

Frank Siegelin

Korrelation zwischen Mikrostruktur  
und elektrischem Widerstand in flüssig-  
phasengesintertem Siliciumcarbid untersucht  
mittels Transmissionselektronenmikroskopie



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft  
München

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugleich: Dissertation, Bayreuth, Univ., 2002

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2002

ISBN 3-8316-0192-5

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München  
Tel.: 089/277791-00 – Fax: 089/277791-01

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht .....</b>	<b>13</b>
2.1	Kristallstruktur von SiC .....	13
2.2	Flüssigphasensintern von SiC .....	15
2.3	Gefüge flüssigphasengesinterter Materialien .....	18
2.4	SiC als Halbleiter.....	20
2.5	Grundlagen der Elektronenmikroskopie .....	22
2.5.1	Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie .....	22
2.5.2	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie.....	26
2.5.3	Energiedispersive Röntgenanalyse .....	30
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung.....</b>	<b>34</b>
3.1	Probenherstellung .....	34
3.2	Messung elektrischer Eigenschaften.....	36
3.2.1	Gleichstromleitfähigkeit.....	37
3.2.2	Impedanzspektroskopie.....	37
3.3	Gefügecharakterisierung .....	39
3.3.1	Plasmaätzen .....	39
3.3.2	Rasterlektronenmikroskopie und quantitative Gefügeanalyse .....	39
3.3.3	Rasterkraftmikroskopie .....	40
3.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie .....	41
3.3.5	Elektronenholographie .....	43
<b>4</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>44</b>
4.1	Elektrische Eigenschaften .....	44
4.1.1	Elektrische Leitfähigkeit .....	44
4.1.2	Frequenzabhängiger komplexer Widerstand.....	46

<b>4.2 Gefügecharakteristika</b> .....	<b>53</b>
4.2.1 Korngrößenverteilung .....	56
4.2.2 Kern-Rand-Struktur .....	58
<b>4.3 Grenzflächen-Charakterisierung mit verschiedenen Methoden</b> .....	<b>61</b>
4.3.1 TEM Hochauflösung.....	61
4.3.2 Fresnel-Fringe-Messungen.....	69
4.3.3 Analytik der Korngrenzen (EDX) .....	75
4.3.4 Elektronenholographie .....	84
<b>5 Diskussion der Ergebnisse</b> .....	<b>93</b>
<b>6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen</b> .....	<b>107</b>
<b>7 Anhang</b> .....	<b>112</b>
<b>7.1 Verwendete Abkürzungen und Symbole</b> .....	<b>112</b>
<b>7.2 Tabellen zur Elementanalytik mittels EDX</b> .....	<b>114</b>
7.2.1 Absolute Intensität der Röntgenlinien in den EDX-Spektren .....	114
7.2.2 Relative Intensität der Röntgenlinien in den EDX-Spektren .....	116
<b>7.3 Zusätzliche LPS-SiC Gefügebilder</b> .....	<b>120</b>
<b>8 Literatur</b> .....	<b>125</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Als Jöns Jacob Berzelius [1] im Jahr 1824 das Siliciumcarbid (SiC) entdeckte, war über die herausragenden physikalischen Eigenschaften dieses Materials ebenso wenig bekannt wie über dessen Eignung als Ausgangsmaterial für vielseitig verwendbare Hochleistungswerkstoffe. Erst durch das von E. G. Acheson [2] entwickelte Verfahren zur industriellen Herstellung von SiC gewann das Material zunehmend an Bedeutung. Acheson verschmolz Kohlenstoff und Aluminiumsilikate, indem er einen hohen elektrischen Strom durch einen Graphitstab fließen ließ. In der Nähe dieses Graphitstabes fand er kleine, harte, durchscheinende, blaue Kristalle. Acheson glaubte zunächst, dass es sich hierbei um eine Verbindung aus Kohlenstoff und Aluminium handelte. In Anlehnung an Co-rundum als Bezeichnung für Aluminiumoxid nannte er sein neues Material Carbo-rundum. Als er später entdeckte, dass die Kristalle kein Aluminium enthalten, hatte sich der Name *Carborundum* schon als Bezeichnung für SiC durchgesetzt. Dem Prinzip nach wird dieser mehr als 100 Jahre alte Prozess auch heute noch für die großtechnische Produktion von SiC-Pulver eingesetzt.

Neben dem synthetisch hergestellten Material ist SiC auch als natürlich vorkommendes Mineral bekannt. Die erste Entdeckung geht auf H. Moissan zurück, welcher die erste Fundstelle im Diabolo Canyon Meteoritenkrater in Arizona, USA, ausmachte [3]. Das sog. Moissanite wurde lange vor der Entstehung unseres Sonnensystems gebildet. Es handelt sich hier um Überreste von Supernova Explosionen oder Material, welches von „Roten Riesen“-Sternen ausgestoßen wurde [4, 5]. Diese nur wenige Mikrometer großen Partikel sind dann durch Meteoriteneinschläge auf die Erde gekommen. Größere natürliche Vorkommen von SiC sind bisher nicht entdeckt worden.

