

**3C-Siliziumkarbid auf Sol-Gel-Basis :
Entwicklung, Wachstumsmechanismen und Charakter
anwendungsorientierter Morphologien des
Wide-Bandgap-Halbleiters**

Der Fakultät für Naturwissenschaften
- Department Physik -
der Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegte

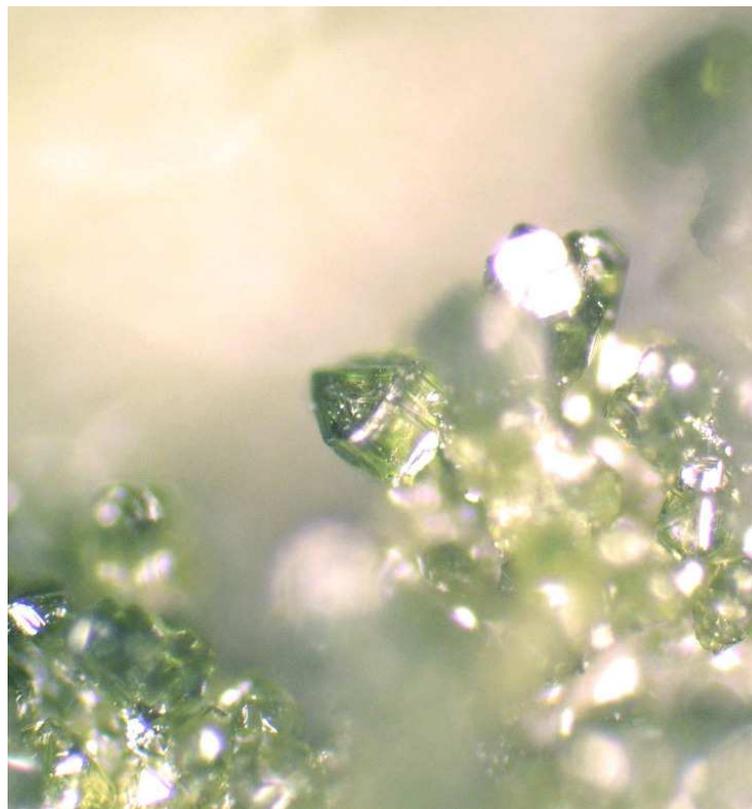
Dissertation

von
Dipl.-Phys. Bettina Friedel
geboren in Braunschweig

Paderborn 2007

**3C-Siliziumkarbid auf Sol-Gel-Basis :
Entwicklung, Wachstumsmechanismen und Charakter
anwendungsorientierter Morphologien des
Wide-Bandgap-Halbleiters**

Bettina Friedel



*Dédié à
Ma chère famille
Et à
Marie Curie*

*„Wenn Du ein Schiff bauen willst,
dann rufe nicht die Menschen zusammen, um Pläne zu
machen, Arbeit zu verteilen, Werkzeug zu holen und
Holz zu schlagen, sondern lehre sie die Sehnsucht nach
dem weiten, endlosen Meer.
Dann bauen sie das Schiff von alleine.“*

Antoine de Saint-Exupéry

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung – Introduction	1
2	Siliziumkarbid	5
2.1	Kristallstruktur und Vergleich von Polytypen.....	6
2.2	Physikalische und chemische Eigenschaften.....	9
2.3	Herstellungsverfahren.....	12
2.4	Dotierung.....	17
3	Sol-Gel-Processing	20
3.1	Entwicklung.....	20
3.2	Funktionsweise.....	22
3.3	Sol-Gel-basierte Verfahren zur SiC-Herstellung.....	29
4	Sol-Gel-Siliziumkarbid	33
4.1	Ausgangsmaterialien.....	33
4.1.1	Synthese des Precursor-Sols.....	34
4.1.2	Herstellung des Precursor-Granulates.....	35
4.1.3	Hochtemperatur-Behandlung.....	38
4.1.4	Bildungsmechanismen von Siliziumkarbid.....	41
4.2	Nanokristalle – Mikrokristalle.....	42
4.2.1	Bildungsmechanismen.....	42
4.2.2	Charakterisierung und Ergebnisse.....	44
4.2.3	Dotierung von Sol-Gel-SiC.....	51
4.2.4	Eigenschaften des dotierten Siliziumkarbids.....	53

4.2.5	Fazit.....	59
4.3	Whiskers und Microwires	59
4.3.1	Prozess und Wachstumstheorien.....	59
4.3.2	Whiskers.....	61
4.3.3	Microwires.....	63
4.3.4	Fazit.....	69
4.4	Metamorphose zwischen C und SiC.....	69
4.4.1	Präparation, Umwandlungsprozess und Möglichkeiten.....	69
4.4.2	Theorie der Austausch-Mechanismen.....	71
4.4.3	Charakterisierung der umgewandelten Materialien.....	73
4.4.4	Fazit.....	78
4.5	Siliziumkarbid-Dünnschichten.....	78
4.5.1	Dip-Coating-Prozess.....	78
4.5.2	Einkristalline Schichten.....	80
4.5.3	Gasphasen-Präparation.....	89
4.5.4	Polykristalline Beschichtungen.....	89
4.5.5	Fazit.....	91
4.6	Poröses Siliziumkarbid - <i>random porous</i>	92
4.6.1	Meso- und Makroporen und deren Präparation.....	92
4.6.2	Materialeigenschaften.....	93
4.6.3	Fazit.....	96
4.7	Poröses Siliziumkarbid - <i>regular porous</i>	96
4.7.1	Invertierung mit SiC.....	96
4.7.2	Das Templat - Monodisperse Kohlenstoffkugeln.....	98
4.7.3	Charakterisierung des Materials.....	100
4.7.4	Fazit.....	103
4.8	Diskussion der Sol-Gel-SiC-Synthese.....	103
5	Anwendungsbeispiele und Ausblick	109
5.1	Anwendungsmöglichkeiten für die Umwandlung von C in SiC.....	109
5.2	Beschichtung.....	112
5.3	Nano- und Mikrokristalle.....	113
5.4	Poröses Material.....	115
5.5	Konzept für ein flexibles photovoltaisches Gewebe aus 3C-SiC-Microwires.....	116

6	Zusammenfassung – Summary	124
	Literatur	129
	Anhang	137
	Geräte	
	Publikationen und Beiträge	
	Erklärung	
	Danksagung	
	Curriculum Vitae	

1 Einleitung

Siliziumkarbid (SiC), eine nicht-oxidische Hochtemperatur-Keramik und ein transparenter Halbleiter, ist mit einer ganzen Reihe von hervorragenden Eigenschaften für viele Anwendungen von großem Interesse. SiC wird heute nicht mehr nur als Schleif- und Poliermittel genutzt, sondern auch als Werkstoff, z.B. für Auskleidungen und Heizelemente für Hochtemperaturöfen, als Filtermaterial oder Katalysatorträger. Auch für Opto- und Mikroelektronik und Photonik ist es von immenser Bedeutung. Halbleitereigenschaften, gepaart mit hoher thermischer Leitfähigkeit und Stabilität, machen es zum idealen Material für Höchsthfrequenzbauelemente. Die geringe Angreifbarkeit in chemisch aggressiver Umgebung, selbst bei hohen Temperaturen, macht SiC zum optimalen Werkstoff für Filterung von Abgasen und Abwässern jeder Art. Die hohe Resistenz von SiC gegenüber radioaktiver Strahlung hat bei elektronischen Bauteilen zusätzlich strategische Bedeutung. Der hohe Härtegrad macht es zu einem stark belastbaren Material, beispielsweise für Werkzeuge oder Bremscheiben. Einige dieser positiven Eigenschaften, wie die diamantähnliche Härte und die Resistenz gegen Chemikalien oder hohe Temperaturen, machen die Produktion teuer und dieses Material kaum bearbeitbar.

Diese Arbeit widmet sich dem Siliziumkarbid, hergestellt über ein selbstentwickeltes, multifunktionales Sol-Gel-basiertes Karbothermal-Verfahren, welches Material kostengünstig und speziell zugeschnitten für diverse Anwendungen liefert. Mit dieser Methode präpariertes SiC ist hochrein, bietet die Möglichkeit der Dotierung und generiert je nach Bedarf, Nano- oder Mikrokristalle, dichte Bulk-Materialien, monokristalline Filme, poröse Strukturen oder einkristalline Fasern, durch gezielte Modifizierung der Herstellungsparameter. Die umfangreiche Charakterisierung der hergestellten SiC-Varianten dient der Identifikation des Materials, Nachweis von

dessen Reinheit und der Feststellung seiner spezifischen Eigenschaften. Dafür kommen vor allem magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR), H/C/N-Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse (XRD) zum Einsatz. Die Röntgenbeugung liefert dabei wichtige Informationen über den amorphen oder kristallinen Zustand des Materials und den erzeugten SiC-Polytyp. Hinweise auf die makro- und mikroskopische Struktur geben die Lichtmikroskopie und die Sekundär-Elektronenmikroskopie-Untersuchungen (SEM). Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (EPR) und die Hall-Messungen liefern wiederum die für die Halbleiteranwendungen essentiellen, elektronischen Daten, während die Härte- und Dichte-Untersuchungen Aufschluss über die makroskopischen Werkstoff-Eigenschaften geben, wie die Belastbarkeit oder die Porosität.

Diese Arbeit spannt mit dem vorgestellten Herstellungsverfahren, den Eigenschaften seiner Produkte und deren Anwendungen, einen Bogen zwischen den Bereichen Elektronik, Optik, Chemie und Werkstoffe, für die SiC von entscheidender Bedeutung ist, bei jeweils völlig unterschiedlichen Ansprüchen an das Material.

Nach einer Einführung des Materials Siliziumkarbid und bekannter Herstellungsverfahren, wird auf allgemeine Grundlagen des Silikat-Sol-Gel-Prozesses eingegangen. Der Herstellung der Ausgangsmaterialien für den karbothermalen SiC-Herstellungsprozess und deren Eigenschaften, folgen dann Präparation und Charakter der verschiedenen, daraus herstellbaren Sol-Gel-SiC-Varianten, von Nanokristallen, bis zu porösen Strukturen. Verschiedene Anwendungsvorschläge zu den unterschiedlichen SiC-Erscheinungsformen und ein Ausblick, schließen die Arbeit ab.

Introduction

Silicon carbide (SiC), a non-oxidic ceramic and wide band gap semiconductor has received high interest in a large field of applications, caused by its advantageous properties. Amounts of this material are especially used for polishing or high temperature applications, such as heat-proof tiles or heating elements. But it is also important in opto- and microelectronics, photonics, as a material for filtering or catalyst support. Due to its semiconducting properties and high thermal conductivity SiC is an ideal material for ultra high power and frequency devices. High resistance against chemical corrosion, even at high temperatures make it suitable for filtering of exhausts or waste water. SiC devices have also high strategic importance because of their high resistance against radioactive damage. Due to its strong mechanical hardness SiC is also used in composite materials e.g. for tools or brake discs. Unfortunately many of these mentioned positive properties make silicon carbide also expensive and hardly machinable.

Therefore this work is dedicated to silicon carbide, fabricated by a self-developed multifunctional sol-gel based carbothermal process, which produces SiC materials, specially adjusted to any application and at low costs. SiC prepared by this method is highly pure, but also easily dopable. Depending on requirements sol-gel-SiC can be produced in several appearances, such as powders, bulk materials with high density, monocrystalline thin films or porous structures, only by tuning of the experimental parameters. Extensive characterization of the derived materials shows purity, morphology and further properties of sol-gel-SiC. Suitable methods therefore are nuclear magnetic resonance spectroscopy, H/C/N- elemental analysis, infrared spectroscopy and x-ray diffraction (XRD). XRD gives also information about amorphism or crystallinity and the derived SiC polytype. Optical microscopy and

secondary electron microscopy (SEM) show the macroscopic and microscopic structure. Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) and Hall-measurements are used for the electrical characterization, important for semiconductor applications. The investigation of hardness and density is also important for knowledge of porosity and load characteristics.

Due to the process presented, the properties of derived products and their possible applications, this work covers different fields, such as electronics, optics, chemistry and materials, where silicon carbide is all over of high interest, by totally different requirements on the material.

After an introduction to the material silicon carbide and the usual production methods, basics on sol-gel-processes are given. Following the preparation of the precursor material and its properties, processing and characterization of different derived forms of sol-gel-SiC are presented, beginning with SiC powders and ending with doped silicon carbide.

2 Siliziumkarbid

Siliziumkarbid (SiC), ein IV-IV-Verbindungshalbleiter aus Silizium und Kohlenstoff, auch bekannt als Siliciumcarbid, Moissanit oder Carborundum, ist ein auf der Erde nicht natürlich vorkommendes Mineral. Es wurde erstmals im Jahre 1890 von E. G. Acheson synthetisch hergestellt [Ach1892], bei seinen Versuchen, durch extremes Erhitzen von Kohle und Kaolin (Aluminiumsilikat), Diamanten herzustellen. Das dabei entstandene, sehr harte blau-schwarze, kristalline Material nannte er Carborundum, hergeleitet vom lateinischen *carbo* (Kohlenstoff) und *corundum* (Aluminiumoxid). Drei Jahre später wurde das gleiche Mineral von H. Moissan in einem Meteoriten in der Wüste von Arizona entdeckt. Die Methode von Acheson wurde in großem Umfang industriell genutzt, um das Material mit der diamantähnlichen Härte als Schleifmittel zu verwenden. Noch heute wird dieses als „*Acheson-Prozess*“ bekannte Verfahren genutzt, um SiC-Pulver herzustellen. Interesse an den Halbleiter-Eigenschaften des Materials kam sehr früh auf. Bereits 1923 wurde über eigentlich unbeabsichtigte Leuchterscheinungen an elektrisch gepolten SiC-Kristallen, die zur Gleichrichtung verwendet wurden, berichtet, dem so genannten *Detektorleuchten* - die erste Lumineszenz-Diode [Los1923] war geboren. Wegen seiner hohen Resistenz gegen radioaktive Strahlung war die Entwicklung elektronischer SiC-Bauelemente weltweit von enormer strategischer Bedeutung. Erfolgreiche Realisierungen blieben allerdings aufgrund der schwierigen, teuren Herstellung und der schlechten Qualitäten der SiC-Einkristalle lange Zeit aus. Erst seit den letzten drei Jahrzehnten sind SiC-Bauelemente kommerziell auf dem Markt erhältlich. Das Interesse an Siliziumkarbid steigt heute stetig, zum Einen, da man heute bessere Kristalle wirtschaftlicher herstellen kann, zum Anderen durch die Erschließung weiterer Anwendungsgebiete, z.B. als Substrat für Galliumnitrid-Wachstum (geringe Gitterfehlpassung). Siliziumkarbid hat gegenüber

anderen Halbleitern eine ganze Reihe von Vorteilen, wie z.B. hervorragende thermische Leitfähigkeit und Stabilität, die es zum optimalen Material für Hochleistungs- und Höchstfrequenzbauelemente macht. Auf diese und weitere Eigenschaften wird im Folgenden genauer eingegangen.

2.1 Kristallstruktur und Vergleich von Polytypen

Struktureller Grundbaustein von Siliziumkarbid, der einzigen stabilen Verbindung aus Silizium und Kohlenstoff, ist ein Tetraeder aus vier Kohlenstoffatomen und Silizium als Zentralatom (bzw. aus vier Si- und einem C-Atom im Zentrum). Die Bindung zwischen Si- und C-Atom ist dabei zu 88% kovalent und die Bindungslängen betragen zwischen C und Si ca. $1,89\text{\AA}$, Abstände zwischen C-C und Si-Si jeweils ca. $3,08\text{\AA}$ [Jär1998]. Die Tetraeder sind miteinander an den Ecken verknüpft und bilden so im Kristall Schichten, die so ausgerichtet sind, dass sich jeweils nur mit Kohlenstoff- bzw. mit Silizium-Atomen besetzte Ebenen, so genannte Si-C Doppelschichten bilden. Die Stapelfolge der Tetraeder entscheidet über die Morphologie des SiC-Kristalls, dabei können die Tetraeder der nächsten Schicht entweder die gleiche Orientierung haben (Fig. 2.1a) oder um 180° um die Stapelebene verdreht sein (Fig. 2.1b).

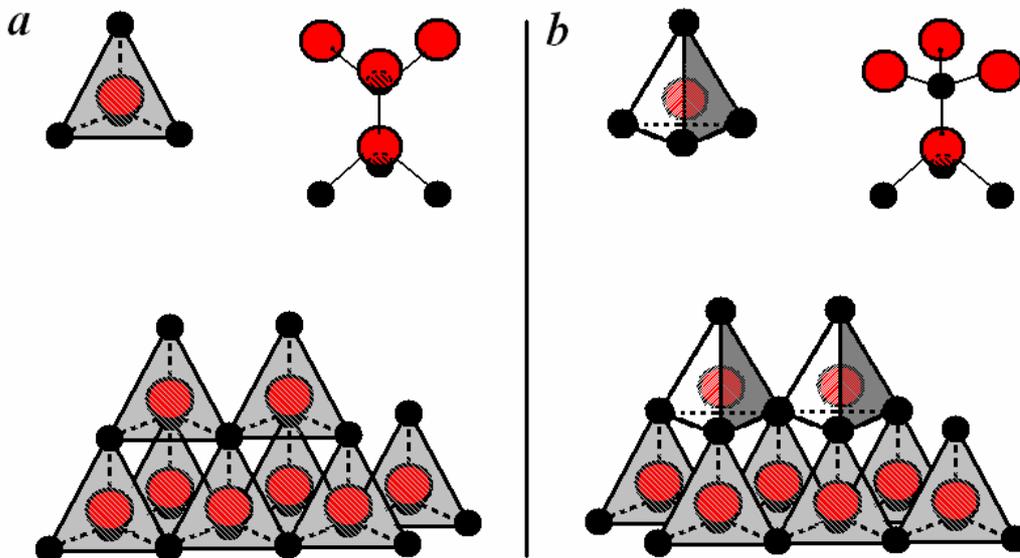


Fig. 2.1: Die zwei Varianten der Tetraeder-Orientierung, in normaler Orientierung (a) und Tetraeder um 180° um die Stapelebene gedreht (b). Gezeigt ist die resultierende Stapelfolge und die daraus entstehenden Bindungstypen (Seitenansicht), kubisches Bindungsverhalten mit um 45° verdrehter Bindung und der ausgerichtete hexagonale Typ.

Ramsdell Nomenklatur	3C	4H	6H	15R
Stapelfolge	ABC	ABAC	ABCBAC	ABCBABCACBCABAC
Hexagonalität	0%	50%	33,3%	40%
Raumgruppe nach Schoenflies	T_d^2	C_{6v}^4	C_{6v}^4	C_{3v}^5
Raumgruppe nach Mauguin	$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$R3m$
Atome pro Einheitszelle	2	8	12	10
Nicht äquiv. Einbaupl.				
Hexagonaler Typ	0	1	1	2
Kubischer Typ	1	1	2	3
Gitterparameter [Å]	$a_c = 4,3596$	$a = 3,073$ $c = 10,053$	$a = 3,080$ $c = 15,1173$	$a_R = 12,691$ ($\gamma = 13,9^\circ$) $a = 3,073$ $c = 37,81$

Tabelle 2.1: Kristallographische Daten von verschiedenen SiC-Polytypen [Jür1998].

Eines der auffälligsten Merkmale von Siliziumkarbid, ist die Vielzahl von kristallographischen Modifikationen bei gleicher Stöchiometrie, die man Polytypen nennt, entsteht durch Variation dieser unterschiedlichen Stapelsequenzen der Tetraederlagen. Die Stapelung in gleicher Orientierung resultiert nur in kubisch gebundenen Strukturen (Fig. 2.1a), die Stapelung mit wechselnd orientierten Schichten führt zu hexagonalen Anteilen in der Struktur. Mittlerweile sind über 250 verschiedene Polytypen bekannt, die sich in kubische, hexagonale und rhomboedrische Strukturen unterteilen lassen. In der für SiC üblichen Nomenklatur nach Ramsdell [Ram1947] werden diese Modifikation mit einem Großbuchstaben, für die Kristallstruktur (C = kubisch, H = hexagonal, R = rhomboedrisch) und einer Zahl, für die Anzahl der Tetraederlagen zur Komplettierung der Einheitszelle, benannt.

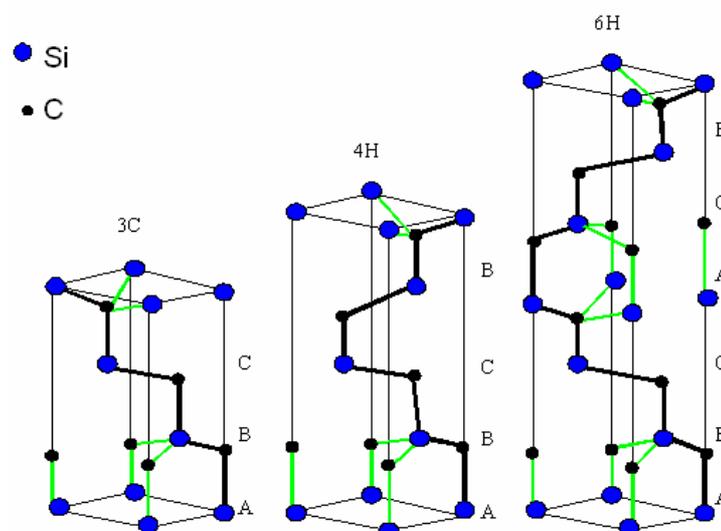


Fig. 2.2: Darstellung der Einheitszellen von 3C-, 4H- und 6H-SiC, die Buchstaben (A, B, C) kennzeichnen die Stapelfolge.

Die bekanntesten Polytypen sind der einzige kubische 3C-SiC, die hexagonalen Formen 4H- und 6H-SiC und der rhomboedrische Typ 15R-SiC. Eine kleine Übersicht über die kristallographischen Daten dieser ausgewählten Modifikationen liefert Tabelle 2.1, einige der Einheitszellen sind in Fig. 2.2 dargestellt. Da die kubische Form bei relativ niedrigeren Temperaturen gebildet wird, ist auch die Bezeichnung β -SiC für die Tieftemperaturform und α -SiC für die Hochtemperaturformen, also die hexagonalen und rhomboedrischen Polytypen, geläufig.

Diese Arbeit befasst sich ausschließlich mit der kubischen Modifikation 3C-SiC. In diesem Polytyp sind die Tetraeder nur in einer Orientierung gestapelt, wodurch sich eine ...ABCABC... Schichtfolge ergibt (siehe Fig. 2.3).

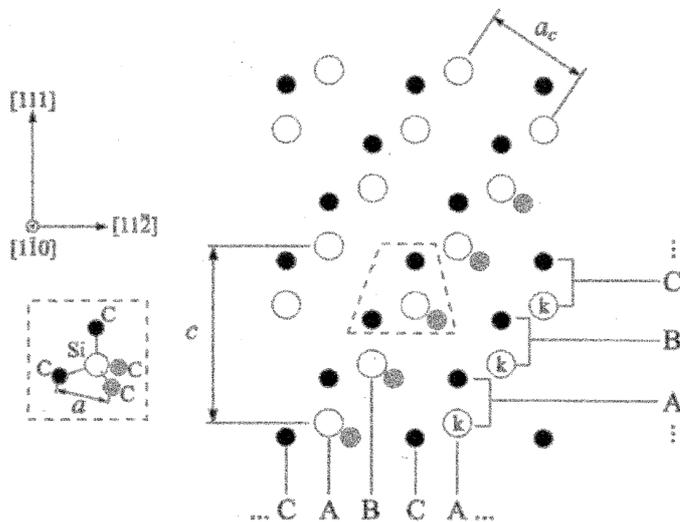


Fig. 2.3: Stapelsequenz der Si-C-Doppelschichten in 3C-SiC, in $(1\bar{1}0)$ Richtung. Das Inset zeigt die Orientierung der Tetraeder. [Jär1998]

3C-SiC kristallisiert in der Zinkblende- oder Sphalerit-Struktur (siehe Tab.2.1 und Fig. 2.4). Diese Kristallform gehört in die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ und wird Hexakistetraeder genannt. Deren Aussehen kann je nach Ausprägung der einzelnen Kristallflächen (Habitus) sehr unterschiedlich sein (Fig. 2.4).

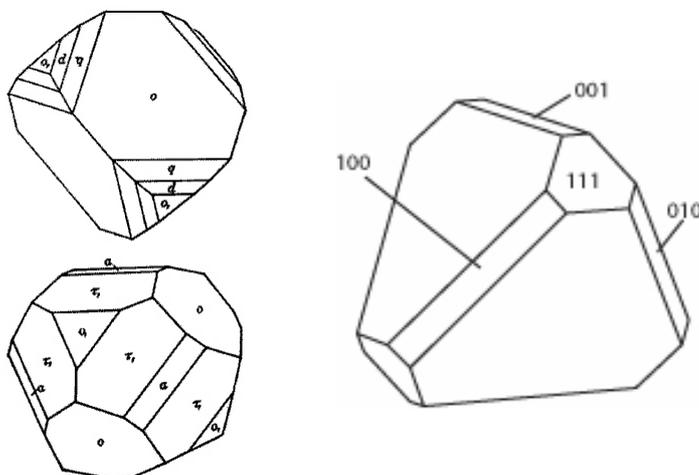


Fig. 2.4: Habitus von Hexakistetraedern.

Die kubische SiC-Form hat eine Gitterkonstante von $a_c = 4,3596 \text{ \AA}$ und ist der einzige Polytyp mit 0% Hexagonalität.

2.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Obwohl die gezielte Herstellung von Siliziumkarbid eines speziellen Polytyps problematisch und das Material schwer zu bearbeiten ist, ist SiC aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften in vielen Anwendungsgebieten von großem Interesse. Welcher Polytyp für eine bestimmte Anwendung am besten geeignet ist, erschließt sich durch den Vergleich der Eigenschaften der verschiedenen SiC-Modifikationen. Im Folgenden sind die wichtigsten Charakteristiken gesammelt.

Mechanische Eigenschaften: Wegen seiner diamantähnlichen Härte wurde SiC seit seiner Entdeckung als Schleifmittel genutzt. Heute sind natürlich noch einige Verwendungszwecke dazugekommen. SiC-Pulver und Fasern werden heute in hohem Maße in Verbundwerkstoffen verarbeitet, die hohe mechanische Belastungen aushalten sollen, wie z.B. für Bremscheiben oder Lager.

Polytyp	3C	4H	6H
Dichte $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$		3,21	
Härte nach Mohs		9,2 - 9,3	
Mikrohärte nach Knoop $\left(\frac{kg}{mm^2}\right)$		2900 - 3100	
Elastizitätsmodul (GPa)	400	440	440
Schallgeschwindigkeit $\left(\frac{m}{s}\right)$	12600 (300K)	13730 (20K)	13260 (300K)

Tabelle 2.2: mechanische Eigenschaften [Jär1998], [Gol2001], [Ker1969]

Thermische und chemische Eigenschaften: Aufgrund seiner hohen thermischen Belastbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen fast alle Chemikalien werden SiC-Keramiken heute oft als Tiegelmaterial oder zur Auskleidung für Hochtemperaturöfen eingesetzt. Aber nicht nur für Werkstoffe sind diese Eigenschaften von hohem Stellenwert, die Polytypen 4H- und 6H-SiC werden für Anwendungen in der Hochfrequenz-, Hochleistungs- und Hochtemperaturelektronik verwendet, weil sie dort wegen ihrer thermischen Stabilität und hohen Wärmeleitfähigkeit unverzichtbar sind. Direkt zusammenhängend mit dem Temperaturverhalten ist die chemische Reaktivität von Siliziumkarbid, die wenn überhaupt, erst bei sehr hohen Temperaturen auftritt. Leider gehen die Literaturdaten bzgl. thermischer oder chemischer Zersetzung von SiC zum Teil sehr auseinander. Unstreitig ist, dass SiC sublimiert, aber bereits die Temperatur wird unterschiedlich angegeben.

Eine der ältesten bekannten chemisch-thermischen Reaktionen von SiC ist Grundlage für das so genannte *Acheson-Verfahren der Graphitgewinnung* [Nig1962], welches das Bindungskräfteverhältnis $\text{Si-Si} < \text{Si-C} < \text{C-C}$ ausnutzt, um feinkristallinen Kohlenstoff in Anwesenheit von Silizium oder Silikaten über eine SiC-Zwischenstufe in Graphit umzuwandeln. Demnach zersetzt sich SiC bereits bei 2200°C unter Si-Verdampfung und Graphitbildung, weitere Quellen bestätigen dies [Pac2006]. Dem stehen allerdings andere Angaben gegenüber, wonach die Sublimationstemperatur von SiC mit 2700 oder 2839°C angegeben wird [Sca1960, Ngu2004]. Diese widersprüchlichen Daten könnten auf die Einflüsse von Kohlenstoff auf das Zersetzungsverhalten von SiC zurückzuführen sein. Dieser übt bei hohen Temperaturen eine stark reduzierende Wirkung aus, zum Einen wenn er in Form sehr kleiner Partikel fein verteilt vorliegt (direkte Reduktionswirkung), zum Anderen in Form von CO-Gas (indirekte Reduktionswirkung), bekannt von Hochofen-Prozessen [Lau2005]. Diese stark reduzierende Wirkung, wie beim Acheson-Verfahren, könnte den Sublimations- bzw. Zersetzungspunkt absenken, was den großen Unterschied zwischen den angegebenen Temperaturen erklären würde. Auch Unterschiede in der Reinheit des Materials, andere Additive oder Drücke könnten ein Grund für die Diskrepanz sein. Die wichtigsten thermischen Daten von SiC lassen sich Tabelle 2.3 entnehmen.

Ramsdell Nomenklatur	3C	4H	6H
Sublimationstemperatur	2200-2840°C		
Thermische Leitfähigkeit $\left(\frac{W}{cm K}\right)$	3,6	3,7	4,9
Ausdehnungskoeffizient (bei 300K) $\left(10^{-6} \frac{1}{K}\right)$	3,8	-	4,2 ($\perp c$) 4,68 ($\parallel c$)
Spezifische Wärmekapazität	0,69 $\frac{J}{g^{\circ}C}$		

Tabelle 2.3: Thermische Daten [Nig1962], [Jär1998], [Gol2001]

Mit anderen Stoffen reagiert Siliziumkarbid sehr eingeschränkt. In starken Säuren, Laugen, Salzen oder Lösungsmitteln ist SiC absolut beständig. Einzig durch einige alkalische Schmelzen und Halogenide wird es angegriffen.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist das Oxidationsverhalten von Siliziumkarbid. Nennenswerte Oxidation tritt nur in reinem Sauerstoff oder Wasserdampf auf und nur bei Temperaturen deutlich über 1000°C. Die Oxidationsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Kristallrichtung, höhere Temperaturen oder Verunreinigungen (z.B. Dotierungen) beschleunigen den Prozess. Generell zeigt die Oxidation bei SiC ein

Abklingverhalten, da sich eine SiO₂-Schutzschicht aufbaut, die die weitere Reaktion erschwert.

Elektrische und optische Eigenschaften: Siliziumkarbid ist ein indirekter Halbleiter, dessen vorteilhafte elektrische und optische Eigenschaften jene von anderen Halbleitern in vielen Punkten übertreffen, allerdings auch abhängig vom Polytyp variieren. SiC ist ein so genannter Wide-Bandgap-Halbleiter, das heißt er verfügt über eine recht große elektronische Bandlücke, verglichen mit anderen Halbleitern, wie Silizium oder Galliumarsenid. Aber das ist nur einer von vielen Gründen, weshalb SiC für optoelektronische Anwendungen von großem Interesse ist. Besonders seine hohe Durchschlagsfeldstärke, die selbst bei hohen Spannungen erheblich kleinere Strukturen auf Halbleiterbauelementen ermöglicht, macht SiC zum idealen Material für Hochfrequenz- und Hochleistungsbaulemente. Der hohe Brechungsindex macht es wiederum zu einem interessanten Material für die Photonik. Die Halbleitereigenschaften von SiC können wie bei allen Halbleitern durch Dotierungen gesteuert werden, allerdings gestaltet sich das Einbringen von Fremdatomen mit gewöhnlichen Methoden zum Teil schwierig. Dotiertes Material ist dann allerdings stabil und in hohem Maße strahlungsresistent. Eine Zusammenstellung der wichtigsten elektrischen und optischen Daten findet sich in Tabelle 2.4, zum Vergleich auch die entsprechenden Eigenschaften einiger anderer ausgewählter Halbleiter.

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si	GaAs	Diamant
Bandlücke (eV)	2,36	3,23	3,0	1,1	1,4	5,5
Durchschlagsfeldstärke ($\frac{MV}{cm}$) 300K	4,0	2,2	2,5	0,3	0,4	10
Beweglichkeit Elektronen ($\frac{cm^2}{Vs}$) 300K	800	900	400	1500	8000	1800
Beweglichkeit Löcher ($\frac{cm^2}{Vs}$) 300K	320	120	90	500	400	1400
Sättigungselektronen- driftgeschwindigkeit ($\frac{cm}{s}$)	2	8	12	10	6	-
Dielektrizitätskonstante		9,5		11,8	13,2	5,7
Brechungsindex		2,7		3,49	3,30	2,42

Tabelle 2.4: Elektrisch-optische Charakteristika von SiC. [Gol2001], [Jär1998], [LB2002]

Außer für die bisher genannten Anwendungen wird Siliziumkarbid, speziell 6H-SiC, außerdem als Substrat für Galliumnitrid-Wachstum eingesetzt, da die Gitterparameter sehr gut kongruieren. Auch 3C-SiC würde man für diesen Zweck (Wachstum von kubischem GaN) gerne nutzen, es mangelt allerdings zur Zeit noch an

einer günstigen einfachen Methode zur Herstellung einkristalliner Wafer und es gibt nur einen einzigen kommerziellen Anbieter. Aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften wurde das Mineral seit seiner Entdeckung als Schleifmittel verwendet, inzwischen wird es aber auch zu belastungsfähigen Verbundmaterialien für hohe mechanische und thermische Beanspruchungen verarbeitet. Hohe Stabilität gegen Oxidation und fast alle Chemikalien machen SiC zum idealen Material für Gas- und Flüssigfilterung, nur war es bislang nicht möglich, SiC mit definierter Porengröße herzustellen, weil sich das Material schlecht mechanisch oder chemisch bearbeiten lässt. Einen Überblick über die üblichen Herstellungsmethoden und deren Möglichkeiten gibt der nächste Abschnitt.

2.3 Herstellungsverfahren

Es gibt diverse Herstellungsmethoden für Siliziumkarbid, die sich, je nach Anforderungen an das Material, mehr oder weniger stark unterscheiden.

Das wichtigste Verfahren ist der bereits erwähnte Acheson-Prozeß. Noch heute wird das 1890 entwickelte Verfahren mit einer Jahresproduktion von über 700.000 t in großem Maße genutzt. Dafür werden in riesigen muldenförmigen Öfen (30m Länge, 3m Breite) Berge von Mischungen aus 40% Koks, 50% Quarzsand, 7% Sägemehl und 3% Kochsalz mittels Widerstandsheizung mit 8 kWh pro kg SiC auf 2300-2700°C erhitzt. Das zugesetzte Sägemehl soll dabei zur Porenbildung führen, in denen dann das SiC kristallisiert, das Kochsalz bindet einen großen Teil der metallischen Verunreinigungen. Das unter großem Energieaufwand gemäß der Bildungs-Reaktion $SiO_2 + 3C \longrightarrow SiC + 3CO \uparrow$ entstehende Material, besteht aus einer Mischung von SiC-Kristalliten, polykristallinen Agglomeraten und großen Mengen giftigen Kohlenmonoxids, das unter großen Kunststoffhüllen aufgefangen werden muss. Aufgrund der Verunreinigung der Ausgangsprodukte ist das mittels dieser Methode gewonnene SiC stark kontaminiert und daher nicht direkt für Halbleiteranwendungen brauchbar, es wird aber als Ausgangsmaterial für viele der anderen SiC-Herstellungsmethoden verwendet.

Da es in dieser Arbeit sowohl um SiC-Keramiken, als auch um monokristallines Material geht, werden an dieser Stelle die bekannten Herstellungsverfahren für SiC in zwei Gruppen vorgestellt, nämlich jene für so genanntes technisches SiC und solche für SiC mit Halbleiterqualität.

Technisches Siliziumkarbid: Bei dieser ersten Gruppe handelt es sich in der Regel um Verfahren, die ohne großen Aufwand, schnell, kostengünstig und großtechnisch einsetzbar sind. Ausgangsmaterial ist Pulver aus dem Acheson-Prozess, welches auf unterschiedlichen Wegen zu einem festen Volumen-Material, einer polykristallinen Keramik gebunden wird, die relativ starke Verunreinigungen aufweist.

Bezeichnung	Verfahren	Charakter
R-SiC	rekristallisiertes SiC: Gemisch aus ultrafeinem und grobem SiC-Pulver schwindungsfrei gebrannt bei 2300-2500°C	SiC-Eigenbindung relativ sauber 11-15% Porosität geringe Festigkeit gute Temperaturwechselbeständigkeit nicht dauerhaft oxidationsbeständig
HIP/ HP-SiC	heiß [isostatisch] gepresstes SiC: wie S-SiC, zusätzlich während des Sintervorgangs Drücke von über 2000bar	Eigenbindung und Fremdphasen fast porenfrei noch bessere mechanische Eigenschaften als S-SiC Press-Technik begrenzt Bauteile auf kleine geometrisch einfache Formen
S-SiC	drucklos/ festphasen-gesintertes SiC: SiC-Feinstpulver mit Sinteradditiven(?) bei 2000-2200°C unter Schutzgas gesintert (es existiert auch eine grobkörnige Variante)	Eigenbindung und Fremdphasen wenig Porosität (feinkörnige Variante) gute Temperaturstabilität hohe Korrosionsbeständigkeit hohe Temperaturwechselbeständigkeit hohe Wärmeleitfähigkeit hohe Verschleißbeständigkeit diamantähnliche Härte
LPS-SiC	flüssigphasen-gesintertes SiC: Siliziumkarbid-Pulver und Aluminiumoxid-Pulver im Drucksinterverfahren verdichtet mit 20-30 MPa bei über 2000°C	Fremdbindung höhere Dichte 3,24g/cm ³ feinkörnige Matrix fast porenfrei hohe Festigkeit/ Bruchzähigkeit
K-SiC	silikatisch gebundenes SiC: Gemisch aus groben und mittelfeinem SiC Pulver und 5-15% Alumosilikaten, an Sauerstoff gebrannt bei 900-1100°C	Fremdbindung geringer Herstellungsaufwand Erweichung bei hohen Temperaturen Eigenschaften durch Silikat dominiert
Si-SiC	Silizium-infiltriertes reaktionsgebundenes SiC: Fornkörper aus SiC und Kohlenstoff wird mit flüssigem Silizium infiltriert, während Sinterung reagieren Si und C zu einer SiC-Bindematrix	Eigenbindung und Fremdphasen besteht aus 85-94% SiC und 15-6% Si keine Restporosität schwindungsfrei Einsatz nur bis 1380°C (Schmelzp. von Si) hohe Festigkeit hohe Temperaturwechselbeständigkeit hohe Korrosionsbeständigkeit hohe Verschleißbeständigkeit
N-SiC	nitrid- oder oxynitridgebundenes SiC: - Sinterung eines Formkörpers aus SiC-Granulat und Si-Metallpulver in Stickstoff-Atmosphäre bei 1400°C, das metallische Si reagiert zu einer Siliziumnitrid-Bindematrix - anschließend Sinterung an Sauerstoff bei über 1200°C zur Bildung einer Oxid-Schutzschicht	Fremdbindung 10-15% Porosität hohe Oberflächenbeständigkeit höhere Biegebruchfestigkeit als R-SiC höhere Oxidationsbeständigkeit als R-SiC

Tabelle 2.5: Herstellungsverfahren für technisches SiC [Bre1998].

Dieses Material wird aufgrund seiner geringen Reinheit, technische Qualität oder schlechter, vor allem für Werkstoffe verwendet. Tabelle 2.5 gibt einen Überblick über die wichtigsten Herstellungs-Verfahren für technisches Siliziumkarbid.

Von den oben genannten Verfahren gibt es noch weitere Varianten, in denen zur Steigerung der Materialfestigkeit SiC- oder Kohlefasern integriert werden. Diese Materialien und die SiC-Materialien mit Fremdbindung werden dann auch als Verbundwerkstoffe bezeichnet, zu ihnen gehört auch in Polymer oder Metall-Matrizen eingebettetes SiC.

Halbleiterfähiges Siliziumkarbid: Die zweite Gruppe umfasst die Verfahren, die hochreines und möglichst einkristallines Material liefern sollen, entweder als Volumen-Material oder in Form dünner Filme. Verglichen mit der Präparation von technischem SiC sind diese Verfahren in der Regel verhältnismäßig aufwändig, langwierig und teuer. Um die hohe Reinheit des Materials zu erreichen werden in den meisten Fällen bereits Ausgangsstoffe mit besonders hoher Reinheit benötigt. Außerdem muss stets sichergestellt werden, dass während der Herstellung keine Verunreinigungen durch Ofen oder Tiegelgefäße in das Material eindiffundieren können. Ein weiterer schwieriger Punkt ist das Erzielen nur eines bestimmten Polytyps bei der Präparation. Tabelle 2.6 gibt einen Überblick über die gängigen Verfahren für Halbleiter-Siliziumkarbid.

Bezeichnung	Verfahren	Charakter
Lely-Verfahren	<ul style="list-style-type: none"> - doppelwandiger zylinderförmiger Tiegel mit Innen-Wand aus porösem Graphit - zwischen Innen- und Außenzylinder wird mit fein gemahlens Acheson-SiC gefüllt - Tiegel wird von außen auf 2500-2700°C aufgeheizt - SiC sublimiert und kondensiert infolge des Temperaturgradienten an der Innenwand des porösen Graphitzylinders in Form kleiner SiC-Plättchen 	<p>so genannte Lely-Plättchen hexagonal mit ca. 0,3mm Dicke gemischte Polytypen (75-95% 6H, Rest 4H und 15R, in sehr geringen Mengen auch 8H, 21R und 33R)</p> <p>geringe Reinheit durch Acheson Ausgangsmaterial</p>
modifiziertes Lely-Verfahren	<ul style="list-style-type: none"> auch PVT-Technik oder Tairov-Tsvetkov-Methode - wie Lely-Verfahren - SiC-Keimkristall befestigt an Decke oder Boden des Tiegels (im Temperaturgefälle) - sublimiertes SiC wächst auf Keimkristall auf - während Prozess Druck < 0,03bar (neuere Variante: einfacher Tiegel, SiC-Pulver auf dem Tiegelboden, von unten erhitzt, Keim an der Tiegeldecke) 	<p>Kristalle mit höchstens 50mm Durchmesser</p> <p>Polytyp 4H oder 6H (vorgegeben durch Keimkristall, beeinflussbar durch Temperatur-Gradient und Druck)</p>
Sublimations Sandwich-Methode	<ul style="list-style-type: none"> Verfahren nach Vodakov und Mokhov - dichter zylinderförmiger Graphit-Tiegel enthält eine gestapelte Anordnung so genannter Sandwichzellen und SiC-Pulver Reservoirs - 1600-2500°C, wärmste Zone in der Tiegelmitte - Aufbau der Sandwichzellen: ultraflache polykristalline (SiC-Pulver oder C- und Si-Pulver) oder einkristalline SiC-Quelle und darüber ein SiC-Substrat im Abstand von 0,02 bis 3mm - hochreines SiC-Ausgangsmaterial aus CVD-Herst. - dichter Tiegel, flache Quellen und zusätzliche SiC-Pulver Reservoirs führen zu einer gesättigten SiC-Dampf Atmosphäre in unmittelbarer Nähe der Substrate - Kondensation an den Substraten 	<p>höchstreine Kristalle nahezu defektfrei</p> <p>mehrere Kristalle gleichzeitig</p> <p>Polytyp 6H, 15R oder 4H (vorgegeben durch Substrat)</p>

Tabelle 2.6 - weiter nächste Seite

Bezeichnung	Verfahren	Charakter
CVD	Chemical Vapor Deposition - Abscheidung von SiC auf SiC-Substraten (homoepitaktisch) oder auf Substraten anderer Materialien oder Polytypen (heteroepitaktisch) durch Reaktion von Si und C enthaltenden Gasen - Substrat-Temperatur 1200-1800°C (je nach Polytyp) - niedermolekulare gasförmige Quellen für Silizium (meist SiH ₄ , auch Si ₂ H ₆ oder SiCl ₄) und Kohlenstoff (meist C ₃ H ₈ , auch C ₂ H ₂ , CH ₃ Cl, CH ₄ , CCl ₄ , C ₇ H ₈ oder C ₆ H ₁₄) oder eine gasförmige Quelle beider Elemente (z.B. CH ₃ SiCl ₃ oder (CH ₃) ₂ SiCl ₂)	hochreine SiC-Schichten relativ langsames Wachstum Schichtdicken von 5-20µm Verhältnis der Gase muß exakt eingestellt werden Polytyp abhängig vom Substrat und dessen Temperatur 6H, 4H und 3C
LPE	Liquid Phase Epitaxy - nicht als SiC-Schmelze möglich (SiC sublimiert) daher in „Lösung“ - Einsatz einer Transport-Schmelze, wie flüssiges Chrom, angereichert mit Si und C-Atomen oder flüssiges Silizium mit Kohlenstoff-Atomen (gelöst aus der Graphit-Tiegelwand) - Transport-Schmelze heißer als SiC-Keimkristall - Abscheidung aus der Transport-Schmelze bei 1650°C auf dem kühleren SiC-Substrat - verschiedene Varianten des Verfahrens (z.B. vertical dipping oder container-free - schwebend im magnetischen Feld)	hochreine SiC-Schichten Wachstum von polytypenreinen Schichten Polytyp 3C oder 6H Geschwindigkeit einige µm/h sehr einfache Dotierung
MBE	Molecular Beam Epitaxy - Abscheiden von SiC auf einem kristallinen Substrat (z.B. 6H-SiC, Si oder AlN) durch alternierende Zugabe aus einer Kohlenstoff- und einer Silizium-Quelle - Gasphasen-MBE Quellen: Si ₂ H ₆ und C ₂ H ₂ bzw. C ₂ H ₄ - Feststoff-MBE Quellen: polykristallines Si und pyrolytischer Kohlenstoff - Temperaturen relativ niedrig zwischen 700-1300°C	hochreine SiC-Schichten polytypenreine Schichten keine Defekte atomare Lagen Polytyp 3C, 2H oder 6H sehr kleine Wachstumsraten sehr teuer
Ionen-Implantation	- Beschuss von Silizium-Einkristallen mit ¹² C ⁺ -Ionen - Substrattemperatur >700°C - amorphe Schicht wird bei 500-1100°C ausgeheilt und führt zu sehr dünnen monokristallinen Schichten	sehr dünne Schichten teuer Nachbehandlung notwendig

Tabelle 2.6 - fortgesetzt: Gängige Herstellungsverfahren für halbleiterfähiges SiC [Dmi1998].

