Serie mit Diamanten nach dem Bloch-Grüneisen-Modell und Callaway-Modell.	67
5.21	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der AgSi_3 -Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.	68
5.22	Thermische Leitfähigkeit von AgSi_3 ; 70/80; geätzt.	69
5.23	Thermische Leitfähigkeit von AgSi_3 ; 230/270; geätzt	70
5.24	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von den Proben der AgSi_3 -Serie; Probe mit Diamanten.	70
5.25	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Al-Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.	71
5.26	Thermische Leitfähigkeit von AlSi ; 70/80; Diamant	72
5.27	Thermische Leitfähigkeit von AlSi ; 230/270; geätzt mit H_2SO_4	73
5.28	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der Al-Serie; Proben mit Diamanten.	73
5.29	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der $\text{AlSi}_{0,5}$ -Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.	74
5.30	Thermische Leitfähigkeit von AgSi_3	75
5.31	Thermische Leitfähigkeit von AgSi_3	76
5.32	Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit der $\text{AlSi}_{0,5}$ -Serie; Proben mit Diamanten.	76
5.33	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von den Proben der AlSi_3 -Serie; Proben mit Diamanten. Die strichlierten Linien sind ein Bloch-Grüneisen-Fit.	77
5.34	Debye-Temperaturen der AlSi_3 -Serie nach dem Bloch-Grüneisen-Modell.	78
5.35	Thermische Leitfähigkeit von AlSi_3 ; 70/80; Diamant	79
5.36	Thermische Leitfähigkeit von AlSi_3 ; 70/80; geätzt.	80
5.37	Thermische Leitfähigkeit von AlSi_3 ; 230/270; Diamant	80
5.38	Thermische Leitfähigkeit von AlSi_3 ; 230/270; geätzt; Diamant	81
5.39	Thermische Leitfähigkeit der AlSi_3 -Serie	81
5.40	Debye-Temperatur der AlSi_3 -Serie; Probe mit Diamanten nach dem Callaway-Modell.	82
5.41	Vergleich der Debye-Temperaturen der AlSi_3 -Serie; Probe mit Diamanten nach dem Bloch-Grüneisen-Modell und Callaway-Modell.	82

Tabellenverzeichnis

3.1	Beschreibung der Komponenten aus Abb. 3.14[23].	40
5.1	Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.	49
5.2	Messdaten von reinem Silber bei bestimmten Temperaturen.	51
5.3	Vergleich der Messdaten der AgSi_x -Serie bei bestimmten Temperaturen.	51
5.4	Messdaten von reinem Silber bei bestimmten Temperaturen	53
5.5	Vergleich der Messdaten der Proben der AgSi_x -Serie mit reinem Silber	53
5.6	Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.	59
5.7	Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.	61
5.8	Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.	68
5.9	Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.	71
5.10	Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.	74
5.11	Fitparameter nach dem Bloch-Grüneisen-Modell, wobei ρ_0 der Restwiderstand, $\alpha_{\text{el-ph}}(T)$ eine Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur ist.	77

Literaturverzeichnis

- [1] C. Y. Ho, R. W. Powell, and P. E. Liley. *Thermal Conductivity of the Elements*, volume 1. J. Phys. Chem. Ref. Data, Purdue University , West Lafayette , Indiana 47906, 1972. Thermophysical Properties Center. [iii](#), [iv](#), [57](#)
- [2] H. Michor, M. Reissner, and G. Hilscher. Festkörperphysik i. Vorlesungsskriptum, 2011. [4](#), [20](#), [94](#)
- [3] Universität Karlsruhe. Nanoelektronik. Skript zur Vorlesung Institut für Theoretische Festkörperphysik, 2009. [5](#)
- [4] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*, volume 4. University of Michigan, 1971. [8](#)
- [5] JN Beury. Modèle de drude – loi d ohm locale. Cours de Electro-Mecanique, 2015. [9](#)
- [6] J. G. Kimling. *Transport Phenomena in Thermoelectric and Ferromagnetic Nanostructures*. PhD thesis, Universität Hamburg, June 2013. [11](#)
- [7] A. Bid, A. Bora, and A. K. Raychaudhuri. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires(diameter $\geq 15\text{nm}$): Applicability of Bloch-Grüneisen theorem. *Mesoscale and Nanoscale Physics (cond-mat.mes-hall)*, 2006. [11](#)
- [8] Kiepsch S. Transportphänomene in metallischen Strukturen. Seminar in Experimentalphysik SoSe 09, 2009. [13](#), [94](#)
- [9] G. Czycholl. *Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*, volume 3. Auflage, chapter 7 Elektronischer Transport in Festkörpern, page 260. Springer, springer edition, october 2007. Buch zur Theoretischen Festkörperphysik. [14](#)
- [10] IUT. Chapitre 2 la conduction thermique en régime permanent. <http://www.iut-acy.univ-savoie.fr/fileadmin/import/files/2-conduction.pdf>, 2008 - 2009. Accessed: 5.02.2015. [14](#), [94](#)
- [11] J.S. Heron. *Transport des phonons à l'échelle du nanomètre*. PhD thesis, Université Jean Fourier Grenoble I, October 2009. [15](#)