Das steigende wissenschaftliche Interesse kam durch die 1958 in Boston abgehaltene, erste Konferenz zum Ausdruck, welche sich ausschließlich mit SiC beschäftigte. Der technische Einsatz beschränkte sich zunächst lediglich auf die Verwendung von SiC-Pulver als Ersatz von Diamant in Schleif-, Polier- und Schneidanwendungen. Heute steht eine breite Palette von Methoden und Verfahren zur Verfügung, um mit SiC-Pulver als Ausgangsstoff leistungsfähige Werkstoffe für eine Vielzahl von Anwendungen herzustellen.

Eine direkte Herstellung von Bauteilen aus der Schmelze ist nicht möglich, da sich SiC bei einer Temperatur von ca. 2400 °C in Graphit und eine kohlenstoffreiche Si-Schmelze zersetzt. Wegen der sehr geringen Selbstdiffusionskoeffizienten ist die Verdichtung von reinem SiC auch nur mit großem Aufwand zu realisieren. Erst durch die Zugabe von Sinterhilfsmitteln können dichte Formkörper hergestellt werden. Ein möglicher Weg hierbei ist das Additivsystem bestehend aus Bor und Kohlenstoff, welches beim Festphasensintern von SiC (SSiC) eingesetzt wird. Ein anderer Weg ist die Verdichtung über die flüssige Phase (LPS-SiC). Dieser Prozess ist bereits von der Herstellung von Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) bekannt und weitreichend untersucht. Sowohl im Hinblick auf die Eigenschaften als auch in Bezug auf die Charakterisierung lassen sich viele Parallelen zwischen diesen beiden Materialien ziehen. Beim Flüssigphasensinterprozess werden dem SiC-Pulver oxidische bzw. oxi-nitridische Additive zugegeben (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , AlN), so dass sich tiefschmelzende Eutektika bilden. Auf diese Weise kann eine Verdichtung bereits bei Temperaturen um 1900 °C erreicht werden. Darüber hinaus bietet dieser Sinterprozess durch die gezielte Wahl der Additive sowie durch spezielle Temperaturprogramme die Möglichkeit, Gefügeparameter und somit auch die Eigenschaften des Materials gezielt einzustellen. Um diesen Zusammenhang geht es auch in der vorliegenden Arbeit. Durch eine gezielte und umfassende Charakterisierung der Mikrostruktur soll deren Korrelation mit den Eigenschaften – hier speziell dem elektrischen Widerstand – untersucht werden.

Während für den klassischen Einsatz von SiC-Pulver als Schleifmittel besonders dessen extreme Härte (sie ist nur etwas geringer als Diamant) von Bedeutung ist, zeigen moderne Werkstoffe aus SiC eine Vielzahl herausragender Eigenschaften. Eine der wichtigsten ist wohl die große thermische Belastbarkeit. In inerter Atmosphäre ist SiC bei Temperaturen bis zu 2300 °C stabil. SiC verfügt über eine für Nichtoxidkeramiken außergewöhnlich gute Oxidationsbeständigkeit. Wegen seiner hohen tribologischen Belastbarkeit sowie der guten chemischen Beständigkeit findet es in Form von Dichtungen und Düsen Anwendung in abrasiven und chemisch aggressiven Umgebungen. Darüber hinaus besitzt SiC eine für keramische Werkstoffe hohe Wärmeleitfähigkeit und ein gutes Thermoschockverhalten. Problematisch ist bei der Verwendung von SSiC dessen relativ geringer Risswiderstand ( $K_{\text{IC}} \approx 3 - 4 \text{ MPa m}^{1/2}$ ). Demgegenüber ist es bei LPS-SiC möglich, das Gefüge durch die gezielte Umwandlung globularer  $\beta$ -SiC-Körner in langgestreckte  $\alpha$ -SiC-Körner so

einzustellen, dass eine in-situ Verstärkung erreicht wird. Hierdurch kommen Mechanismen wie Rissablenkung und -überbrückung zum Tragen (vergleichbar mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), so dass  $K_{\text{IC}}$ -Werte von über  $7 \text{ MPa m}^{1/2}$  erzielt werden können.

Neben den Anwendungen von polykristallinem SiC sind SiC-Einkristalle auch wegen ihrer halbleitenden Eigenschaften Gegenstand wissenschaftlicher Forschung in Bereichen außerhalb der Materialwissenschaft. Insbesondere die Kombination herausragender physikalischer Eigenschaften, wie z. B. eine große Bandlücke, hohe Durchbruchfeldstärke und sehr gute thermische Leitfähigkeit, machen SiC zu einem prädestinierten Substratmaterial zur Herstellung elektronischer Bauteile. Besonders interessant ist hierbei der Einsatz als Leistungshalbleiter für das Schalten hoher Spannungen und großer Ströme sowie für die Herstellung von Hochfrequenzbauteilen. Hinzu kommt, dass SiC-Bauteile auch noch bei deutlich höheren Temperaturen eingesetzt werden können als z. B. Schaltungen in herkömmlicher Si-Technik. Schwerpunkte dieser Forschungsaktivitäten sind neben dem kontrollierten Wachstum von möglichst reinen, fehlerfreien SiC-Einkristallen auch deren p- bzw. n-Dotierung zur gezielten Kontrolle der elektrischen Eigenschaften.