Interessanterweise ist der kubische Siliziumkarbid-Typ (3C-SiC) als einziger nur über teure Epitaxie-Verfahren herstellbar, was die Verwendungsmöglichkeiten z.B. für die Elektronik, deutlich einschränkt. Es gibt lediglich eine Firma weltweit, die „Hoya“ in Japan, die in der Lage ist, mittels eines modifizierten CVD-Verfahrens, 3C-SiC-Wafer herzustellen. Details zu dem patentierten Verfahren sind nicht bekannt.

SiC aus Silizium-organischen Precursoren: Eine Alternative zur Herstellung von 3C-SiC liefert eine weitere Gruppe von Methoden, bislang auf dem Halbleitersektor eher nicht etabliert, wohl aber in der Werkstoffkunde bekannt: Siliziumkarbid auf Basis einer karbothermischen Reduktion Si-organischer Gele.

Dabei werden flüssige oder/und lösliche Si- oder/und C-haltige, vernetzbare organische Verbindungen eingesetzt, so genannte Monomere, die durch

Polykondensation (Sol-Gel-Prozess, siehe Kap. 3) oder Polymerisation oder/und Entzug des Lösungsmittels, eine amorphe feste Zwischenstufe bilden, die Silizium und Kohlenstoff im geeigneten Mengenverhältnis enthält. Dieses glasartige Material wird anschließend bei geeigneten hohen Temperaturen ($>2000^{\circ}\text{C}$) in sauerstofffreier Atmosphäre gesintert, wobei Siliziumkarbid gebildet wird. In der Regel erhält man, abhängig vom Verfahren, auf diesem Weg kristalline Filme oder Pulver, des Polytyps 3C. Auch die Herstellung von porösen Strukturen durch die Verwendung von Kohlenstoff- oder karbonisierbaren Templaten ist bekannt. Die Wahl des geeigneten Prozesses hängt dabei stark von der Art des Precursors ab. Außer der Polymerisierbarkeit oder Polykondensierbarkeit, spielt auch eine Rolle, ob das Monomer nur Si enthält, so dass eine Kohlenstoffquelle extra zugeführt werden muss, oder ob bereits beide (Si und C) im Molekül enthalten sind.

Zur Präparation von SiC aus organischen Precursoren existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Verfahren dieser Art zeichnen sich durch niedrige Produktionskosten und geringen Zeit- und Energieaufwand aus. Davon abgesehen bringt der flüssige Charakter des Materials zusätzliche Vorteile bei der Verarbeitung, wie das Einbringen in poröse Strukturen oder Beschichtungen mit gängigen Dip- oder Spincoating-Verfahren.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Präparationsmethode basiert auf einem so genannten Sol-Gel-Prozess, der Hydrolyse und Kondensation einer organischen Siliziumverbindung. Auf die Funktionsweise des Sol-Gel-Prozesses und bisherige Anwendungen zur Präparation von Siliziumkarbid wird in Kapitel 3 näher eingegangen.

SiC durch Pyrolyse Silizium-organischer Verbindungen: Eine weitere Methode zur Herstellung von SiC, die sich von der vorangegangenen vor allem dadurch abgrenzt, dass kein Sol-Gel-Prozess durchlaufen wird und zunächst kein Silikat gebildet wird, ist die Pyrolyse Si-organischer Substanzen. Bei diesem Verfahren wird eine organische Siliziumverbindung, die idealerweise relativ viel Kohlenstoff enthalten sollte, thermisch zersetzt. Dazu wird diese beispielsweise auf ein Substrat aufgebracht, getrocknet und anschließend bei $1000\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ pyrolysiert. Dabei werden durch die lokale Nähe von Si- und C-Atomen in den Molekülen der Substanz, Si-C-Bindungen gebildet, die mit der Zeit immer mehr zu einem amorphen Siliziumkarbid-Netzwerk zusammenwachsen. Dieses muss anschließend bei höheren Temperaturen kristallisiert werden. Da dieses Verfahren sehr von der Stöchiometrie der zu zersetzenden organischen Moleküle

abhängt, also wo, wie und wie viele Si- und C-Atome zueinander angeordnet sind, ist die meiste Forschungsaktivität auf diesem Gebiet der Entwicklung des optimalen Precursors für diesen Zweck gewidmet. Beispiele für solche Verbindungen sind Polyphenylsiloxan, Polycarbosilan, Polymethylchlorsilan oder auch Si-haltige Copolymere.

2.4 Dotierung

Obwohl die so genannten Wide-Bandgap-Halbleiter aufgrund hoher Ionisationsenergien und Selbstkompensations-Effekte in der Regel als schwer dotierbar gelten, existieren für Siliziumkarbid typische Dotierungen, beispielsweise Stickstoff als flacher Donator und Aluminium als flacher Akzeptor. Nominell undotiertes SiC ist in der Regel als Folge unvermeidbarer Stickstoffkontamination bei der Herstellung bereits n-leitend, selbst wenn es unter hochreinen Bedingungen gewachsen ist. Fortschritte in der SiC-Technologie haben zu einer breiten Palette von Dotierungen für n- oder p-Leitung geführt, Fig. 2.5 zeigt die wichtigsten inklusive ihrer Energieniveaus innerhalb der Bandlücke, unterschieden nach den Polytypen 3C, 4H und 6H.

Es gibt drei Techniken zur Dotierung von Siliziumkarbid, entweder während der Kristallzucht oder nachträglich durch Diffusion bzw. Ionenimplantation. Eine vierte Methode, die nur für Phosphordotierungen verwendet wird, da dieses mit anderen Methoden nur schwer einbaubar ist, ist die Neutronentransmutation.

Dotierung während der Kristallzucht: Wie bereits erwähnt, wird Stickstoff während des Kristallwachstums sehr leicht eingebaut, auch ungewollt aus der Apparatur. Aluminium und Bor werden, wenn zugesetzt, ebenfalls leicht während des Wachstums eingebaut, bei der Herstellung von technischem SiC kommen diese als natürlich auftretende Verunreinigung im Material vor. Auch der Einbau einiger Übergangsmetalle war schon erfolgreich. Die Dotierkonzentration wird über den Gasdruck des Dotierelements, die Wachstumsgeschwindigkeit und Temperatur geregelt.

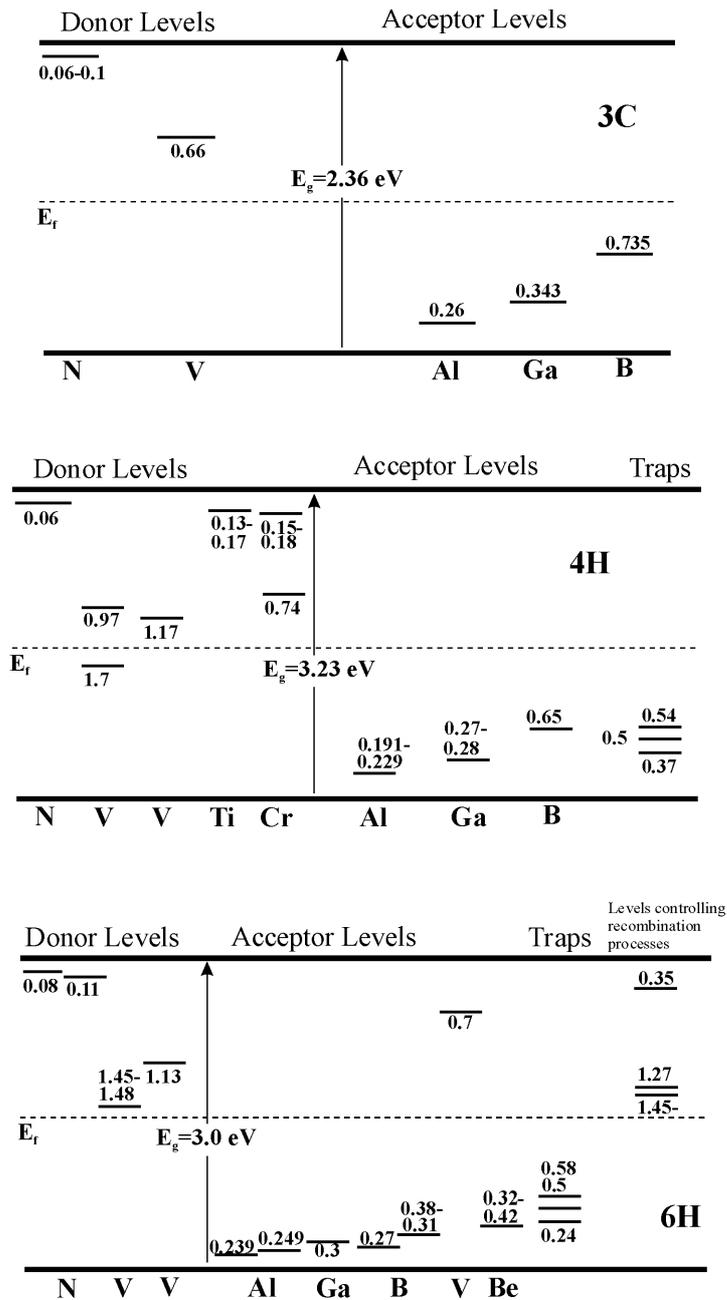


Fig. 2.5: Energieniveaus der gängigen Dotierungen in Siliziumkarbid, unterschieden nach den Polytypen 3C, 4H und 6H. [LB2002].

Dotierung durch Diffusion: Das Einbringen von Fremdatomen mittels Diffusion ist eine der gängigsten Methoden zur Dotierung von Halbleitern. Da allerdings die effektiven Diffusionskoeffizienten bei Siliziumkarbid um mehrere Größenordnungen niedriger sind, als beispielsweise in Silizium, ist diese Methode hier für praktische Anwendungen ungeeignet, wurde aber schon für diverse Dotierelemente untersucht.

Dotierung durch Ionenimplantation: Die einzige Alternative zur Dotierung während der Kristallzüchtung ist das Einbringen von Fremdatomen mittels Ionenimplantation. Sie hat allerdings in SiC zwar nur eine geringe Eindringtiefe, die aber für die meisten Bauelemente ausreicht. Hauptdotierelemente waren hier ebenfalls Stickstoff, Aluminium und Bor, aber auch noch eine ganze Reihe weiterer Elemente. Während das Implantieren und Aktivieren von Donatoren in SiC mit dieser Methode sehr gut funktioniert, ist das Einbringen von Akzeptoren relativ schwierig. Sie können zwar bei genügend hoher Energie auch eingebracht werden, hinterlassen aber aufgrund ihres relativ großen Durchmessers derart schwere Schäden im Kristallgitter, dass es nach der Implantation rekristallisiert werden muss. Bei etwa 1600°C mittels Hochfrequenzheizung oder Laser versucht man das Gitter langwierig auszuheilen. Die p-Dotierung von SiC mittels Ionenimplantation gilt daher als nicht besonders effektiv.

Dotierung durch Neutronentransmutation: Eine Donator-Dotierung mit Phosphor ist zwar während des Kristallwachstums bisher noch nicht gelungen, aber mittels Ionenimplantation. Eine weitere Möglichkeit ist der Beschuss von SiC mit thermischen Neutronen, der dort die Kerntransmutation von ^{30}Si zu ^{31}P verursacht. Leider entstehen bei dieser aufwändigen Methode noch einige Nebenprodukte, wie Stickstoffdotierung durch Kerntransmutation von ^{13}C nach ^{14}N und Gitterlücken. Außerdem müssen die bestrahlten Proben wegen der hohen Aktivität vor der weiteren Verwendung mehrere Wochen lagern. Daher ist diese Methode der Dotierung für Anwendungen nicht praktikabel.

3 Sol-Gel-Processing

3.1 Entwicklung

Als Sol-Gel-Prozesse werden alle Verfahren bezeichnet, bei denen zunächst eine kolloidale Suspension, ein sogenanntes Sol hergestellt wird, welches anschließend geliert und über Alterungs-, Trocknungs- und Sinterprozesse in eine feste Keramik umgewandelt wird. Dabei ist ein Sol hier als stabile Verteilung kleiner fester Partikel (1-100 nm) in einer Flüssigkeit definiert, die nicht agglomerieren oder sedimentieren. Viskose Gele wiederum bestehen aus einem zusammengewachsenen Netzwerk solcher Partikel, in dessen Zwischenräumen Flüssigkeit/Lösungsmittel eingelagert ist. Am häufigsten werden mit diesem Verfahren oxidische Keramiken (vor allem SiO_2) hergestellt, die vor allem wegen ihrer hohen Härte, ihrer mechanischen, chemischen und thermischen Stabilität von hohem Interesse sind. Da Keramiken (Gläser inbegriffen) gewöhnlich mit Hochtemperaturverfahren, beispielsweise aus der Schmelze oder mittels Drucksinterung, unter extremen Bedingungen geschaffen werden müssen, ist der Sol-Gel-Prozess mit seinen vielen Vorteilen und insgesamt niedrigeren Prozesstemperaturen eine praktische Alternative zur Keramikherstellung, wie im Folgenden weiter erläutert wird.

Auf solchen Prozessen basierende Verfahren wurden bereits mehrere tausend Jahre vor Christi Geburt intuitiv angewendet, in Europa, Asien und Nordafrika, ohne dass man sie wissenschaftlich verstand. Dabei wurden jeweils zur Verfügung stehende Materialien, wie Sand, Asche, Wasser, Salze, und Metalloxide (für die Farbe), zu einer Art Paste gemischt. Aufgetragen auf Töpferwaren wurden daraus nach dem Brennen

Verzierungen oder Glasierungen. Erste Zeugnisse der Nutzung solcher Verfahren wurden sogar in den Farben von ca. 17000 Jahre alten Höhlenmalereien gefunden. Wie viele praktische Fertigkeiten wurden auch diese nach dem Untergang des römischen Reiches nicht weiter entwickelt und gerieten in Vergessenheit. Die nächste wichtige Entwicklung auf diesem Gebiet war erst 1644 die Entdeckung der Herstellung von sogenanntem Wasserglas [Hel1644], einer glasig erstarrten Schmelze aus SiO_2 und Alkalikarbonaten (*festes Wasserglas*), die unter Druck in Wasser zur Lösung gebracht werden kann (*flüssiges Wasserglas*) und wiederum unter Säurezugabe Silikate bildet. Obwohl intensiv untersucht, erkannte man erst Mitte des 19. Jahrhunderts den Nutzen von Wasserglas für Glasierungen (Porzellan) oder als Keramikbinder. Zeitgleich gelang es auch, ähnliche Verfahren für andere Oxide zu entwickeln [Ber1832, Ebe1842]. Wenige Jahre später überschlug sich die Entwicklung auf dem Gebiet der Sol-Gel-Materialien. Während Wissenschaftler wie Becquerel, Faraday oder Tyndall sich intensiv mit den physikalischen Eigenschaften von Kolloiden beschäftigten, wurden die ersten organisch-basierten Sol-Gel-Verfahren durch die erfolgreiche Herstellung von Metall-Alkoxiden möglich [Ebe1846]. Mit der ständigen Entwicklung neuer Precursor-Materialien für Sol-Gel-Verfahren und dem wachsenden Verständnis der ablaufenden Prozesse und deren Steuerung, erweiterte sich mit der Zeit auch das Spektrum der Anwendungen. Was vor langer Zeit mit Farben und Glasierungen begann, konzentriert sich heute auf Spezialkeramiken für Luft- und Raumfahrt, Verteidigung, Sport oder Medizin. Auch für Katalysatorträger-Materialien, mechanische, chemische oder thermische Schutzbeschichtungen ist der Sol-Gel-Prozess sehr gefragt, sowie für Optik, Elektronik oder Sensorik. Sogar die Herstellung von Keramiken in speziellen Formen, wie Fasern, Nanodrähten oder Mikrokugeln ist so möglich.

Die entscheidenden Vorteile der Sol-Gel-Verfahren gegenüber anderen Methoden der Oxid-, Glas- oder Keramikherstellung liegen vor allem in den insgesamt niedrigeren Prozesstemperaturen. Die kolloidalen Suspensionen (Sole) sind bei Raumtemperatur flüssig und lassen sich dadurch, anders als Schmelzen, ohne hohe Temperaturen leicht als dünne Schichten auftragen oder in Formen füllen. Dadurch entfällt auch die Kontamination mit Fremdstoffen, die beim Schmelzen in Hochtemperatur-Öfen oft ein Problem darstellt. Auch bei der nachfolgenden Trocknung und Sinterung kommt der Sol-Gel-Prozess mit Temperaturen aus, die weit unter der Schmelz- bzw. Kristallisierungstemperatur der jeweiligen Keramik liegen. Die hergestellten Materialien sind in der Regel hochrein, da die Precursoren zur Herstellung

der Sole eine wesentlich höhere Reinheit haben, als die Ausgangsstoffe für übliche andere Methoden, bei viel geringeren Kosten. Da sich Precursoren unterschiedlicher Metalle bei Raumtemperatur mischen lassen, sind sehr einfach beliebige homogene Dotierungen möglich. Die gesamte Herstellung erfolgt unter relativ milden chemischen Bedingungen, da man für die Steuerung der Reaktionen zwar einen basischen oder sauren Katalysator benötigt, jedoch keine extremen pH-Werte, so dass auch Anwendungen oder Funktionalisierungen für biologisch sensible Bereiche möglich sind [Wri2001]. Die Gelierungs- und Härtungsmechanismen sind heute so gut steuerbar, dass man sowohl hochporöse oder polykristalline, als auch dichte Materialien mit sehr guter optischer Qualität herstellen kann.

Nachteilig sind leider die hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit einiger Precursoren oder die gegenüber anderen Verfahren etwas langwierigere behutsame Gelierung und Trocknung, um Rissbildung durch Schrumpfung zu vermeiden.

3.2 Funktionsweise

Ein keramisches Material auf Sol-Gel-Basis durchläuft während seiner Herstellung fünf Phasen:

- Hydrolyse und Kondensation
- Gelierung
- Alterung
- Trocknung
- Sinterung

Hydrolyse und Kondensation: Ein Sol-Gel-Prozess wird durch zwei Reaktionen bestimmt, der Hydrolyse eines Precursors (Ausgangsverbindung) und der Kondensation, die schließlich zur Bildung eines Gels führt. Precursoren für den Sol-Gel-Prozess sind Moleküle, bestehend aus einem (Halb-)Metall als Zentralatom, umgeben von mehreren nichtmetallischen Liganden. Diese Liganden können dabei organischen oder anorganischen Charakter haben. Zu den Verbindungen mit organischen Liganden gehören die sogenannten Metall-Alkoxide (auch: Metallalkyle) aus der Familie der metallorganischen Verbindungen, und die Salze organischer Säuren. Vertreter für Verbindungen mit anorganischen Liganden sind die Metallsalze

anorganischer Säuren. Entsprechend dieser Unterscheidung teilt man die Sol-Gel-Prozesse je nach Art des Precursors in zwei große Gruppen ein: Jene, die auf der Hydrolyse von Metall-Alkoxiden im organischen Medium basieren und diejenigen, bei denen Metallsalze in wässrigen Lösungen hydrolysiert werden. Im Folgenden wird ausschließlich auf den Alkoxid-basierten Sol-Gel-Prozess, dem auch das in dieser Arbeit verwendete Verfahren angehört, eingegangen. Zu den auf Metallsalzen basierenden Varianten wird auf weiterführende Literatur verwiesen [Bri1989] [Wri2001].

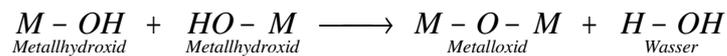
Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden: Der Begriff „Alkoxid“ hat seine Wurzeln in der organischen Chemie. Dabei bezeichnet man Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff der Form C_nH_{2n+2} als Alkane (Beispiele: Methan CH_4 , Ethan C_2H_6). Wird davon ein Wasserstoffion (Proton) entfernt, so erhält man eine Alkylgruppe $\bullet C_nH_{2n+1}$ mit einem bindungsfähigen Elektron (Beispiele: Methylgruppe $\bullet CH_3$, Ethylgruppe $\bullet C_2H_5$). Wird an dieser Stelle eine Hydroxylgruppe ($\bullet OH$) angebunden, so erhält man einen Alkohol der Form HOC_nH_{2n+1} (Beispiele: Methanol $HOCH_3$, Ethanol HOC_2H_5). Entfernt man wiederum ein Proton eines Alkohols, so bleibt eine Gruppe mit einer offenen Bindung übrig, die Alkoxygruppe der Form $\bullet OC_nH_{2n+1}$ (Beispiele: Methoxygruppe, $\bullet OCH_3$, Ethoxygruppe $\bullet OC_2H_5$). Die Alkoxygruppen sind die Liganden von denen ein Metallatom in einem Metallalkoxid umgeben ist.

Das häufig untersuchte und in dieser Arbeit genutzte Metallalkoxid ist ein Precursor für die Sol-Gel-Synthese von Siliziumdioxid (SiO_2): Tetraethoxysilan (Tetraethylorthosilikat) oder kurz TEOS. Hierbei handelt es sich um ein Siliziumatom, dass von vier Ethoxygruppen umgeben ist.

Wie bereits erwähnt, basiert der Sol-Gel-Prozess auf zwei Reaktionen, der Hydrolyse eines Precursors, hier speziell am Beispiel eines Metallalkoxides, und der Kondensation zur Bildung des Gel-Netzwerkes. Als Hydrolyse bezeichnet man die Reaktion der Alkoxide mit Wasser zu Metallhydroxiden. Dabei wird jeweils eine Alkylgruppe von einem Alkoxid-Liganden abgespalten und dafür ein Proton aus dem Wassermolekül aufgenommen, welches zur Bildung eines Hydroxyl-Liganden ($\bullet OH$) am Metallatom führt. Die Alkylgruppe bildet mit dem vom Wassermolekül verbliebenen Hydroxyl-Ion einen Alkohol. Die Hydrolyse-Reaktion kann auch wie folgt geschrieben werden (M = Metallatom, R = Alkylgruppe):



Kondensation nennt man wiederum eine weitere Reaktion, bei der sich wiederum zwei Metallhydroxid-Moleküle zu einem Metalloxid verbinden. Dabei gibt das eine Molekül ein komplettes Hydroxyl-Ion ab, das andere Metallhydroxid nur ein Proton. An dieser Stelle werden die beiden Moleküle oxidisch verbunden, das abgegebene Hydroxyl-Ion und das Proton bilden ein Wassermolekül, welches frei wird. Die Kondensations-Reaktion kann auch wie folgt geschrieben werden:



Diese Reaktionen können an jedem reaktionsfähigen Liganden eines Metallalkoxid-Moleküls stattfinden. Deren Anzahl ist von Precursor zu Precursor verschieden und wird als Funktionalität f des Alkoxids bezeichnet. Die meisten typischen Oxid-Precursoren sind bi- ($f=2$), tri- ($f=3$) oder tetrafunktional ($f=4$). Bestimmte äußere Faktoren, wie z.B. zu niedrige Wasserkonzentrationen, können zu effektiv niedrigerer Funktionalität führen, da dann nicht alle Liganden reagieren können.

Der bereits genannte SiO_2 -Precursor Tetraethoxysilan (TEOS), der auch in dieser Arbeit verwendet wurde, ist tetrafunktional ($f=4$). Da Silizium im Vergleich zu Übergangsmetallen eine relativ hohe Elektronegativität besitzt und als Zentralatom eine kleinere partielle positive Ladung aufweist, hydrolysieren Siliziumalkoxide relativ langsam, diese Geschwindigkeit nimmt sogar noch weiter ab, je längerkettig die Alkoxid-Liganden sind. Daher beschleunigt man die Reaktion mit der Hilfe saurer oder basischer Katalysatoren, die zu einer pH-Wert-Änderung und damit zu einer größeren Konzentration von H^+ - oder OH^- -Ionen in der Reaktionslösung führen. Dabei führt bei der sauren Synthese, die Anwesenheit vieler H^+ -Ionen zur vorübergehenden Kompensation der starken negativen Ladung der Alkoxid-Liganden (Protonation, siehe auch Fig. 3.1a), sodass sich die Alkyl-Gruppen schneller vom Molekül lösen können und so die Hydrolyse beschleunigt abläuft. Bei der basischen Synthese dagegen, sorgen die OH^- -Ionen für einen beschleunigten Kondensationsprozess, da sie durch ihre nukleophile Wirkung vorübergehend ein Proton aus den Hydroxyl-Liganden aufnehmen können (Deprotonation, siehe auch Fig. 3.1b). Die Zugabe von Katalysatoren beeinflusst nicht nur Hydrolyse- und Kondensationsraten, sondern hat, durch Veränderungen der Partzialladungen auf den Molekülen in verschiedenen Stufen der Reaktion, auch Auswirkungen auf die Mikrostruktur und damit das Aussehen des Gels.

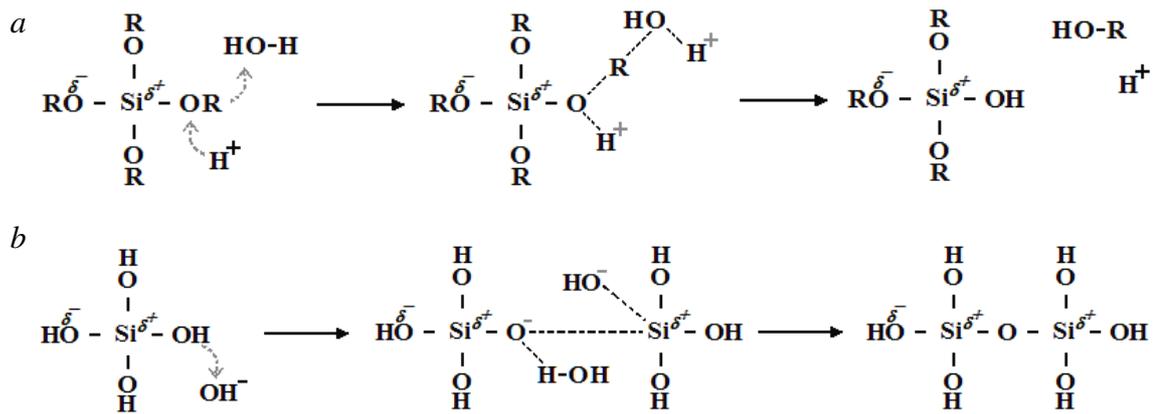


Fig. 3.1: Effekte von Katalysatoren im Sol-Gel-Prozess, hier am Beispiel eines Silizium-Alkoxid basierten Gels. a) Beschleunigte Hydrolyse-Reaktion bei saurer Synthese – Effekt der Protonation, b) Beschleunigte Kondensations-Reaktion bei basischer Synthese – Effekt der Deprotonation.

Die Ursache dafür liegt in der Verlagerung der Reaktionsgewichte, so reagieren bei einer sauren Synthese die weniger positiven Teile der Moleküle schneller, der Schwerpunkt liegt daher auf den äußeren Enden, was zum Wachstum sehr langkettiger Moleküle mit wenig Verzweigungen führt. Bei einer basischen Katalysierung reagieren die stärker positiven Teile der Moleküle schneller, daher liegt der Reaktionsschwerpunkt auf den zentralen Bereichen, es bilden sich kurze stark verzweigte Moleküle. Diese Effekte führen zum Teil zu völlig unterschiedlichem Aussehen des Endproduktes. Wird beispielsweise TEOS mit Salzsäure katalysiert, so erhält man ein klares monolithisches Gel, verwendet man dagegen Ammoniak so bilden sich unter bestimmten Bedingungen monodisperse kugelförmige Partikel, die so genannten Stöber-Partikel [Stö1968].

Gelierung: Anders als bei einigen anderen chemischen Reaktionen gibt es bei Sol-Gel-Prozessen keinen speziellen „Gel-Punkt“ oder eine „Gelierungszeit“, sondern eine Phase der allmählichen Zunahme der Viskosität. Dabei wachsen die Molekülketten durch Kondensationsreaktionen immer mehr in die Länge, bis das Netzwerk von einem Ende des Gefäßes zum anderen reicht das Gel fest ist. Wie lange ein Sol zum Gelieren braucht ist vom Precursor, der Menge und Art des Katalysators und der Lagerungstemperatur abhängig.

Alterung (Aging): Ist ein Sol erstmalig geliert, setzt der Alterungsprozess eines Gels ein. Dabei nimmt die Vernetzung des Gels, verursacht durch Interporen-Kondensationen der noch nicht abreagierten Hydroxylgruppen (Hydroxylation), stark

zu. Nach außen hin äußert sich dies in der Schrumpfung des Gels und dem Austreten von Flüssigkeit. Der Volumenverlust tritt auf, da viele der schwachen Alkoxy- und Hydroxy-Bindungen durch kürzere stabile Oxid-Bindungen ausgetauscht werden (Fig. 3.2), außerdem durch das Zusammenziehen der Poren.

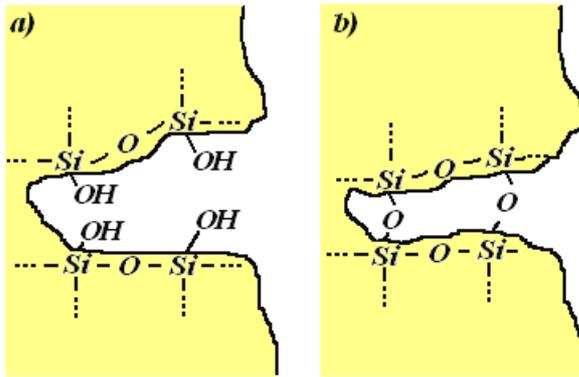


Fig. 3.2: Kondensation der Hydroxylgruppen führt zur Schrumpfung der Poren.

Bei der austretenden Flüssigkeit handelt es sich zum einen um Wasser, das durch die Hydroxylation entsteht und zum anderen um Lösungsmittel, welches durch die Schrumpfung aus den Poren herausgedrückt wird. Dieser Vorgang wird als „Synärese“ bezeichnet. Die Alterung eines Gels ist abhängig von pH-Wert, der Zusammensetzung und besonders von der Temperatur, so kann die Synärese bei Raumtemperatur sogar mehrere Monate dauern.

Trocknung (Verdichtungsphase I): Da Gelierung und Alterung eines Gels in der Regel unter Luftabschluss stattfinden, ist das poröse Netzwerk des Materials danach immer noch mit Flüssigkeit (Wasser und Lösungsmittel) gefüllt, was sich in vielen Fällen als Trübung bemerkbar macht. Diverse Trocknungsmethoden für Sol-Gel-Materialien sollen diese aus der Struktur entfernen, mittels unterschiedlicher Temperaturen, Drücke und Zeiten. Typische Trocknungs-Temperaturen für solche Gele liegen in der Regel zwischen 60 und 200°C und werden abhängig vom Siedepunkt des Lösungsmittels und der Trocknungsstufe des Materials gewählt.

Der normale Trocknungs-Prozess bei Gelen gliedert sich in vier Stufen [Bri1989]:

- Constant Rate Period

Dabei handelt es sich um eine Phase konstanter Schrumpfung und Flüssigkeitsabgabe ($\Delta V_{\text{Gel}} = \Delta V_{\text{Abgabe Flüssigkeit}}$), indem Feuchtigkeit an der Gel-Oberfläche verdunstet und durch Kapillarkräfte Porenflüssigkeit aus dem Innern konstant an die Oberfläche nachströmt. Durch den entstehenden Unterdruck in den Poren wird das noch nachgebende Material zusammengezogen. Das Gel schrumpft und gewinnt an Dichte.

- Critical Point

Ende der ersten Trocknungsphase. Ab diesem Punkt ist das Gel so fest, dass die Kräfte durch die nach außen strömende Flüssigkeit nicht mehr durch flexiblen Volumenverlust ausgeglichen werden können, es kommt zur Rissbildung. Vermindert oder sogar vermieden werden kann dies durch eine homogene ausreichend lange Alterung des Gels, da vermehrte oxidische Bindungen im Material Stabilität geben und so der Rissbildung entgegenwirken.

- First Falling Rate Period

Im Material ist kein konstanter Flüssigkeitstransport an die Oberfläche mehr möglich, die Kapillarkräfte reichen nicht mehr aus. Die außen liegenden Poren trocknen zuerst, die weitere Verdampfung muss aus tieferen Poren erfolgen. Durch die geringere Oberfläche verlangsamt sich die Verdampfungsrate und damit der Trocknungsprozess deutlich. Da die Außenbereiche des Gels zuerst trocknen, nimmt in diesem Bereich auch die Dichte zuerst zu (und entsprechend das Volumen ab), die Poren schließen sich teilweise.

- Second Falling Rate Period

Durch zunehmende Trocknung und damit starker Verdichtung des Gels in den äußeren Bereichen, ist keinerlei Flüssigkeitstransport zur Oberfläche mehr möglich. Die Flüssigkeit aus tiefer liegenden Poren kann nur noch gasförmig nach außen treten, die Trocknung wird dadurch weiter verlangsamt.

Spezielle Trocknungsverfahren [Bri1989]: In Fällen, wo kein Volumenverlust erwünscht ist oder Rissbildung ohne großen Zeitaufwand durch Alterung vermieden werden soll, setzt man eine spezielle Methode zur Trocknung ein, die so genannte „Superkritische“ oder „Hyperkritische“ Trocknung. Da Schrumpfung und Risse durch die Kapillarkräfte entstehen, müssen diese vermieden werden. Dafür wird das Material im Autoklaven über die kritische Temperatur T_C erhitzt und einem Druck oberhalb des kritischen Druckes P_C ausgesetzt. An diesem Punkt ist die Dichte von flüssiger und gasförmiger Phase gleich, es gibt keine Flüssigkeitsoberfläche und es treten keine Kapillarkräfte mehr auf. Das Gel trocknet genau im porösen Anfangszustand, man erhält ein Material mit vergleichsweise geringer Dichte und mit Luft gefüllten Poren.

Entsprechend der verschiedenen Zustandsformen der Gele, gibt es für diese unterschiedliche Bezeichnungen, Hydrogel (unbehandelt, nasses Gel), Xerogel (unter Normalbedingungen getrocknet) und Aerogel (hyperkritisch getrocknet porös).

Weitere Erwärmung (Verdichtungsphase II): Lediglich bei Gelen mit biologischen Komponenten oder organischen Funktionalisierungen bleibt man bei der Temperaturbehandlung bei Trocknungsprozessen bei/nahe der Raumtemperatur. Andere Gele werden danach höheren Temperaturen ausgesetzt, um die Struktur zu festigen und zu verdichten. Dieser zweite Temper-Bereich erstreckt sich etwa von 150°C bis 700°C, die Überschneidung mit den Temperaturen der Trocknungsphase ist nicht ungewöhnlich, da diese Grenz-Temperaturen materialabhängig variieren. In dieser Phase treten drei wesentliche Prozesse auf, die Zersetzung organischer Reste, weitere Kondensation der OH-Gruppen und strukturelle Relaxation des Netzwerks. Die Zersetzung organischer Reste, wie z.B. nicht abreagierter Alkoxid-Gruppen, beginnt bei ca. 190°C, läuft aber erst mit Erreichen der Karbonisierungstemperatur zwischen 360 und 400°C vollständig ab, durch Verbrennung (mit O₂) bzw. Verkohlung (ohne O₂). Kondensationsreaktionen im Netzwerk und an den Oberflächen, die während Gelierung und Trocknung bereits ständig abliefen, setzen sich auch in diesem Temperaturbereich fort, mit einem Maximum bei 570°C. Diese beiden Reaktionen und die Relaxationserscheinungen sind begleitet von Gewichtsverlust und Schrumpfung, allerdings in wesentlich kleinerem Umfang als bei der Trocknung.

Sinterung (Verdichtungsphase III): Oberhalb von 600°C treten zunächst kaum noch strukturelle Veränderungen des Gels auf. Die Dichte und Struktur unterscheidet sich allerdings noch erheblich von Gläsern oder Keramiken. Eine weitere Verdichtung und damit Stabilisierung erreicht man durch die Sinterung. Dafür wird das trockene Gel auf eine Temperatur nahe der Glasübergangs-Temperatur des (Ziel-)Materials erhitzt. Diese Temperatur markiert bei einem Glas oder einer Keramik den Temperatur-Punkt (oder Region), an dem die thermische Energie groß genug ist, sodass das sogenannte *viskose Fließen* einsetzt. Dieses bewirkt im Gel ausgedehnte strukturelle Neuorganisation, führt zur Schließung verbliebener Poren und so zu starker Verdichtung. Wo diese Übergangs-Temperatur für das entsprechende Gel liegt, hängt stark von seinem strukturellen Zustand nach der zweiten Verdichtungsphase ab (z.B. Vernetzungsgrad, Porosität). Das heißt, die Zusammensetzung eines Gels, Art des Katalysators und vor allem der gesamte Trocknungs- und Erwärmungsprozess haben Einfluss auf die Struktur des Gels und damit auf das spätere Sinterverhalten und die Eigenschaften des gesinterten Materials.

3.3 Sol-Gel-basierte Verfahren zur SiC-Herstellung

SiC aus Silizium-organischen Precursoren: Eine Alternative zur herkömmlichen Herstellung von 3C-SiC (siehe Kapitel 2.3) liefert eine Gruppe von Methoden, die bislang auf dem Halbleitersektor eher nicht etabliert, wohl aber in der Werkstoffkunde bekannt sind: Siliziumkarbid auf Basis einer karbothermischen Reduktion Si-organischer Gele.

Dabei werden flüssige oder/und lösliche Si- und/oder C-haltige, vernetzbare organische Verbindungen eingesetzt, so genannte Monomere, die durch Polykondensation (Sol-Gel-Prozess, siehe Kap. 3.2) oder Polymerisation und/oder Entzug des Lösungsmittels, eine amorphe feste Zwischenstufe bilden, die Silizium und Kohlenstoff im geeigneten Mengenverhältnis enthält. Dieses glasartige Material wird anschließend bei geeigneten hohen Temperaturen (1300-2500°C) in sauerstofffreier Atmosphäre gesintert, wobei in der Regel amorphes oder kristallines Siliziumkarbid oder aber auch Siliziumoxykarbide gebildet werden. Abhängig vom Verfahren, erhält man verschiedene Erscheinungsformen des Materials, wie z.B. Dünnschichten, Whiskers, Drähte, Nano- oder Mikrokristalle. Auch die Herstellung von porösen Strukturen durch die Verwendung von Kohlenstoff- oder karbonisierbaren Templaten ist bekannt. Die Wahl des jeweiligen Prozesses hängt dabei stark von der Art des Precursors ab. Außer der Polymerisierbarkeit oder Polykondensierbarkeit, spielt es auch eine Rolle, ob das Monomer nur Si enthält, so dass eine Kohlenstoffquelle extra zugeführt werden muss, oder ob bereits beide (Si und C) im Molekül enthalten sind.

Zur Präparation von SiC aus organischen Precursoren existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Verfahren dieser Art zeichnen sich durch niedrige Produktionskosten und geringen Zeit- und Energieaufwand aus. Abgesehen davon bringt der flüssige Charakter des Materials zusätzliche Vorteile bei der Verarbeitung, wie das Einbringen in poröse Strukturen oder Beschichtungen mit gängigen Dip- oder Spincoating-Verfahren.

Auch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Präparationsmethode basiert auf der Hydrolyse und Kondensation einer organischen Siliziumverbindung - dem Alkoxid Tetraethylorthosilikat $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$, TEOS]. Dieses Monomer ist eines der am häufigsten verwendeten für Sol-Gel-basierte Silikatsynthesen, da es kostengünstig und leicht zu verarbeiten ist. Sein Molekül enthält zwar auf den ersten Blick rein stöchiometrisch, innerhalb der vier Alkylgruppen, genügend Kohlenstoff für die

notwendige karbothermische Reduktionsreaktion, diese Gruppen werden jedoch während der Hydrolyse abgespalten. Daher muss beim Einsatz von TEOS zur SiC Herstellung eine Kohlenstoffquelle extra zugeführt werden. Realisiert wurde dies bisher beispielsweise mit Phenylverbindungen (Phenylgruppe: $\text{H}_5\text{C}_6\bullet$, Aromat), wie Phenyltrimethoxysilan [Seo1993], Phenolharz [Qia2006, Li2000] oder Lignin (aus verholzten Pflanzen) [Has1999], außerdem mit Furfurylalkohol (2-Furanmethanol: $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{-CH}_2\text{-OH}$) [Yao2007, Man2000] und Butan-1,4-diol (Butylenglykol: $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$) [Man1999]. Weitere geeignete, ungiftige (natürliche) Substanzen sind Kohlehydrate, wie Stärke [Ram1995] und Saccharose [Cer1995, Zha2002]. Bei allen diesen Methoden wird im ersten Prozessschritt zunächst ein Sol hergestellt, aus TEOS, der entsprechenden Kohlenstoffquelle, einem Katalysator, Wasser und einem Lösungsmittel. In einem typischen Sol-Gel-Prozess (siehe Kapitel 3.2) wird dieses dann geliert, getrocknet und einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen, in der sich zunächst ein Kohlenstoff-haltiges Silikat-Glas bildet. Ein weiteres Aussetzen des Materials bei noch höheren Temperaturen führt zu Bildung von 3C-Siliziumkarbid in allerdings z.T. sehr unterschiedlichen Erscheinungsformen. Am häufigsten und einfachsten ist die Herstellung kristalliner Pulver und Whiskers [Cer1995, Ram1995, Li2000]. Diese erfordert keine besonderen Methoden, aus dem Sol wird lediglich auf klassischem Weg ein C-haltiges glasartiges Granulat gewonnen, aus dem bei der nachfolgenden karbothermischen Reduktion von selbst Pulver und Whiskers entstehen. Eine sehr schöne Erklärung des Entstehungsprozesses und der essentiellen Parameter liefern Yao et al. [Yao 2007].

Einen großen Bereich nehmen auch die ebenso einfach herstellbaren Oxykarbidgläser (Si-O-C) [Man2000, Man1999] ein, die man unter anderem als mechanische oder Oxidations-Schutzschichten verwendet. Am intensivsten wurde in den letzten Jahren an Methoden zur Präparation von Siliziumkarbid-Drähten bzw. - Fasern geforscht, da diese als Verstärkung für verschiedene Composit-Materialien und für potentielle elektronische Anwendungen von großem Interesse sind. Dabei werden verschiedene Richtungen verfolgt. Eine Methode ist die Herstellung einkristalliner SiC-Nanodrähte, deren Wachstum ähnlich wie das der Whiskers verläuft und durch die Zugabe von bestimmten Verunreinigungen als Kristallisationskeime unterstützt wird. Dies können z.B. Boroxid- [Tan2002], Aluminiumoxid- [Zha2002] oder auch Metallpartikel [Mil1985, Sil2001] sein, die als Katalysator wirken. So erhaltene SiC-Drähte weisen allerdings häufig (unbeabsichtigte) SiO_2 -Beschichtungen auf oder

enthalten materialfremde Einschlüsse (z.B. B_4C) oder Dotierungen (z.B. Al), die diese Fasern für elektronische Anwendungen unbrauchbar machen. Erstaunlicherweise gibt es für diese Methode nur wenig Literatur in Verbindung mit Sol-Gel-basierter Präparation, sondern mehr im Zusammenhang mit klassischen CVD-Verfahren. Zwei Sol-Gel-basierte Methoden, die allerdings nur polykristalline Fasern liefern, sind häufiger zu finden. Zum einen gibt es die Möglichkeit, Kohlefasern mit einem Kohlenstoff-haltigen Silikat-Sol zu beschichten und diese dann bei hohen Temperaturen entweder in SiC beschichtete Kohlefasern (Oxidationsschutz) [Tan1996, Bah1995, Yas2000] oder vollständig in SiC-Fasern [Vix1997] umzuwandeln. Eine andere Möglichkeit ist die Präparation und Umwandlung von C-haltigen Silikat-Gel-Fäden in SiC-Fasern [Has1997], wobei Konsistenz und Zusammensetzung der benötigten Precursoren diverse Voraussetzungen erfüllen müssen. Es sollten mit einer moderaten Geschwindigkeit Gel-Fasern gezogen oder durch Düsen gepresst werden können, die schnell härten, ein Mindestmaß an Zugfestigkeit und Elastizität aufweisen, stöchiometrisch optimale Zusammensetzung haben und bei der Hochtemperatur-Umwandlung kaum schrumpfen oder Materialspannungen unterliegen. Die Entwicklung von Precursoren, die diese Eigenschaften aufweisen ist ein eigener Forschungszweig [Lai1993]. Der flüssige Charakter von SiC-Sol-Gel-Precursoren macht sie, wie bereits erwähnt, für einen weiteren Bereich interessant, die Infiltration poröser Template. Am bekanntesten ist hier die Nachbildung von Zell- und Poren-Strukturen von Hölzern mit SiC, durch Druck-Infiltration karbonisierten Holzes mit C-haltigen Silikat-Gelen und nachfolgender Hochtemperaturbehandlung [Qia2004, Qia2006]. Das so gewonnene poröse SiC ist mit keiner anderen Methode so herzustellen, ist leichtgewichtig, korrosions- und hitzebeständig und daher unter anderem für Filtermaterialien oder Katalysatoren sehr gut geeignet.