-
- [12] EPFL (CH). <http://ltp.epfl.ch/files/content/sites/ltp/files/shared/Teaching/Bachelor/03-TransferPhenomena/01-HeatTransfer/PhenomenesTransfert.Chapter-7.pdf>, 2004. Accessed: 03.02.2015. 17, 18
- [13] M. Schwarz. *Wärmeleitfähigkeit supraleitender Kompositleiter im Temperaturbereich von 4 K bis 300 K*. PhD thesis, Universität (TH) Karlsruhe, January 2009. 20
- [14] R. Lackner. *The effect of substitution and doping on the thermoelectric properties of CePd₃(Cer Palladium 3)*. PhD thesis, TU Wien, Mai 2007. 22
- [15] K. Rauschnabel. Thermische ausdehnung. Vorlesungsskriptum Hochschule Heilbronn, 2006. 24, 94
- [16] V. Dyakonov. Mechanisch materialeigenschaften vl 21. Skript zur Vorlesung Experimental Physics VI , Julian Maxilians University of Würzburg and Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e. V. (ZAE Bayern), February 2012. 25
- [17] EPFL (CH). http://lns.epfl.ch/files/content/sites/lns2/files/lectures/solid/cours/Chapitre_4.pdf, 2015. Accessed: 10.03.2015. 26, 94
- [18] P. Kerschenbauer. Widerstandsbestimmung von metallischen proben mit der vierpunkt-methode. Master's thesis, TU Graz, March 2008. Diplomarbeit. 27, 94
- [19] F. Kneidinger. *Non-centrosymmetric superconductivity of intermetallic compounds in absence of strong correlations among electrons*. PhD thesis, TU Wien, Februar 2014. 31
- [20] ITEP KIT. <https://www.itep.kit.edu/499.php>, 2015. Accessed: 03.02.2015. 35
- [21] L. Pambaguian, H.G. Wulz, C. Edtmaier, E. Bauer, R. Hellein, J. Segl, and S. Takko. Metal matrix composite materials for heat dissipation devices and their cryothermophysical properties Characterization and Test Campaign tn3. *EUROPEAN SPACE AGENCY CONTRACT REPORT CNTM-TUW-TN-0003*, October 2013. 36, 44, 45, 48, 94
- [22] I. Knapp. Elektronischer und thermischer transport in plastisch deformierten skutteruditen. Master's thesis, TU Wien, August 2013. 37
- [23] H. Müller. *Thermal Expansion Cryostat Handling*. Festkörperinstitut, November 2007. Manuel für thermische Ausdehnung. 39, 40, 94, 97
- [24] H. Kroencke, S. Figge, B. M. Epelbaum, and D. Hommel. Determination of the temperature dependent thermal expansion coefficients of bulk aln by hrxd. *Journal of ACTA PHYSICA POLONICA A*, 114, 2008. 40
-

-
- [25] MS. <http://maschinenbau-student.de/kfzgitter.php>, 2010. Accessed: 17.03.2015. 43, 94
- [26] L. Reindl. <http://it-material.de/category/natur-und-technik/chemie/>, 2009. Accessed: 13.03.2015. 44, 94
- [27] C. T. Russo. *Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant*. PhD thesis, Université Joseph Fourier – Grenoble, October 2006. Dissertation. 46, 94
- [28] J. Segl. Influence of the surface-modification of diamonds on the thermal conductivity in metal-diamond-composites. Master's thesis, TU Wien, February 2014. 46
- [29] R. A. Matula. *Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium, and Silver*. Center of Information And Numerical Data Analysis and Synthesis, 1980. 51
- [30] Tipler, A. Paul, A. Ralph, and Llewellyn. *Moderne Physik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2010. 52
- [31] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens. Thermal conductivity - metallic elements and alloys. *IFI/Plenum*, New York-Washington, 1970. 53