Auch bei polykristallinem SiC, welches durch einen herkömmlichen Sinterprozess hergestellt wird, gibt es Anforderungsprofile, bei denen die Kontrolle der elektrischen Eigenschaften von Bedeutung ist. Eine potentielle Anwendung ist z. B. die keramische Herdplatte als möglicher Ersatz für die bisher verwendete Glaskeramik. Hierfür wird ein Material gesucht, das einerseits eine sehr gute thermische Leitfähigkeit und hohe Festigkeit aufweist, andererseits aber auch einen sehr hohen elektrischen Widerstand besitzt. Grellner et al. fanden ein heißisostatisch gepresstes SiC mit genau diesen Eigenschaften [6]. Sie verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und MgO als Sinterhilfsmittel und konnten so elektrische Widerstände in der Größenordnung  $10^{13} \Omega\text{cm}$  erreichen. Als Ursache für diesen hohen Widerstand wird eine oxidische Korngrenzphase angegeben, die als isolierende Schicht alle SiC-Körner umgibt. Die Grundidee dieses Modells zum Leitungsmechanismus in SiC war auch Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Grellner et al. beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit dem kostengünstiger herzustellenden LPS-SiC. Dieses Material hat jedoch die Eigenschaft, dass es trotz nominell gleicher Herstellungsprozesse Widerstandsvariationen über mehrere Größenordnungen aufweisen kann. Mit Hilfe elektrischer Charakterisierungsmethoden und verschiedener Methoden der Elektronen-

mikroskopie soll der Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und dem elektrischen Widerstand in LPS-SiC verstanden werden. Bei der systematischen Untersuchung der möglichen Einflussgrößen sollen verschiedene Analyseverfahren eingesetzt werden. Neben der quantitativen Gefügeanalyse und Impedanzspektroskopie sollen die SiC-Materialien vor allem mit Hilfe der hochauflösenden und der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert werden. Spezielle Methoden wie Fresnel-Fringe-Analyse und Elektronenholographie sollen weitere Beiträge zum Verständnis von LPS-SiC liefern und so zur Lösung des Problems beitragen.



## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Kristallstruktur von SiC

Siliciumcarbid (SiC) ist die einzige bekannte stabile, kristalline Verbindung von Silicium und Kohlenstoff. Die chemische Bindung zwischen den Si- und C-Atomen hat zu 88 % kovalenten und zu 12 % ionischen Charakter, wobei der Abstand zwischen den Si- und C-Atomen 0,189 nm beträgt [7].

Die ersten Strukturuntersuchungen wurden bereits 1918 von Burdick und Owen durchgeführt [8]. Die eindeutige Bestimmung der Atompositionen wurde aber erst durch verbesserte Methoden der Kristallanalyse möglich [9]. Im SiC-Gitter ist jedes Si- bzw. C-Atom von vier C- bzw. Si-Atomen umgeben (Diamantstruktur). Über eine starke  $sp^3$ -Bindung ergibt sich eine tetraedrische Koordination entsprechend der in Abbildung 1a dargestellten strukturellen Einheit.

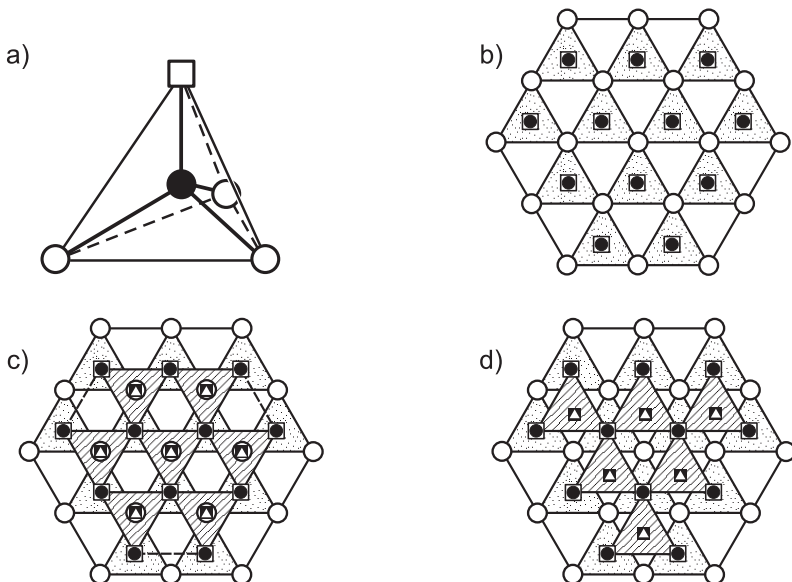


Abb. 1: Atompositionen und Projektionen des SiC-Gitters: a) strukturelle Einheit des SiC; b) Projektion der Gitterpunkte einer Tetraederebene; c) Projektion zweier benachbarter Tetraederebenen mit antiparalleler Orientierung ( $\rightarrow$  hexagonale Wurzit-Struktur) und mit d) paralleler Orientierung ( $\rightarrow$  kubische Zinkblende-Struktur).