Außer Tetraethylorthosilikat kommen für die Sol-Gel-basierte Herstellung von Siliziumkarbid natürlich noch eine große Zahl weiterer Precursoren in Frage, wie beispielsweise Methyltrimethoxysilan [Bah1995] oder Methyltriethoxysilan [Ram1995], denen eine Kohlenstoffquelle zugegeben werden muss, oder wie Phenyltrimethoxysilan [Gup2004] und ähnliche Substanzen, die bereits Kohlenstoff enthalten.

SiC durch Pyrolyse Silizium-organischer Verbindungen: Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von SiC, die hier nur am Rande erwähnt werden soll, ist

die Pyrolyse Si-organischer Substanzen. Diese Methode grenzt sich von den vorangegangenen vor allem dadurch ab, dass kein Sol-Gel-Prozess durchlaufen und kein Silikat gebildet wird. Bei diesem Verfahren wird eine organische Siliziumverbindung, die idealerweise relativ viel Kohlenstoff enthalten sollte, thermisch zersetzt. Dazu wird die flüssige Substanz, auf ein Substrat aufgebracht, getrocknet und anschließend bei 1000-1300°C pyrolysiert. Dabei werden durch die lokale Nähe von Si- und C-Atomen in den Molekülen der Substanz, Si-C-Bindungen gebildet, die mit der Zeit zu einem amorphen Siliziumkarbid-Netzwerk zusammenwachsen. Dieses muss anschließend bei höheren Temperaturen kristallisiert werden. Da dieses Verfahren sehr von der Stöchiometrie der zu zersetzenden organischen Moleküle abhängt, also wo, wie und wie viele Si- und C-Atome zueinander angeordnet sind, ist die meiste Forschungsaktivität auf diesem Gebiet der Entwicklung des optimalen Precursors für diesen Zweck gewidmet. Beispiele für solche Verbindungen sind Polycarbosilane [Sch1991, Int2002] und Polycarbosiloxane [Rie1999].

4 Sol-Gel-Siliziumkarbid

4.1 Ausgangsmaterialien

Kubisches Siliziumkarbid (3C-SiC) wurde in dieser Arbeit über einen selbstentwickelten Sol-Gel-Prozess in verschiedenen Erscheinungsformen hergestellt. Dabei gliedert sich der Präparationsweg, wie für Sol-Gel-Prozesse typisch (siehe Kap. 3.2), im Wesentlichen in drei Phasen: dem nass-chemischen Ansatz eines SiC-Precursor-Sols, gefolgt von dessen Gelierung, Trocknung und Sinterung (wobei hier für bestimmte Anwendungen ein Granulat gewonnen wird) und abschließend einer Hochtemperaturbehandlung (HT), in der schließlich Siliziumkarbid gebildet wird. Durch genaue Steuerung der Prozess-Parameter, wie beispielsweise der Temperatur-Gradienten während der HT-Phase, lässt sich 3C-SiC gezielt in unterschiedlichen Erscheinungsformen herstellen. Dazu gehören außer Nanokristallen, Mikrokristallen und Whiskers, bekannt aus diversen SiC-Sol-Gel-Prozessen, auch lange monokristalline Mikrodrähte (Microwires), polykristalline Beschichtungen und Bulk-Keramiken. Begünstigt durch die flüssige Form des Sols zu Prozessbeginn, können auch Substrate beschichtet oder poröse Template infiltriert und so mittels anschließender Sinterung und HT-Behandlung z.B. in einkristalline SiC-Dünnschichten oder poröse Strukturen überführt werden. Auch die Dotierung von SiC für elektronische Anwendungen ist mit diesem Sol-Gel-Prozess möglich, sogar für Fremdatome, die mit üblichen Verfahren nicht oder nur in sehr geringem Maße eingebaut werden können.

4.1.1 Synthese des Precursor-Sols

Präparation: Grundlage für das flüssige Siliziumkarbid-Ausgangsmaterial ist ein typischer Ansatz für ein schnell gelierendes, Salzsäure-katalysiertes Silikat-Gel. Der für die karbothermische Reduktionsreaktion notwendige Kohlenstoffgehalt wurde dabei über Anreicherung mit einer löslichen organischen Kohlenstoffquelle erzielt [Fri2006/1, Fri2006/2]. Als lösliches hydrolysierbares organisches Silikat wurde dafür Tetraethylorthosilikat (TEOS) eingesetzt, verarbeitet in einer Lösung aus Ethanol, Salzsäure und Wasser. Als externe organische Kohlenstoffquelle hat sich, aufgrund seiner guten Löslichkeit, geringer Kosten und guter Steuerbarkeit der Pyrolyse und damit der Struktur des Precursor-Gels, Saccharose (Summenformel: $C_{12}H_{22}O_{11}$) (Fig.4.1) als besonders vorteilhaft herausgestellt.

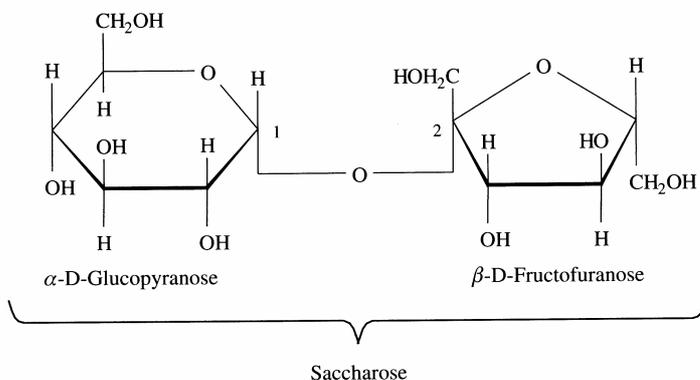


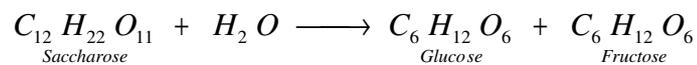
Fig. 4.1: Die Struktur des Saccharosemoleküls.

[Lau2005]

Für eine typische Synthese wird zunächst eine Lösung von TEOS in Ethanol (645g/L) in einem Kolben angesetzt und gerührt (Lösung 1). In einem weiteren Kolben wird Wasser auf 60°C erwärmt und darin unter Rühren die Saccharose gelöst. Nach Entfernen der Wärmequelle wird Salzsäure in die noch warme Lösung eingetropft. Abschließend wird die saure Zuckerlösung (Lsg. 2) mit der Lösung von TEOS in Ethanol (Lsg. 1) unter Rühren gemischt. Die klare farblose Flüssigkeit kann direkt zum Infiltrieren oder Beschichten eingesetzt werden oder wird, wie im Folgenden beschrieben (Kap. 4.1.2), zu einem Granulat weiterverarbeitet. Für die verwendeten Mol-Raten bei TEOS / H₂O / C₁₂H₂₂O₁₁ / HCl hat sich ein Verhältnis von 1 / 6,5 / 0,3 / 0,06 durch Berechnungen und experimentelle Überprüfung als zweckmäßige Zusammensetzung herausgestellt. Alle Substanz-Mengen sind auf bestimmte in dem Material ablaufende Mechanismen (s.u. oder Kap. 4.1.2), entweder in Lösung oder bei der späteren Wärmebehandlung, abgestimmt. Die eingesetzte Menge Saccharose ist für ein C/Si-Verhältnis von 3,6 berechnet, wobei einkalkuliert wurde, dass weiterer Kohlenstoff aus organischen Reaktionsresten hinzukommt. Die eingesetzte

Salzsäuremenge beschleunigt die Vernetzung des Sols, daher ist die Substanz spätestens nach 12h geliert.

Mechanismus: In der Lösung laufen im Wesentlichen zwei unabhängige Prozesse ab, die Bildung des Silikat-Sols durch Hydrolyse und Kondensation von TEOS (siehe Kap. 3.2) und die Spaltung der Saccharose. Letztere setzt ein, wenn die Salzsäure zu der 60°C warmen wässrigen Saccharose-Lösung (Lsg.2) hinzugegeben wird. Induziert durch Wärme und katalysiert durch die Salzsäure, werden die Saccharosemoleküle hydrolytisch (unter Aufnahme von Wasser) in α -D-Glukose und β -D-Fruktose aufspalten [Bey1967].



Dieser Vorgang wird auch Inversion genannt und das erzeugte Zuckergemisch als Invertzucker (wegen des Wechsels der Drehrichtung der Polarisationssebene der Lösung von rechts- nach linksdrehend). Die für das Sol eingesetzte Wassermenge ist daher so berechnet, dass nach der hydrolytischen Spaltung der Saccharose in Lösung 2, noch genügend Wasser für die Hydrolyse des Monomers, nach dem Zusammenführen mit Lösung 1, zur Verfügung steht. Am Ende erhält man ein Silikat-Sol, in dem zu gleichen Teilen Fructose- und Glucosemoleküle, allerdings auch noch restliche Saccharosemoleküle verteilt sind.

4.1.2 Herstellung des Precursor-Granulates

Präparation: Grundlage für die feste SiC-Ausgangssubstanz ist das Precursor-Sol, dessen Synthese in Kap. 4.1.1 beschrieben wird. Zur Gelierung wird die Flüssigkeit in Behälter aus Borosilikatglas gefüllt, welche luftdicht verschlossen für 48h bei 60°C verbleiben. Das so erhaltene feste Gel ist klar und braun getönt (Fig. 4.2) durch Zersetzung der Saccharide.

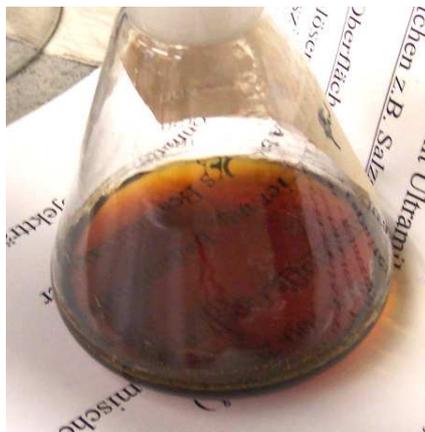


Fig. 4.2: Ein typisches Precursor-Gel.

Zur schnellen Trocknung werden die Behälter mit dem Gel geöffnet und das Material 24h bei Temperaturen von 100-160°C getrocknet. Dabei tritt Schrumpfung und Rissbildung auf, das Gel wird undurchsichtig und schwarz, zerbricht in größere solide Blöcke. Abschließend wird das trockene schwarze grobkörnige Granulat im Rohofen in einem Argon gespülten (3L/h) Quarzglasrohr auf 1100°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 15h gesintert. Das in diesem Prozess nach dem Abkühlen erhaltene sehr harte Granulat ist schwarz und glasartig. Anders als bei reinen Silikat-Gelen lässt sich bei dem hier hergestellten Saccharose-Silikat-Gel die Porosität des End-Granulates sehr extrem über die Aufheizrate bis 1000°C steuern. Grund dafür ist die thermische Zersetzung der Kohlenhydrate im Gel, bei der Wasserdampf entsteht (siehe unten). Je langsamer die Aufheizrate, desto dichter wird das Granulat. Dies wiederum hat Auswirkungen auf das spätere Siliziumkarbid-Endprodukt. Das fertige Granulat kann ohne weitere Behandlung für die Herstellung von SiC verwendet werden.

Mechanismus: Während der Herstellung des Granulats wird das in Kap. 4.1.1 beschriebene Sol einer Reihe von Wärmebehandlungen in verschiedenen Temperatur-Bereichen ausgesetzt. Während des ersten Schrittes, der Gelierung des Silikat-Gels bei 60°C, laufen vor allem die bekannten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des Monomers ab (Kap. 3.2). Auch die hydrolytische Spaltung der Saccharose durch die warme, stark saure Umgebung setzt sich fort. Schließlich beginnt durch die starke Säureeinwirkung die Reduktion der Kohlenhydrate, dies führt zur braunen Färbung des Gels. Während des nächsten Schrittes, der relativ schnellen Trocknung bei 100-160°C, werden durch Dehydroxylation und verdampfungsinduzierte Kapillarkräfte große Mengen Ethanol und Wasser aus den Poren des Gels abgegeben, die Struktur schrumpft und es bildet sich ein Xerogel. Zur gleichen Zeit schreitet die Reduktion der Saccharide fort, bedingt durch den steigenden Kohlenstoff-Gehalt wird das Gel schwarz. Der letzte, unter Schutzgas ausgeführte Temper-Prozess zur Herstellung des SiC-Precursor-Granulates, dient zum einen zur Sinterung, also der Überführung des Xerogels in eine Silikat-Keramik und zum anderen der Pyrolyse der übrigen Kohlenhydrate innerhalb dieser Matrix. Während des Aufheizens des Materials werden ab 200°C die restlichen noch nicht gespaltenen oder reduzierten Saccharide thermisch zersetzt, dabei tritt Wasserdampf aus. Oberhalb von 400°C werden alle organischen Reste pyrolysiert. Im Silikat-Xerogel führt die weitere Erhitzung zur Verdichtung und Härtung des Materials, durch die in Kap. 3.2 beschriebenen Effekte. Das am Ende erhaltene schwarze,

glasartige Granulat wurde zur Charakterisierung einer Reihe von Messungen unterzogen, wie Röntgenstrukturanalyse (XRD), Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (MAS-NMR), H/C/N-Elementaranalyse und Dichtebestimmung.

Das Precursor-Granulat liegt mit einer Dichte von 1,6-1,9 g/cm³ zwischen der von Quarzglas (2,2 g/cm³) und Glaskohlenstoff (1,5 g/cm³). Die niedrige Dichte kommt zum einen durch den hohen Kohlenstoff-Anteil in der Matrix, zum anderen ggf. durch die Porosität zustande. Bei Röntgenbeugungsaufnahmen zeigt das Material keinerlei Röntgenreflexe, ist also amorph. Auf die erfolgreiche vollständige Pyrolyse der Saccharose, ihrer Spaltprodukte und daraus entstandenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen weisen zum einen ein sehr niedriger Wasserstoffgehalt der Proben von 0,31% (H/C/N-Elementaranalyse) und ¹³C-MAS-NMR-Messungen hin. Letztere zeigten bei dem Granulat-Material ein breites Signal bei 150ppm (Fig. 4.3 links), das für ungeordnete Kohlenstoffatome mit ungleichen Bindungslängen und Winkeln typisch ist [Bak1999], bekannt von pyrolysierten Kunststoffen.

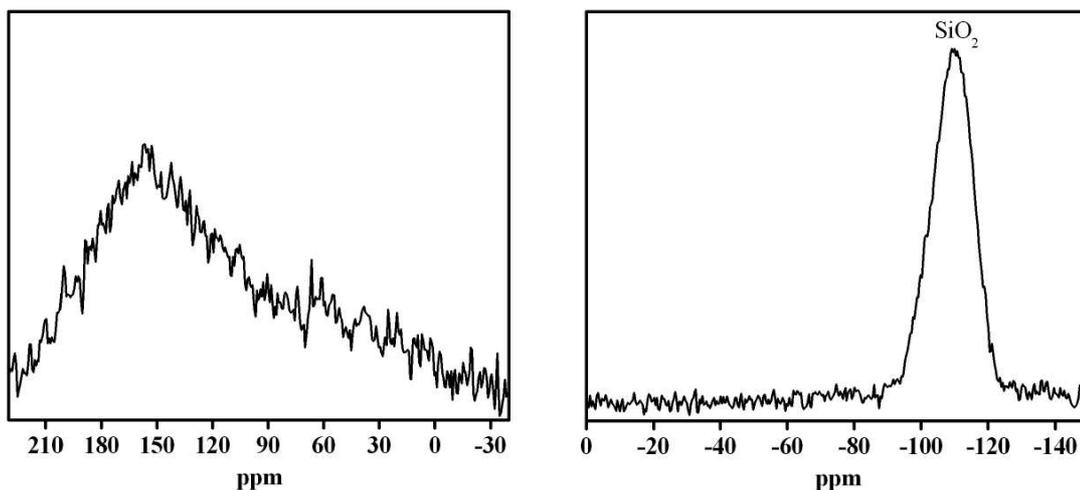


Fig. 4.3: ¹³C-MAS-NMR- (links) und ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum (rechts), gemessen an dem bei 1100°C im Argongasstrom gesinterten Precursor-Granulat. Die Spektren wurden aufgenommen mit einem Bruker Avance 300 NMR-Spektrometer (zu Details siehe Anhang).

Die ²⁹Si-MAS-NMR Messungen an den Granulaten (Fig. 4.3 rechts) wiederum zeigen nur einen relativ scharfen, für SiO₂ charakteristischen Peak bei -110 ppm, damit ist nachgewiesen, dass es sich bei dem silikatischen Anteil des Granulats tatsächlich nur um SiO₂ handelt, ohne Spuren von Siliziummonoxid, Siliziumoxykarbiden oder SiC. Zusammenfassend kann man sagen, dass das Granulat aus einer amorphen SiO₂-Matrix aufgebaut ist, also einem zufälligen Netzwerk von SiO₄⁴⁻-Tetraedern, in dem Kohlenstoff fein verteilt vorliegt (Fig. 4.4).

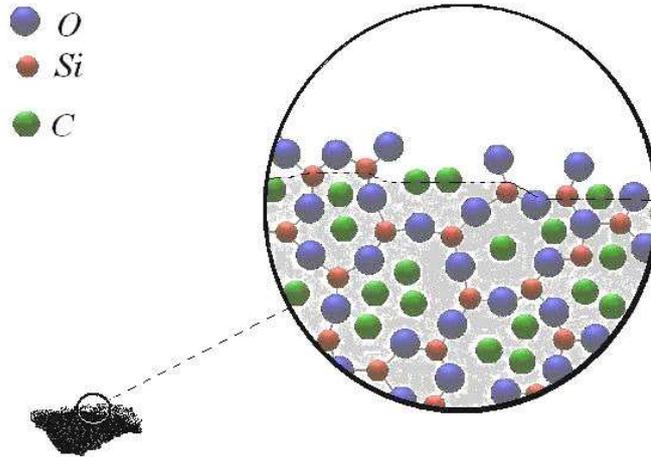


Fig. 4.4: Schematische Darstellung des möglichen molekularen Aufbaus des Precursor-Materials.

4.1.3 Hochtemperaturbehandlung

Die Bildung von Siliziumkarbid, aus dem oben genannten Granulat (Kap. 4.1.2) oder mit Precursor-Sol (Kap. 4.1.1) infiltrierte bzw. beschichtete Proben, geschieht durch eine Hochtemperaturbehandlung. Dafür werden die mit dem flüssigen Sol präparierten Substrate bzw. Template vor der HT-Behandlung den gleichen Temperaturschritten ausgesetzt, wie bei der Präparation der Granulate beschrieben (Kap. 4.1.2). Die notwendigen Temperaturen für die HT-Behandlung sind allerdings deutlich niedriger, als bei anderen üblichen SiC-Herstellungsverfahren (siehe Kap. 2.3).

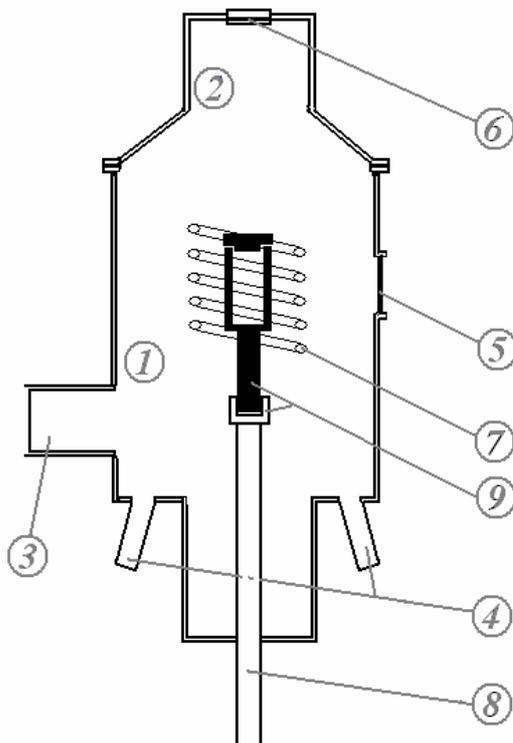


Fig. 4.5: HT-Ofenanlage - schematischer Aufbau des Innenraums

- (1) Heizkammer,
- (2) Deckel,
- (3) Gas-Auslass (Vakuumpumpe)
- (4) Schutzgaszufuhr (Argon),
- (5) Sichtfenster Thermokamera,
- (6) weiteres Sichtfenster,
- (7) Hochfrequenzspule,
- (8) Ziehstange,
- (9) Tiegelhalter und Graphit-Tiegel.

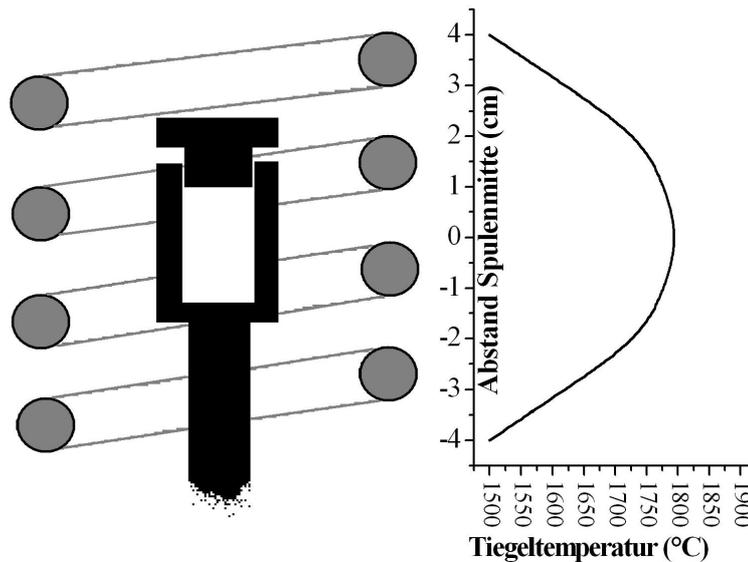


Fig. 4.6: Ermitteltes Temperaturprofil eines Graphittiegels bei einer HT-Behandlung von 1800°C (im Zentrum der Spule). Aufgetragen ist die zentrale Tiegel-Temperatur in Abhängigkeit von seiner Position innerhalb der HF-Spule.

Durch zahlreiche Experimente konnte festgestellt werden, dass die Phase der SiC-Bildung im hier entwickelten Prozess bei 1650°C beginnt und ab 1800°C die besten Ergebnisse erzielt werden. Daher hat sich diese Temperatur als optimal herausgestellt. Bei allen Hochtemperatur-Versuchen wurde ein im Hause entwickelter Hochfrequenz-Induktionstiegelofen verwendet, dessen Aufbau in Fig. 4.5 zu sehen ist. Er besteht aus einer doppelwandigen wassergekühlten Heizkammer aus Edelstahl, mit wassergekühltem Deckel aus dem gleichen Material, die hochdruckdicht mit acht Schrauben verschlossen wird. Es gibt einen Gas-Auslass, angeschlossen an einen Vakuum-Pumpstand und zwei Anschlüsse zur Zufuhr von Schutzgasen. Die Kammer verfügt über zwei Sichtfenster, wovon eines zur Temperaturmessung mit einer Thermokamera dient, mit der die Glühfarbe des Graphittiegels ausgewertet wird. Zentriert in der Heizkammer sitzt die an einen Hochfrequenzgenerator angeschlossene Spule (4 Windungen, Innendurchmesser 80 mm).

Bei eingeschalteter Hochfrequenz hängt die lokale Temperatur des Kohletiegels vor allem von seiner Position innerhalb der Spule ab. Grundsätzlich ist seine Temperatur im Zentrum der Spule am höchsten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, zur besseren Kontrolle der Prozesse, der Verlauf der Tiegel-Temperatur für verschiedene Positionen innerhalb der Spule ausgemessen (Fig. 4.6), hier für eine zentrale Höchsttemperatur von 1800°C. Wird der Tiegel innerhalb der Spule höher oder tiefer vom Zentrum positioniert, so fällt seine Temperatur schnell deutlich ab. Es konnte ermittelt werden, dass die Temperatur-Differenz zu den Rändern der Spule hin sogar bis zu 300°C betragen kann. Bei großen längeren Tiegeln resultiert daraus ein Temperatur-

gradient innerhalb des Probenraums, der bei mehreren, der Präparations-Methoden für Sol-Gel-SiC (Kap. 4.2 - 4.7), ausgenutzt wird.

Durch die Unterseite der Edelstahl-Heizkammer verläuft senkrecht, konzentrisch zur Spule, eine wassergekühlte elektrisch absenkbare Stahlstange, mit einem Adapter am Ende zum Einsetzen des Tiegels in die Spule. Die notwendigerweise leitfähigen Tiegel wurden für alle Versuche aus speziellem reinem Graphit-Rohmaterial im Hause angefertigt (Beispiel - Maßzeichnung für kleinen Tiegel, Fig. 4.7). Die Aufnahmekapazität des Ofens ist durch die Geometrie der Hochfrequenzspule auf Tiegel mit maximalem Durchmesser von 40 mm begrenzt.

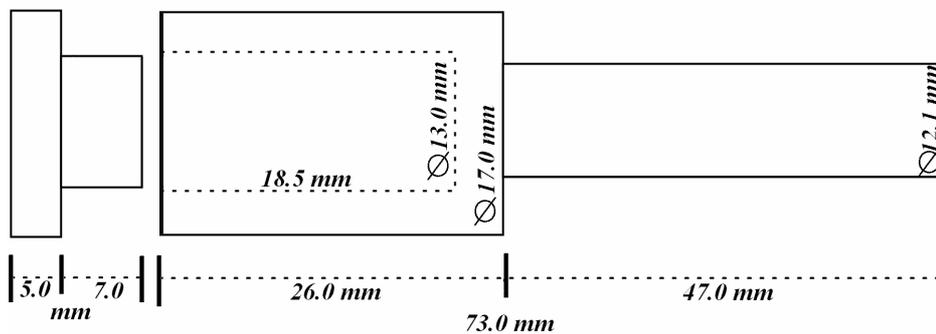


Fig. 4.7: Beispiel - Abmessungen eines verwendeten kleinen Tiegels.

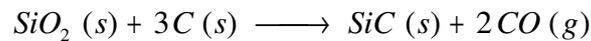
Der Tiegel kann mit Hilfe der steuerbaren Stahlstange, auch während des Betriebs, innerhalb der Spule frei positioniert werden. Der Hochfrequenzgenerator der Firma „Hüttinger Elektronik GmbH“, der die Spule versorgt, hat eine HF-Klemmenleistung von 28 kW und arbeitet mit einer Oszillationsfrequenz von 200 kHz. Damit werden innerhalb von wenigen Minuten Tiegel-Temperaturen von bis zu 2500°C (abhängig von Tiegelgröße und -geometrie) erreicht. Es können fast beliebige Temperaturrampen gefahren werden, wobei allerdings die völlige Erkaltung des Tiegels, trotz Wasserkühlung der Ziehstange, mindestens 15 min (von 2000°C auf 50°C) dauert. Grundsätzlich ist die Temperatur des Tiegels in der Spulenmitte am größten und fällt zu den Enden hin um bis zu 200° ab.

Für eine HT-Behandlung wird die Probe zunächst in einen Tiegel der benötigten Größe eingebracht, dieser in die Heizkammer in den Adapter eingesetzt und an eine geeignete Stelle innerhalb der Spule gefahren. Die Heizkammer wird verschlossen, evakuiert und mehrfach mit Schutzgas (in der Regel Argon) gespült. Vor dem Aufheizen wird die Kammer schließlich mit einem leichten Überdruck von 100mbar statischer Schutzgasatmosphäre ausgestattet.

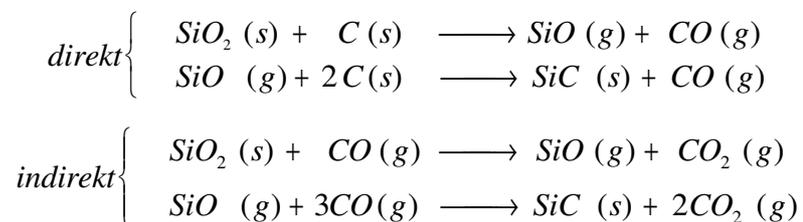
Zusammenfassend sind die variierbaren Parameter bei der Hochtemperaturbehandlung der Proben daher: Tiegelgeometrie, absolute Tiegelposition innerhalb der Spule, Sinterdauer bzw. Sinterrampen und die Temperatur des Tiegels in der Spulenmitte.

4.1.4 Bildungsmechanismen von Siliziumkarbid

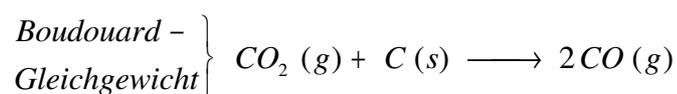
Die Entstehung von Siliziumkarbid aus Kohlenstoff und Siliziumdioxid bei hohen Temperaturen ($>1300^\circ\text{C}$) wird in der Literatur [z.B. Sil2001, Yao2007] zusammenfassend mit der folgenden Formel beschrieben



Dahinter verbergen sich allerdings diverse Einzel-Reaktionen, die zunächst eingeteilt werden in jene, die für die Bildung von Siliziummonoxid-Gas (SiO) als Zwischenphase verantwortlich sind und dann jene, in denen schließlich Siliziumkarbid entsteht. Ausgenutzt wird in beiden Fällen die Reduktionswirkung des Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen, die besonders von Hochofen-Prozessen [Hol1964] bekannt ist. Man unterscheidet dabei die so genannte *direkte Reduktionswirkung* des Kohlenstoffs in Form fester feinverteilter Kohlenstoffpartikel und die *indirekte Reduktionswirkung* des Kohlenstoffs durch Kohlenmonoxid-Gas.



In der Regel finden zunächst beide Prozesse statt. Da allerdings die direkte Reduktion nur bei direktem Kontakt zwischen SiO_2 und Kohlenstoff stattfinden kann, nimmt die Wahrscheinlichkeit dieser Reaktion mit der Zeit (und dem Abbau des Materials) ab. Währenddessen findet die indirekte Reduktion, möglich durch das so genannte Boudouard-Gleichgewicht [Rem1970] von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, so lange statt, bis der Kohlenstoff aufgebraucht ist.



In dieser Arbeit wurde für die SiC-Herstellung das eigens entwickelte spezielle Granulat bzw. Sol verwendet, welches als Silizium- und Kohlenstoffquelle dient. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, besteht das Granulat geringer Dichte aus einer SiO_2 -Matrix mit darin

atomar fein verteiltem Kohlenstoff. Das heißt, dass sowohl direkte, als auch indirekte Reduktion ohne Probleme stattfinden können.

4.2 Nanokristalle – Mikrokristalle

4.2.1 Bildungsmechanismen

Kleine Siliziumkarbid-Kristallite sind neben den bereits genannten Anwendungen (Kap. 2.1), zunehmend für Composit-Materialien oder auch elektronische Anwendungen interessant. Sie erhöhen beispielsweise die Belastbarkeit von Werkzeugen, z.B. als Besatz von Trennscheiben zum Sägen von Gesteinen und Keramiken, mit einigen Vorteilen, wie mit Diamant vergleichbarer Härte, ohne bei höheren Temperaturen zu oxidieren. Zusätzlich ist das 3C-Siliziumkarbid-Material aus dem hier beschriebenen Prozess (kostengünstig und unter geringem Energieaufwand), hochrein (ohne Stickstoffverunreinigungen), aber auch beliebig dotierbar, und frei von Fremdphasen anderer Polytypen. Aus diesem Grund ist es vor allem auch für elektronische Anwendungen hervorragend geeignet, wie z.B. als Ausgangsmaterial für die Züchtung von hochreinen SiC-Einkristallen oder in organisch-anorganischen Heterojunction-Solarzellen (siehe Kap. 5.1). Speziell nanokristallines Halbleitermaterial ist aufgrund seiner speziellen elektronischen Eigenschaften („*quantum size effects*“) auch für hoch effektive Emitter und in der Gasetektion interessant.

Wie bereits erwähnt, ist eine Reihe von Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von 3C-SiC bekannt (Kap. 2.3), wovon die meisten hauptsächlich Mikrokristalle liefern. Da chemische Gleichgewichte bei diesen Verfahren eine große Rolle spielen, treten bei ungeeigneten Versuchsparametern oft Verunreinigungen in Form von Überschuss-Phasen von Kohlenstoff oder Silizium auf. Noch problematischer ist allerdings in vielen dieser Prozesse die Bildung von SiO₂, das aufwändig durch Nachbehandlungen in Fluorwasserstoffsäure entfernt werden muss. Der Vorteil der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode liegt unter anderem in der besonderen Reinheit des gebildeten Materials. Auch hier enthält die Matrix des SiC-Precursor-Materials, bedingt durch die Synthese, zwangsläufig Sauerstoff. Das Material ist jedoch auf molekularer und struktureller Ebene mit Kohlenstoff nahezu atomar verteilt durchsetzt, sodass der Abbau des vorhandenen Sauerstoffs als CO₂ und die gleichzeitigen Bildung von SiC absolut im Gleichgewicht sind. Daher entsteht kein SiO₂, es ist keine Nachbehandlung notwendig.

Präparation: Um 3C-SiC Kristallite beliebiger Größe herzustellen, wird ein Graphittiegel mit möglichst großem Durchmesser mit dem SiC-Precursor-Granulat vollständig befüllt und in den Hochtemperaturofen eingesetzt. Dieser wird verschlossen, evakuiert, und mit Argon gespült. Nach Herstellung der statischen Argon-Atmosphäre innerhalb des Ofens, wird dieser innerhalb von 10 min auf 1100°C erhitzt. Die schnelle Erhitzung ist unkritisch, da das Material bereits dieser Temperatur ausgesetzt war. Der Tiegel ist nun durch sein eigenes Glühen durch die Sichtfenster des Ofens gut sichtbar und kann innerhalb der Spule auf die optimale Position gefahren werden. Für die Herstellung von Nano- und Mikrokristallen wird der Probenbereich des Tiegels in der wärmsten Zone, also im Zentrum der Spule zentriert. Die Aufheizung auf 1800°C erfolgt mit 500°/h. Die Temperatur wird je nach gewünschter Kristallitgröße für einige Stunden gehalten. Danach wird der Ofen durch Abschalten der Hochfrequenz mit Hilfe der Kühlwasserkühlung auf Raumtemperatur abgekühlt. Innerhalb von 15-20min wird Raumtemperatur erreicht, der Ofen belüftet, geöffnet und der Tiegel kann entnommen werden.

Mechanismus: Für die Herstellung wurden Granulate mit höherer Porosität verwendet (Aufheizrate während der Sinterung >500°/h), da diese die Bildung von Nano- bzw. Mikrokristallen begünstigen. Während der Hochtemperatur-Behandlung wird das Precursor-Granulat auf 1800°C erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt sich (durch die in 4.1.4 beschriebenen Prozesse) aus dem Material eine SiC-Gasphase zu bilden, welche sich zunächst in den geschlossenen Poren des Granulats sammelt. Die Konzentration dieses Gases steigt mit der Zeit an, so lange, bis sich schließlich eine ausreichend hohe Übersättigung dieses unterkühlten SiC-Dampfes eingestellt hat, der spontane Keimbildung auslöst (Erreichen der nötigen Keimbildungsenergie). Diese Keime wachsen zunächst nur bis zu einer bestimmten Größe, der so genannten *kritischen Keimgröße* an. Die Keimbildung setzt sich allerdings nur so lange fort, bis die SiC-Gas-Übersättigung einen bestimmten Wert unterschreitet. Danach entstehendes SiC-Gas kondensiert an den Keimlingen, d.h. Kristallite beginnen zu wachsen. Diese beiden Prozesse (erst Keimbildung, dann Kristallwachstum) laufen kontinuierlich in den Poren des Granulats ab, bis durch den Abbau des Materials keine geschlossene Porosität mehr besteht. Aus den offenen Poren strömt das weiter entstehende SiC-Gas an die Oberfläche oder wird in größere Poren und Klüfte transportiert, wo es dann an SiC-Keimen mit der Zeit zu größeren SiC-Kristallen oder zu sogenannten *Whiskers*

heranwächst. Letztendlich wird das Granulat bei diesem Prozess vollständig zersetzt und durch seine Zusammensetzung vollständig in SiC umgesetzt.

Die mittlere Größe der bei diesem Prozess entstehenden Kristalle kann durch die Dichte des Ausgangs-Granulates, durch die Aufheizgeschwindigkeit und die Haltedauer bei der HT-Behandlung, von 30nm bis 500µm gesteuert werden. Das Nebenprodukt der Mikrokristall-Herstellung, die *SiC-Whiskers*, sind kurze sechseckige säulenförmige SiC-Einkristalle. An der Oberfläche oder in größeren Poren des Granulates wachsen oft (aus Platzmangel) mehrere Einkristalle zusammen oder ineinander und bilden so größere polykristalline Agglomerate.

4.2.2 Charakterisierung und Ergebnisse

Einfluss der C/Si-Rate: Bei der Präparation von Siliziumkarbid Nano- oder Mikrokristallen im Sol-Gel-Prozess entscheidet vor allem die Zusammensetzung des Precursors, speziell das C/Si Verhältnis, über die Qualität des End-Materials, das Auftreten von Kohlenstoff-Überschuss oder Spuren von Siliziumdioxid. Analog zu den uneinheitlichen Werten in der Literatur (siehe Kap. 3.3) wurden bei der Entwicklung des oben beschriebenen Precursor-Granulates, verschiedene Raten getestet (C/Si-Raten zwischen 1 und 5). Dabei zeigt das SiC-Material aus Granulaten mit einem Verhältnis von C/Si = 3,6 nach der karbothermischen Reduktion die besten Resultate. In den anderen Proben fanden sich neben SiC-Kristalliten verschieden hohe Anteile von Fremdphasen, sichtbar unter dem Lichtmikroskop als geschmolzenes SiO₂ oder Kohlenstoff-Reste (Fig. 4.8).

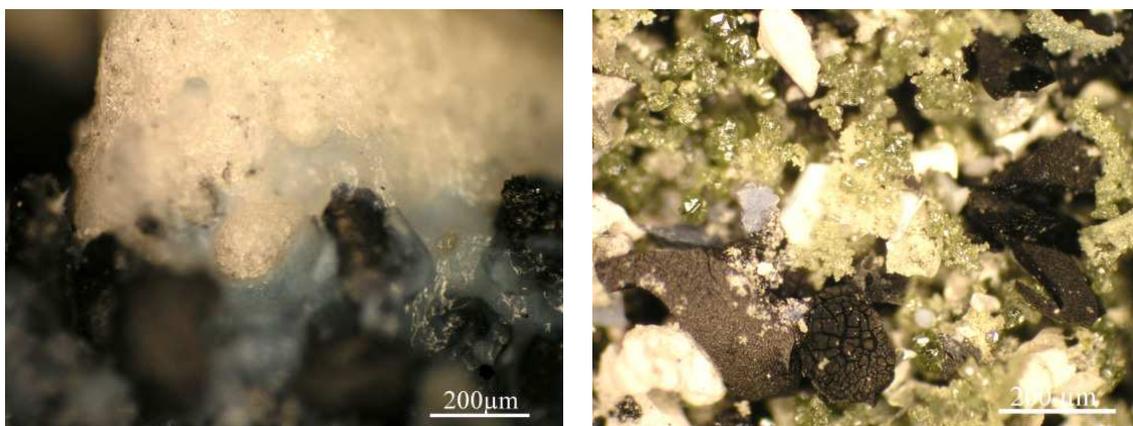


Fig. 4.8: Fremdphasen in unausgewogenen SiC-Proben. Aus der Schmelze erstarrtes blasiges SiO₂-Glas (links) und Kohlenstoff-Aggregate zwischen grünen SiC-Kristallen (rechts). Die Fotos wurden mit einem Olympus BX51 Lichtmikroskop mit Digitalkamera-Aufsatz aufgenommen.

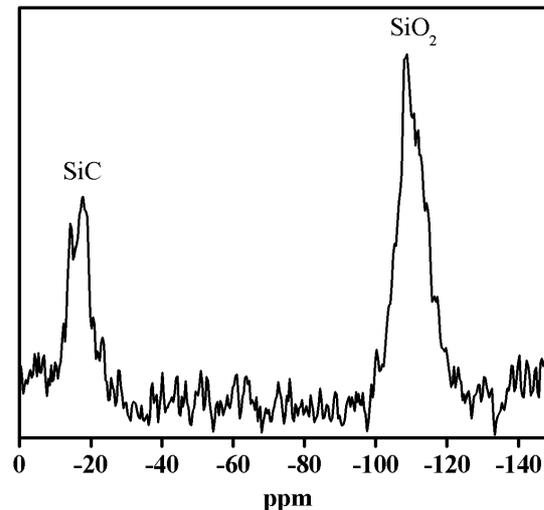


Fig. 4.9: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum einer Pulverprobe mit SiO_2 -Verunreinigungen, wie oben abgebildet. Es zeigt sowohl das Signal von Siliziumkarbid bei -17ppm, als auch von Siliziumdioxid bei -110ppm.

Selbst nicht sichtbare geringe Konzentrationen von SiO_2 konnten mittels ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Entsprechende Messungen zeigten dann außer dem charakteristischen Signal für SiC bei -17ppm, ein weiteres Signal, typisch für SiO_2 , bei -110ppm (Fig. 4.9). Diese Verunreinigungen können zwar nachträglich entfernt werden, Kohlenstoffreste durch Brennen in Sauerstoffatmosphäre, SiO_2 durch Ätzen in Fluorwasserstoffsäure, was allerdings zusätzlichen Arbeitsaufwand und geringere Materialausbeute bedeutet. Bei SiC-Material, das durch die karbothermische Reduktion von Granulaten mit einer C/Si-Rate von 3,6 gewonnen wurde, konnte zum einen kein Siliziumdioxid mittels NMR nachgewiesen werden (Nachweisbarkeitsgrenze <10%), zum anderen waren keine Kohlenstoffreste unter dem Lichtmikroskop sichtbar.



Fig. 4.10: Lichtmikroskopische Aufnahme von undotierten Siliziumkarbid-Mikrokristallen. Die enthaltenen Einzel-Kristallite haben eine Größe von bis zu 200 μm .

Eigenschaften: Das erhaltene (nominell undotierte) Material ist gelblich-grün und besteht aus Kristallen verschiedener Größen (Fig. 4.10). Abhängig von den genauen Versuchsbedingungen, liegen diese Kristalle dann vereinzelt vor oder wachsen zum Teil auch zu größeren Aggregaten zusammen, können nano- oder mikrokristallin sein (siehe unten), sogar monodisperse Kristallite (Kap. 5.2) sind möglich. Elektronenmikroskopische Aufnahmen an einzelnen Kristalliten zeigen sehr deutlich die Hexakistetraeder-Form (Fig. 4.11), typisch für kubisches Siliziumkarbid. Dabei handelt es sich um einen kubischen Kristalltyp, der auch als Zinkblende- oder Sphalerit-Struktur (Kap. 2.1) bekannt ist. Die Ausbildung der einzelnen Kristallflächen (Habitus) kann innerhalb einer Probe durchaus variieren.

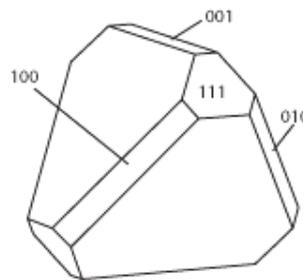
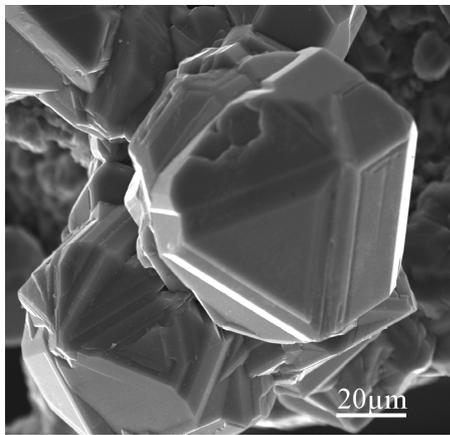


Fig. 4.11:
SEM-Aufnahme einzelner SiC-Kristallite (links) und zum Vergleich das Modell eines Hexakistetraeders (rechts). Die SEM-Aufnahmen wurden mit einem Sekundärelektronenmikroskop der Firma JEOL gemacht (siehe Anhang).

Zur Verifizierung des vorliegenden Kristalltyps und Aufdeckung eventueller kristalliner Fremdphasen, wurden an SiC-Pulverproben Röntgenbeugungsspektren nach dem Guinier-Verfahren (ebener Träger) aufgenommen. Für die Auswertung wurden zuvor die zu erwartenden Pulver-Röntgenbeugungsreflexe und ihre Intensitäten für 3C-SiC simuliert. Dies wurde mit dem Computer-Programm *LAZY PULVERIX* [Yvo1977] durchgeführt.

Dieses Programm wurde entwickelt, um Röntgen-, Synchrotron- und Neutronenbeugungsdiagramme von kristallinen Pulvern, mit einem Minimum von Informationen über den gesuchten Kristall, zu berechnen. Nach Eingabe der Messmethode und der kristallographischen Daten des gesuchten Materials, wie Gitterkonstante, Raumgruppe nach Hermann-Mauguin-Symbolik, Atomsymbole und ihrer Koordinaten, berechnet LAZY die Intensitäten und Winkel-Lagen der Reflexe. Dabei greift es auf interne Datenbanken und auf eigene Berechnungen zurück. Aus atomaren Streufaktoren, Struktur faktoren, Strukturamplituden und aus dem Flächenhäufigkeits-, Polarisations- und Lorentzfaktor (Divergenz) berechnet sich die

Intensität der Röntgen-Reflexe. Die Lage der Reflexe berechnet sich nach dem Bragg-Gesetz. Die Simulation liefert keine absoluten Intensitätswerte, sondern spiegelt lediglich ein relatives Intensitätsverhältnis für ein *ideales* Pulver wieder. Zum Vergleich mit einem real aufgenommenen Beugungsdiagramm werden die errechneten Werte auf den *im Verhältnis* intensivsten Reflex normiert (nicht immer der insgesamt stärkste Reflex).

Die 3C-SiC Kristallstruktur-Daten für die Eingabe in das Simulationsprogramm wurden der Literatur [Wyc1963] entnommen. Für ein *ideales* 3C-SiC-Pulver wäre theoretisch der (111)-Reflex der mit der stärksten Intensität. Der Vergleich der errechneten Reflexe mit den tatsächlich aufgenommenen des Beugungsdiagramms (Fig. 4.12) zeigt zwar sehr gute Übereinstimmung bei der Lage der Linien, allerdings einige (zunächst nicht erklärbare) Abweichungen bei den Intensitäten. Diese wurden höchstwahrscheinlich durch Textureffekte des Pulvers ausgelöst. Während sich Nano- bzw. Mikrokristallite auf dem ebenen Träger statistisch ausrichten, nehmen die ebenfalls in den Proben enthaltenen Whiskers eine durch ihren Habitus bedingte Orientierung ein. Somit liegt kein *ideales* Pulver vor, was entsprechend das reale Beugungsdiagramm beeinflusst.

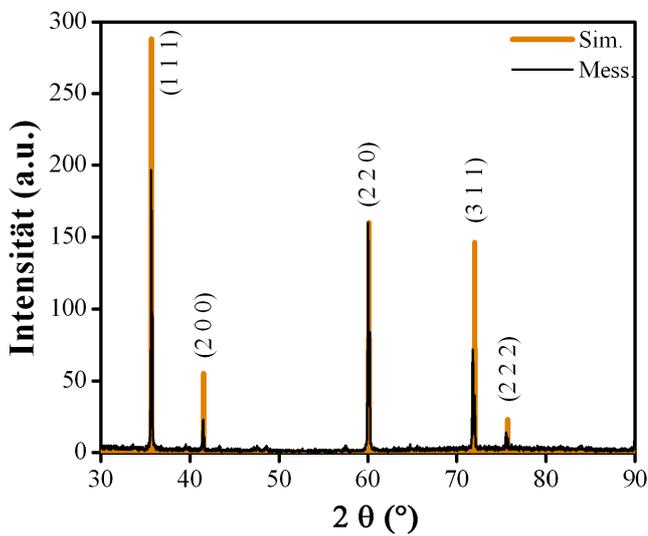


Fig. 4.12: Aufgenommenes und simuliertes Röntgenbeugungsdiagramm einer SiC-Pulverprobe. Das Beugungsdiagramm wurde mit dem Philips Röntgendiffraktometer-System X'pert Pro aufgenommen (siehe Anhang).

Außer den erwarteten 3C-SiC Reflexen sind keine zusätzlichen Linien vorhanden. Das heißt, dass das kubische Siliziumkarbid phasenrein vorliegt (Nachweisempfindlichkeit <1%), also ohne weitere amorphe oder kristalline Fremdphasen.

Die Dichte der SiC-Kristallite wurde über die Archimedes-Methode bestimmt. Dafür wurde eine definierte Menge von SiC-Kristalliten zunächst trocken gewogen

(m_{Luft}), danach in destilliertem Wasser suspendiert und erneut gewogen, um das Gewicht in Wasser (m_{Wasser}) festzustellen. Mit der Formel

$$\rho_{Probe} = \frac{\rho_{Wasser} m_{Luft} - \rho_{Luft} m_{Wasser}}{m_{Luft} - m_{Wasser}}$$

erhält man für die Dichte $\rho_{Probe} = (3,19 \pm 0,08) \text{ g/cm}^3$, das entspricht der Dichte von kubischem SiC ($3,21 \text{ g/cm}^3$, siehe Kap. 2,2).

Größenverteilung: Die mittlere Größe der Kristallite innerhalb einer Probe, kann über die Aufheizrate und Haltezeit bei der karbothermischen Reduktion und über die Dichte des Precursor-Granulates gesteuert werden. Dabei lag die kleinste erreichte mittlere Kristallitgröße bei 30nm (gemessen im Elektronenmikroskop), die größten Einzelkristalle (keine zusammengewachsenen Cluster) hatten eine Größe von bis zu 100 μm . Besonders große Kristallite, zwischen 20 und 100 μm Größe (Fig. 4.13), erhält man bei langsamer Aufheizung des Precursor-Granulates (beispielsweise mit 10°/min), langen Haltezeiten und geringer Dichte des Granulates. Erfolgt die Erwärmung wesentlich schneller (z.B. mit 100°/min), mit kürzeren Haltezeiten und dichteren Granulaten, so erhält man Nanokristalle von nur 30 bis 200nm Größe (Fig. 4.13).

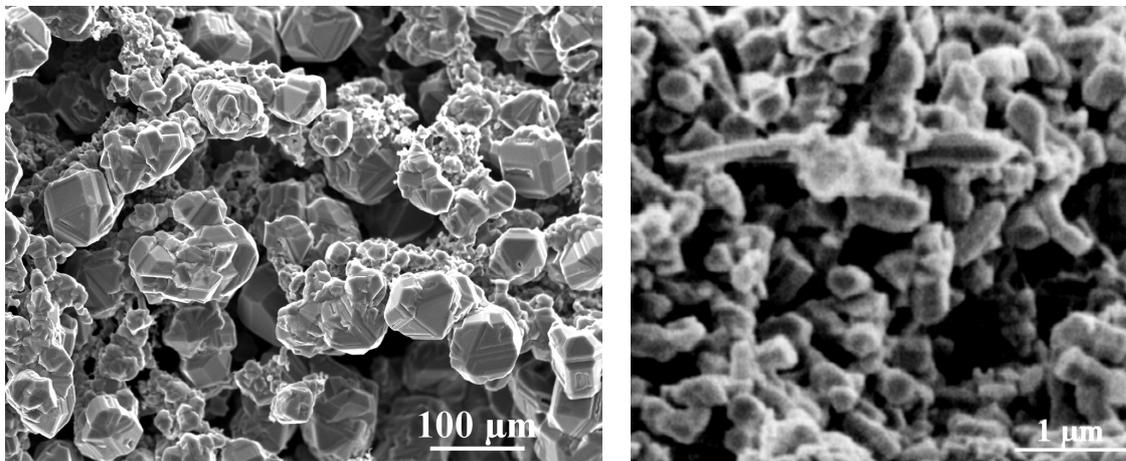


Fig. 4.13: Sekundärelektronenmikroskopische Aufnahmen von SiC-Mikrokristallen mit Größen von bis zu 100 μm (links) und Nanokristallen von maximal 200nm Größe (rechts).

Größenabhängige Effekte: In Siliziumkarbid können durch Infrarot-Strahlung optische Gitterschwingungen, optische Phononen, angeregt werden. Diese entstehen durch Schwingungen der Si- und C-Untergitter gegeneinander. In der Messung zeigt sich dies in Form einer sehr starken Reflektion von bis zu 100% bei etwa 1000 cm^{-1} (*Reststrahlen-Band*), der Phonon-Polariton-Resonanz. Die exakte Lage dieser Resonanz

wird durch die Frequenzen der einzelnen Schwingungsmoden bestimmt, die zwischen den verschiedenen Polytypen geringfügig ($\pm 6\text{cm}^{-1}$) variieren [Mut1999]. Die Frequenzen der beteiligten longitudinal optischen (LO) und transversal optischen (TO) Phononen-Moden liegt bei 3C-SiC bei $\omega_{LO} = 796\text{cm}^{-1}$ und $\omega_{TO} = 972\text{cm}^{-1}$ [Sas1989]. Außer von diesen Frequenzen wird die Lage der Phonon-Polariton-Resonanz durch die Temperatur und die Kristallqualität beeinflusst [Lut1981]. Essentieller Parameter ist hier die dielektrische Funktion für SiC [Hub2006]

$$\varepsilon_{SiC}(\omega) = \varepsilon_{Ph}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega - i\Gamma\omega} \right).$$

Dabei ist ε_{∞} die Dielektrizitätskonstante im Hochfrequenzbereich, Γ ist der Gitter-Dämpfungsfaktor. Diese Formel trifft aber nur für undotiertes oder schwach dotiertes Material zu. Bei hohen n-Dotierungen ($> 10^{17} \text{cm}^{-3}$ Ladungsträger) muss ein weiterer Oszillator-Term hinzugefügt werden, der die Reaktion der freien Ladungsträger auf die elektromagnetische Anregung repräsentiert, der Drude-Term

$$\varepsilon_D(\omega) = -\varepsilon_{\infty} \frac{\omega_p^2}{\omega + i\gamma\omega}.$$

Dabei ist $\omega_p^2 = (ne^2)/(\varepsilon_{\infty}\varepsilon_0m^*)$ die Plasmafrequenz für einen Volumenfestkörper, mit der Ladungsträgerkonzentration n , der effektiven Elektronenmasse m^* (für SiC $m^*=0,3m_0$ [Sas1989]) und γ ist der Plasmonen-Dämpfungsfaktor. Insgesamt ergibt sich für dotiertes SiC folgende dielektrische Funktion [Hub2006]

$$\varepsilon_{SiC}(\omega) = \varepsilon_{Ph}(\omega) + \varepsilon_D(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega - i\Gamma\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega + i\gamma\omega} \right).$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte kann so das Frequenzverhalten von SiC berechnet werden. Während die optischen Phononen ausschließlich durch das Kristallgitter des Halbleiter-Kristalls beeinflusst werden, hängt die Plasma-Oszillation von der Ladungsträgerkonzentration, der effektiven Elektronenmasse und der Elektronenmobilität ab [Hub2006]. Die Plasmafrequenz, die bei undotiertem SiC im Mikrowellenbereich liegt, verschiebt sich durch Dotierung mit zunehmender n-Ladungsträgerkonzentration in den kurzwelligen Spektralbereich. Mit abnehmender Kristallitgröße ($<300\text{nm}$) verschiebt sich jedoch die Plasmafrequenz wieder in den langwelligen Spektralbereich und wird abhängig von der Partikelgeometrie. Dieser Effekt kann durch eine Kombination der Drude- und der Mie-Theorie beschrieben werden [Kre1995], durch die zusätzlich Partikel-Form und Radius eingehen. Bei noch kleineren Kristallitgrößen ($<30\text{nm}$) treten Quanteneffekte auf [Gap2002].

Liegen Plasmonen- und Phononen-Moden bei einer vergleichbaren Frequenz, so kann es bei Anregung zur Kopplung der beiden kommen. In der Messung äußert sich dies oft in einer Abschwächung der Phonon-Polariton-Resonanz und dem Erscheinen einer breiten Plasmon-Polariton-Resonanz in einem nahen Frequenzbereich, diese kann auch eine Mikrostruktur aufweisen. Mutschke et al [Mut1999] konnten durch ihre ausführlichen Untersuchungen von SiC-Pulvern unterschiedlichster Form und Herkunft, eine Reihe dieser und weiterer Einflussfaktoren, die offensichtlich die resultierenden IR-Eigenschaften beeinflussen, belegen (Fig. 4.14).

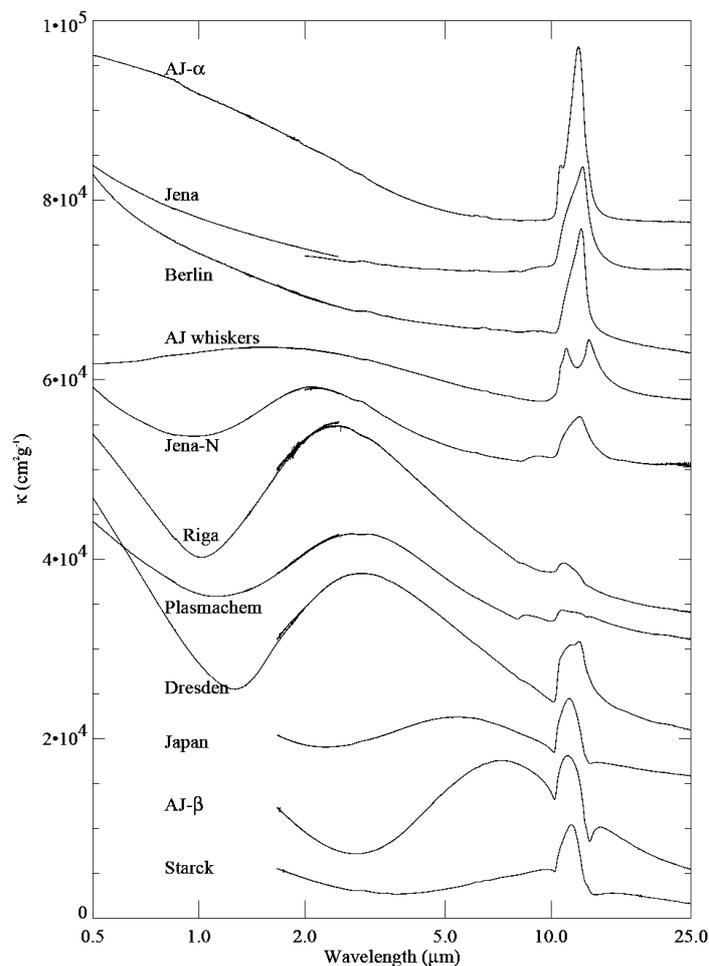


Fig. 4.14: Infrarot-Absorptionsmessungen an diversen SiC-Pulvern unterschiedlicher Herkunft, Größe, Reinheit und Form. Die resultierenden Spektren zeigen die verschiedenen Erscheinungsformen der Kopplung zwischen Phonon-Polariton-Resonanz und Plasmon-Polariton-Resonanz [Mut1999].

Den stärksten Einfluss schrieben sie dabei der Größe der Kristallite, ihrer Morphologie und der effektiven Ladungsträgerkonzentration (durch Gitterstörung, Verunreinigung oder Dotierung) zu.

Einflüsse verschiedener Kristallitgrößen wurden auch an Sol-Gel-SiC-Material beobachtet (Fig. 4.15). Dabei wurden Proben mit Kristallitgrößen von über 10μm und unter 200nm mittels IR-Reflektions-Messungen verglichen. Die Messung zeigt deutlich die scharfe reine Phonon-Polariton-Resonanz in der Probe mit den großen Kristalliten

(schwarze Kurve) und die Auswirkungen der Phonon-Plasmon-Kopplung auf das Spektrum der Probe aus den kleinen Kristalliten (rote Kurve). Wie die untersuchten Proben von Mutschke et al, zeigt auch dieses IR-Spektrum die breite Resonanz, hervorgerufen durch Plasmonen und die starke Abschwächung der gekoppelten Phonon-Polariton-Resonanz-Linie bei 1000cm^{-1} .

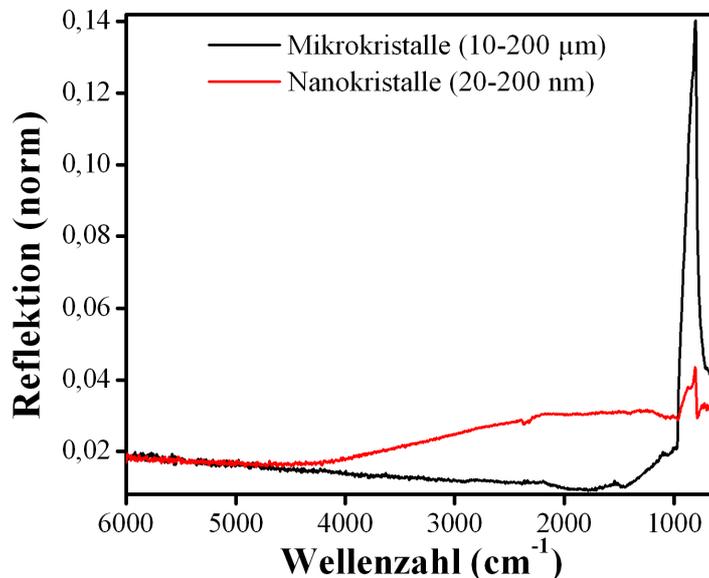


Fig. 4.15: Infrarot-Reflektionsmessungen an SiC-Mikrokristallen von bis zu $100\mu\text{m}$ Größe (schwarz) und Nanokristallen von maximal 200nm Größe (rot). Die Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker FTIR Spektrophotometer (siehe Anhang) durchgeführt.

4.2.3 Dotierung von Sol-Gel-SiC

Die Notwendigkeit von Dotierungen bei Halbleiter-Materialien, wie Siliziumkarbid steht außer Frage. Siliziumkarbid erweist sich auch in dieser Hinsicht als äußerst resistentes Material. Dotierung während der Züchtung aus der Gasphase, wie bei anderen Halbleitern üblich, ist bei diesem Material nahezu unmöglich. Abgesehen vom Stickstoff wird kaum ein Element eingebaut. Die Ionenimplantation, eine derzeit praktizierte Methode, ist die einzige praktikable Lösung für Siliziumkarbid, trotz der schlechten Ausheilung der dadurch verursachten Gitterdefekte. Eine Methode zur Herstellung von durchgängig dotiertem Siliziumkarbid mit beliebiger Dotierung, ggf. als Ausgangsmaterial zur Kristallzüchtung, ist daher auf jeden Fall attraktiv.

Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Sol-Gel-Methode ist es sehr einfach, dotiertes Siliziumkarbid herzustellen, lediglich die Zusammensetzung des SiC-Precursor-Sols wird leicht verändert. Die Granulat-Herstellung und alle Folgeprozesse, egal ob für die Herstellung von Nano- oder Mikrokrystallen, Microwires, Beschichtungen, porösem oder Volumen-Material, bleiben unverändert.

Präparation des modifizierten Precursor-Materials: Die Herstellung des modifizierten Precursor-Sols ist mit der des normalen Precursor-Sols (Kap. 4.1.1) fast identisch. Auch hier wird für eine typische Synthese zunächst eine Lösung von TEOS in Ethanol in einem Kolben angesetzt und gerührt (Lösung 1). Für eine zweite Lösung wird Wasser in einem weiteren Kolben auf 60°C erwärmt. Bevor jedoch die Saccharose dazukommt, wird eine definierte Menge einer löslichen Verbindung, die das gewünschte Dotier-Element enthält (oder ggf. das Element selbst), in das warme Wasser gegeben und darin gelöst. Erst danach wird die Saccharose, als Kohlenstoff-Quelle, der zweiten Lösung zugeführt und darin unter Rühren gelöst. Nach Entfernen der Wärmequelle wird die Salzsäure in die noch warme Lösung eingetropft. Abschließend wird die saure Zuckerlösung (Lsg. 2), die auch das Dotierelement enthält, mit der Lösung von TEOS in Ethanol (Lsg. 1) unter Rühren gemischt. Anders als bei den herkömmlichen Precursor-Solen, sind die „dotierten“ Sole, abhängig von der addierten Verbindung, nicht immer farblos. Die Flüssigkeit kann wie das undotierte Sol weiterverwendet werden, zum Infiltrieren oder Beschichten, oder zur Granulat-Herstellung.

Es wurde in der Regel mit 5% Dotierung relativ zu Silizium gearbeitet. Für die Dotierung auf diesem Weg ist allerdings nicht jede Verbindung adäquat. Zum Einbringen eignen sich Salze und andere Verbindungen der entsprechenden Elemente. Um eine homogene Verteilung im Precursor-Material zu erreichen und um später wirklich eingebaut zu werden, müssen sie allerdings einige Anforderungen erfüllen. Sie

- sollten nur ein in Frage kommendes Dotierelement enthalten
- sollten gute bis mäßige Löslichkeit in Wasser oder Ethanol haben
(Ausnahme: wenn der Stoff in Verbindung mit einer der an der Reaktion beteiligten Substanzen, löslich wird)
- dürfen nicht zu aggressiv sein in Verbindung mit den eingesetzten Substanzen, um den Sol-Gel-Prozess nicht zu stören (Hydrolyse, Kondensation und Gelierung müssen ungestört ablaufen können)
- dürfen sich nicht während des Sol-Gel-Prozesses umwandeln und ausfallen
- dürfen nicht (zu schnell) oxidieren
- dürfen nicht unter 1000°C flüchtig sein
- dürfen sich nicht während des Sol-Gel-Prozesses oder der Wärmebehandlung (also bis 1700°C) in eine Verbindung umwandeln, die erst bei über 1800°C verdampft.

Verbindungen, auf die die oben genannten Anforderungen zutreffen, findet man besonders unter den Acetaten, Acetylacetonaten, Chloriden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten (nur für Phosphordotierung), Boraten (nur für Bordotierung), Amino-Verbindungen (nur für Stickstoffdotierung) oder Säuren.

4.2.4 Eigenschaften des dotierten Sol-Gel-Siliziumkarbids

Als Testdotierungen wurden im Rahmen dieser Arbeit vor allem solche untersucht, die aus technologischer Sicht für SiC von Bedeutung sind, wie n-Dotierung mit Stickstoff (Additive: Salpetersäure, Ammoniumchlorid, Kaliumnitrat oder Melamin) oder Phosphor (Add.: Kaliumdihydrogenphosphat oder Di-Natriumhydrogenphosphat) und p-Dotierung durch Bor (Add.: Di-Natriumtetraborat) bzw. Aluminium (Add.: Aluminiumpulver). Auch ungewöhnliche Dotierungen wurden durchgeführt, wie beispielsweise mit Erbium (Add.: Erbium elementar), von dem in mehreren SiC-Polytypen Photolumineszenz im Infraroten beobachtet wurde [Uek1999, Cho1994].

Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Sol-Gel-SiC Erscheinungsformen (Kap. 4.2 - 4.7) wurden auch in dotierter Form hergestellt. Von besonderem Interesse waren dabei die dotierten, einkristallinen Microwires (in Kap. 4.3.3 untersucht), dotierte einkristalline Dünnsfilme und dotiertes umgewandeltes SiC.



Fig. 4.16: Foto verschiedener stark dotierter mikrokristalliner Siliziumkarbid Proben, (von links) mit Phosphor (gelb), Stickstoff (grün), Aluminium (blau) und Bor (grau-braun) Dotierung.

Obwohl in einigen Fällen der Erfolg einer Dotierung bereits mit bloßem Auge an der Farbe der Probe erkennbar ist (Fig. 4.16) oder mit einfachen Leitfähigkeitsmessungen festgestellt werden kann, liefern erst die geeigneten Messverfahren sichere Ergebnisse. Zu diesen gehören vor allem Magnetische Resonanz-Untersuchungen (Elektronen-Paramagnetische-Resonanz-Spektroskopie = EPR) und Hall-Messungen.

EPR-Spektroskopie: Mittels EPR wurde der Einbau der Dotierelemente im Sol-Gel-präparierten Siliziumkarbid überprüft [Fri2006/4]. Da EPR als Messverfahren relativ unabhängig von der Morphologie der Proben ist, konnten sowohl Microwires (siehe Kap. 4.3), als auch Bulk-Materialien (Größe nur begrenzt durch die Geräte-Geometrie) (Kap. 4.4) untersucht werden. Auch an einer Reihe dotierter Nano- oder Mikrokristalle, wie im Folgenden dokumentiert, wurden EPR-Untersuchungen durchgeführt. Für Grundlagen zur EPR-Spektroskopie wird auf weiterführende Literatur hingewiesen [Spa1992].

Das EPR-Spektrum des herstellungsbedingt unvermeidbaren flachen Stickstoff-Donators in kommerziellen 3C-SiC-Wafern ist aus der Literatur bekannt [Car1995]. Es wurden weiterführende Magnetische Resonanzuntersuchungen mit EPR und ENDOR durchgeführt [Mär1999, Gre1999, Gre1998/1], die detaillierte Informationen über die Donatorwellenfunktion lieferten und den vermuteten substitutionellen Einbau des Stickstoffs in das Kohlenstoff-Untergitter bestätigten. Über EPR-Messungen an Stickstoff-dotierten 3C-SiC-Mikrokristallen gibt es allerdings bislang keine Publikationen.

Die alternative n-Dotierung von SiC mit Phosphor als flachen Donator gilt als extrem schwierig. Insbesondere Volumenkristalle lassen sich nicht mit Erfolg während der Kristallzüchtung dotieren. Die Erklärungsversuche für diese unbefriedigende Situation sind zahlreich und führten letztlich zu einer Neuinterpretation der bisherigen Ergebnisse aus Defektspektroskopie- und Dotierexperimenten [Rau2004/1]. Eine sehr detaillierte theoretische Untersuchung zu den Schwierigkeiten der Phosphor-Dotierung während der Kristallzüchtung zeigt, dass die Ursache dafür in der Wahl der SiC-Oberfläche und der Wahl der Transportgase liegt [Rau2004/2]. Aus diesem Grund wurden durch die Herstellung Phosphor-dotierter SiC-Schichten per CVD (Univ. of Linköping) unter Beachtung dieser Kriterien mehr Erfolge erzielt. Während Phosphor in den SiC Polytypen 4H und 6H, präpariert durch Neutronentransmutation von ^{30}Si oder durch Implantation, mit magnetischer Resonanz bereits in einigen Arbeiten untersucht wurde

[z.B. in Vei1986, Gre1997, Kal1993, Bar2003, Son2006, Fee1995], konnte Phosphor-dotiertes 3C-SiC erst kürzlich von der schwedischen Gruppe untersucht werden [Son2006]. Alle Untersuchungen mit magnetischer Resonanz wurden an Einkristallen durchgeführt und deuten auf einen substitutionellen Einbau des Phosphors in das Si-Untergitter hin. Allerdings wurden im Unterschied zum Stickstoff-Donator oft mehr EPR-Spektren beobachtet, als erwartet. Das bedeutet, es gibt eventuell mehrere Einbauplätze für Phosphor in SiC (zum Vergleich: für N nur das C-Untergitter) oder es liegt neben isoliertem Phosphor, auch in Form von Phosphor-Aggregaten eingebaut vor. Dies wird z.Z. noch kontrovers diskutiert, deutet aber wahrscheinlich darauf hin, das Phosphor unter geeigneten Umständen (Implantation, Neutronentransmutation) auch in das C-Untergitter eingebaut wird, bzw. Komplexe mit intrinsischen Defekten bildet. In CVD-SiC findet man hingegen nur eine Sorte EPR-Spektren [Son2006]. Eine kombinierte Dotierung mit Phosphor und Stickstoff ist ebenfalls interessant, um die n-Leitfähigkeit, beispielsweise für Leistungshalbleiter zu erhöhen, bisher war nur Stickstoff im C-Untergitter möglich, das Si-Untergitter blieb undotiert.

Akzeptoren wurden mit magnetischer Resonanz bislang hauptsächlich in den Polytypen 4H und 6H untersucht. Dabei tritt Bor in allen untersuchten Polytypen (3C, 4H und 6H) unvermeidbar, sowohl als flacher Akzeptor, als auch als tiefe Störstelle auf [z.B. in Gre1998/2, Gre1997, Mü1994, Fee1995]. Aluminium als alternativer Akzeptor wurde dagegen bislang nur in den Polytypen 4H und 6H mit magnetischer Resonanz untersucht [z.B. Rei1996, Gre1997, Rei1998]. Über EPR-Spektren von Aluminium-dotiertem 3C-SiC ist bislang nichts bekannt, ebenso wenig, wie über solche Spektren durch Pulvermessungen an Nano- oder Mikrokristallen (ungeordneten Systemen).

Messungen an nominell undotierten mikrokristallinen Proben zeigten auch mit zusätzlicher Unter- oder Überbandbeleuchtung kein EPR-Signal. Insbesondere die von Bardeleben et al [Bar2005] beobachteten Oberflächenzustände („*dangling bonds*“) konnten in keiner der Proben beobachtet werden. Diese Oberflächenzustände wurden allerdings in erster Linie an elektrochemisch geätzten porösen 3C-SiC Proben nach Oxidation an der Grenzfläche zu SiO₂ oder im SiO₂ gemessen oder bei „zerstörtem“ kristallinen Material, wie gemahlenen SiC-Pulvern. In den Sol-Gel-SiC-Proben ist zu vermuten, dass solche Zustände nicht existieren, da das vorliegende Material in einem Gleichgewichts-Prozess entsteht und bereits wachstumsbedingt mikrokristallin ist,

dadurch sind alle Bindungen an der Oberfläche abgesättigt sind. Das Nichtauftreten von EPR-Signalen in dem undotiertem Sol-Gel-3C-SiC scheint das zu bestätigen.

Die mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellten 3C-SiC-Mikrokristalle wurden mit Stickstoff, Phosphor, Aluminium, Bor und Erbium dotiert. Die ersten drei Dotierungen ließen sich erfolgreich mit magnetischer Resonanz nachweisen. Die EPR dient auch in den folgenden Kapiteln als Kontroll-Verfahren für eine erfolgreiche Dotierung der verschiedenen Sol-Gel-SiC „Produkte“.

Ein typisches EPR-Spektrum, welches in *Stickstoff-dotierten* Sol-Gel-SiC-Mikrokristallen beobachtet wird, zeigt Fig. 4.17. Bei dem Spektrum handelt es sich, wie auch im Folgenden für die anderen Dotierungen, um ein so genanntes *Pulverspektrum*. Dieses reflektiert die Situation einer Ansammlung ungeordneter Mikrokristalle, die eine Messung aller Raumrichtungen gleichzeitig zur Folge hat. Im Fall des Stickstoff-Donators weiß man aus EPR und ENDOR-Untersuchungen [Mär1999, Gre1999, Gre1998/1], dass alle dominanten Hyperfein-Wechselwirkungen und auch der g-Tensor isotrop sind. Für das „*Pulver-EPR-Spektrum*“ folgt daraus eine hoch-symmetrische Linienform. Sowohl g-Faktoren, als auch die Halbwertsbreite stimmen mit den Messungen an einkristallinem 3C-SiC überein. Zusammen mit der Tatsache, dass ein Spektrum, wie in Fig. 4.17 dargestellt, nur in Stickstoff-dotiertem Sol-Gel-3C-SiC auftritt, liegt es nahe, dass dieses Spektrum tatsächlich dem Stickstoff-Donator zuzuordnen ist.

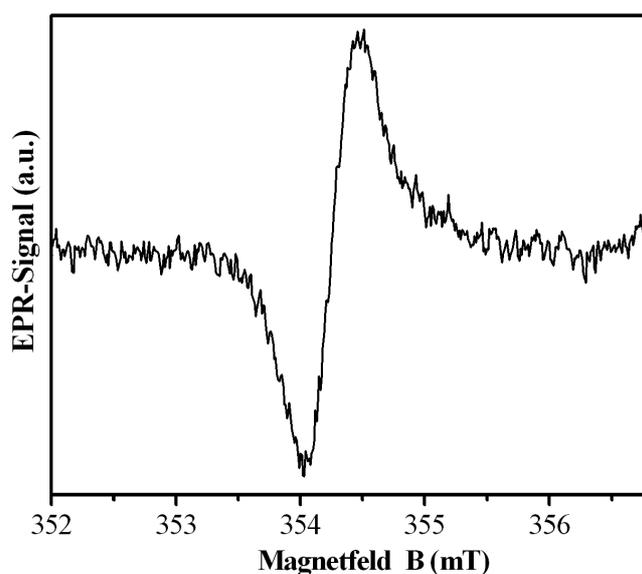


Fig. 4.17: EPR-Spektrum von Stickstoff-dotiertem Sol-Gel-3C-SiC, gemessen bei $T = 11\text{ K}$ und $\nu_{\text{EPR}} = 9.9416\text{ GHz}$. Der g-Faktor ist $g = 2.0050$ in Übereinstimmung mit dem für einkristallines 3C-SiC. Die isotrope Hyperfeinwechselwirkung mit dem ^{14}N -Kern beträgt in einkristallinem 3C-SiC 3.5 MHz und ist mit EPR nicht aufgelöst. Weitere Details siehe Text.

Alle Phosphor-dotierten Sol-Gel-3C-SiC-Mikrokristalle zeigen das in Fig. 4.18 dargestellte EPR-Spektrum. Im Vergleich zur „konventionellen“ SiC-Züchtung und Dotierung waren die Sol-Gel-Dotierungen mit Phosphor immer erfolgreich. Es wurden keine zusätzlichen EPR-Spektren beobachtet. Zu dem in Fig. 4.18 gezeigten Spektrum konnte ein Pulverspektrum mit den aus der Literatur bekannten Daten für einkristallines Phosphor-dotiertes 3C-SiC berechnet werden. Dazu wurde das Software-Paket *EasySpin* [Sto2006] zur Simulation und Analyse in der EPR, verwendet. Das Ergebnis der Berechnung ist in Fig. 4.18 als blaue Kurve dargestellt.

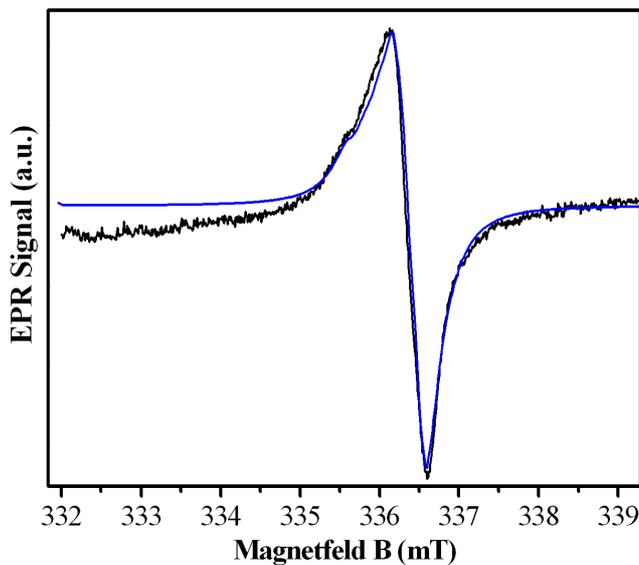


Fig. 4.18: EPR-Spektrum von Phosphor-dotiertem Sol-Gel-3C-SiC. Die schwarze Linie ist die Messung, die blaue Linie ist die Simulation für ein Pulver-EPR-Spektrum mit den aus der Literatur bekannten g -Tensoren ($g_{\parallel}=2.0051$, $g_{\perp}=2.0046$) und ^{31}P -Hyperfein-Wechselwirkungen ($A_{\parallel}=0.53\text{ MHz}$, $A_{\perp}=-0.13\text{ MHz}$) [Son2006]. Die Messung wurde bei $T=7\text{ K}$ und $\nu_{\text{EPR}}=9.4337\text{ GHz}$ durchgeführt.

Im Gegensatz zu Stickstoff gibt es bei Phosphor eine Anisotropie des g -Tensors und eine Anisotropie der Zentralkern-Hyperfeinwechselwirkung (^{31}P) [Son2006], welche eine deutliche Asymmetrie des EPR-Spektrums und eine teilweise aufgelöste Struktur (auf der Niederfeld-Seite) zur Folge haben. Aufgrund des nur einen gefundenen ^{31}P -korrelierten EPR-Spektrums kann man schließen, dass Phosphor beim Sol-Gel-Verfahren ausschließlich in das Si-Untergitter eingebaut wird.

Bei Sol-Gel-präpariertem 3C-SiC mit Aluminium-Dotierung wurde das in Fig. 4.19 gezeigte Spektrum in allen Proben gemessen. Da das EPR-Spektrum von Aluminium in 3C-SiC bislang unbekannt ist, kann hier über eine Beteiligung des Al nur spekuliert werden. Da das Spektrum nur in entsprechend dotierten Proben, auch nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen und unter variierten Wachstumsbedingungen beobachtet wurde, kann es mindestens als Al-korreliert betrachtet werden.

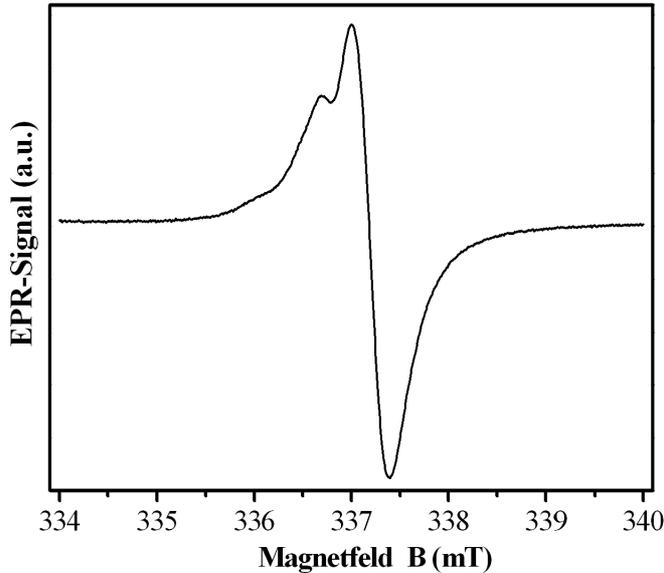


Fig. 4.19: EPR-Spektrum von Aluminium-dotiertem Sol-Gel-3C-SiC. Die Messung wurde durchgeführt bei $T = 7 \text{ K}$ und $\nu_{\text{EPR}} = 9.4337 \text{ GHz}$. Weitere Details siehe Text.

Unter der Annahme, dass die mikroskopische und elektronische Struktur von Al in kubischem und hexagonalem SiC ähnlich ist, kann man das Spektrum in Fig. 4.19 versuchsweise interpretieren. Nimmt man C_{3v} -Symmetrie und eine nicht aufgelöste, sehr kleine Hyperfein-Aufspaltung an, kann man das Spektrum mit g-Faktoren von $g_{\parallel} = 2.0053$ und $g_{\perp} = 2.0024$ erklären. Damit zeigt dieses Spektrum eine deutlich größere Anisotropie als die Spektren in Fig. 4.17 und 4.18, was im Vergleich der aufgelösten Strukturen im Spektrum unmittelbar wird. Allerdings ist die g-Anisotropie von Al-Akzeptor-EPR-Spektren in 4H- und 6H-SiC deutlich größer. Zur ^{27}Al -Hyperfeinwechselwirkung können keine Angaben gemacht werden.

Die beiden Dotierungen mit Bor und mit Erbium in 3C-SiC über den Sol-Gel-Prozess konnten mit magnetischer Resonanz nicht nachgewiesen werden. Bei der Dotierung mit Bor liegt der Verdacht nahe, dass sich möglicherweise bevorzugt Borkarbid (BC) Cluster gebildet haben, da die Bildung von BC im Sol-Gel-Prozess unter ähnlichen Bedingungen abläuft, wie die von SiC. In diesem Fall stände Bor nicht mehr zur Dotierung zur Verfügung, möglicherweise kann es während der HT-Behandlung über die Gasphase eingebaut werden. Bei den Erbium dotierten Proben konnte neben dem fehlenden EPR-Signal auch keine Lumineszenz bei $1,54\mu\text{m}$ beobachtet. Falls Erbium eingebaut ist, dann liegt es an anderer Stelle als in der Literatur gemessen [Uek1999, Cho1994].

4.2.5 Fazit

Das in diesem Kapitel präsentierte Sol-Gel-basierte Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und ist für die Präparation von Nano- und Mikrokristallen aus 3C-SiC optimiert. Die Größe der Kristallite ist dabei flexibel (zw. 30nm und 500µm) einstellbar und das Material zeigt im Vergleich zu Nanokristallen nach alternativen Herstellungsverfahren keine Oberflächenzustände. Das Material kann hochrein hergestellt werden und es ist sowohl n- als auch p-Dotierung sehr einfach möglich. Die gezeigten Eigenschaften des Materials sind Grundlage für interessante Anwendungen von Nanokristallen (siehe Kap. 5.3).

4.3 Whiskers und Microwires

4.3.1 Prozess und Wachstumstheorien

Whiskers sind sicherer und fast unvermeidbarer Bestandteil von im Sol-Gel-Prozess gewonnenen mikrokristallinen Siliziumkarbid-Proben (Fig. 4.20). Sie nehmen allerdings aufgrund ihres etwas anderen Wachstumsmechanismus und ihrer daraus resultierenden äußeren Form eine Sonderstellung ein. Whiskers entstehen bei der hier verwendeten Granulat-Methode zur Herstellung von Mikrokristallen (siehe Kap. 4.2.1), wenn aus dem Innern des porösen Granulates große Mengen von gasförmigem SiC freiwerden, z.B. durch offene Poren, und an die Oberfläche strömen.

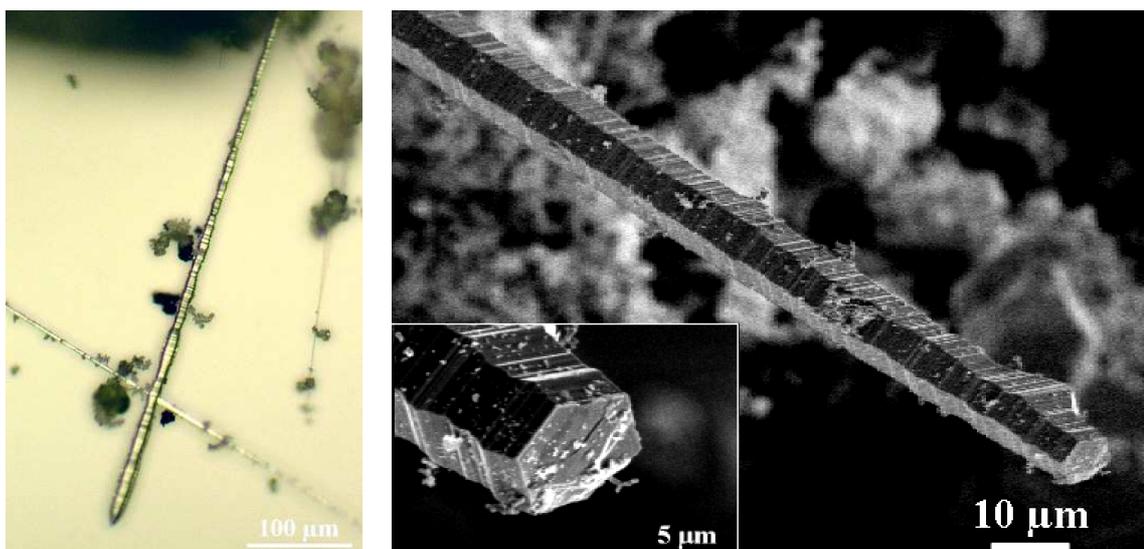


Fig. 4.20: Links - Lichtmikroskopie-Foto eines typischen Siliziumkarbid-Whiskers, rechts - Sekundärelektronenmikroskopie-Aufnahme zeigt Vergrößerung eines Whiskers, das Inlay zeigt den hexagonalen Querschnitt.

Erst in großen Poren und Klüften oder an der Außenseite des Granulat-Korns kondensiert es an SiC-Kristallkeimen. Das auffälligste Merkmal von SiC-Whiskers ist die äußere hexagonale Säulen-Form, bei der es sich aber trotzdem um einen Habitus des kubischen Kristalltyps 3C-SiC handelt (siehe Kap. 2.1). Unabhängig von der allgemeinen SiC-Herstellungsmethode, findet man in der Literatur verschiedenste Gründe oder Auslöser für das säulenförmige Wachstum von SiC anstatt eines klassischen Kristalliten.

Eine dieser Theorien, der so genannte Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus (VLS) hat sich als Erklärung für das Wachstum von Whiskers und den längeren Microwires besonders durchgesetzt [Sil2001]. Danach wird das Wachstum dieser Form durch die Anwesenheit von Verunreinigungen bzw. Katalysatoren ausgelöst (siehe Kap. 3.3), die bei hohen Temperaturen an SiC-Kristallkeimen einen Flüssigkeitstropfen (Liquid) bilden, in dem sich aus der Gasphase (Vapor) Silizium- und Kohlenstoffatome sammeln. Ist dort eine lokale Übersättigung erreicht, so wächst der SiC-Kristall (Solid) bevorzugt in der Richtung weiter, an der dieser Flüssigkeitstropfen anliegt [Sil2001], wobei der Tropfen während des Wachstums an der Spitze verbleibt und stets mitwandert. Besonders gute Katalysator-Wirkung wird dabei einigen Metallen zugeschrieben [Mil1985]. Diese Art des Wachstums ist auch von anderen Materialien, wie z.B. Silizium-Nanowires bekannt [San2006]. Typische Erkennungsmerkmale an Whiskers und Drähten, die nach dieser Theorie gewachsen sind, sind kugelförmige Abschlüsse, die erstarrten Tropfen des Katalysators. Auch charakteristisch sind durch lokale (innerhalb des Katalysator-Tropfens) Si/C-Missverhältnisse und die Anwesenheit von Sauerstoff entstandene (un-)beabsichtigte amorphe SiO₂-Ummantelungen dieser Whiskers und Drähte.

Bei den in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Whiskers trifft die VLS-Theorie offensichtlich nicht zu. Abgesehen davon, dass Whiskers auch dann in den Proben auftraten, wenn keine weiteren Additive bei der Herstellung eingesetzt wurden, konnten auch nachträglich keine Verunreinigungen des Materials gefunden werden. Die vorliegenden Whiskers weisen außerdem weder die typischen kugelförmigen Enden, noch amorphe SiO₂-Beschichtungen auf. Der VLS-Mechanismus kann auch eine ganze Reihe der beobachteten Verwachsungseffekte an den Whiskers und Microwires nicht erklären.

Die so genannte *parallele poly-synthetische Zwillingsbildung* [Kle1963] ist eine andere Theorie für die Entstehung von Whiskers und Wires [Men2000], auf die in der SiC-Literatur seltener zurückgegriffen wird.

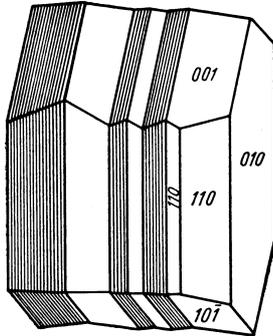


Fig. 4.21: Schema einer Zwillingsbildung bei Kristallen nach dem Albit-Gesetz, einer speziellen Zwillingsbildung bei Feldspäten. Dabei verzwillingt sich der Kristall wiederholt an der gleichen Fläche, so dass er zu einem Stäbchen wächst. [Kle1963]

Dieser Prozess ist von verschiedenen Mineralien bekannt und läuft jeweils nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten ab (z.B. Albit-Gesetz für Feldspat [Kle1963]). Dabei *verzwillingt* (spiegelt) sich ein Kristall wiederholt berührend (Gegenteil wäre durchwachsend) an einer bestimmten Kristall-Ebene, sodass man praktisch eine Folge parallel aufeinander gewachsener Kristalle erhält (Fig. 4.21). Wodurch dieser Prozess beim SiC hervorgerufen wird, ist noch unklar, wahrscheinlich aber durch geringe Sauerstoffverunreinigungen. Erkennungsmerkmal dieser Art des Wachstums ist ein Streifenmuster an den Kristallen senkrecht zur Wachstumsrichtung, so genannte *Anwachsstreifen* oder *Lamellen*, die dadurch zustande kommen, dass sich die übrigen Kristallflächen (außer der Anwachsebene) nur ansatzweise ausbilden können.

4.3.2 Whiskers

Wachstum: Aufgrund einer Reihe von Merkmalen und Erscheinungen, die bei Whiskers und Microwires in dieser Arbeit beobachtet werden konnten, scheint deren Wachstum sehr wahrscheinlich nach dem Zwillings-Mechanismus abzulaufen. Unter anderem wurden die charakteristischen Streifen, die bei der mehrfachen Zwillingsbildung auftreten, hier sehr häufig in unterschiedlich starker Ausprägung gefunden (Fig. 4.22). Zum Teil wurden im Verlauf von sehr ungleichmäßigen Whiskers sogar verzwillingte Hexakistetraeder-Kristallite fast vollständig ausgebildet (Fig. 4.23). Zwillings Ebene beim 3C-SiC Whisker-Wachstum, gemäß dem hexagonalen Grundriss, ist die (111)-Ebene des Hexakistetraeders. Auch eine Reihe von Whiskers mit erheblichen Wachstumsfehlern, wie Scheiben- oder Spiral-Struktur lassen sich mit dem Zwillings-Mechanismus gut erklären (Fig. 4.24).

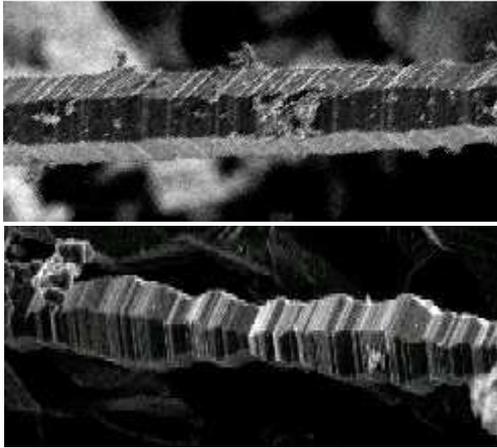


Fig. 4.22: Diese SEM-Aufnahmen zeigen verschiedene Ausprägungen der typischen Zwillingbildungs-Streifen an 3C-SiC-Whiskers.

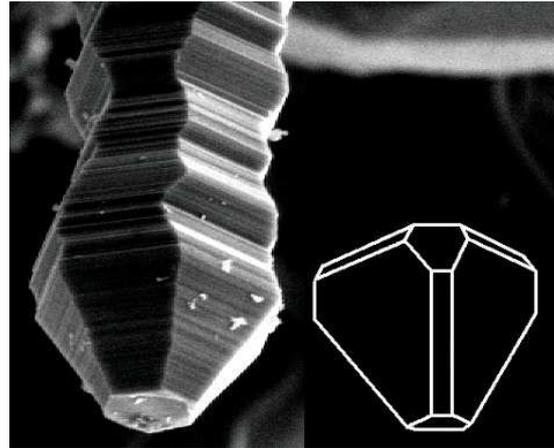


Fig. 4.23: SEM-Aufnahme eines Whiskers, bei dem sich die Hexakistetraeder-Flächen wiederholt fast vollständig ausbilden konnten.

So zeigen „Scheibchen-Whiskers“ unter dem Elektronen-Mikroskop eine Säulen-Struktur aus parallel gestapelten zueinander verdrehten sechseckigen Kristallplättchen, die höchstwahrscheinlich durch Drehung des anwachsenden Zwillings parallel zur Wachstumsrichtung entstanden sind (vermutlich durch Schraubenverwachsungen). Währenddessen kommen die spiralförmigen Whiskers, die ebenfalls aus sechseckigen Plättchen bestehen, offensichtlich durch zusätzliches gewinkeltes Zusammenwachsen dieser verdrehten Plättchen zustande (*Hexentreppen-artig*), möglicherweise sind die Plättchen jeweils durchwachsend verzwilligt an der (100)-Ebene.

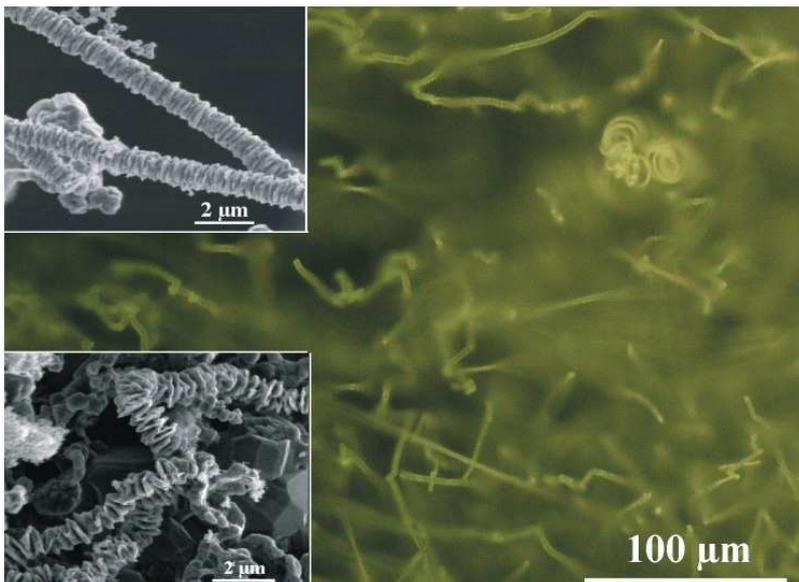


Fig. 4.24: Lichtmikroskopie-Foto von Whiskers, stark deformiert durch Wachstumsfehler, zum Teil gekrümmt oder spiralförmig. Die Inlays zeigen SEM-Aufnahmen beider Typen.

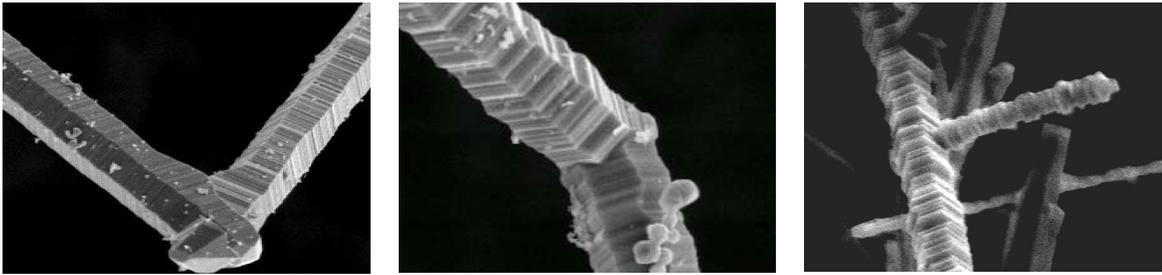


Fig. 4.25: SEM-Aufnahmen von vollständig verzwilligten Whiskers, hier ausschließlich verschiedene durchwachsende Zwillinge.

Auch andere Formen, wie Zwillingsbildung ganzer Whiskers, durchwachsende und berührende, konnten beobachtet werden (Fig. 4.25).

4.3.3 Microwires

Wachstum: Im Unterschied zu SiC-Microwires sind die Whiskers, die bei der Granulat-Methode praktisch von selbst entstehen, aufgrund ihres relativ großen Durchmessers von $>20\mu\text{m}$ und ihrer damit geringen Biegefestigkeit, wenig flexibel und mit Längen von maximal $200\mu\text{m}$ zusätzlich relativ kurz und daher kaum brauchbar. Dagegen bieten lange, dünne und damit flexible einkristalline SiC-Microwires viele Anwendungsmöglichkeiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, ebenfalls auf dem Precursor-Granulat basierend, eine Methode entwickelt, die das gezielte und steuerbare Wachstum von einkristallinen 3C-SiC-Microwires ermöglicht. Außer dem SiC-Precursor-Granulat werden hierfür ringförmige (oder plane) vorstrukturierte Wachstums-Substrate aus Graphit oder glasartigem Kohlenstoff verwendet oder mit Kohlenstoff-Partikeln beschichtetes 6H-SiC. Die entsprechenden Substrate müssen lediglich oberhalb des Precursor-Granulates in den HT-Tiegel eingesetzt werden (Fig. 4.26).

Beim Aufheizen der Granulat-Körner entsteht zunächst ab 1500°C eine geringe Menge SiO-Gas, das im Tiegel nach oben in den (um ca. 50°C) kälteren Bereich strömt (entsprechend dem Temperaturgradienten im Innern des Tiegels, abhängig von dessen Position in der Spule, siehe Fig. 4.6), wo es durch Reaktion mit der Oberfläche der Substrate bereits SiC-Keime für das spätere Wachstum der Microwires bildet [Fri2007/1]. Das nach Erreichen der Zieltemperatur entstehende gasförmige SiC, diffundiert aus dem Granulat ebenfalls in den kälteren Bereich des Tiegels und kondensiert vorzugsweise an diesen bestehenden Kristallkeimen.

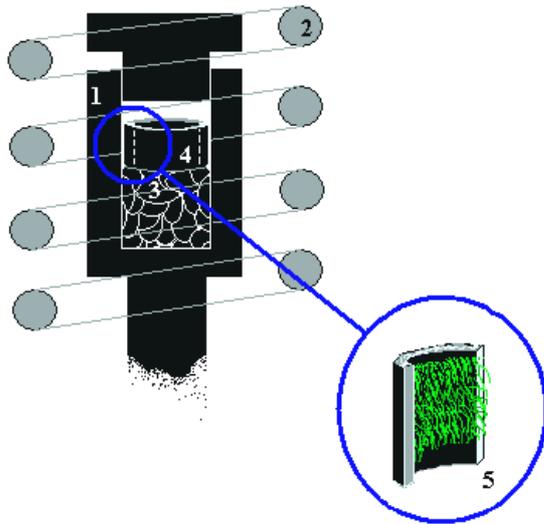


Fig. 4.26: Schema zum Versuchsaufbau für die SiC-Microwire-Gewinnung.

- 1 - Graphit HT-Tiegel
- 2 - Hochfrequenzspule
- 3 - SiC-Precursor-Granulat
- 4 - Wachstums-Substrat (ringförmige Variante)
- 5 - Microwire-Wachstums an dem Substrat

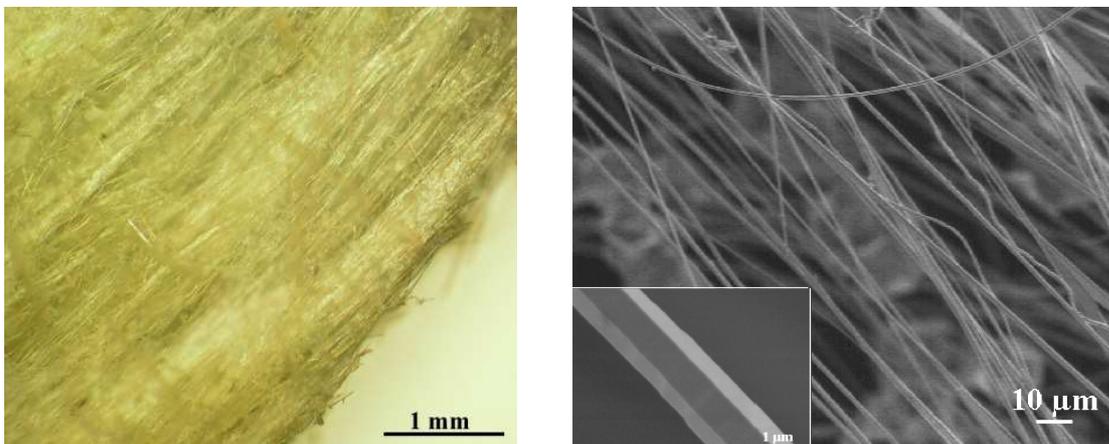


Fig. 4.27: Links - Foto eines Microwire-Bundle, wie es nach Optimierung des oben beschriebenen Prozesses erhalten wird, rechts - SEM-Aufnahme der geraden einkristallinen Microwires.

Die Microwires wachsen parallel zueinander, vorzugsweise abwärts gerichtet an den senkrechten Substraten und haben eine einheitliche Länge zwischen 3 und 7mm (Fig. 4.27). Die hier erreichten Maximal-Längen der Microwires sind begrenzt durch die Geometrie der zur Verfügung stehenden Apparaturen (Ofen und Tiegel). Unter geeigneten Umständen und mit entsprechenden Geräten und Tiegeln könnten auch längere Microwires erhalten werden.

Für die Anzahl der Keime und die Qualität der späteren Microwires spielt auch die Oberflächenbeschaffenheit der Kohle-Substrate eine erhebliche Rolle. Neben rauem oder vorstrukturierten Graphit lieferten besonders mit monodispersen Kohlenstoff-Nanopartikeln (siehe Kap. 4.7.2) präparierte Oberflächen (auf Glaskohle oder 6H-SiC) sehr gute Ergebnisse.

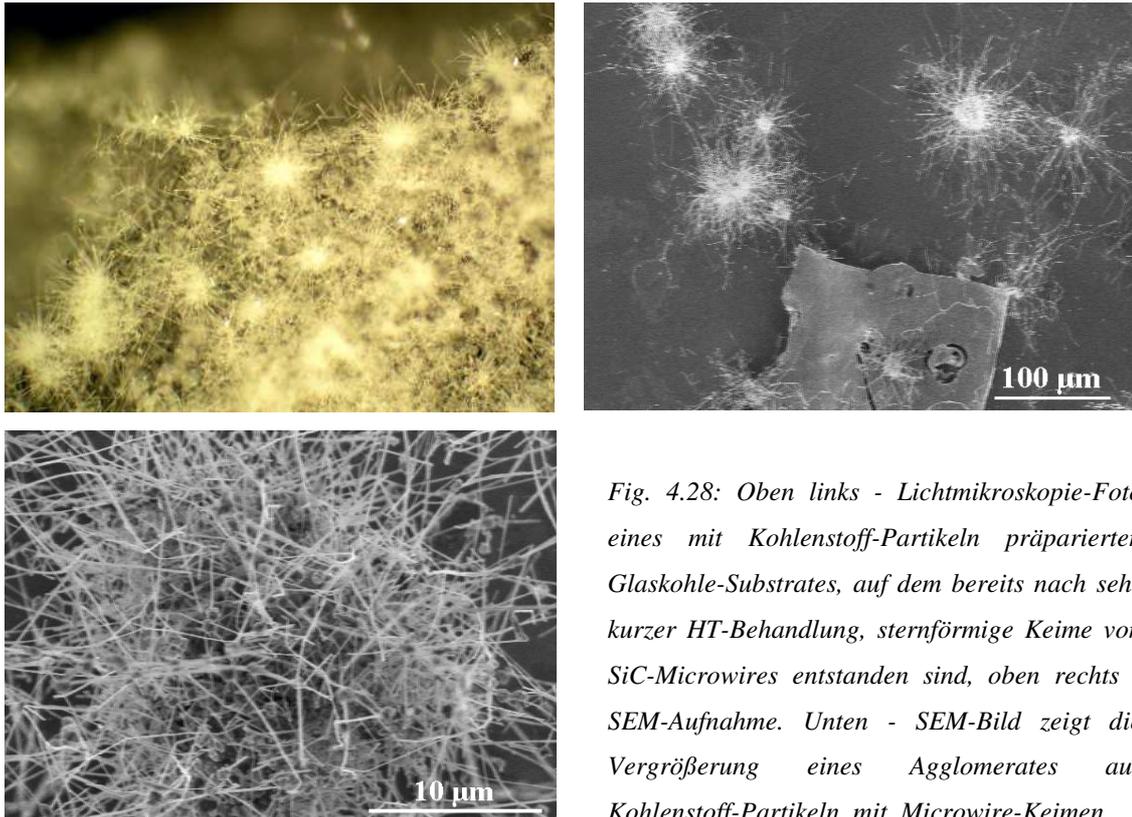


Fig. 4.28: Oben links - Lichtmikroskopie-Foto eines mit Kohlenstoff-Partikeln präparierten Glaskohle-Substrates, auf dem bereits nach sehr kurzer HT-Behandlung, sternförmige Keime von SiC-Microwires entstanden sind, oben rechts - SEM-Aufnahme. Unten - SEM-Bild zeigt die Vergrößerung eines Agglomerates aus Kohlenstoff-Partikeln mit Microwire-Keimen.

In diesem Fall fungieren einzelne Kohlenstoff-Kugeln bzw. deren Agglomerate, als Wachstumskeim für einzelne bzw. ganze Büschel von Microwires (Fig. 4.28).

Eigenschaften: Mit der hier beschriebenen Methode lassen sich auf den Substraten gezielt und ausgerichtet einkristalline SiC-Microwires herstellen. Wie die unkontrolliert wachsenden Whiskers, weisen auch diese einen hexagonalen Grundriss auf, haben aber im Vergleich viel glattere Oberflächen (siehe Fig. 4.27) und wesentlich unauffälliger ausgeprägte Wachstumslinien. Die Drähte lassen sich mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 2 μm (abhängig von der Aufheizrate) herstellen und haben innerhalb einer Probe eine einheitliche Länge, die zwischen 3 und derzeit maximal 7 mm (festgelegt durch die Ofen-Geometrie) liegt.

Die gezielt hergestellten dünnen SiC-Microwires zeigen im sichtbaren Spektralbereich (zwischen 400 und 750 nm) keine Absorptionsbanden. Der hohe Grad an Transparenz (Fig. 4.29) macht das Material auch für optische Anwendungen interessant.

Wie Nano-/Mikrokristalle und Whiskers zeigten auch die Microwires bei Röntgenbeugungs-Aufnahmen ausschließlich die zu erwartenden Linien von 3C-SiC bei 2θ -Winkeln vom $35,7^\circ$ / $41,5^\circ$ / $60,1^\circ$ / $72,0^\circ$ und $75,7^\circ$ (Fig. 4.30).

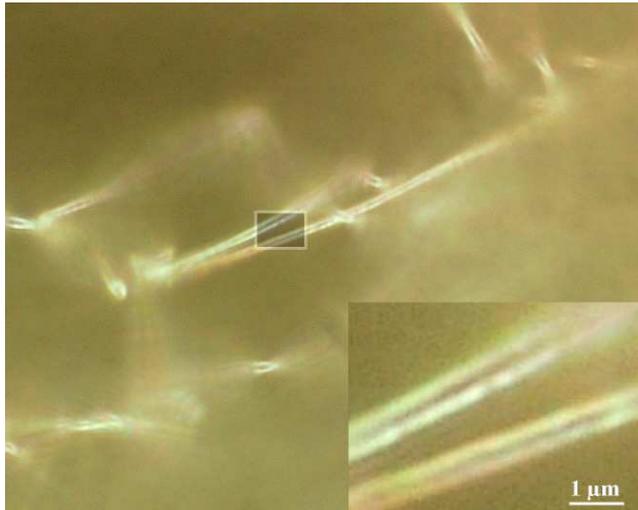


Fig. 4.29: Lichtmikroskopie-Aufnahme von einkristallinen SiC-Microwires, das Inlay zeigt in der Vergrößerung noch deutlicher den durchsichtigen Charakter.

Um auszuschließen, dass die SiC-Microwires, wie aus VLS-Prozessen bekannt, vielleicht doch mit SiO₂ ummantelt sind, was eigentlich schon durch die SEM-Aufnahmen auszuschließen ist (Fig. 4.27), wurden FTIR-Messungen durchgeführt (Fig. 4.31). Die für Siliziumdioxid charakteristische starke Absorption bei 1100-1300 cm⁻¹ wurde jedoch in keiner der Microwire-Proben gefunden. Das Material zeigte lediglich die für SiC typische scharfe Phonon-Polariton-Resonanz bei ca. 1000 cm⁻¹ und die bei hoch dotierten SiC-Nanokristallen bereits beobachtete breite Plasmon-Polariton-Resonanz (Kap. 4.2.2).

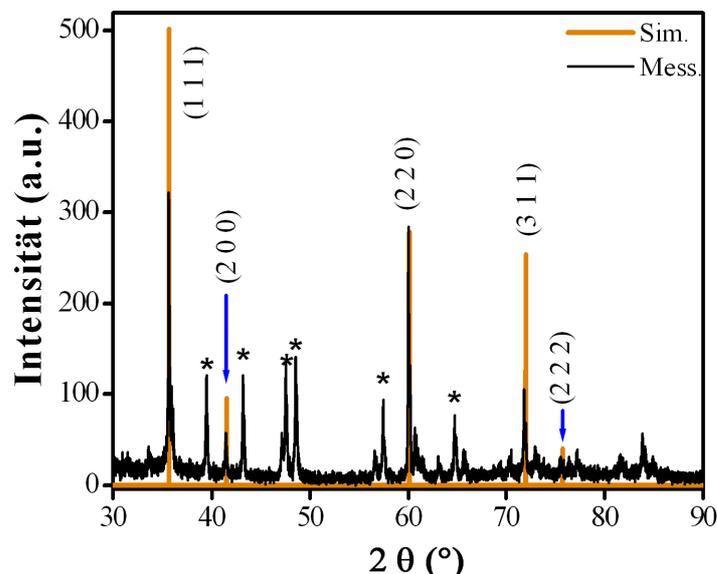


Fig. 4.30: Die XRD-Aufnahme eines Microwire-Bundle (wie oben abgebildet) zeigt eindeutig die Linien von 3C-SiC. Die zusätzlichen mit Sternchen indizierte Linien stammen von der speziellen Knetmasse, mit der die Microwires bei der Messung befestigt waren.

Letztere weist allerdings im Gegensatz zu den Spektren der Nanokristalle eine Mikrostruktur der Plasmon-Polariton-Resonanz auf, die möglicherweise durch die Kopplung mit den Phononen und das Auftreten von Microwires unterschiedlichen Durchmessers (damit verbunden, unterschiedlichen diskreten Lagen der Plasmafrequenz) hervorgerufen wird.

Genauso, wie bei den SiC-Mikrokristallen konnten verschiedene Dotierungen der 3C-SiC-Microwires mit magnetischer Resonanz nachgewiesen werden. In Fig. 4.32 ist exemplarisch das Spektrum Stickstoff-dotierter Wires gezeigt, welches das gleiche bereits bekannte symmetrische Signal bei einem g-Faktor von $g=2,005$ zeigt (siehe Kap. 4.2.4). Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis kommt durch das geringere effektive Proben-Volumen der Fasern zustande.

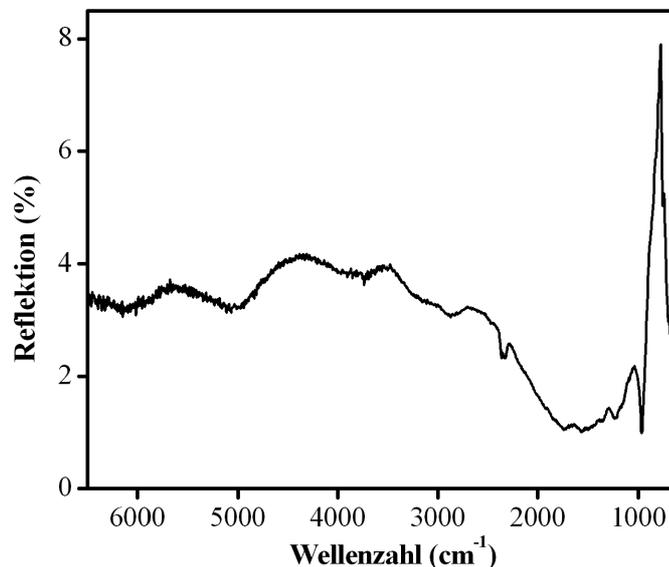


Fig. 4.31: Reflektionsmessungen im Infraroten (bei Raumtemperatur) an einem Bündel stark Stickstoff dotierter SiC-Microwires zeigen die Phonon-Polariton-Resonanz von SiC bei 1000 cm^{-1} und die nur von sehr kleinen leitfähigen Partikeln bekannte breite Plasmon-Polariton-Resonanz.

Die elektrischen Eigenschaften der SiC-Microwires wurden mit Strom-Spannungs-Messungen untersucht. Dafür wurden Microwire-Bundles von ca. 100 SiC-Microwires mit einem Durchmesser von $1\mu\text{m}$ und je 5mm Länge an beiden Enden mit Leitsilber kontaktiert. Der durch die Microwires fließende Strom wurde in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen. Während undotierte Microwires keine messbare Leitfähigkeit zeigten, waren stark Stickstoff-dotierte Wires hoch leitfähig.

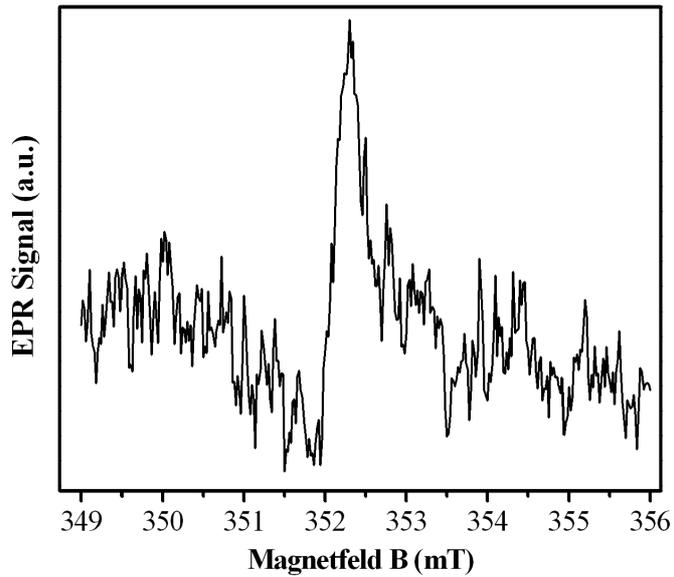


Fig. 4.32: EPR-Spektrum von Stickstoff-dotierten 3C-SiC, Micro-wires, gemessen bei $T = 11$ K und $\nu_{EPR} = 9.885$ GHz. Der g-Faktor ist $g = 2.0050$ in Übereinstimmung mit den Messungen für 3C-SiC Mikrokristalle. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis bei dieser Messung ist bedingt durch das geringere effektive Probenvolumen der Fasern.

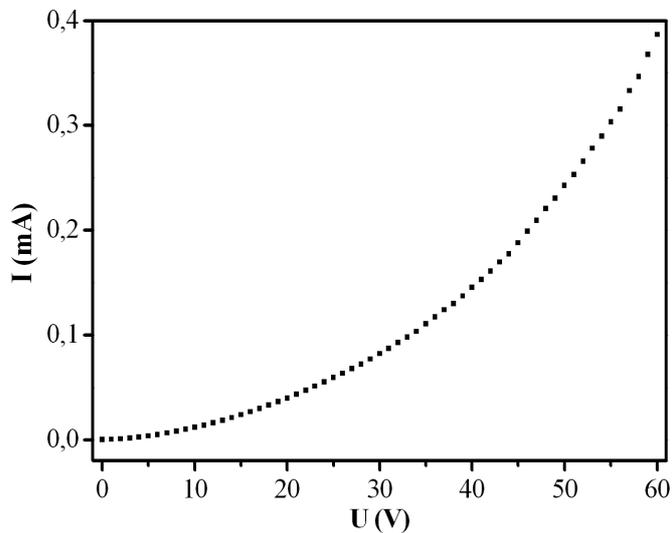


Fig. 4.33: Strom-Spannungskennlinie an einem mit Stickstoff dotierten SiC-Microwire-Bundle von etwa 100 Microwires mit einem Durchmesser von ca. $1\mu\text{m}$. Die Kennlinie zeigt den typischen Verlauf eines Halbleiters.

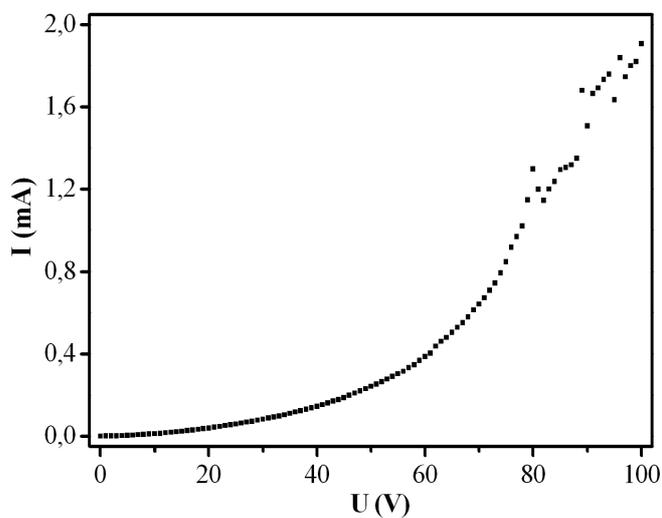


Fig. 4.34: Strom-Spannungskennlinie eines Belastungstests an dem Microwire-Bundle zeigt hohe Belastbarkeit der Microwires, oberhalb von 100 V, bei effektiven Stromdichten von >60 A/mm² hielten einzelne Wires nicht stand.

Es wurde festgestellt, dass diese SiC-Microwires dauerhaft sehr hohe Stromdichten von bis zu 50A/mm^2 führen können (Fig. 4.33). Die Belastungsgrenze der Microwires liegt bei einer Stromdichte von ca. 60A/mm^2 , bei noch höheren Strömen hielten einige Wires nur für wenige Sekunden stand (Fig. 4.34) und brannten dann durch, möglicherweise aufgrund von Wachstumsfehlern in den Wires oder wegen geringeren Durchmessern. Aufgrund dieser Fähigkeiten, ihrer Halbleiter-Eigenschaften und ihrer guten Dotierbarkeit, sowohl als n-, als auch als p-leitendes Material [Fri2007/1], eignen sich die monokristallinen SiC-Microwires für diverse interessante Elektronik-Anwendungen, bis hin zur Hochleistungselektronik.

4.3.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde die gezielte Herstellung von einkristallinen 3C-SiC-Microwires (L: 3-7mm, Ø: 0,1-2 μm) durch ein Sol-Gel-Verfahren vorgestellt und deren Eigenschaften untersucht. Vorab wurden die SiC-Whiskers, die eine Vorstufe der einkristallinen SiC-Microwires darstellen, hinsichtlich ihrer möglichen Bildungsmechanismen diskutiert und diese durch ihre Charakterisierung belegt. Besonders die hervorragenden elektrischen Eigenschaften der SiC-Microwires, einstellbar durch Dotierung, eröffnen dem Material eine Reihe interessanter Anwendungen (Kap. 5.5).

4.4 Metamorphose zwischen C und SiC

4.4.1 Präparation, Umwandlungsprozess und Möglichkeiten

Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften (Kap. 2) ist Siliziumkarbid ein ideales Material für ein breit gefächertes Anwendungsspektrum von der Halbleiterindustrie über medizinische, bis hin zu großtechnischen Anwendungen. Ob in Hochleistungs-Transistoren (Halbleiter-Eigenschaften), als Kühlkörper für Hochleistungs-LEDs (gute therm. Leitfähigkeit), als Katalysator-Träger oder Filter (Porosität, Dotierbarkeit, chem., therm. und mech. Beständigkeit), für Knochen- bzw. Gelenk-Prothesen (hohe Härte und Kompatibilität zu Human-Gewebe) oder als Hochtemperatur-Heizelement oder -Gießform — der Einsatz von Siliziumkarbid in diesen Bereichen ist oft nur durch die schwierige Bearbeitbarkeit des Materials oder die Kosten begrenzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem es sehr einfach möglich ist, hochreines relativ dichtes SiC kostengünstig mit beliebiger

Form herzustellen [Fri2006/2]. Dabei handelt es sich um einen Umwandlungsprozess, für den zunächst das gewünschte Objekt aus Kohlenstoff hergestellt wird, beispielsweise aus weichem leicht zu bearbeitendem Graphit. Dieses Kohlenstoff-Formteil wird dann (analog Microwire-Herstellung Kap. 4.3.3) zusammen mit dem Precursor-Granulat in den Hochtemperatur-Tiegel eingebracht und auf 1800°C erhitzt (Fig. 4.35).

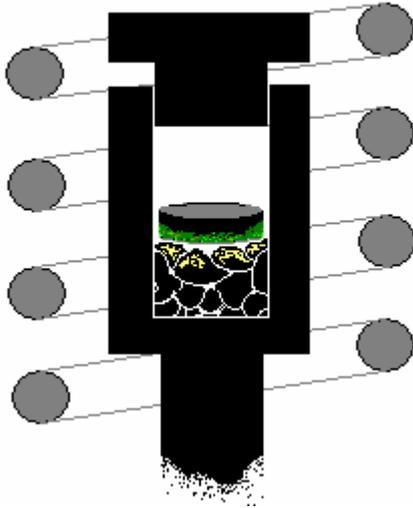


Fig. 4.35: Schematischer Versuchsaufbau zur Umwandlung von Kohlenstoff-Teilen in SiC. Der Graphit-Tiegel in der Hochfrequenz-Spule ist mit Precursor-Granulat gefüllt, über dem Granulat befindet sich das umzuwandelnde Kohlenstoff-Teil.

Anders als bei der Microwire-Herstellung sollte hier die Tiegelposition in der Hochfrequenz-Spule so gewählt werden, dass sowohl das Granulat, als auch das darüber liegende Kohlenstoff-Objekt in der Zone mit der höchsten Temperatur liegen (sonst Wire-Wachstum!).

Wie bereits mehrfach beschrieben, zersetzt sich das Granulat während des Aufheizvorganges (ab 1500°C) und der Hochtemperatur-Behandlung unter Abgabe von CO, CO₂, SiO und schließlich SiC. Das Kohlenstoff-Teil oberhalb des Granulates wird dabei durch Einwirkung dieser Atmosphäre langsam von außen nach innen in SiC umgewandelt. Je nach Größe des umzuwandelnden Objekts sind dafür mehrere Durchgänge nötig, da nach spätestens 10 Stunden das Granulat verbraucht ist. Für Objekte mit einer Dicke von bis zu 5mm muss dieser Vorgang drei- bis viermal wiederholt werden, um vollständige Umwandlung zu erreichen, für dickere Proben entsprechend öfter.

Es sollte hier erwähnt werden, dass diese Parameter natürlich nur für den vorhandenen Ofen mit den entsprechenden Tiegel-Größen von maximal 12cm³ Probenvolumen gelten. In größeren Anlagen, mit entsprechend mehr Granulatmaterial, könnten auch größere Teile in weniger Durchgängen umgewandelt werden.



Fig. 4.36: Zum Vergleich ein Würfel aus Graphit, mit der Kantenlänge 10mm und ein 3C-SiC-Würfel direkt nach der Umwandlung (blau wg. Al-Dotierung).

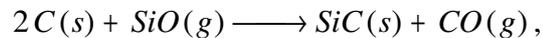
Durch das Verfahren erhält man einen vollständig in Siliziumkarbid umgewandelten Gegenstand (Fig. 4.36). Das oberflächliche Glitzern des unbehandelten SiC-Würfels auf dem Foto (Fig. 4.36) wird durch einzelne angelagerte SiC-Kristallite hervorgerufen. Diese bilden sich während der Umwandlung nur an rauen Oberflächen der Kohlenstoff-Gegenstände, lassen sich aber sehr leicht durch Abreiben entfernen. Bei glatten bzw. polierten Kohlenstoff-Oberflächen wachsen außen keine Kristallite an. Nach dem letzten Durchgang der Umwandlung werden mögliche verbliebene Kohlenstoffreste in der Struktur durch nachträgliche Sinterung in Sauerstoff (für 2-3 Stunden) entfernt.

4.4.2 Theorie der Austausch-Mechanismen

Der Prozess, der zwischen dem Kohlenstoff-Objekt und den Reaktionsprodukten des Granulates abläuft und so während der Hochtemperatur-Behandlung zu dieser Umwandlung führt, kann aus diversen bekannten Vorgängen zwischen Kohlenstoff und Silizium (oder SiO_2), hergeleitet werden.

Die Bildung von SiC an Festkörper-Grenzflächen zwischen Kohlenstoff und SiO_2 bei hohen Temperaturen ist schon lange bekannt (Kap. 2.3) und wird heute, auch in Sol-Gel-Prozessen, gerne ausgenutzt, beispielsweise um SiC-beschichtete Kohlefasern herzustellen [Tan1996]. Die Umwandlung von Kohlenstoff in Siliziumkarbid über die Gasphase ist zwar in einigen Patentschriften weltweit bereits gesichert, jedoch handelt es sich dabei ausschließlich um Verfahren, bei denen die Umwandlung lediglich über den reinen Austauschprozess mit SiO-Gas erfolgt [Ras2006]. Oft werden dafür spezielle poröse Kohlenstoff-Ausgangsmaterialien benötigt. Die reinen SiO-Gas basierten Verfahren liefern zwar auch sehr reines

Siliziumkarbid Volumenmaterial, welches aber ohne weitere Nachbehandlung sehr porös ist. Das liegt z.T. an der ggf. hohen Ausgangsporosität des Kohlenstoff-Materials. Ein weiterer Grund ist die chemische Reaktion zwischen Kohlenstoff und Siliziummonoxid



bei der für jedes entstandene SiC ein weiteres Kohlenstoff-Atom in einem CO-Molekül die Struktur verlässt. Um die Struktur zu stabilisieren, muss das so erhaltene poröse Material durch nachträgliches Füllen der Poren, beispielsweise mit einem flüssigen SiC-Precursor, nachbehandelt werden. Für größere Werkstücke ist dieser Prozess in der Regel nicht geeignet, da oft Spannungen im Material auftreten, durch Volumen- und Dichte-Veränderungen während der Umwandlung, die zu Rissen und Verformungen führen.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode hingegen liefert in einem Arbeitsschritt relativ dichtes SiC-Volumen-Material und zwar unabhängig von der Grund-Porosität der Matrix, selbst glasartige Kohle kann in SiC umgewandelt werden. Anstelle eines reinen Austauschprozesses, findet hier eine Kombination zweier Vorgänge statt, die zur Umwandlung des Kohlenstoff-Körpers führen.

Phase I: Das beim Aufheizen des Granulates ab 1500°C entstehende SiO-Gas greift, wie von den oben beschriebenen Verfahren bekannt, den Kohlenstoff an, reagiert entsprechend zu festem SiC und CO-Gas. Dadurch bekommt das Material bereits eine erste SiC-Grundstruktur und wird zunächst, wie zu erwarten, von außen nach innen etwas porös.

Phase II: Bei 1800°C ändert sich die Art der Einwirkung auf das Kohlenstoff-Objekt. Durch die nun stark erhöhte Konzentration von Kohlenmonoxid (CO) in der Gasphase reagiert das weiterhin im Granulat gebildete Siliziummonoxid (SiO), sehr schnell mit diesem zu unterkühltem SiC-Dampf (Kap. 4.2.1). Da dieser bestrebt ist, sich möglichst schnell an bestehenden Kristall-Keimen niederzuschlagen (da die Konzentration noch zu gering ist, um neue Keime zu bilden), kondensiert das SiC ausschließlich innerhalb der porösen SiC-Struktur des ehemaligen Kohlenstoff-Körpers.

Mit jedem weiteren Durchgang werden diese beiden Prozesse wiederholt und dabei das Material stufenweise weiter umgewandelt und verdichtet, dies gibt dem Material immer mehr Stabilität, die auch Spannungsbrüche bei größeren Teilen verhindert. Diese Prozesse wurden insbesondere über Studien an abgebrochenen Umwandlungen untersucht. Die Bilder (Fig. 4.37) zeigen beispielhaft verschiedene Zwischenstufen

einer Umwandlung flacher Graphit-Scheiben von \varnothing 20mm und 8mm Dicke. Das linke Foto zeigt eine Graphit-Scheibe nach zwei Umwandlungsdurchgängen. Um den Grad des SiC-Austauschs zur Mitte hin zu untersuchen, wurde der Zylinder aufgebrochen und der Rest-Kohlenstoff in oxidierender Atmosphäre weggebrannt. In dem Zylinder ist zwar bis ins Zentrum Siliziumkarbid vorhanden, in der Mitte aber mit so geringer Dichte, dass die feine Struktur nicht nur porös, sondern fast pulverartig wirkt.

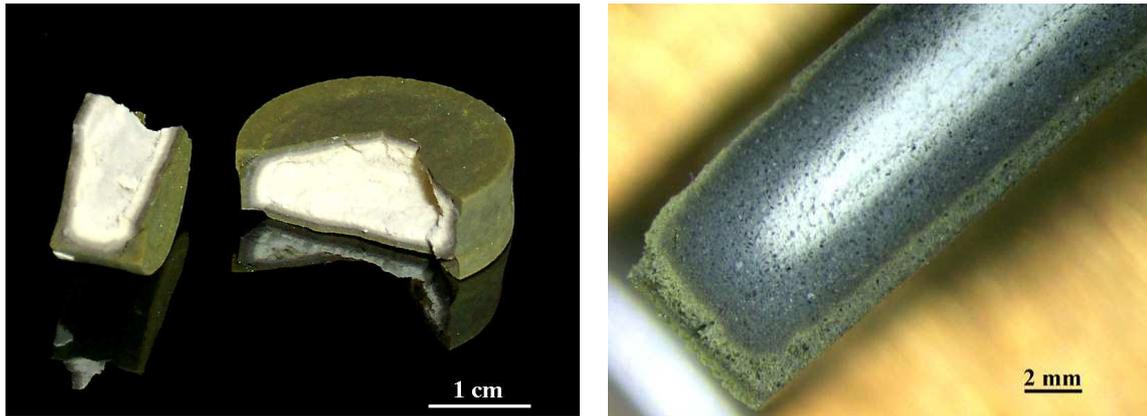


Fig. 4.37: Fotos von teil-umgewandelten Probezylindern aus Graphit, nach zwei Durchgängen (links) und Querschnitt einer Probe nach vier Umwandlungsdurchgängen (rechts). Der Rest-Kohlenstoff wurde weggebrannt, um die Porosität durch die unvollständige Umwandlung sichtbar zu machen.

Das rechte Foto zeigt eine weiter fortgeschrittene Zwischenstufe, den Querschnitt eines Zylinders gleicher Art, der vier Umwandlungs-Durchgängen ausgesetzt war. Dieser wurde mit einer Diamant-Säge aufgeschnitten und ebenfalls in oxidierender Atmosphäre gesintert, um die bereits bestehende SiC-Struktur besser sichtbar zu machen. Der Probekörper weist ein wesentlich weiter zur Mitte hin fortgeschrittenes Umwandlungsstadium auf, zeigt im Vergleich zur linken Probe bereits geringere Porosität und größere Stabilität des Materials.

Mit jedem weiteren Umwandlungsdurchgang wird der verbliebene Kohlenstoff, hier sichtbar als Poren im Material, weiter in SiC umgewandelt.

4.4.3 Charakterisierung der umgewandelten Materialien

Die vollständig umgewandelten SiC-Probekörper haben, verglichen mit günstigen SiC-Keramiken aus technischen Prozessen, eine relativ hohe Dichte, die allerdings auch von der Porosität des Ausgangsmaterials und der Anzahl der Prozess-Durchgänge abhängt. Das Material mit der höchsten Dichte, von bis zu $(3,08 \pm 0,07)$ g/cm^3 , wird durch die Umwandlung von glasartigem Kohlenstoff gewonnen. Verglichen mit einkristallinem SiC ($3,21 \text{ g/cm}^3$) ist die Dichte selbstverständlich niedriger, aber

höher, als die vieler ähnlich kostengünstig herstellbarer Varianten technischen SiCs (ab $2,6\text{g/cm}^3$). Die umgewandelten Proben sind polykristallin und gleichen von der Material-Struktur her, technischem *rekristallisiertem Siliziumkarbid* RSiC (Kap.2.3), allerdings bei vergleichsweise wesentlich kleineren Porengrößen, höherer Reinheit und niedrigeren Herstellungstemperaturen. Gegenstände aus umgewandeltem SiC sind sehr hart, wobei die tatsächliche Härte der vorliegenden Proben aufgrund der spröden keramischen Natur des Materials, mit den zur Verfügung stehenden üblichen Mikrohärte-Messverfahren, nicht gemessen werden konnte (Institut für Werkstofftechnik, Univ. Paderborn).

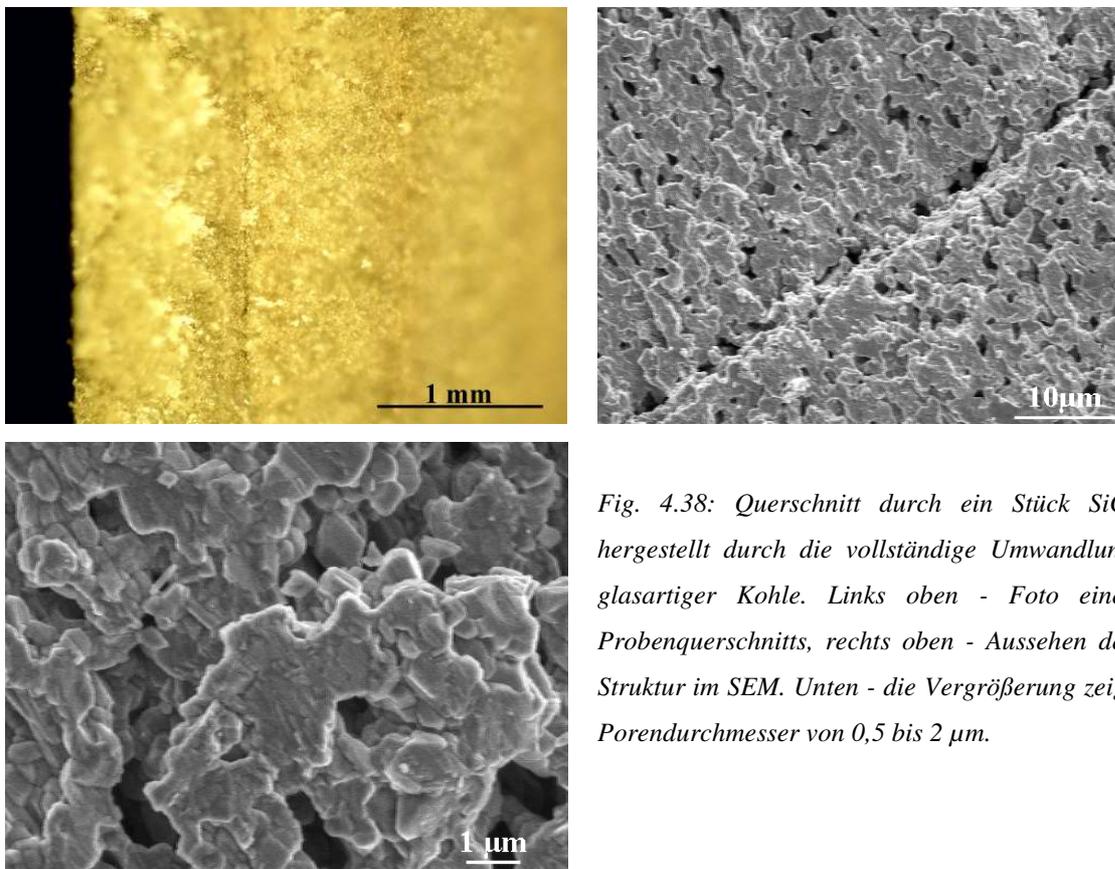


Fig. 4.38: Querschnitt durch ein Stück SiC, hergestellt durch die vollständige Umwandlung glasartiger Kohle. Links oben - Foto eines Probenquerschnitts, rechts oben - Aussehen der Struktur im SEM. Unten - die Vergrößerung zeigt Porendurchmesser von 0,5 bis 2 μm .

Die Bilder (Fig. 4.38) zeigen ein Foto des Querschnitts durch eine vollständig in SiC umgewandelte Glaskohle-Probe und eine elektronenmikroskopische Aufnahme ihrer Materialstruktur. Sie wurde ebenfalls vor den Aufnahmen in oxidierender Atmosphäre gesintert, um möglichen Rest-Kohlenstoff zu entfernen. Im Gegensatz zu den teilumgewandelten Proben (Fig. 4.37) ist diese vollkommen durchkristallisiert. Obwohl die Dichte des Materials bereits relativ hoch ist, besonders bei umgewandeltem Glaskohlenstoff, kann auch in den vollständig umgewandelten und gebrannten SiC-

Objekten die eventuelle Anwesenheit von Rest-Kohlenstoff, beispielsweise in geschlossenen Poren, bisher nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

Weder Röntgenstrukturanalyse, noch Infrarot-spektroskopische Untersuchungen zeigten bei den umgewandelten Proben Hinweise auf mögliche kristalline oder Infrarot-aktive Fremdphasen, wie SiO_2 oder andere Verbindungen (z.B. durch Dotierung entstanden).

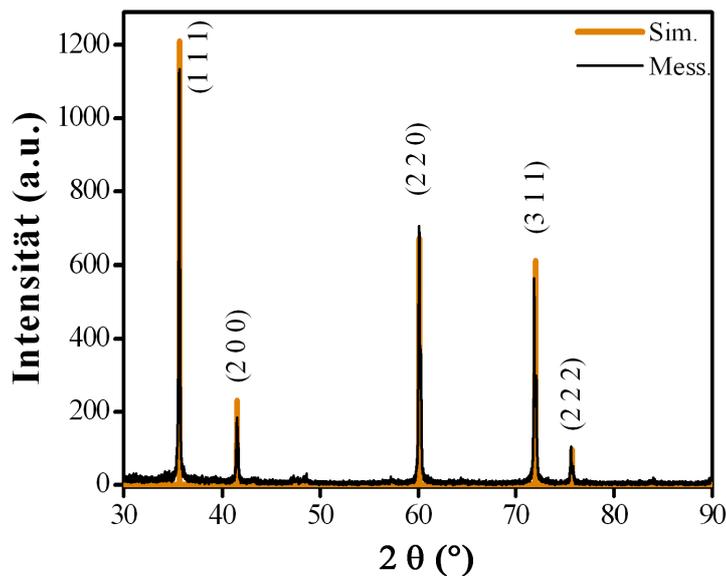


Fig. 4.39: XRD-Messung an SiC aus umgewandeltem Graphit, zeigt ein fast ideales Pulver-Diagramm. Keine Hinweise auf Einkristallinität oder Textureffekte, wie z.B. Microwires.

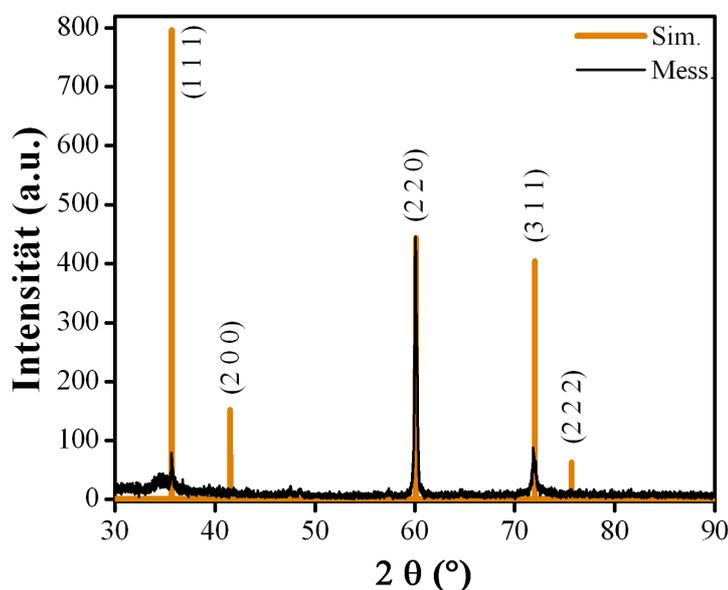


Fig. 4.40: XRD-Messung an SiC aus umgewandeltem glasartigen Kohlenstoff. Interessant ist die scheinbare Einkristallinität in (220)-Richtung.

Die XRD zeigte keine weiteren, als die für 3C-SiC erwarteten Linien (Kap. 4.2.2) (Fig. 4.39+4.40). Insbesondere das Beugungsdiagramm für den umgewandelten Graphit wies nicht nur perfekt die vorab simulierten Linienlagen auf, sondern zusätzlich ideale Intensitäten-Verteilung. Diese wurde selbst bei Aufnahmen der mikrokristallinen

Pulver (Kap. 4.2.2), entgegen der Erwartungen, nicht erreicht (aufgrund Whiskers, die durch ihre nicht-statistische Ausrichtung das Beugungsmuster verfälschten). Umgewandelter Graphit hingegen, enthält keinerlei Whiskers, ist perfekt polykristallin und enthält keine Bereiche mit Vorzugsrichtungen. Bei Beugungsbildern des glasartigen Kohlenstoffes wurde allerdings eine ganz andere interessante Beobachtung gemacht. Während umgewandelter Graphit exakt die Verhältnisse der Linienintensitäten aufwies (wie in der Simulation errechnet), zeigten die umgewandelten Glaskohle-Proben eine außergewöhnlich stark ausgeprägte (220)-Linie, alle anderen Reflexe zeigten kaum Intensität. Dieser Effekt lässt den Schluss zu, dass sich bei der Umwandlung des glasartigen amorphen Materials größere einkristalline Bereiche gebildet haben.

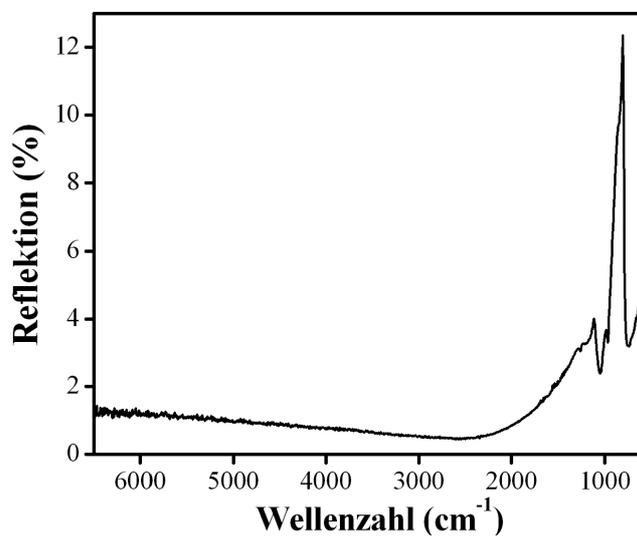


Fig. 4.41: FTIR-Reflektionsmessungen (bei Raumtemperatur) an in SiC umgewandeltem Graphit (mit Stickstoff-Dotierung) zeigen nur die charakteristische scharfe Phonon-Polariton-Resonanz von SiC bei 1000 cm^{-1} .

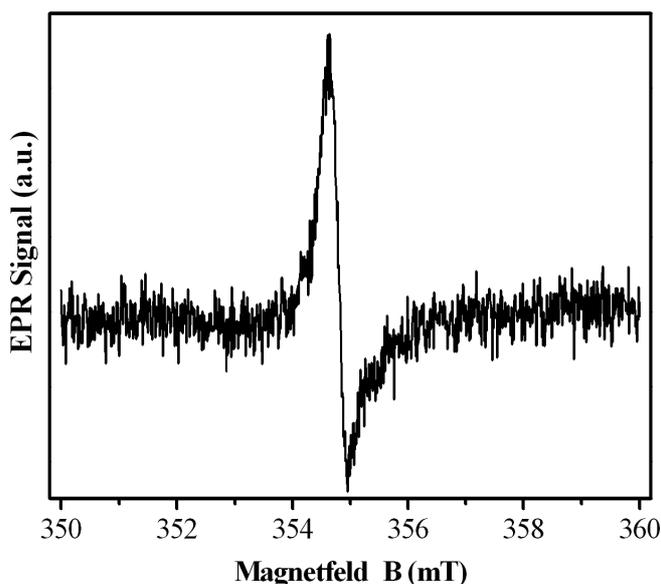


Fig. 4.42: EPR-Spektrum von Stickstoff-dotiertem Sol-Gel-3C-SiC, gemessen bei $T = 11\text{ K}$ und $\nu_{\text{EPR}} = 9.9541\text{ GHz}$. Der g -Faktor ist $g = 2.0050$ in Übereinstimmung mit dem bekannten für einkristallines 3C-SiC. Die scheinbare Asymmetrie hängt mit der nicht perfekten Phasen-Einstellung des Spektrometers zusammen und wurde nicht durch die Probe verursacht.

Während der Infrarot-spektroskopischen Untersuchungen wurde nur die für SiC charakteristische, scharfe Phonon-Polariton-Resonanz bei ca. 1000 cm^{-1} gefunden (Fig. 4.41), Hinweise auf die bereits bekannte Kopplung mit der Plasmon-Polariton-Resonanz wurden für das vorliegende Material nicht gefunden, was auf den Aufbau des Materials aus größeren Kristalliten schließen lässt.

Der Umwandlungsprozess ist auch zur Herstellung dotierter SiC-Proben geeignet, dass konnte durch magnetische Resonanz-Untersuchungen für verschiedene Dotierungen gezeigt werden. In Fig. 4.42 ist exemplarisch das Spektrum einer Stickstoff-dotierten Probe gezeigt, die das bekannte symmetrische Signal bei einem g-Faktor von $g=2,005$ aufweist. Das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis verglichen mit den Mikrokristall-Proben könnte darauf hinweisen, dass bei dem Umwandlungsprozess die Dotierung schlechter eingebaut wird.

Da die EPR-Untersuchungen zeigen, dass umgewandeltes 3C-SiC dotiert werden kann, wurde mit der Hilfe von Hall-Messungen die resultierende Ladungsträgerart und Ladungsträger-Konzentrationen verschiedener dotierter Proben untersucht. Die Hall-Messungen wurden an umgewandeltem SiC aus Glaskohle-Substraten (Kap.4.4) durchgeführt. Es hat die geringste Porosität ($<5\%$), hat eine glatte Oberfläche und ist laut XRD orientiert gewachsen oder sogar in großen Bereichen einkristallin. Es wurden zu Vergleichszwecken sowohl nominell undotierte, als auch mit Stickstoff (Donator) oder Aluminium (Akzeptor) dotierte SiC-Plättchen untersucht. Die Proben mit den Abmessungen $(5 \times 5 \times 0,5)\text{ mm}^3$ wurden für die Messung jeweils mit vier gegenüberliegenden Kontakten aus Indium und Golddrähtchen versehen und dann entsprechend vermessen. Diese ersten Test-Messungen an dem Material wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Analyse der Hall-Messungen zeigte, dass die nominell undotierten Proben tatsächlich eine n-Leitung mit einer unerwartet hohen Ladungsträgerkonzentration von $N_D - N_A = (2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ aufwiesen. Massiv Stickstoff dotierte Proben zeigten, wie erwartet, eine höhere n-Dotierung mit einer Ladungsträgerkonzentration von $N_D - N_A = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ und waren hochgradig leitfähig. Die stark mit Aluminium dotierten Proben zeigten wiederum tatsächlich eine p-Dotierung mit einer Ladungsträgerkonzentration von $N_D - N_A = -(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert erscheint zwar relativ niedrig, allerdings muss berücksichtigt werden, dass ein erheblicher Anteil der eingesetzten Dotierung zunächst die relativ hohe n-Leitung der nominell undotierten Proben kompensieren muss. Die offenbar doch vorhandene n-Leitung in undotierten

Proben könnte auf minimale Kohlenstoff-Reste in der Struktur zurückzuführen sein, die durch EPR-Messungen nicht feststellbar waren. Diese könnten durch längeres Erhitzen an Sauerstoff zum Ausbrennen des Kohlenstoffs entfernt werden.

4.4.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde ein Prozess präsentiert, mit dem beliebig geformte Teile aus Kohlenstoff mittels eines Sol-Gel-präparierten Granulates über einen Hoch-Temperatur-Prozess in Siliziumkarbid umgewandelt werden. Das erzeugte Material hat zum Teil einkristallinen Charakter und kann bei Bedarf mit verschiedener Porosität, aber auch relativ hoher Dichte (bis zu $3,1\text{g/cm}^3$), hergestellt werden. Nach weiterer Optimierung sind auch elektronische Anwendungen absehbar, zumindest als Substrat für andere Halbleitermaterialien (GaN) oder zur weiteren Beschichtung (siehe Kap. 4.5). Die Ergebnisse zeigen, dass die gezielte Dotierung von SiC mit der Umwandlungsmethode sehr einfach möglich ist.

4.5 Siliziumkarbid-Dünnschichten

Kristalline Dünnschichten, besonders einkristalline, sind aus vielen heutigen Anwendungen, wie beispielsweise für Halbleiter oder Oberflächen-Veredelungen nicht mehr wegzudenken. Diese Verfahren sind für Siliziumkarbid in der Regel teuer, langwierig und schwer zu steuern (Kap. 2.3). Das große Interesse an Alternativen ist daher naheliegend. In dieser Arbeit wurden dafür zwei Sol-Gel-basierte Methoden entwickelt, ein Flüssigphasen-Coating-Prozess mit dem Precursor-Sol (Kap. 4.4.1) und eine Beschichtung aus der Gasphase mit Hilfe des Precursor-Granulates (Kap.4.1.2).

4.5.1 Dip-Coating-Prozess

Diese Dip-Coating-Methode basiert im Wesentlichen auf der Beschichtung von Substraten mit dem unter Kap. 4.1.1 beschriebenen flüssigen SiC-Precursor-Sol und anschließender Hochtemperaturbehandlung, bei der aus dieser Precursor-Schicht 3C-SiC gebildet wird.

Dabei sollten die Substrate folgende Bedingungen erfüllen:

- Der Schmelzpunkt des Materials sollte oberhalb von 1850°C liegen, damit sich das Substrat während des Aufwachs-Prozesses nicht verformt.
- Das Substrat sollte sich nicht chemisch zersetzen und mit den während der Beschichtung auftretenden Verbindungen (CO, CO₂, SiO, SiO₂, SiC) keine anderen festen Verbindungen als Siliziumkarbid bilden.
- Das Substrat sollte poliert sein und keine Strukturierungen aufweisen, die als Kristallisationskeim fungieren könnten und damit die Bildung von SiC-Microwires oder Mikrokristallen einleiten würden.

Materialien, die diese Ansprüche erfüllen und hier getestet wurden, sind 4H-SiC, 6H-SiC, Graphit, glasartiger Kohlenstoff und Saphir. Für die Film-Präparation wird das Precursor-Sol wie unter Kap. 4.1.1 beschrieben hergestellt und für die Herstellung dotierter Beschichtungen analog zu Kap. 4.2 mit entsprechenden Additiven versetzt. Für den Dip-Coating-Prozess wird das Sol, je nach gewünschter Schichtdicke, mit Ethanol verdünnt. Das polierte Substrat wird durch Eintauchen in das Sol mit dem SiC-Precursor beschichtet (Dip-Coating). Die Gelierung des Films erfolgt 48h bei 60°C in einem luftdicht verschließbaren Glasgefäß über Ethanol (Fig. 4.43). Diese Atmosphäre schützt den dünnen Film auf dem Substrat vor dem Austrocknen.

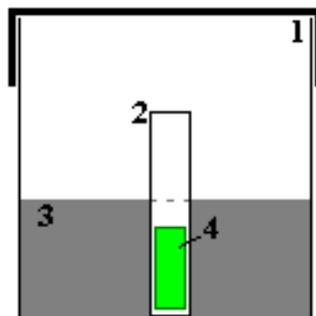


Fig. 4.43: Die Versuchsanordnung bei der Gelierung.

1 - Gefäß

2 - Glasröhrchen

3 - Ethanol

4 - mit Sol beschichtetes Substrat

Nach der Gelierung wird der dünne Film auf dem Substrat zunächst bei 60°C in abnehmender Ethanol-Atmosphäre, danach noch weitere 12 Stunden bei 120°C getrocknet. Für die Vorsinterung des Films, analog zur Granulat-Herstellung, wird das beschichtete Substrat in einem Quarzglasschiffchen, bei einem Argongasstrom von 2,5 L/min erst mit 100°/h auf 400°C aufgeheizt, dann mit 500°/h bis auf 1100°C und bei dieser Temperatur für acht Stunden gehalten. Diese Vorgehensweise stellt sicher, dass die Beschichtung nicht durch die stattfindenden chemischen Reaktionen (z.B. die Zersetzung der Saccharide, Kap. 4.1.2) aufschäumt oder Risse bekommt. Nach dieser

Temperaturbehandlung haben die Substrate einen dünnen schwarzen glasartigen Überzug, der in der Zusammensetzung mit der des Granulates übereinstimmt. Für die Hochtemperatur-Behandlung zur Umsetzung der Precursor-Schicht in Siliziumkarbid wird das beschichtete Substrat senkrecht in einen kleinen Graphit-Tiegel gestellt, dessen Probenraum nur wenig größer ist, als die Ausmaße des Substrates (Fig. 4.44).

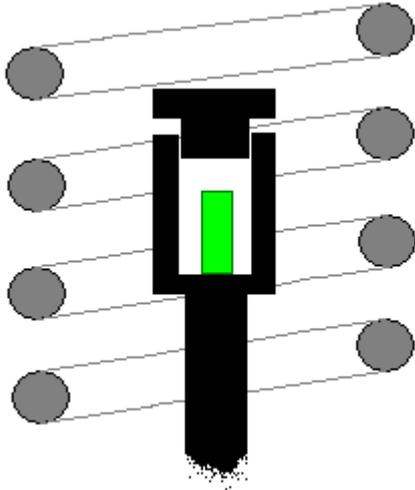


Fig. 4.44: Hochtemperaturbehandlung des beschichteten Substrates (Details siehe Text).

Der Tiegel wird innerhalb der Hochfrequenz-Spule so positioniert, dass sich später der gesamte Probenraum in der Zone mit der höchsten Temperatur befindet. Für die HT-Behandlung kann die Probe wegen des kleinen Reaktions-Volumens sehr schnell, etwa in 1-2 Stunden, auf 1800°C gebracht werden. Die Haltedauer sollte mindestens bei fünf Stunden liegen. Die Abkühlung auf Raumtemperatur kann schnell erfolgen.

Anders als bei der bekannten Zersetzungsreaktion der Granulate, reagiert der dichte dünne Film auf dem Substrat sehr schnell unter Bildung einer SiC-Schicht, so dass nur ein sehr geringer Anteil der Oberflächen-Beschichtung bei der HT-Behandlung in die Gas-Phase übergeht. Die SiC-Filme, die mit dieser Methode hergestellt werden, sind in der Regel einkristallin, selbst bei nicht perfekter Oberfläche der Substrate. Sogar Verunreinigungen, die normalerweise als Kristallisationskeim fungieren würden, werden in der Regel „überwachsen“.

4.5.2 Einkristalline Filme

Die bei der Dip-Coating-Methode eingesetzten verschiedenen chemisch und thermisch resistenten Substrate hatten jeweils eine Größe von $4 \times 8 \text{ mm}^2$ und waren alle mindestens einseitig poliert. Das Schichtwachstum verlief auf den verschiedenen Substrat-Typen sehr unterschiedlich. Filme auf einkristallinen SiC-Substraten (4H und 6H) zeigen dabei, wie zu erwarten, die beste Qualität. Aber auch Versuche auf

glasartigem Kohlenstoff zeigen, dass das Aufwachsen monokristalliner Schichten mit relativ hoher Qualität möglich ist. Lediglich auf Saphir und Graphit war bislang kein monokristallines Wachstum möglich, da die Substratoberflächen dieser Materialien bei hohen Temperaturen (1800°C) durch das Precursor-Material angelöst wurden. Dies führt zu einer aufgerauten Oberfläche und damit zu polykristallem Wachstum. Eine viel versprechende Möglichkeit diesem Effekt bei Saphir entgegenzusteuern, wäre eine etwas niedrigere Prozess-Temperatur (1650°C).

Wachstum auf SiC-Substraten: Es wurden Substrate des Polytyps 6H-SiC (Orientierung: c-Achse, Dicke: 240 μm) und 4H-SiC (Orientierung: c-Achse, Dicke: 370 μm) für die Versuche verwendet. Zur Feststellung der erzielten Schichtdicken wurden Querschnitte der Substrate vor und nach der Beschichtung im Sekundär-Elektronenmikroskop vermessen. Abhängig von der Schichtdicke des zuvor aufgetragenen Precursors wurden auf beiden Polytypen monokristalline 3C-SiC-Schichten von bis zu 20 μm Dicke erreicht. Die SEM-Aufnahmen (Fig. 4.45) zeigen jeweils Bruchkanten von beschichteten Substraten beider Polytypen. Messungen an verschiedenen Stellen der Substrate zeigten, dass die Schichtdicken in der Mitte der Substrate fast immer homogen sind, zu den Rändern hin aber oft zunehmen.

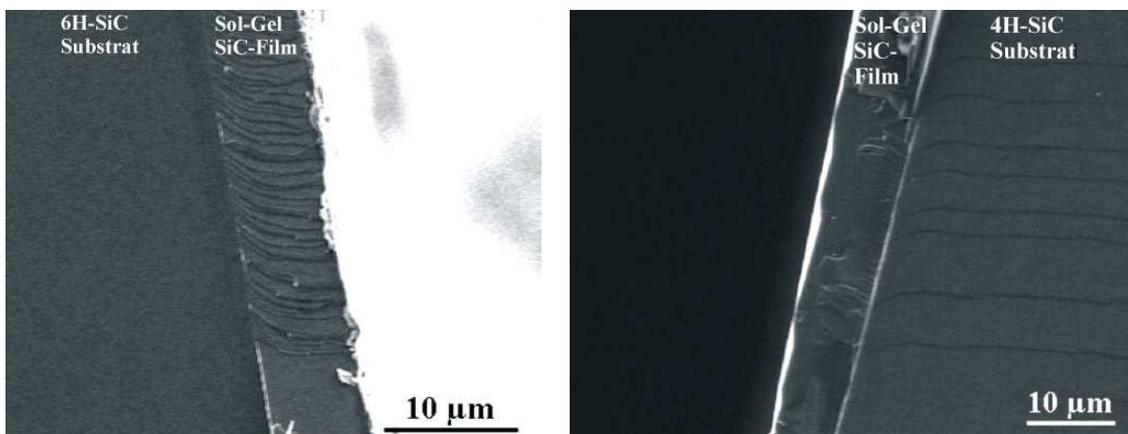


Fig. 4.45: SEM-Aufnahmen von Querschnitten der Beschichtungen, links - auf 6H-Substrat, rechts - auf 4H-Substrat.

Die flüssige Natur des aufgetragenen Precursors begünstigt unerwünschte Benetzungs- oder Trocknungseffekte bei den ersten Prozess-Schritten (vor der Gelierung). Der flüssige Precursor diffundiert an die Kanten des Substrates und bildet dort eine ringförmige Wulst. Diese bleibt auch nach den Gelierungs- und Temper-Vorgängen erhalten und führt schließlich bei der HT-Behandlung zu einer entsprechend lokal dickeren SiC-Schicht (Fig. 4.46).

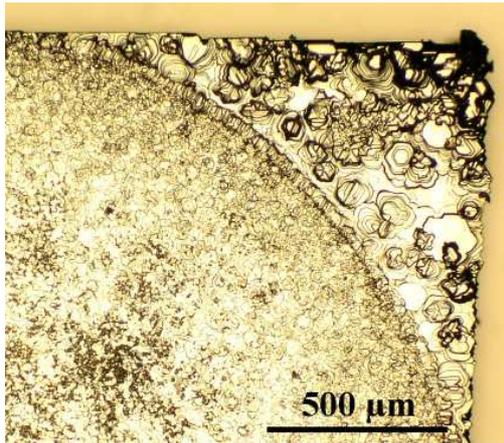


Fig. 4.46: Dickere SiC-Schicht mit deutlich mehr Defekten am Rand eines Substrates, sehr deutlich sieht man den Verlauf der Benetzungsgrenze des Sols.

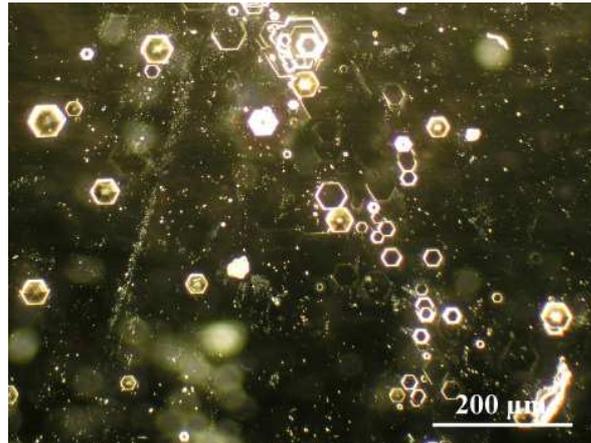


Fig. 4.47: Die (fast) defektfreie Oberfläche der SiC-Schicht in der Mitte eines Substrates (Lichtmikroskopie-Foto).

Abgesehen von der störenden Inhomogenität, steigt bei zu hohen lokalen Precursor-Schichten leider auch das Risiko von Versetzungen und Defekten in den resultierenden SiC-Schichten. Viele dieser Proben zeigen in der Mitte des Substrates eine sehr geringe Defektdichte (Fig. 4.47), die aber dann aufgrund dieses Verdickungs-Effektes zu den Rändern hin stark ansteigt.

Die auftretenden Versetzungen und Defekte sind nicht unbekannt für einkristallines SiC. Noch in den 90er-Jahren waren diese ein großes Problem bei kommerziellen SiC-Wafern. Fig. 4.48 zeigt den interessanten Vergleich zwischen einer „alten“ Wafer-Oberfläche und einer aktuellen, relativ dicken Dip-Coating-SiC-Schicht.

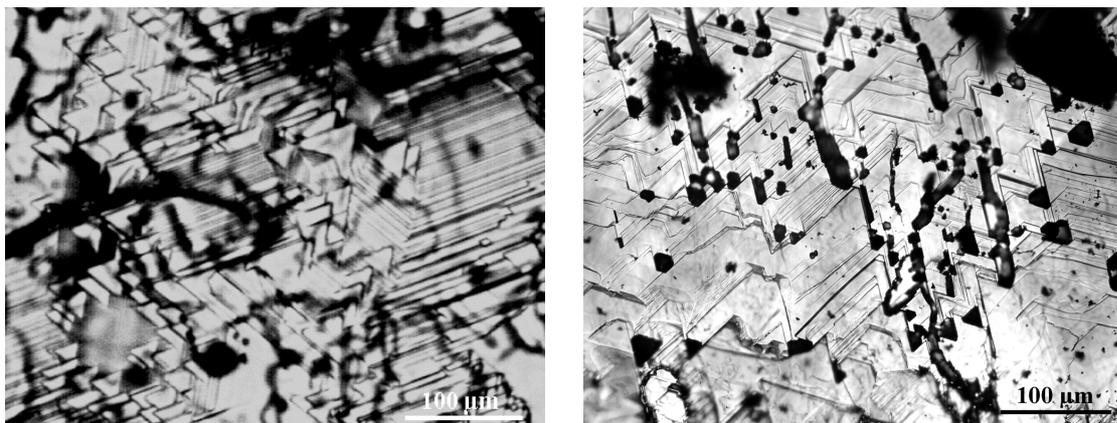


Fig. 4.48: Lichtmikroskopie-Fotos, links - Oberfläche einer 6H-SiC-Messprobe (Cree) aus den 90er-Jahren, rechts - eine dicke Sol-Gel-SiC-Beschichtung mit der Dip-Coating-Methode. Beide unpoliert. Man sieht die gleichen Arten von Versetzungen.

Die häufigsten Defekte sind Stufen, Schraubenversetzungen, Wachstumsspiralen und Mikroröhren.

Stufenversetzungen traten dabei als trigonale oder hexagonale Erhebungen oder Vertiefungen auf (Fig. 4.49), sowie als sogenannte Makrostufen, die sich als regelrechte Bänder quer über die Probe erstreckten (Fig. 4.50). Während reine Stufenversetzungen bei allen Proben in unterschiedlich ausgeprägter Form gefunden wurden, traten Schraubenversetzungen gehäuft auf Substraten mit inhomogenen Oberflächen auf.

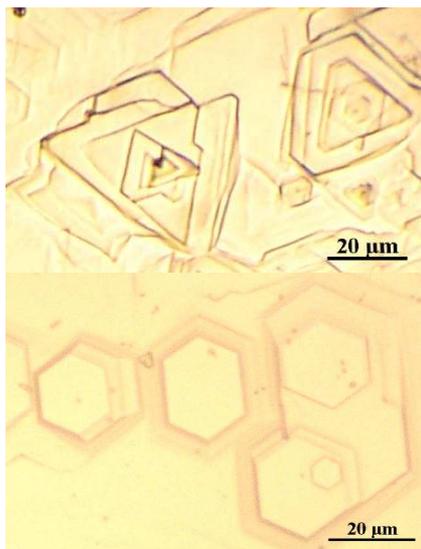


Fig. 4.49: Lichtmikroskopie-Fotos trigonaler bzw. hexagonaler Stufenversetzungen von Sol-Gel-SiC-Schichten auf 6H-Substraten.

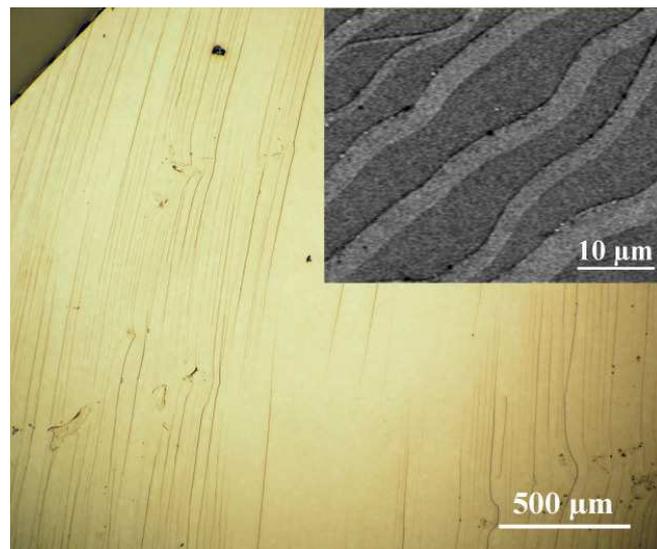


Fig. 4.50: Lichtmikroskopische Aufnahme von Makrostufen, die sich über die ganze Oberfläche eines Sol-Gel-SiC beschichteten 4H-Substrates ziehen. Inlay: Vergrößerung mit SEM.

Schraubenversetzungen zeigen oft charakteristische Formen von Stufenbildung. Bei den vorliegenden Proben konnten zwei verschiedene Typen unterschieden werden. Zum Einen geschwungene terrassenförmige Stufen (Fig. 4.51), hervorgerufen durch leichte Schraubenversetzungen, zum Anderen tiefe hexagonale Wachstumsspiralen (Fig. 4.52).

Der dritte Defekt-Typ, der auch bei heutigen Wafern zum Teil noch ein Problem darstellt, sind die Mikroröhren, die so genannten *Micropipes*, sechseckige oder runde Löcher in den Einkristallen von wenigen Mikrometern Durchmesser. Diese werden durch „vergrabene“ Schraubenversetzungen hervorgerufen [San2000].

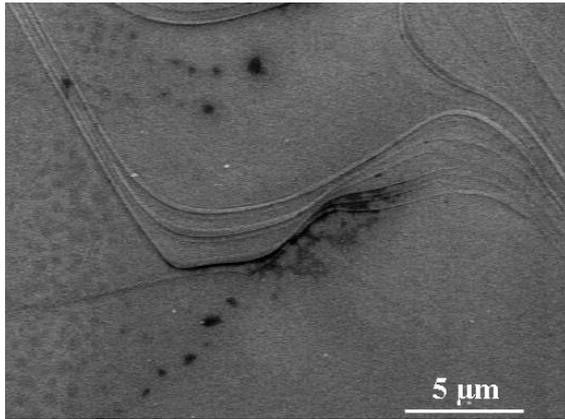


Fig. 4.51: SEM-Bild geschwungener Terrassen, Folge von Schraubenversetzungen in Sol-Gel-SiC.

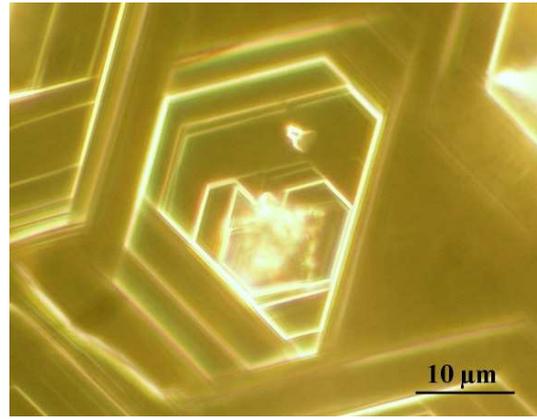


Fig. 4.52: Tiefe hexagonale Löcher - Wachstums-spiralen in Sol-Gel-SiC (Lichtmikroskopie-Foto).

Dabei bilden sich beim SiC-Wachstum im Kristall hexagonale Vertiefungen, die allerdings von den nachfolgenden Schichten überwachsen werden. Da die Versetzung nicht mitten im Kristall aufhören kann, sondern nur an einer Oberfläche oder anderen Versetzung, wird dieser Defekt in Form einer Röhre bis zur Oberfläche fortgesetzt (Fig. 4.53).

Allein anhand dieser Bilder sieht man, dass erste SiC-Dip-Coating-Versuche durchaus mit den Anfängen der SiC-Wafer-Züchtung vergleichbare Ergebnisse liefern.

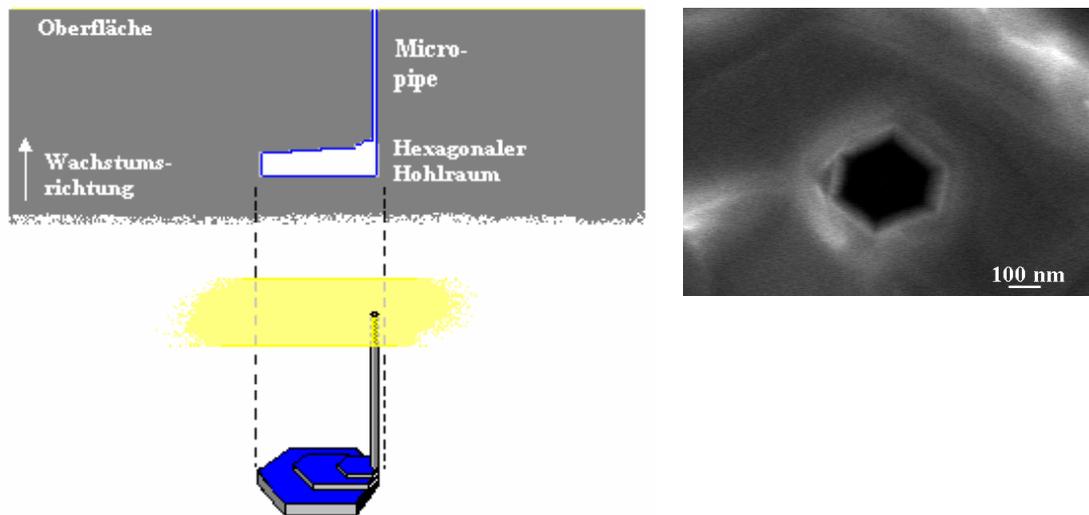


Fig. 4.53: Links - Entstehungs-Schema eines Micropipes, Überwachung eines Hohlraums durch eine Schraubenversetzung, es bleibt die Mikroröhre, rechts - SEM-Aufnahme eines Micropipes an der Oberfläche einer einkristallinen Sol-Gel-SiC-Schicht.

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse sollte verifizierbar sein, ob es sich bei den aufgewachsenen Schichten tatsächlich um 3C-Siliziumkarbid handelt oder ob das Material, trotz der zu niedrigen Temperatur für hexagonale Polytypen, im Substrat-Typ

anwächst. Leider konnte der aufgewachsene Polytyp auf diese Weise nicht ermittelt werden. Entsprechende Messungen an leeren und beschichteten Substraten im Einkristall-Diffraktometer zeigten stets den hexagonalen Typ. Da die Reflexe des 370 μm dicken 6H-Substrates die von der dünnen 3C-Schicht auf jeden Fall dominieren, kann eine in entsprechender Orientierung aufgewachsene Dünnschicht nicht auf diese Weise vom Substrat unterschieden werden. Ein Gerät zur Struktur-Bestimmung von dünnen Schichten stand nicht zur Verfügung. Möglicherweise können aus den Texturen der oben dokumentierten Defekte und Versetzungen in den SiC-Schichten, Rückschlüsse auf den Polytyp gezogen werden. Eine andere Möglichkeit wäre die Feststellung des Polytyps (wenn Stickstoff-dotiert) mittels EPR-Spektroskopie, um den ihn anhand des Signals eindeutig zuzuordnen. Da in der vorliegenden Arbeit Stickstoff-dotierte Substrate verwendet wurden und sich so die EPR-Spektren von 6H- und ggf. 3C-SiC überlagern, war Bestimmung auch mit EPR nicht möglich. Eine weitere Option, die Unterscheidung der Polytypen anhand ihrer Bandlücke durch optische Absorptionsmessungen, konnte aufgrund der hohen Grund-Absorption der dotierten Substrate, nicht erfolgen.

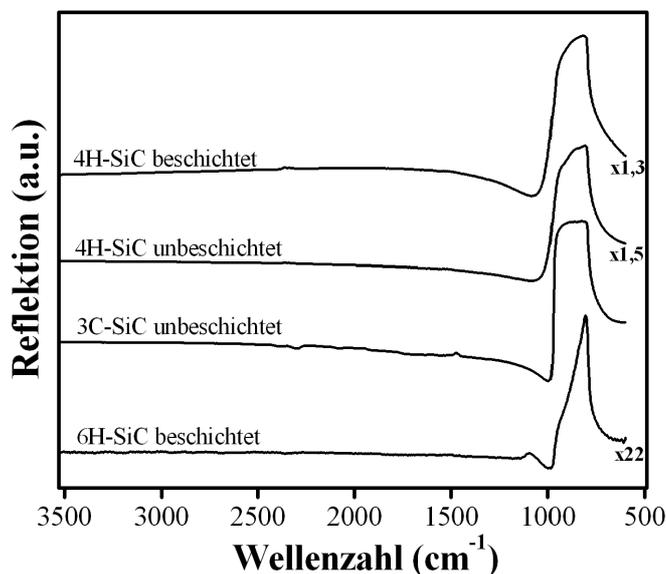


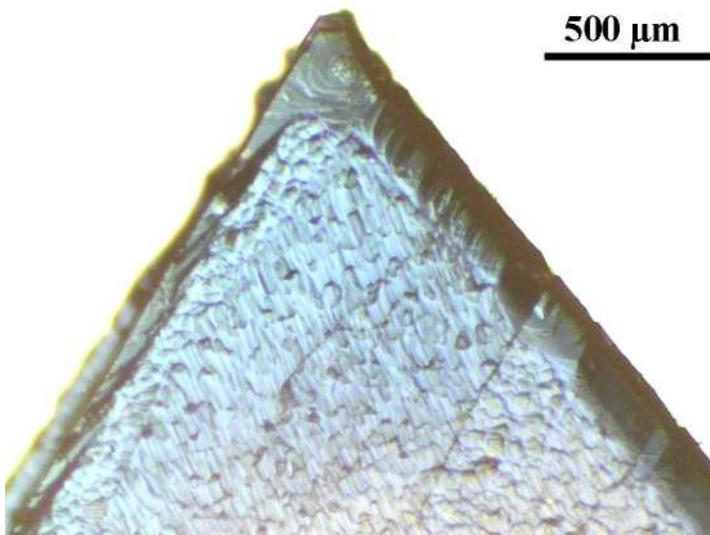
Fig. 4.54: FTIR-Reflektionsmessungen (bei Raumtemperatur) an einkristallinen Beschichtungen auf SiC-Substraten. Zum Vergleich sind Spektren unbeschichteter SiC-Substrate der Polytypen 4H und 3C mit integriert.

Um zu verifizieren, dass es sich bei der Beschichtung ausschließlich um SiC handelt, ohne Verunreinigungen oder SiO_2 -Reste aus der Precursor-Schicht, wurden FTIR-Messungen durchgeführt (Fig. 4.54). Diese zeigen deutlich nur die bereits bekannte Phonon-Polariton-Resonanz von SiC bei 1000 cm^{-1} und keine Hinweise auf starke Si-O-Si Schwingungen bei $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. Zum Vergleich sind neben den Spektren der Beschichtungen auch Messungen an unbeschichteten kommerziellen

Einkristall-Substraten (3C und 4H) enthalten, diese zeigen eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Linienposition der Phonon-Polariton-Resonanz und deren Form.

Zur Überprüfung der mechanischen Eigenschaften der aufgewachsenen einkristallinen Schichten wurde die Härte nach Mohs und nach Vickers bestimmt. Die Mohssche Härte bezeichnet die Ritzhärte, die für SiC bei 9,2-9,3 liegen sollte. Die vorliegenden Beschichtungen ließen sich mit Saphir (Härte 9) nicht ritzen, wohl aber mit Diamant (Härte 10), d.h. die Härte der aufgewachsenen Schichten liegt zwischen diesen beiden Härtegraden. Wesentlich genauer ist die Bestimmung der Mikrohärtigkeit nach Vickers, die bei Siliziumkarbid 2900-3100 HV betragen sollte. Bei diesem Verfahren wird eine flache pyramidenförmige Diamantspitze (*Vickers-Diamant*) mit bestimmtem Druck auf die Kristalloberfläche gepresst und anschließend die Kantenlänge der resultierenden Hohlpyramide gemessen. Die Messungen ergaben für die Dip-Coating-SiC-Schichten eine durchschnittliche Härte von 2917 HV, bei einer Prüfkraft von 0,1 N (gemessen im Institut für Werkstofftechnik, Univ. Paderborn).

Auch die monokristallinen Beschichtungen können, durch entsprechende Veränderung des zum Tauchen verwendeten Precursor-Sols (siehe Kap. 4.2.3), mit verschiedenen Dotierungen hergestellt werden. Neben der Farbveränderung der Filme durch die Dotierung (Fig. 4.55) sind natürlich die elektrischen Eigenschaften, wie Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgerart für entsprechende Anwendungen von großem Interesse. Hall-Messungen konnten hier als Mess-Verfahren nicht sinnvoll eingesetzt werden, da die Filme auf einkristallinen stark dotierten 6H-SiC-Substraten aufgebracht wurden.



500 μm

Fig. 4.55: Massiver SiC-Film, gewachsen auf einem kommerziellen 6H-SiC-Substrat mittels Sol-Gel-Prozess. Die Blau-Färbung kommt durch die Aluminium-Dotierung zustande.

Wachstum auf Kohlenstoff-Substraten: Um bei der Herstellung einkristalliner Schichten auch unabhängig von teuren kommerziellen SiC-Substraten sein zu können, wurde das Verfahren auch an SiC-fremden Materialien, wie glasartigem Kohlenstoff und Graphit getestet. Dafür wurden Substrate der entsprechenden Materialien (im Hause) gesägt und poliert, sie hatten eine Dicke von 450 μm .

Die Dip-Coating-SiC-Schichten auf Glaskohle-Substraten sind nur dem äußeren Anschein nach polykristallin. Erst hochauflösende Lichtmikroskopie-Aufnahmen von Querschnitten der Proben zeigten unterhalb dieser polykristallinen, eine monokristalline Schicht mit einer Stärke von bis zu 10 μm (Fig. 4.56).

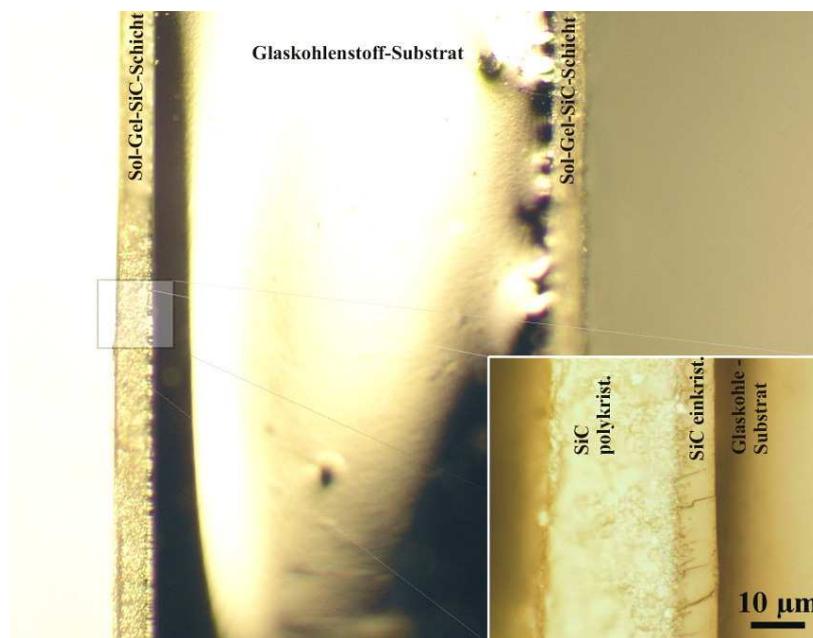


Fig. 4.56: Der Querschnitt einer beschichteten Glaskohle-Probe unter dem Lichtmikroskop, das Inlay zeigt in der Vergrößerung eine einkristalline Schicht von 8 μm , bedeckt von einer polykristallinen Schicht von etwa 30 μm .

Der Grund für die polykristalline Fortsetzung der Schichten ist noch nicht vollständig geklärt. Die vorliegenden Experimente zeigen einkristallines Wachstum von Sol-Gel-SiC auf Kohlenstoff nur bis zu einer kritischen Schichtdicke von etwa 10 μm , danach werden die Schichten polykristallin. Auch ein Zusammenhang mit der Oberflächengüte der polierten Kohlenstoff-Substrate wird nicht ausgeschlossen. Für viele elektronische Anwendungen sind Schichtdicken von wenigen Mikrometern allerdings bereits ausreichend.

Röntgenstrukturanalysen an den beschichteten Glaskohle-Substraten zeigten einen ungewöhnlich stark ausgeprägten Reflex in (220)-Richtung (Fig. 4.57), ein Hinweis auf eine bevorzugte Wachstumsrichtung auf diesem Substrat-Typ.

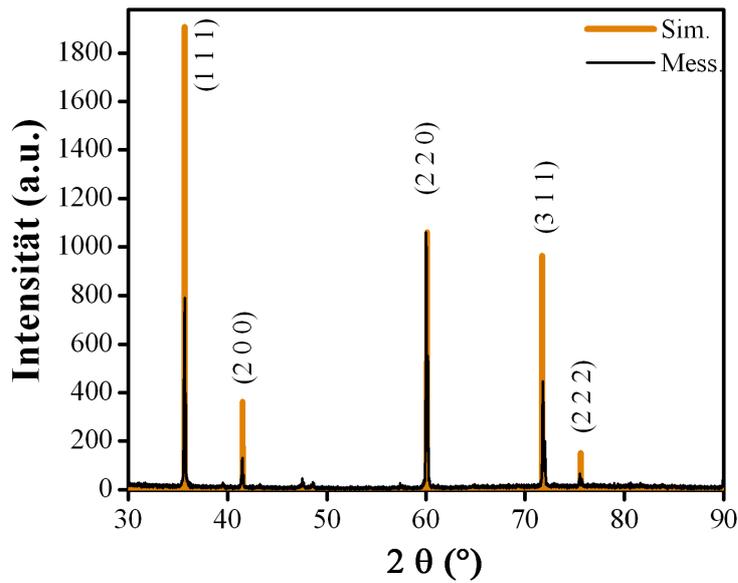


Fig. 4.57: Röntgenstrukturanalyse einer SiC Dip-Coating-Schicht auf Glaskohle. Der Reflex in (220)-Richtung ist verhältnismäßig stark ausgeprägt.

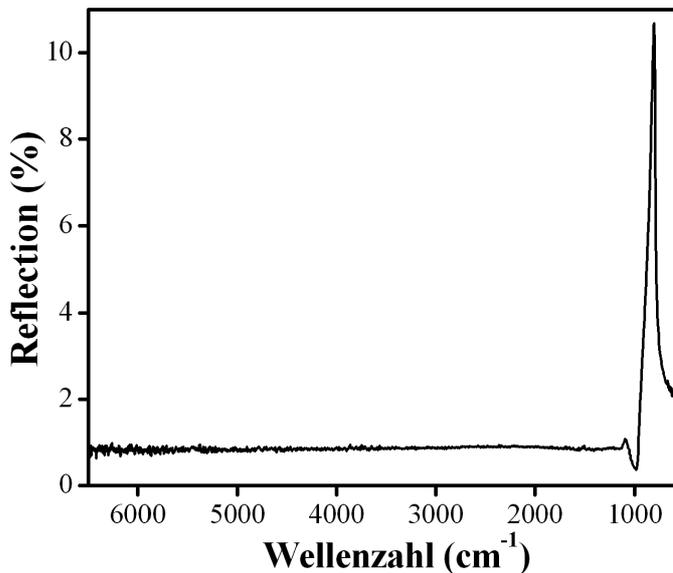


Fig. 4.58: FTIR-Reflektionspektrum einer SiC-Schicht (aufgenommen bei Raumtemperatur), gewachsen auf glasartigem Kohlenstoff, es zeigt nur die Phonon-Polariton-Resonanz von SiC.

Auch an diesen Schichten wurden FTIR-Untersuchungen durchgeführt, um die Anwesenheit von SiO_2 auf den Proben auszuschließen. Wie bei den Beschichtungen von kommerziellem SiC zeigten auch diese Messungen nur die charakteristische Phonon-Polariton-Resonanz bei 1000 cm^{-1} (Fig. 4.58).

Auf Graphitsubstraten ließen sich, wie bereits erwähnt, keine monokristallinen Filme realisieren. Lichtmikroskopie-Aufnahmen an Querschnitten entsprechender beschichteter Substrate zeigten dagegen größere Kristallite, die regelrecht in die Substratoberfläche hineingewachsen waren.

4.5.3 Gasphasen-Präparation

Die Eigenschaft des SiC-Precursor-Granulates, sich bei hohen Temperaturen (1800°C) zu zersetzen und dabei gasförmiges Siliziumkarbid abzugeben, welches sich an Kristallisations-Keimen niederschlägt und auf diese Weise Drähte bildet oder Hohlräume auszufüllen vermag, wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits beschrieben. Diese Eigenschaft kann man ausnutzen, um SiC-Dünnschichten auf einem Substrat wachsen zu lassen. Für die Art und die Vorbereitung der Substrate gelten dabei dieselben Bedingungen, wie bei der Flüssig-Phasen-Methode unter Kapitel 4.5.1 beschrieben.

Der Versuchsaufbau für diese Art der Film-Präparation ist der gleiche, wie zur Herstellung von SiC-Microwires (Kap. 4.3.3), mit dem einzigen Unterschied, dass plane polierte Substrate verwendet werden. Auch hier wird der Hochtemperatur-Tiegel mit dem Precursor-Granulat gefüllt und darüber senkrecht das jeweilige polierte Substrat positioniert. Wie bei der Microwire-Präparation muss auch hier der HT-Tiegel innerhalb der Hochfrequenz-Spule so positioniert sein, dass sich das Granulat in der heißesten Zone (bei 1800°C) befindet und das Substrat in einer etwa 50°C kälteren Region darüber. Dadurch strömt das während der Hochtemperatur-Behandlung aus dem Granulat austretende SiC-Gas nach oben, schlägt sich an den kälteren Substraten nieder und bildet dort kristalline Schichten. Auch dotierte SiC-Schichten können durch speziell präpariertes Granulat hergestellt werden (Kap. 4.2). Diese Methode ist sehr sensibel gegenüber Oberflächenunregelmäßigkeiten der Substrate. In der Regel sind die gewachsenen Schichten polykristallin. Es wurden nur auf perfekt polierten SiC-Einkristall-Substraten monokristalline Filme erhalten, diese wiesen allerdings eine sehr hohe Defektdichte auf.

4.5.4 Polykristalline Beschichtungen

Die Beschichtung aus der Gasphase eignet sich zum schnellen Wachstum sehr dicker insbesondere polykristalliner 3C-SiC-Schichten auf verschiedenen Substraten. Die getesteten Substrate waren 4H- und 6H-SiC, Glaskohlenstoff, Graphit und Saphir. Da polykristalline Schichten auf einkristallinen SiC-Wafern für Anwendungen allerdings eher uninteressant sind, wurden ausschließlich Beschichtungen auf anderen Materialien näher untersucht.

Polykristalline SiC-Schichten auf Kohlenstoff: Mit dieser Methode können auf Graphit oder glasartigem Kohlenstoff schnell relativ dicke (>50µm) polykristalline SiC-

Coatings aufwachsen, z.B. als mechanische oder chemische Schutzschicht. Mittels Mehrfachbeschichtung können sogar Schichtdicken von 500 μm und mehr erzielt werden. Nachträgliches Verbrennen des Kohlenstoff-Trägers bietet darüber hinaus die Möglichkeit, freitragende SiC-Strukturen herzustellen.

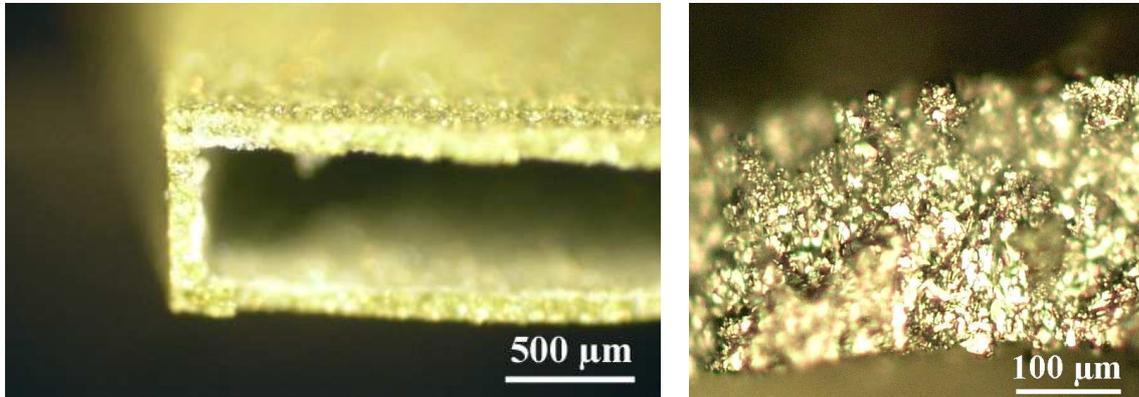


Fig. 4.59: Links -Polykristalline SiC-Ummantelung eines Graphitsubstrates, rechts - Vergrößerung der freitragenden Schicht.

Das Foto (Fig.4.59) zeigt eine solche freitragende Struktur. Ein Graphit-Träger wurde zunächst mit polykristallinem SiC ummantelt, anschließend der Träger in Sauerstoff-Atmosphäre verbrannt, sodass nur noch die freitragende SiC-Hülle mit einer gleichmäßigen Dicke von etwa 200 μm geblieben ist.

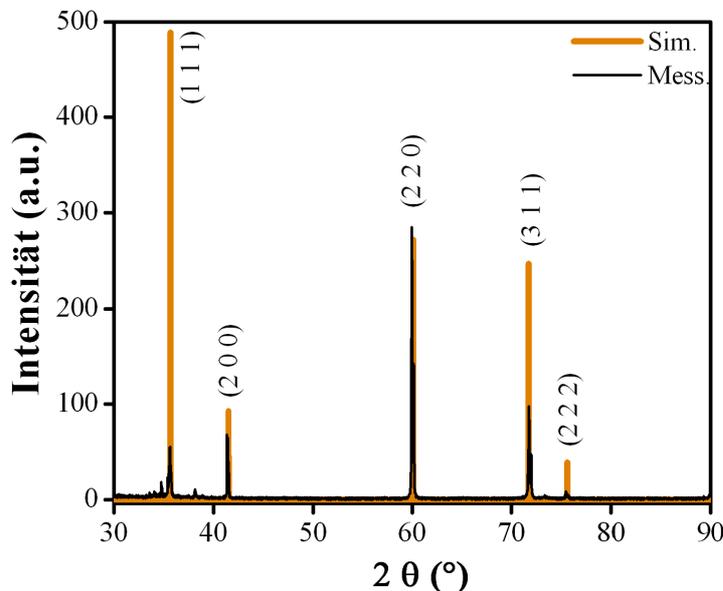


Fig. 4.60: Röntgenstrukturanalyse an einer freitragenden polykristallinen SiC-Schicht, gewachsen auf Glaskohle. Obwohl auf den ersten Blick polykristallin, scheint es eine Vorzugsorientierung beim Wachstum in (220)-Richtung zu geben. Die simulierten Reflexe entsprechen der Intensitätsverteilung bei einem Pulverdiagramm.

Auch bei den gasphasen-beschichteten Proben handelt es sich laut XRD-Analyse um 3C-SiC (Fig. 4.60). Auffällig ist, dass der Röntgenreflex in (220)-Richtung auch hier wieder sehr stark ausgeprägt ist. Das kann dadurch begründet werden, dass die

Kristallite des hier eindeutig polykristallinen Materials, auf Kohlenstoff bevorzugt in (220)-Orientierung wachsen.

Polykristalline SiC-Schicht auf Saphir-Substraten: Die SiC-Beschichtung von Saphir-Substraten mit der Gasphasen-Methode stellte sich als problematisch heraus. Zunächst musste die Reaktions-Temperatur auf 1650°C abgesenkt werden, damit sich das Material während der Beschichtung nicht zu stark anlöste.

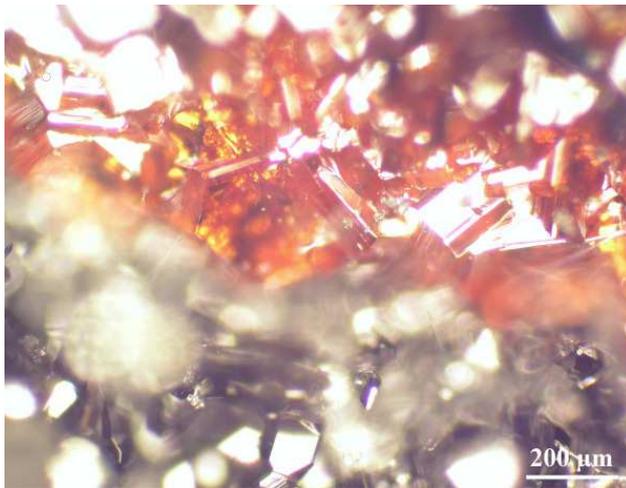


Fig. 4.61: Polykristalline Beschichtung auf Saphir, die blau-schwarzen Kristalle sind SiC:Al, bei den roten Kristallen handelt es sich wahrscheinlich um rekristallisierten Saphir.

Trotzdem waren die Beschichtungs-Ergebnisse nicht reproduzierbar. Es wurde zwar eine polykristalline Beschichtung auf den Substraten erhalten, diese bestand aus Arealen mit blauen Kristalliten und aus Flächen mit roten Kristallen (Fig. 4.61). Bei den blauen Kristalliten handelt es sich um SiC, welches mit Aluminium dotiert ist. Bei den roten Kristallen handelt es sich wahrscheinlich um rekristallisierten Korund (Saphir). Dies konnte aber mit XRD-Aufnahmen nicht bestätigt werden. Die Proben zeigten lediglich die Reflexe von 3C-SiC. Somit hat sich die Beschichtung von Saphir als ungeeignet herausgestellt und wurde daher nicht weiter verfolgt.

4.5.5 Fazit

Insgesamt stellt das Precursor-Dip-Coating eine viel versprechende Methode zur einkristallinen SiC-Beschichtung dar. In relativ kurzer Zeit können, kostengünstig und unkompliziert, dünne einkristalline SiC-Filme, einstellbar zwischen 50nm und 20µm, auf Substrate unterschiedlicher Art aufgetragen werden. Diese Dünnschichten zeigen relativ wenig Versetzungen und können auch sehr einfach in dotierter Form hergestellt werden. Sogar auf Glaskohlenstoff-Substraten können einkristalline SiC-Schichten erzeugt werden. Die Methode hat großes Entwicklungspotential. Das Schicht-Wachstum auf Kohlenstoff-Substraten oder nach Kap. 4.4 hergestellten „Substraten“ kann bei weiterer Verbesserung zur Herstellung freitragender SiC-Wafer führen. Auch wenn mit diesem

Verfahren kein Wachstum von Monolayers möglich ist, so ist es trotzdem eine brauchbare Methode mit vielfältigem Anwendungspotential.

Die Gasphasen-Beschichtung mit Hilfe des entwickelten SiC-Precursor-Granulates liefert in kurzer Zeit relativ dicke polykristalline Schichten (bis zu 500 μm) von 3C-SiC auf verschiedenen Substraten. Durch Mehrfach-Beschichtung von Kohlenstoff-Substraten und deren anschließender Verbrennung in Sauerstoff-Atmosphäre können freitragende dicke Platten dieses Materials hergestellt werden. Diese Methode ist auch für andere Bereiche geeignet, da man verschiedene Formen, beispielsweise Schleif-Scheiben oder Hochtemperatur-Tiegel, haltbar mit SiC-Kristalliten beschichten kann.

4.6 Poröses Siliziumkarbid - *random porous*

4.6.1 Meso- und Makroporen und deren Präparation

Die in diesem Kapitel vorgestellten porösen SiC-Materialien werden hier als „random porous“ bezeichnet, da sie unregelmäßige statistisch verteilte Poren aufweisen, die genauso statistisch verteilte Porengrößen haben. Die Bezeichnung ist wichtig, um sie von dem Material im nächsten Kapitel zu unterscheiden. Grundlage der Präparation dieses porösen SiC ist ein Kombinationsprozess aus dem Umwandlungsverfahren von Kohlenstoff in SiC (Kap. 4.4) und der polykristallinen Beschichtung (Kap. 4.5.4). Bereits in Kap. 4.4 wurde erwähnt, dass SiC-Schäume durch die Umwandlung von aufgeschäumter karbonisierter Saccharose hergestellt werden können. Diesen Effekt macht man sich hier ebenfalls zu nutze.

Verfahren und Mechanismen: Grundmaterial für diesen Prozess ist ein Precursor-Granulat mit höherem Saccharose-Anteil bei der Herstellung. Bis auf die geänderte Zusammensetzung bleiben die Präparation des Sols und Gelierung gleich. Im Anschluss an die Gelierung wird das Precursor-Material allerdings nicht wie üblich zunächst getrocknet, sondern direkt bei 1000°C im Argon-Gas-Strom gesintert.

Die abrupte Erhitzung führt zu einer sehr schnellen Verglasung der Silikat-Gel-Anteile des Granulates, so dass die darin enthaltene Saccharose nur für wenige Sekunden die

Möglichkeit hat, sich unter Wasserdampf-Abgabe zu zersetzen und aufzuschäumen, bevor sie dann innerhalb der Gelstruktur karbonisiert.

Diese speziell präparierten SiC-Precursor-Granulate werden anschließend einer HT-Behandlung unterzogen, mit denselben Versuchsparametern, wie bei der Nano-Mikrokristall-Herstellung (Kap. 4.2.1). Das resultierende SiC-Material zeigt, abhängig vom Saccharose-Gehalt des Sols, schon mit bloßem Auge erfassbare Unterschiede, die durch licht- bzw. elektronenmikroskopische Untersuchungen noch deutlicher werden. So konnten Materialien mit Porengrößen zwischen 2nm und 10nm hergestellt werden. Bei dieser Methode bleibt durch die höhere Saccharosekonzentration zwangsläufig ein Kohlenstoffüberschuss in der Struktur zurück, der aber in Sauerstoff-Atmosphäre leicht ausgebrannt werden kann.

4.6.2 Materialeigenschaften

Das SiC-Material wurde in drei verschiedenen Porengrößen-Kategorien hergestellt, gemäß IUPAC-Nomenklatur sind davon zwei als makroporös ($\text{\AA} > 50 \text{ nm}$) und eine als mesoporös ($50 \text{ nm} > \text{\AA} > 2 \text{ nm}$) einzustufen.

Super-Macropores: SiC mit besonders großen Poren von 2 mm bis 100 μm Durchmesser wurde aus dem Precursor-Material mit der höchsten Saccharose-Konzentration erhalten. Das Material (Fig. 4.62) hat grau-grüne Färbung, hervorgerufen durch die ca. 100 μm großen grünen SiC-Kristallite aus denen die Struktur hauptsächlich zusammengesetzt ist.

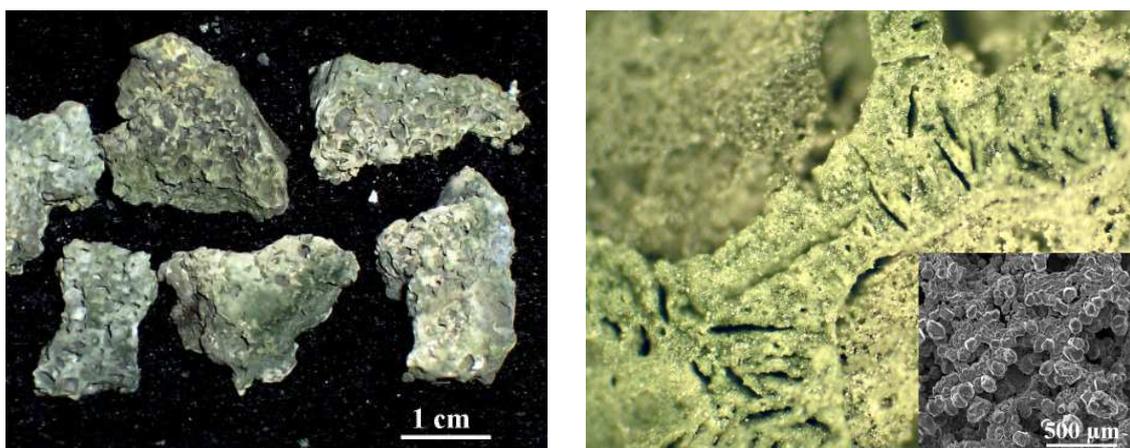


Fig. 4.62: Supermakroporöses Siliziumkarbid, links Fotos der porösen Stücke, rechts - lichtmikroskopische Vergrößerung, das Inlay zeigt eine SEM-Aufnahme der Struktur.

Die poröse Struktur ist hier bereits mit bloßem Auge sichtbar. Aufnahmen von polierten Querschnitten der Proben zeigen sehr klar die Porenstege der ehemaligen aufgeschäumten Kohlenstoff-Struktur, die nun vollständig aus SiC besteht.

Macropores: Mit einer zwar immer noch überhöhten, aber nur noch halb so großen Saccharose-Konzentration, erhält man SiC mit deutlich kleineren Porendurchmessern zwischen 1 μm und 50 nm. Dieses Material ist hellgrau bis weiß oder leicht grünlich (Fig. 4.63). Die Porosität ist nicht mehr mit bloßem Auge, wohl aber mit dem Lichtmikroskop und dem Elektronenmikroskop erkennbar.

Mesopores: Verwendet man Gele normaler Zusammensetzung, wie in Kap. 4.1.2 beschrieben und setzt diese direkt 1000°C aus, so erhält man nach der HT-Behandlung weißes glasartiges Material, das auf den ersten Blick nicht wie SiC wirkt (Fig. 4.64).

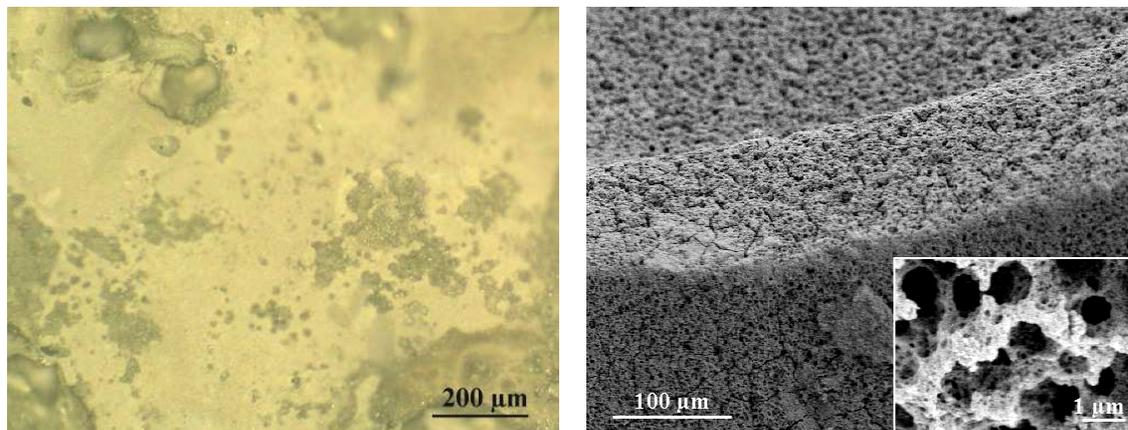


Fig. 4.63: Makroporöses Siliziumkarbid, links - Lichtmikroskopieaufnahme, rechts - SEM-Aufnahme zeigt vergrößert die Porenstruktur.

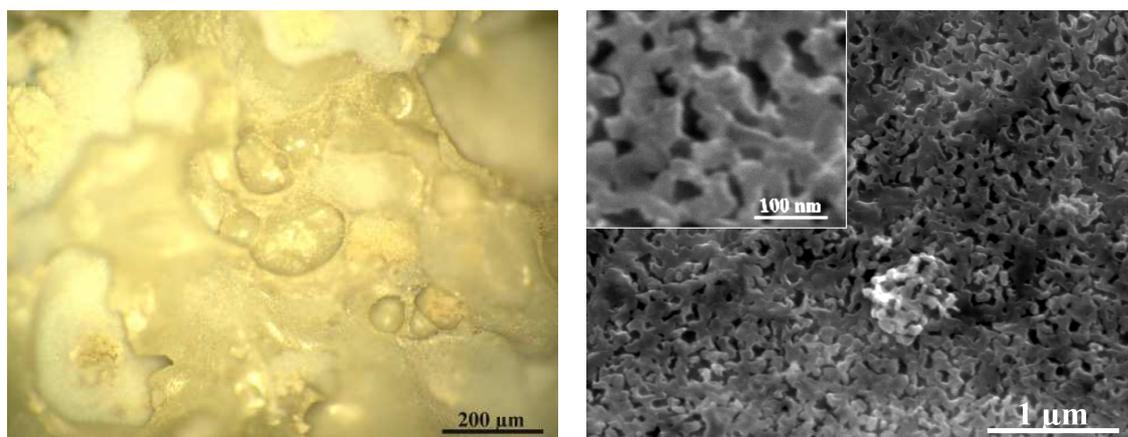


Fig. 4.64: Mesoporöses Siliziumkarbid, links - Lichtmikroskopie der Oberfläche, rechts - elektronenmikroskopische Vergrößerung zeigt die Porengröße.

Selbst unter dem Lichtmikroskop ist keine Porenstruktur erkennbar, das Material wirkt wie ein schimmerndes weißes Glas. Erst bei sehr etwa 15000facher Vergrößerung im Elektronenmikroskop werden die sehr kleinen Poren (5-50 nm) sichtbar.

Eigenschaften: Insbesondere bei den mesoporösen Proben wurde überprüft, ob es sich tatsächlich um kristallines Siliziumkarbid handelt oder um etwas Amorphes, möglicherweise SiO_2 . Röntgenstrukturanalysen zeigten jedoch bei allen Proben zweifelsfrei 3C-SiC (Fig. 4.65). Auch in empfindlichen ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen der mesoporösen Proben war nur das für SiC charakteristische Signal bei -17ppm vorhanden, nicht aber das für SiO_2 typische bei -110ppm (Fig. 4.66).

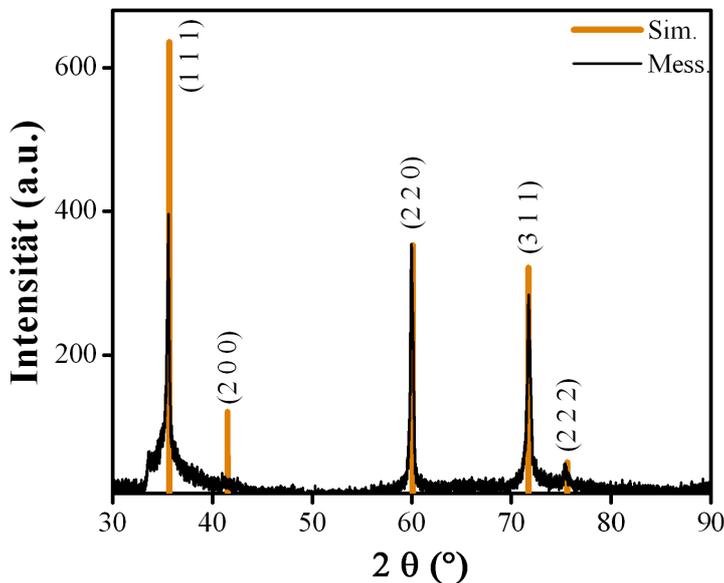


Fig. 4.65: Die XRD-Analyse an mesoporösem Siliziumkarbid zeigt 3C-SiC. Die Breite der Reflexe hängt mit der sehr kleinen Kristallitgröße der Struktur zusammen.

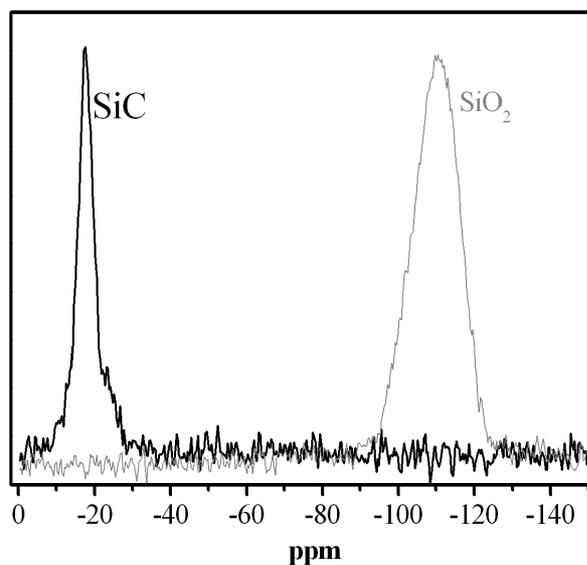


Fig. 4.66: Silizium-Festkörper-NMR Spektrum von mesoporösem SiC, es ist nur SiC messbar (grau angedeutet: die Position von SiO_2 , wenn vorhanden).

4.6.3 Fazit

Höchst reines poröses SiC, welches normalerweise sehr aufwändig über Ätzung teurer kommerzieller Wafer gewonnen wird, kann mit der hier vorgestellten Methode in großen Mengen in Form des „random porous“ SiC hergestellt werden. Dabei kann die Porengröße während des Prozesses gut gesteuert werden, wodurch sich Materialien in verschiedenen Porengrößen-Kategorien erzielen lassen. Hier wurden exemplarisch drei Beispiele gezeigt, die im makro- bzw. mesoporösen Bereich liegen. Im Vergleich mit dem günstigen und großindustriell hergestellten technischen SiC, hat das hier vorgestellte Verfahren einige Vorteile: Die Herstellung von porösem Sol-Gel-SiC erfolgt ohne Pressen, bei Normaldruck und bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen. Das Material ist hochrein, kann gezielt dotiert werden und die Porengrößen sind flexibel einstellbar (zw. 5 nm und 2 mm).

4.7 Poröses Siliziumkarbid - *regular porous*

Das „*Regular Porous*“ Siliziumkarbid grenzt sich von dem porösen Material des Vorkapitels durch seine geordnete Porenstruktur ab. Die Poren haben einheitliche Größe, sind also monodispers und liegen nicht statistisch verteilt, sondern in einer vorgegebenen Ordnung vor. Möglich ist dies durch die Arbeit mit Templaten, welche Ort, Größe und Form der Poren vorgeben.

4.7.1 Invertierung mit SiC

Die Erstellung eines Negativ-Abbilds von einem strukturierten Templat bezeichnet man auch als Invertierung. Ziel dieser Arbeit war die Herstellung einer porösen Struktur in Siliziumkarbid, bestehend aus geordneten Hohlkugeln, realisiert durch Invertierung eines geeigneten Templates, bestehend aus geordneten Vollkugeln. Materialien, bestehend aus geordneten Kugeln werden auch als Kolloidkristalle oder künstliche Opale bezeichnet und sind bereits aus verschiedenen Werkstoffen bekannt, wie aus SiO₂ oder aus Polymeren, wie Polystyrol (PS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA). Für die Invertierung eines Kolloidkristalls mit SiC muss dieser zunächst mit dem flüssigen SiC-Precursor-Sol (Kap. 4.1.1) infiltriert und dieses in den Zwischenräumen der Kugeln geliert, getrocknet und gesintert werden.

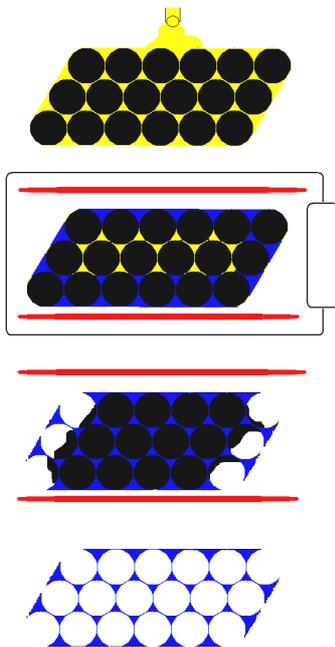


Fig. 4.67: Schematischer Ablauf der Invertierung eines Kolloidkristalls, hier mit Siliziumkarbid

1 - Infiltration des Kolloidkristalls mit dem SiC-Precursor-Sol

2 - Hochtemperatur-Behandlung des Komposites in Argon-Gas-Atmosphäre bei 1800°C

3 - Herauslösen des Kolloidkristall-Templates

4 - Invertierte Struktur aus SiC

Dieser Prozess wird mehrfach wiederholt, bis die Struktur vollständig ausgefüllt ist. Das so hergestellte Komposit wird abschließend einer Hochtemperaturbehandlung bei 1800°C ausgesetzt, bei der die Umsetzung des Precursors in SiC erfolgt. Danach wird das Templat aus dem SiC herausgelöst und es bleibt die geordnete Porenstruktur zurück. Der Ablauf einer solchen Invertierung ist in Fig. 4.67 schematisch dargestellt.

Ein adäquates Templat-Material für diesen Prozess muss folgende Bedingungen erfüllen:

- hochoberflächestabil bis mindestens 1800°C
- chemisch passiv gegenüber dem Infiltrat
- benetzbar
- nachträglich wieder herauslösbar
- in Form monodisperser Kugeln vorliegend

Die Anzahl der Materialien, die diese Ansprüche erfüllen, verringert sich mit jedem dieser Punkte. Es gibt zwar eine ganze Reihe von Substanzen, die bei diesen Temperaturen stabil sind, diese lassen sich aber weder leicht entfernen, noch liegen sie in Form monodisperser Kugeln vor.

In dieser Arbeit wurde Kohlenstoff als optimales Templat-Material ausgewählt, da dieser unter bestimmten Bedingungen relativ passiv, unschmelzbar (subl. bei 4100°C),

aber durch Brennen in Sauerstoff wieder leicht zu entfernen. Da monodisperse sphärische Partikel aus Kohlenstoff im Submikrometerbereich weder kommerziell erhältlich, noch bekannt waren, wurden sie eigens für diese Anwendung entwickelt [Fri2006/3].

4.7.2 Das Templat - Monodisperse Kohlenstoffkugeln

Die Partikel: Grundlage der Herstellung monodisperser Kohlenstoffkugeln im Submikrometer-Bereich ist die Herstellung und Pyrolyse monodisperser Mikrokugeln aus Melamin-Formaldehyd-Harz (MF). Dieses Copolymer wurde aus mehreren Gründen ausgewählt. Kohlenstoff lässt sich leicht durch die Pyrolyse von Polymeren gewinnen, je mehr Kohlenstoff dieses enthält, desto höher die Ausbeute. Soll allerdings die Form des pyrolysierten Objekts erhalten bleiben, wie z.B. eine Kugelform, so verwendet man so genannte Copolymere, stabile Polymere aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren, die sich thermisch zersetzen ohne zuvor zu schmelzen. Sehr beliebt zur Kohlenstoff-Gewinnung, z.B. zur Herstellung von Carbon-Aerogelen [Boc1997], sind Phenol- und Resorcinol-Harze, die aufgrund ihres Aufbaus aus Benzolringen, sehr kohlenstoffreich sind.

In dieser Arbeit wurde, mangels geeigneter Kugelsynthesen, auf ein anderes Copolymer mit wesentlich geringerem Kohlenstoffgehalt zurückgegriffen - Melamin-Formaldehyd (Fig. 4.68) - von dem Kugel-Synthesen schon längere Zeit bekannt sind [Zub1967] [Küb2003].

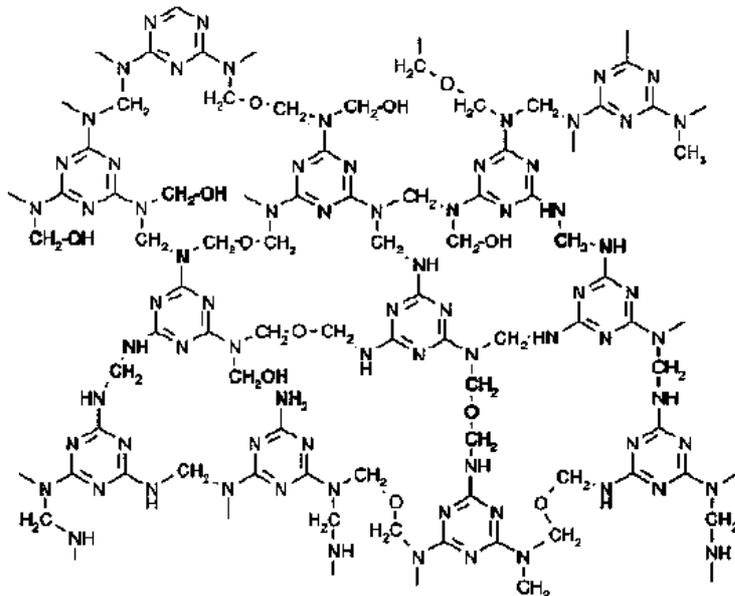


Fig. 4.68: Typische molekulare Struktur eines Melamin-Formaldehyd-Harzes. Melamin-Moleküle, bestehend aus einem 1,3,5-s-Triazin-Ring dessen drei C-Atome mit NH_2 -Gruppen verlinkt sind, werden durch die Zugabe von Formaldehyd über Methylol- und Ether-Brücken vernetzt.

Trotz des relativ geringen Kohlenstoffgehalts dieser Polymerkugeln ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, mit der Hilfe aufwendiger Härtungs- und Pyrolyse-Prozesse, ein sehr erfolgreiches Verfahren zur Synthese glatter, unverformter und monodisperser Kohlenstoffkugeln zu entwickeln [Fri2006/3] (Fig. 4.69). Diese Partikel sind abhängig von der Initial-Größe der pyrolysierten MF-Kugeln mit Durchmessern von 100 nm bis 5 μm herstellbar.

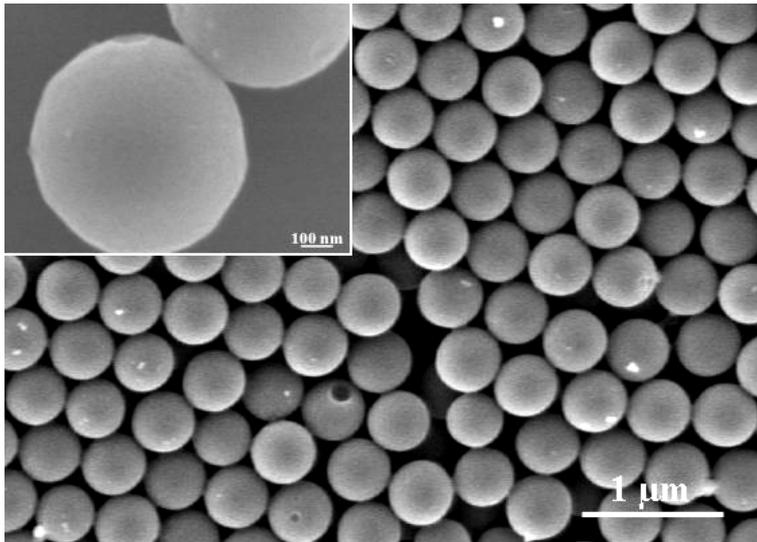


Fig. 4.69: Monodisperse Kohlenstoff-Kugeln, hergestellt über einen selbstentwickelten Prozess [Fri2006/3].

Kolloidkristalle: Um die synthetisierten Kohlenstoffkugeln in eine geordnete Struktur zu bringen, wurden sie zunächst in Wasser dispergiert (kolloidale Lösung) und anschließend mit einem speziell entwickelten schallgestützten Sedimentationsverfahren auf einem hydrophobisierten Substrat geordnet [Fri2007/2] (Fig. 4.70).

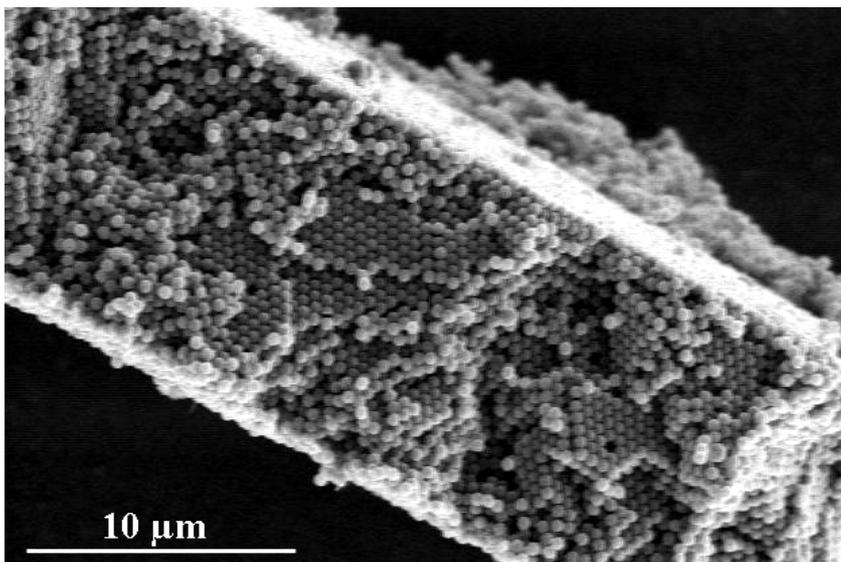


Fig. 4.70: Kolloidkristall aus monodispersen Kohlenstoff-Kugeln, hergestellt über schallgestützte Sedimentation [Fri2007/2].

Nach dem Trocknen kann die geordnete Struktur aus Kohlenstoffkugeln (Kolloidkristall) mit dem SiC-Precursor-Sol infiltriert und wie oben beschrieben, zur Präparation des „Regular Porous“ Siliziumkarbids verwendet werden.

4.7.3 Charakterisierung des Materials

Auch wenn die ersten erfolgreichen Umsetzungen des „Regular Porous“ Siliziumkarbids noch keine durchgängig perfekten geordneten Porenstrukturen zeigen, so haben die erhaltenen Ergebnisse, vor dem Hintergrund der sensiblen, vielseitigen Steuerungsmöglichkeiten des Sol-Gel-SiC-Materials (in den vorangegangenen Kapiteln dokumentiert), die Erwartungen bereits weit übertroffen.

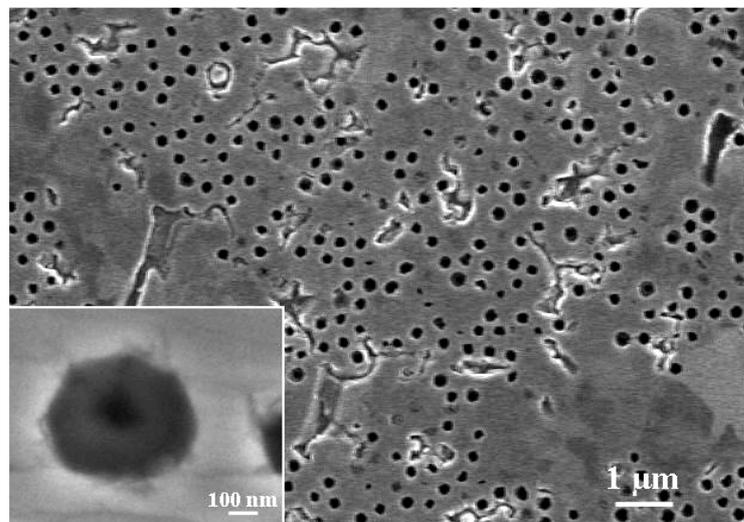


Fig. 4.71: SEM-Aufnahme eines invertierten Kolloidkristalls auf einkristallinem SiC-Substrat. Das Inlay zeigt die Vergrößerung einer der Poren, man erkennt die Tendenz zur sechseckigen Form.

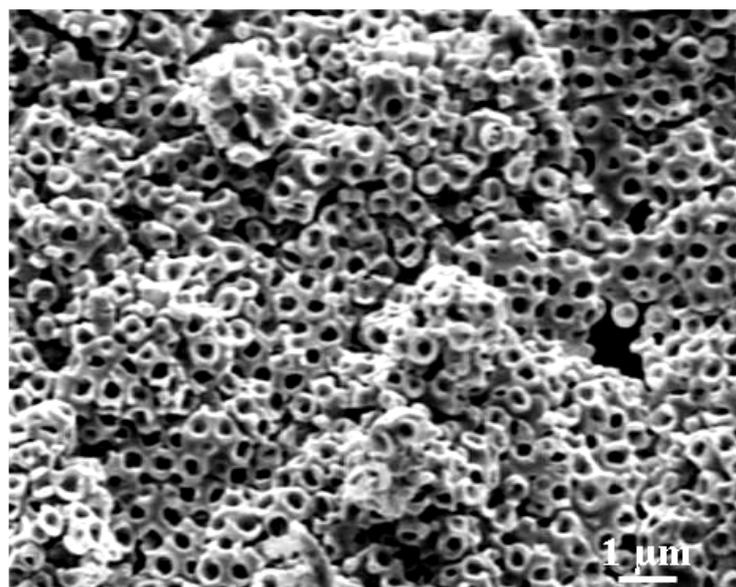


Fig. 4.72: SEM-Aufnahme eines invertierten freistehenden Kolloidkristalls.

Es wurden sowohl Kolloidkristall-Templates auf SiC-Substraten (Fig. 4.71), als auch freistehende Kolloidkristalle erfolgreich invertiert (Fig. 4.72). Die Bilder zeigen deutlich erkennbare Bereiche geordneter monodisperser Poren. Sehr häufig wurde beobachtet, dass die Poren offenbar bestrebt sind, hexagonale Form anzunehmen, ähnlich den Micropipes (Kap. 4.5).

Durch diverse Variationsmöglichkeiten bei diesem Prozess, wie der Konsistenz des Sols, der Häufigkeit der Infiltrierung, zusätzlicher Funktionalisierung der Kugeln oder den Parametern der HT-Behandlung, erwies sich die Steuerbarkeit der Invertierung zunächst als schwierig. Erste Invertierungsversuche, insbesondere an freistehenden Kolloidkristall-Templaten, lieferten statt größeren invertierten Strukturen, oft mikrokristallines Material mit eingeschlossenen Kohlenstoffkugeln (Fig. 4.73).

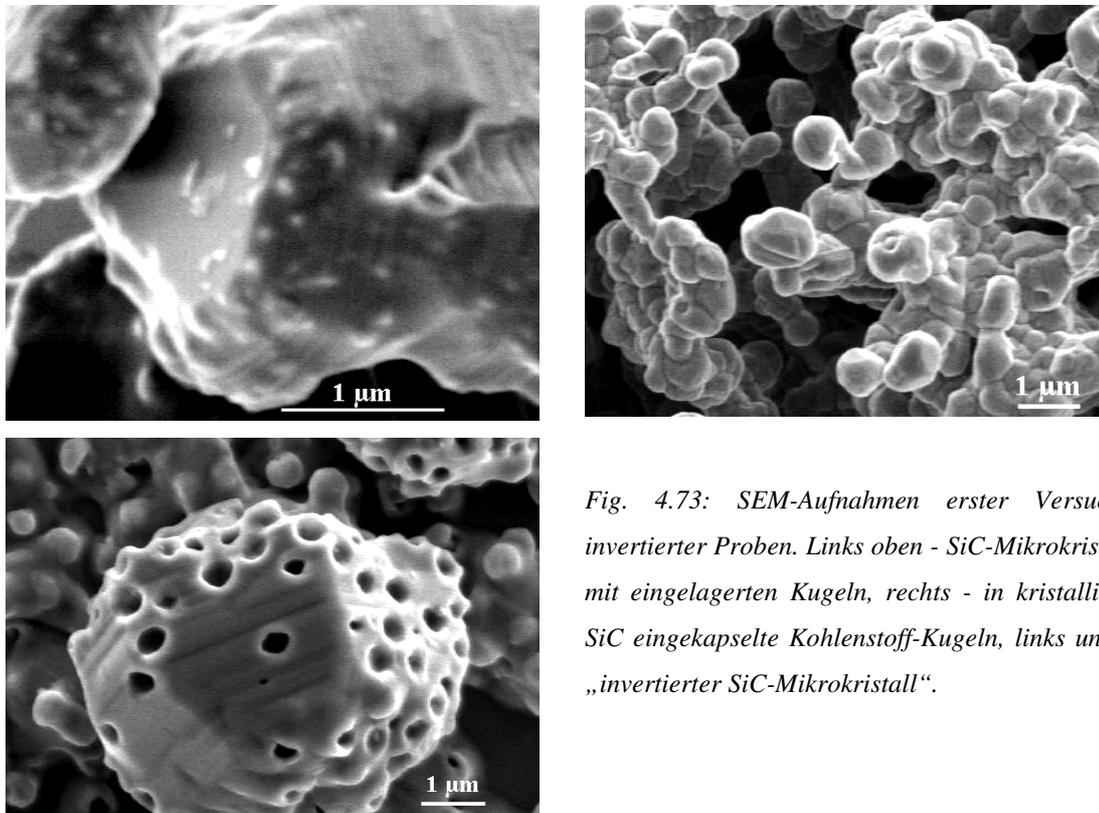


Fig. 4.73: SEM-Aufnahmen erster Versuche invertierter Proben. Links oben - SiC-Mikrokristall mit eingelagerten Kugeln, rechts - in kristallines SiC eingekapselte Kohlenstoff-Kugeln, links unten „invertierter SiC-Mikrokristall“.

Bessere Resultate lieferte die Invertierung von Kohlenstoff-Kugeln auf SiC-Substraten. Hier wurde das Templat ohne Störung von einer monokristallinen SiC-Schicht überwachsen, ähnlich der Beschichtung mit monokristallinen SiC-Dünn-Filmen (siehe Kap. 4.5). Diese Proben wurden anpoliert, um die Kohlenstoff-Kugeln ausbrennen und so die Löcher-Struktur sichtbar machen zu können (Fig. 4.74).

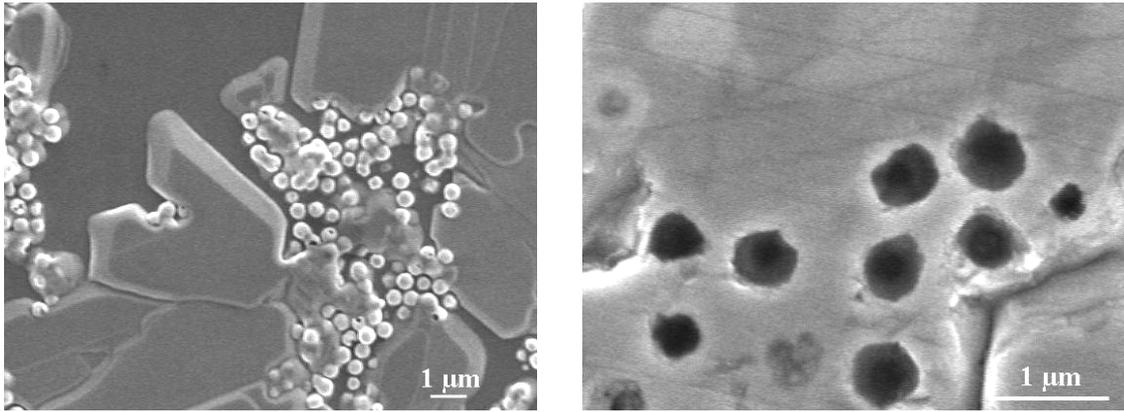


Fig. 4.74: Notwendigkeit des Polierens der invertierten Strukturen. Links - SEM-Aufnahme eines invertierte Kolloidkristalls auf SiC-Substrat, wie gewachsen, rechts - erst durch Polierung der Oberfläche können die Poren freigelegt werden.

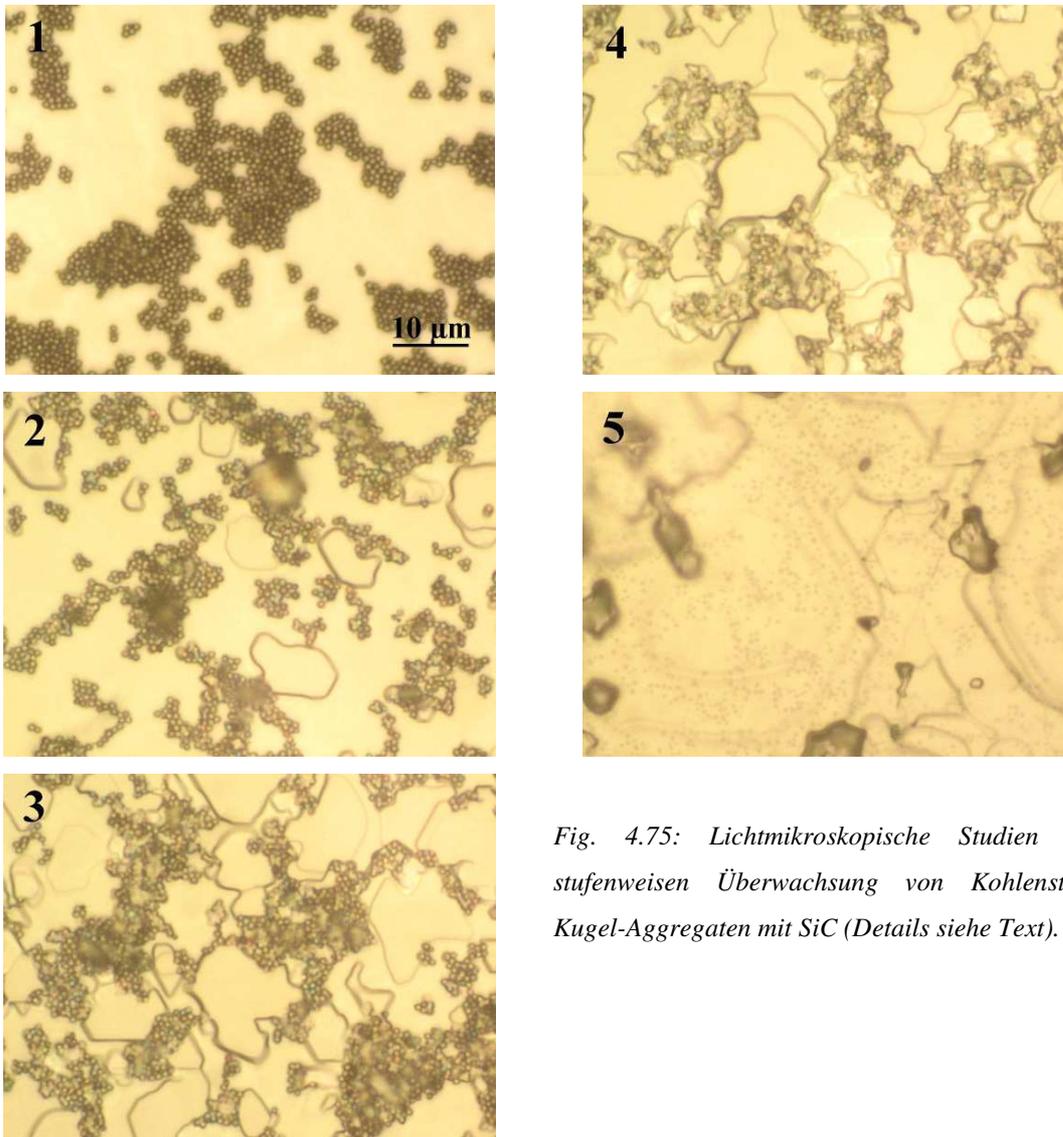


Fig. 4.75: Lichtmikroskopische Studien der stufenweisen Überwachung von Kohlenstoff-Kugel-Aggregaten mit SiC (Details siehe Text).

Mit lichtmikroskopischen Studien an überwachsenen Proben mit Schichtgradienten (Fig. 4.75) konnte die stufenweise ungestörte Überwachung von Kohlenstoff-Kugeln auf 6H-Einkristall-Substraten demonstriert werden. Dafür wurden die Substrate zunächst gleichmäßig mit Kohlenstoff-Kugeln beschichtet, anschließend mit einem Precursor-Gel-Film mit zunehmender Schichtdicke über die Länge des Substrates. Nach der Hochtemperatur-Behandlung zeigten sich deutlich die verschiedenen Stadien der Überwachung des Templates, angefangen ohne Beschichtung (Bild 1), über erste Kristallbildung zwischen den Kugeln (Bild 2), allmählicher Bedeckung der Kugel-Aggregate (Bild 3+4), bis hin zur kompletten Versiegelung der Oberfläche (Bild 5).

4.7.4 Fazit

Die Kohlenstoff-Kugeln sind für die Invertierung mit SiC generell gut geeignet. Erste Ansätze der „Regular Pores“ sind viel versprechend, zur Optimierung ist aber noch weitere Entwicklungsarbeit notwendig. Sollte es gelingen perfekt 3D strukturiertes SiC zu gewinnen, erhält man ein Material mit den hervorragenden Eigenschaften von SiC, geeignet für zahlreiche Anwendungen, beispielsweise in der Optik (periodisch, hoher Brechungsindex - Photonische Kristalle), in der Optoelektronik (Lumineszenz) oder in der Separation (definierte Filter, chem., therm. und mech. stabil).

4.8 Diskussion der Sol-Gel-SiC-Synthese

Die Motivation dieser Arbeit war die Entwicklung **eines** wenig aufwendigen, kostengünstigen, gut steuerbaren SiC-Prozesses, der für **diverse** Anwendungen, gezielt die entsprechende Form des Materials liefert.

Aufgrund seiner Eigenschaften, großer Härte, thermisch und chemisch hoher Stabilität, liegen die Anwendungen des Wide-Bandgap-Halbleiters SiC auf unterschiedlichsten Gebieten. Entsprechend verschieden sind dabei die Ansprüche an Form und Reinheit. Insbesondere für Halbleiteranwendungen muss SiC, sowohl als Volumenmaterial, als auch als Dünnschicht, einkristallin, defektfrei und dotierbar sein. Mit den üblichen Zuchtverfahren (Kap. 2.3) ist die Herstellung von qualitativ hochwertigem einkristallinen SiC heute zwar kein Problem, aber unvermeidbare Stickstoff-Verunreinigungen (flacher Donator), gezielte Herstellung einiger Polytypen, wie

beispielsweise dem kubischen 3C-SiC oder der Einbau bestimmter Dotierungen, bereiten noch immer große Probleme.

(Technisches) SiC (Kap. 2.3) ist ein weit verbreiteter Werkstoff, der als Voll-Material oder in Komposit-Strukturen, in Bereichen hoher mechanischer Beanspruchungen zum Einsatz kommt. Anders, als bei Halbleiteranwendungen, ist die Reinheit des Materials hier zweitrangig, es muss als günstige Massenware lieferbar sein.

Bei SiC-Werkstoffen für Hochtemperatur-Bereiche ist zusätzlich eine hohe Dichte von Interesse, um bei hohen Temperaturen Korrosion durch Sauerstoff zu minimieren, eine Eigenschaft, die nicht jede Form technischen SiCs liefert.

Einige Rand-Anwendungen, speziell für poröses SiC liegen z.B. in der Optoelektronik (Leuchteffekte), Filtration und Reinigung, Medizin oder als Wachstumssubstrat für Galliumnitrid. Da das poröse Material aus technischen Herstellungsverfahren stark verunreinigt ist und klassische Kristallzucht-Methoden kein poröses SiC liefern, ist der einzige Weg zu „sauberem“ porösen SiC bislang aufwändiges elektrochemisches Ätzen von teuren Einkristall-Wafern, ein eher unökonomischer Weg.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und dokumentierte Verfahren, erhebt **nicht** den Anspruch, die auf herkömmliche Weise erzielten SiC-Materialien ohne Abstriche ersetzen zu können, zumindest noch nicht im momentanen Entwicklungsstand. Es soll hingegen zeigen, dass es tendenziell die Möglichkeit gibt, mit einer relativ kostengünstigen Methode, gezielt für ausgewählte Anwendungen, adäquates Material konkurrenzfähiger Qualität zu liefern.

Die hier eingesetzten Ausgangsstoffe, Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Saccharose, sind mit Abstand die günstigsten erhältlichen Materialien für einen „sauberen“ Silikat-Sol-Gel-Prozess (< 10€ /kg SiC). Zusätzlich ist TEOS als SiO₂-Precursor sehr einfach zu verarbeiten und weitreichend erforscht. Auch das chemische und thermische Verhalten von Saccharose ist im Einzelnen lange bekannt.

Eine Herausforderung bei der Entwicklung des dokumentierten Prozesses, lag im Zusammenspiel dieser beiden Materialien. Durch einen herkömmlichen sauer katalysierten Sol-Gel-Prozess musste ein Komposit aus SiO₂ und Kohlenstoff hergestellt werden, dass sich durch eine Hochtemperaturbehandlung möglichst verlustfrei in SiC umsetzen lässt. Dabei galt es abzuschätzen, welche Materialverluste

während des gesamten Sol-Gel-Prozesses bis zur Vorsinterung aufgrund chemischer und thermischer Reaktionen auftreten und diese mit einzukalkulieren.

Eine weitere Herausforderung stellte die eigentliche Umsetzung dieses Komposites in SiC durch eine Hochtemperaturbehandlung dar. Hier bestand viel Spielraum z.B. durch räumliche und zeitliche Temperatur-Gradienten, Tiegeformen, Haltezeiten, Granulat-Dichte oder Anwesenheit und Art von Substraten. Durch die Beteiligung einiger Gleichgewichtsprozesse (wie in Kap. 4.2.1, 4.3.1 und 4.4.1 beschrieben) ist das Verfahren zum einen sehr sensibel, ermöglicht aber andererseits durch Feinabstimmung auch die gezielte Herstellung bestimmter Formen des SiC-Materials.

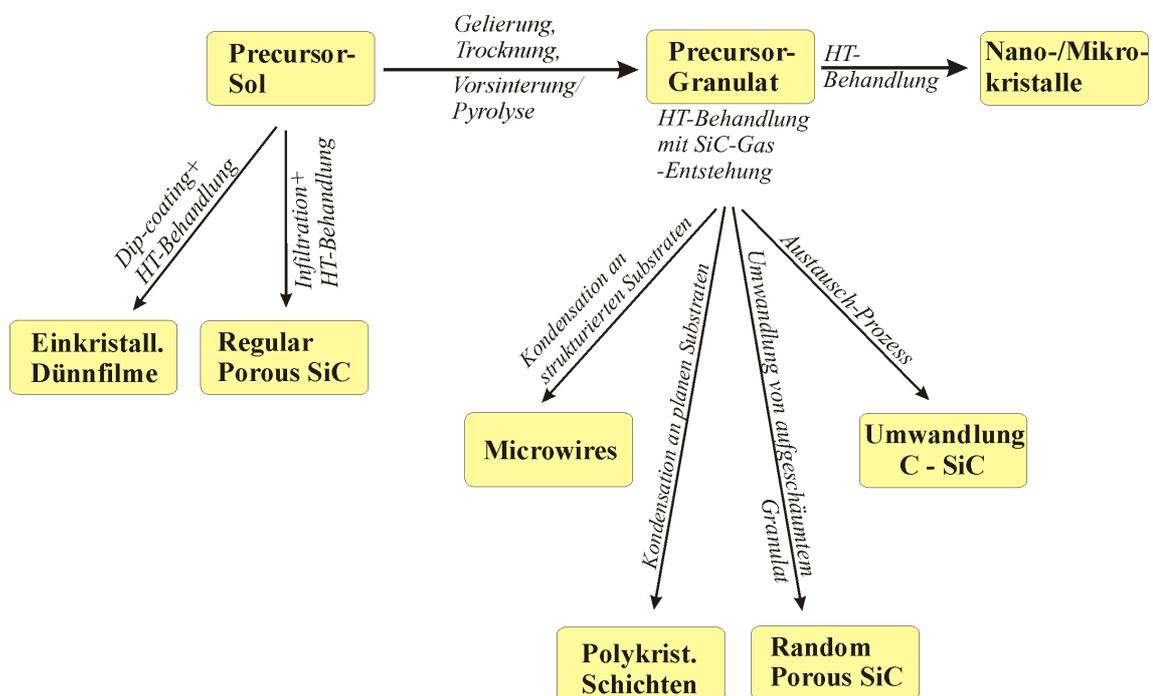


Fig. 4.76: Blockschema zum Sol-Gel-SiC-Prozess.

Die Sol-Gel-SiC-Präparation liefert dabei, basierend auf dem gleichen Ausgangsmaterial, drei Möglichkeiten zum SiC-Wachstum (siehe Blockschema des Prozesses Fig. 4.76). Das flüssige Precursor-Sol kann zur Beschichtung oder Infiltrierung eines Trägers verwendet werden, wo es direkt in SiC umgesetzt wird. Aus dem Precursor-Sol kann auch ein Granulat gewonnen werden, welches ebenfalls direkt umgesetzt werden kann. Die dritte Variante ist der indirekte Einsatz des Granulates als Quelle von SiC-Gas, entstehend durch interne Zersetzungsreaktionen. In den Vorkapiteln wurden die verschiedenen Formen von SiC, die auf diese Weise hergestellt werden, eingehend beschrieben. Obwohl ein Großteil Arbeit in die jeweilige

Optimierung (Nanokristalle, Mikrokristalle, Wires, Bulk-Materials, poröse Varianten, Dünnschichten) investiert wurde, bleibt noch großer Spielraum für die Weiterentwicklung.

Die einkristalline SiC-Beschichtung von Substraten mittels Precursor-Sol-Coating und HT-Behandlung (Kap. 4.5) ist besonders gut für sehr dünne Filme bis in den Nanometer-Bereich geeignet. Versuche mit größeren Precursor-Schichtdicken zeigen abhängig vom Substrat eine kritische Aufwachs-Höhe, oberhalb der die Qualität stark abnimmt. Eine sinnvolle Weiterentwicklung des Verfahrens zu homogenen dünnen Precursor-Filmen, ist die Nutzung von Spincoating-Techniken und die Steuerung der Viskosität des Sols über die Lösungsmittel-Konzentration.

Die Invertierung von Kohlenstoff-Opalen mit SiC über Precursor-Sol-Infiltration und HT-Behandlung (Kap. 4.7) zeigt bereits viel versprechende Ergebnisse, ist allerdings in einigen Punkten noch ausbaufähig. Die geringe Anlösung von Kohlenstoff-Oberflächen durch unerwünschte Reaktionen mit dem Precursor-Sol, die bei Beschichtungen makroskopischer Kohlenstoff-Substrate nicht ins Gewicht fällt, führt bei den Kohlenstoff-Partikeln im Submikrometer-Bereich schnell zu teilweiser Auflösung. Dieser Effekt kann begrenzt durch die Erhöhung des Kohlenstoff-Gehalts oder Regulierung über die Heizrate vermindert werden, jedoch kaum reproduzierbar. Ein wesentlich sinnvollerer Ansatz ist die Ummantelung der Kohlenstoff-Kugeln mit einer dünnen SiO₂-Schutzschicht. Erste Versuche sind viel versprechend.

Der Einsatz des Precursor-Granulats als Lieferant einer SiC-Gasphase beruht auf einem Prinzip, welches in der Literatur offensichtlich bisher entweder nicht bekannt war, oder zumindest nicht dokumentiert wurde. In der Regel wurde bei Prozessen, an denen SiO₂ und Kohlenstoff beteiligt sind, die Bildung von SiC nur Reaktionen durch direkten Festkörperkontakt oder durch Einwirkung von SiO-Gas auf Kohlenstoff zugeschrieben. Am Beispiel der Beschichtung von SiC-Substraten SiC mit Hilfe des Precursor-Granulates oder dem Wachstum von SiC-Microwires wird offensichtlich, dass dies hier nicht zutrifft. Bei beiden Prozessen liegt in der Wachstumsregion weder direkter Kontakt zwischen SiO₂ und C vor, noch kann ein Austausch von SiO mit Kohlenstoff erfolgen. Dies lässt nur den Schluss zu, dass trotz der Temperatur weit unterhalb der SiC-Sublimationstemperatur eine SiC-Gasphase während der Zersetzung des Granulates entsteht, die eine Reichweite über die Grenzen des Granulates hinaus hat. Aufgrund der begrenzten Ofengeometrie, die zur Verfügung stand, konnte die Reichweite dieser

unterkühlten Gasphase nicht ermittelt werden. Die Kenntnis wäre allerdings zur Optimierung nützlich, da wahrscheinlich eine Reihe von Merkmalen der einzelnen Gasphasen- (Granulat) basierten Herstellungsprozesse dadurch erklärt werden können, wie beispielsweise die begrenzte Länge der Microwires (Kap. 4.3) oder die Umwandlungs-Vorgänge von Kohlenstoff in SiC (Kap. 4.4).

Die unvermeidliche Entstehung von Nano- oder Mikrokristalliten als „Abfallprodukt“ bei Gasphasen- (Granulat) basierten Prozessen, wird durch Bildung von Kristallkeimen innerhalb der Granulatkörner während des Aufheizprozesses verursacht. Um die Effizienz der Gasphasen- (Granulat) basierten Prozesse weiter zu erhöhen, müsste dieser Effekt vermieden oder zumindest minimiert werden, beispielsweise über die Form und Dichte des Granulates oder eine Variation des Aufheiz-Gradienten.

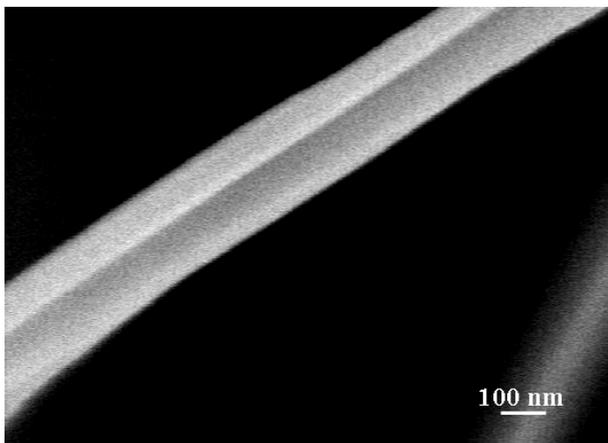


Fig. 4.77: SEM-Aufnahme eines SiC-Nanowires, hergestellt mit Hilfe des Precursor-Granulates.

Die Größensteuerung der SiC-Wires, insbesondere des Durchmessers von Nanowires (Fig.4.77) bis Microwires, ist momentan noch nicht reproduzierbar. Die SiC-Wires haben zwar innerhalb eines Ansatzes vergleichbare Durchmesser, aber die Faktoren, die für die Festlegung des Enddurchmessers verantwortlich sind, konnten noch nicht endgültig geklärt werden. Zum gezielten Wachstum von Wires in einem definierten Durchmesser-Bereich ist noch weitergehende Optimierung nötig.

Die Variations-Möglichkeiten für die SiC-HT-Behandlung waren durch die Gegebenheiten des Hochfrequenz-Ofens, besonders was Form, Material und Maximal-Größe der Tiegel angeht, festgelegt. Zusätzlich führte die geringe Größendifferenz zwischen Tiegellänge und den Maßen der HF-Spule zu einem Gaußkurven-artigen, nicht einstellbaren Temperaturgradienten, besonders innerhalb großer (langer) Tiegel. Dieser Temperaturgradient wurde zwar beim Wachstum mehrerer der dokumentierten SiC-Varianten ausgenutzt, ließ aber keine Variationsmöglichkeiten. Eine entsprechende Steuerbarkeit, die beispielsweise ein programmierbarer Mehrzonen-Ofen liefert und

eine Möglichkeit des Austauschs des Precursor-Granulates während der HT-Behandlung, bieten sich zur weitergehenden Optimierung der Wachstumsprozesse an. Auch durch in-situ-Analysen der Gas-Zusammensetzung im Ofen während der Herstellung, können Bildungs-Prozesse analysiert und besser verstanden werden. Eine solche Analyse ermöglicht außerdem die Verfolgung von Einbau-Prozessen von Dotierungen und Entstehung damit zusammenhängender Reaktionsgase (Bsp.: Phosphan bei der Phosphor-Dotierung).

Diese Arbeit und die darin dokumentierten Ergebnisse können nur einen sehr kleinen Einblick in die vielfältigen Möglichkeiten geben, welche die hier entwickelte SiC-Sol-Gel-Methode bietet und was sie bei weiterer Optimierung noch leisten kann.

5

Anwendungsbeispiele und Ausblick

5.1 Anwendungsmöglichkeiten für die Umwandlung von Kohlenstoff in SiC

Mit dem in Kap. 4.4 beschriebenen Verfahren können Kohlenstoff-Objekte, basierend auf der thermischen Zersetzung des SiC-Precursor-Granulates unter Abgabe von SiC-Gas, vollständig in SiC umgewandelt werden. Dieser Prozess ist für alle Arten von Kohlenstoff geeignet, wie beispielsweise Graphit oder glasartigem Kohlenstoff und für jegliche Form des Materials, unabhängig davon, ob es sich um hoch-porösen Kohlenstoff, Mikropartikel oder dichte Materialien handelt. Im Folgenden werden ein paar mögliche Anwendungen vorgestellt.

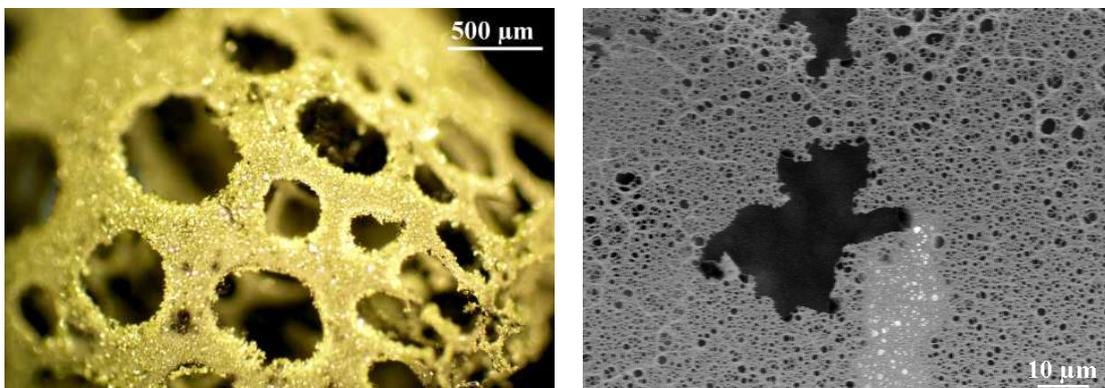


Fig. 5.1: Zwei verschieden feine SiC-Schäume, hergestellt durch die Umwandlung von aufgeschäumter karbonisierter Saccharose.

SiC-Schäume: Dieses hochgradig makroporöse SiC-Material ist beispielsweise für Filterungs- und Katalysator-Anwendungen geeignet. Es wird durch die Umwandlung von aufgeschäumter karbonisierter Saccharose hergestellt. Dabei können über den Aufschäumungsgrad der Saccharose die Maschenweiten dieser Strukturen gesteuert werden. Die Fotos (Fig. 5.1) zeigen zum Vergleich einen SiC-Schaum mit einer Porengröße von bis zu 2 mm und ein vergleichsweise feines Netzwerk mit weniger als 5 μm Maschenweite.

Monodisperse SiC-Mikropartikel: Kugelförmige SiC-Kristallite einheitlicher Größe wären nicht nur als Poliermittel interessant, sondern durch die hervorragenden optischen Eigenschaften von SiC möglicherweise auch für Anwendungen in der Photonik. Damit ließen sich beispielsweise so genannte photonische Kolloidkristalle realisieren, dreidimensionale geordnete Kugel-Arrays mit interessanten optischen Eigenschaften. Die Herstellung der sphärischen SiC-Partikel erfolgt durch die Umwandlung monodisperser Kohlenstoff-Kugeln (siehe Kap. 4.7.1), die für diesen Prozess auf kommerzielle 6H-SiC-Substrate aufgebracht werden.

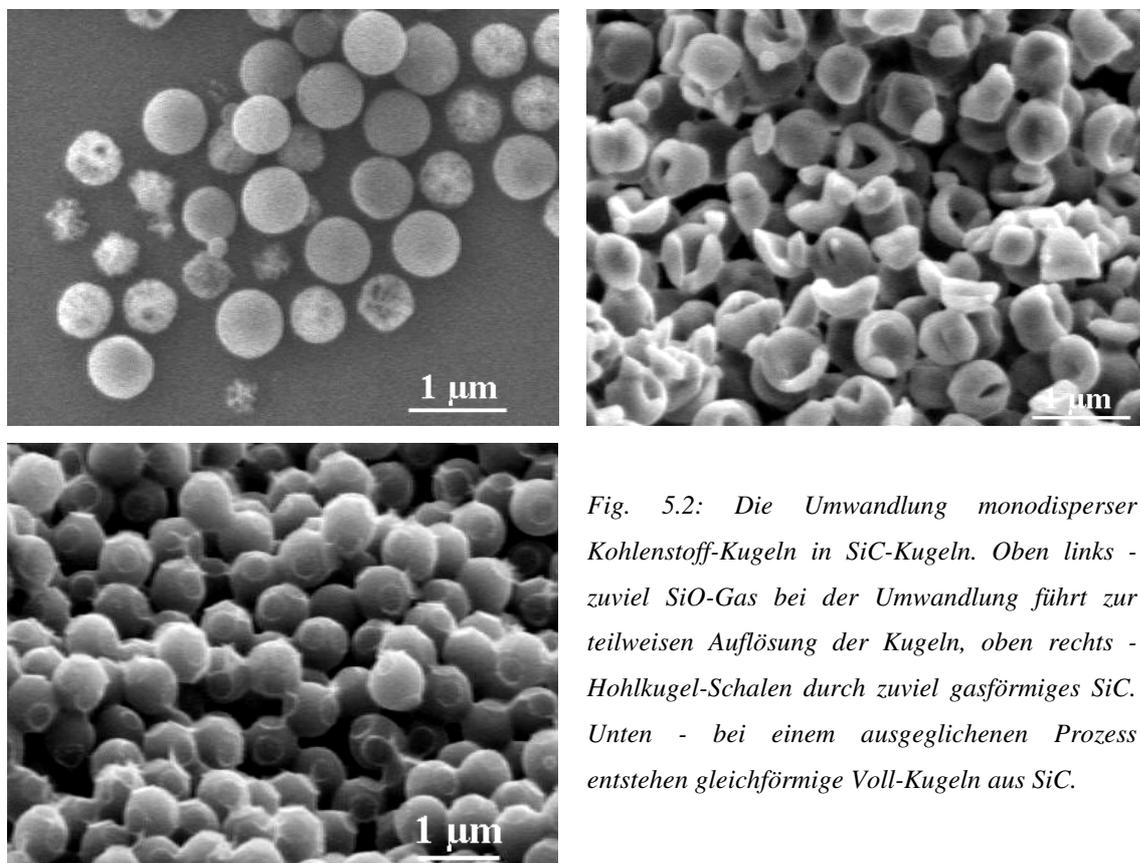


Fig. 5.2: Die Umwandlung monodisperser Kohlenstoff-Kugeln in SiC-Kugeln. Oben links - zuviel SiO-Gas bei der Umwandlung führt zur teilweisen Auflösung der Kugeln, oben rechts - Hohlkugel-Schalen durch zuviel gasförmiges SiC. Unten - bei einem ausgeglichenen Prozess entstehen gleichförmige Voll-Kugeln aus SiC.

Aufgrund der geringen Größe der Teilchen, muss während des Umwandlungsprozesses besonders darauf geachtet werden, dass Phase I (SiO-Kohlenstoff-Reaktion) und Phase II (SiC-Dampf-Kondensation) im Gleichgewicht zueinander stehen (steuerbar durch Aufheizrate und Dichte des eingesetzten Granulates). Andernfalls kann es entweder zur Auflösung der Kugeln kommen (wenn Phase I überwiegt) oder nur zur Beschichtung, und damit Bildung von SiC-Hohlkugeln (wenn Phase II überwiegt). Die Elektronen-Mikroskopie-Aufnahmen zeigen sowohl die Erzeugnisse solcher Missverhältnisse, als auch erfolgreich umgewandelte Kugeln (Fig. 5.2).

Bulk-SiC: Der einfache und kostengünstige Prozess macht es möglich, fast jedes gewünschte Teil aus Graphit zu fertigen und anschließend in Siliziumkarbid umzuwandeln. Anwendungen sind beispielsweise Hitzeschutzkacheln für die Raumfahrt (Re-entry-Strukturen), Heizleiter oder Hochtemperaturtiegel, aber auch Kühlelemente, isolierende und leitende Substrate für die Elektronik oder Prothesen.

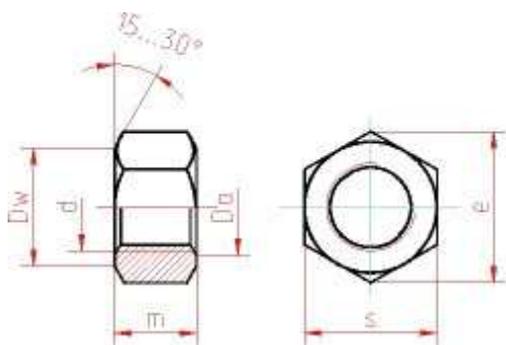


Fig. 5.3: Technische Zeichnung für eine Normmutter. Für eine M8-Mutter gelten dabei folgende Maße:

$$e = 14,38 \text{ mm}$$

$$m = 6,50 \text{ mm}$$

$$s = 13,00 \text{ mm}$$

Das hier gezeigte Beispiel, eine genormte M8-Mutter nach DIN 934, ISO 4032 (Fig. 5.3), ist eine für Keramiken eher unübliche Anwendung, die aber die Form- und Größenerhaltung des Verfahrens demonstriert. Eine solche Mutter nach DIN-Norm wird gemäß ihren handelsüblichen Vorbildern (beispielsweise aus Aluminium), zunächst aus Graphit gefertigt. Mit insgesamt sechs Durchgängen des Verfahrens wird diese Mutter in SiC umgewandelt und anschließend in oxidierender Atmosphäre gesintert um eventuelle Kohlenstoffreste zu entfernen. Das untenstehende Foto (Fig. 5.4) zeigt diese Norm-Muttern im Vergleich, ein handelsübliches Exemplar aus Aluminium, gegenüber einer aus Graphit gefertigten und einer in Siliziumkarbid umgewandelten Mutter. An den genormten Elementen lässt sich zeigen, dass das Verfahren maßhaltig ist. Die Mutter hat auch nach der Umwandlung noch Normmaße und zeigt weder Verformungen, noch Risse.

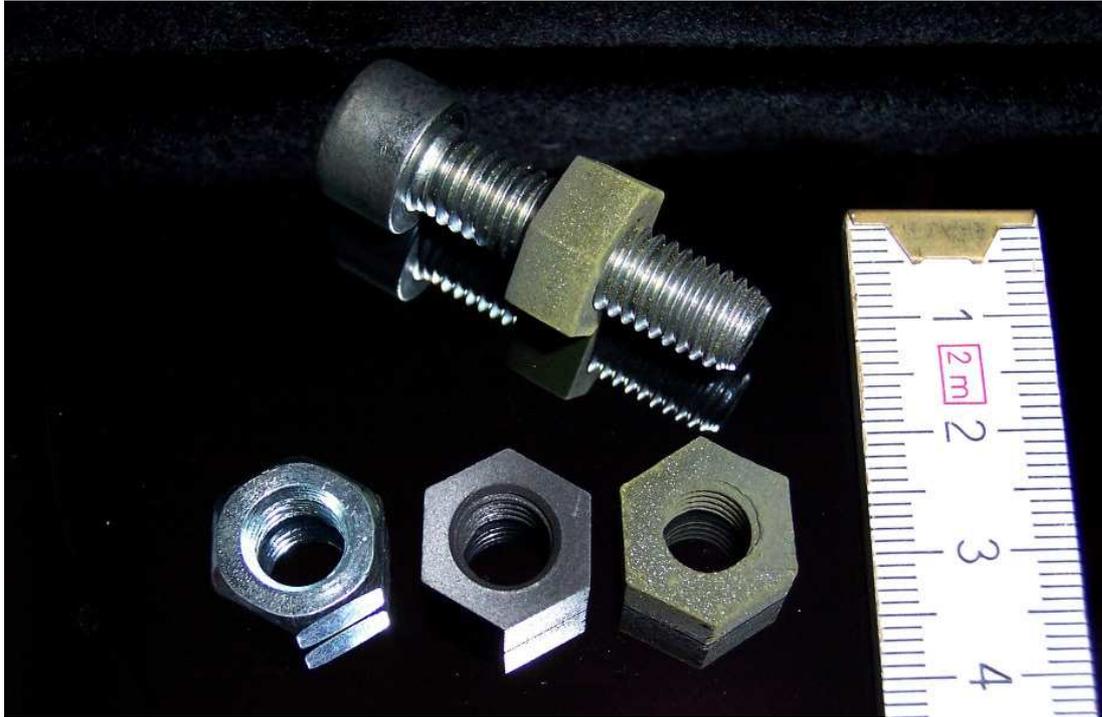


Fig. 5.4: Nach DIN 934, ISO 4032 gefertigte Muttern im Vergleich, handelsübliche Variante aus Aluminium (links), Nachbau aus Graphit (mitte) und umgewandelt in Siliziumkarbid (rechts) (Oberfläche der SiC-Mutter ist unbehandelt). Darüber sieht man eine handelsübliche M8-Stahlschraube mit aufgeschraubter umgewandelter SiC-Mutter.

5.2 Beschichtung

Einkristallines Schichtwachstum von 3C-Siliziumkarbid über den Sol-Gel Dip-Coating-Prozess (Kap. 4.5) hat gegenüber den üblichen CVD-Verfahren den Vorteil, dass es sehr kostengünstig und großflächig einsetzbar ist und sehr einfach dotierbar ist. Das Ausgangsmaterial ist flüssig und lässt sich daher mit Dip- oder Spincoating-Techniken sehr einfach und gleichmäßig auftragen, die Schichtdicke kann über die Viskosität, gesteuert durch die enthaltene Lösungsmittel-Menge, reguliert werden. Auf diese Weise können sowohl elektrische Bauelemente, beispielsweise p-n-Übergänge durch Aufbringen aufeinander folgender unterschiedlich dotierter Schichten, als auch optische Schichten, die den hohen Brechungsindex von SiC nutzen, hergestellt werden. Die Möglichkeit mit diesem Verfahren auch einkristalline Schichten auf glasartigem Kohlenstoff wachsen zu lassen eröffnet noch eine weitere Anwendung. Gelingt es, die Qualität der auf diesem Material aufgetragenen Filme noch weiter zu verbessern, eventuell durch bessere Oberflächenqualität der Substrate oder Modifikation einzelner

Prozess-Parameter, so könnte man mit dem Verfahren mehrere SiC-Schichten auf einem Kohlenstoff-Substrat wachsen lassen, bis zu einer SiC-Schichtdicke von einigen 100 Nanometern und anschließend das Kohlenstoff-Substrat durch Erhitzen in oxidierender Atmosphäre entfernen. Resultat wäre eine freitragende einkristalline 3C-SiC-Scheibe, geeignet für Anwendungen in Elektronik und Optoelektronik. Einkristalline Wafer dieses Polytyps werden weltweit nur von einer Firma (Hoya, Japan) hergestellt, und zwar über ein modifiziertes CVD-Verfahren. Erste Schichten dieser Art wurden in Kap. 4.5 vorgestellt. Fig. 5.5 zeigt als Beispiel eine einkristalline (relativ dicke) Sol-Gel-SiC-Schicht mit Aluminium-Dotierung.

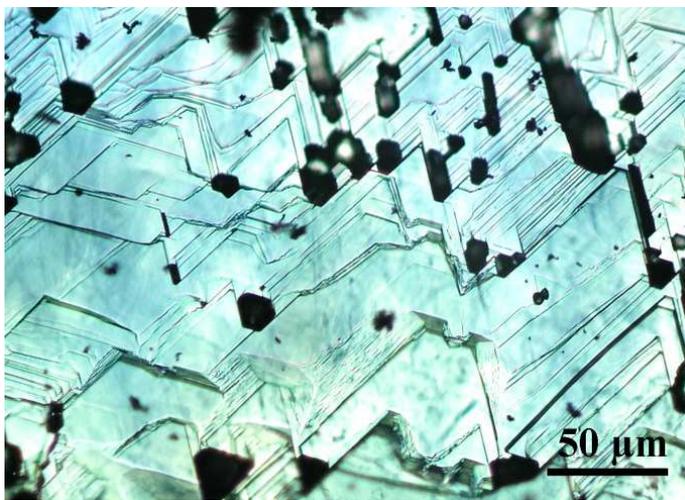


Fig. 5.5: Durchlicht-Mikroskopie-Foto einer einkristallinen Sol-Gel-SiC-Schicht mit Aluminium-Dotierung, auf einem kommerziellen 6H-Substrat.

Der Nutzen von polykristallinen SiC-Beschichtungen ist vor allem der einer mechanischen/chemisch-thermischen Schutzschicht z.B. zur Versiegelung und Beschichtung von Gussformen, Hochtemperatur-Tiegeln, Schleifscheiben, Hitzeschutzkacheln oder Maschinenteilen. Durch mehrfache Beschichtung von Kohlenstoff-Substraten mit polykristallinem 3C-SiC kann auch hier eine größere Gesamt-Schichtdicke erreicht werden, sodass nach Entfernen des Kohlenstoff-Trägers eine freitragende polykristalline Platte bleibt. Diese eignet sich beispielsweise als Trägermaterial oder Kühlkörper für Hochleistungs-Bauelemente.

5.3 Nano- und Mikrokristalle

Während die 3C-SiC-Mikrokristalle, aufgrund ihrer hohen Reinheit und gezielten Dotierbarkeit, in erster Linie indirekt, als Ausgangsmaterial für die Wafer-Herstellung verwendet werden können, gibt es für 3C-SiC-Nanokristalle (Fig. 5.6) eine

ganze Reihe attraktiver direkter Anwendungen in der Optoelektronik. Unterschreiten Halbleiter-Nanokristalle eine bestimmte Größe ($<30\text{nm}$ bei SiC [Sas1989]), kommt es durch *Quantenbegrenzungseffekte* (quantum confinement) zu starker Bandlücken-Lumineszenz, deren Frequenz durch die Größe der Kristallite eingestellt werden kann [Car2004]. Aufgrund dieses Effektes sind Halbleiter-Nanokristalle Ziel aktueller Forschung und vielseitig einsetzbar, beispielsweise in organisch-anorganischen LEDs [Fri1999] oder Solarzellen [Hal1995], im Telekommunikationsbereich [Ker2000] und in photonischen Kristallen [Rog2000]. Die speziellen Eigenschaften von SiC-Nanokristallen sind noch Gegenstand aktueller Forschung, sie haben gegenüber anderen Halbleiter-Nanokristallen Vorteile in der thermischen und chemischen Stabilität.

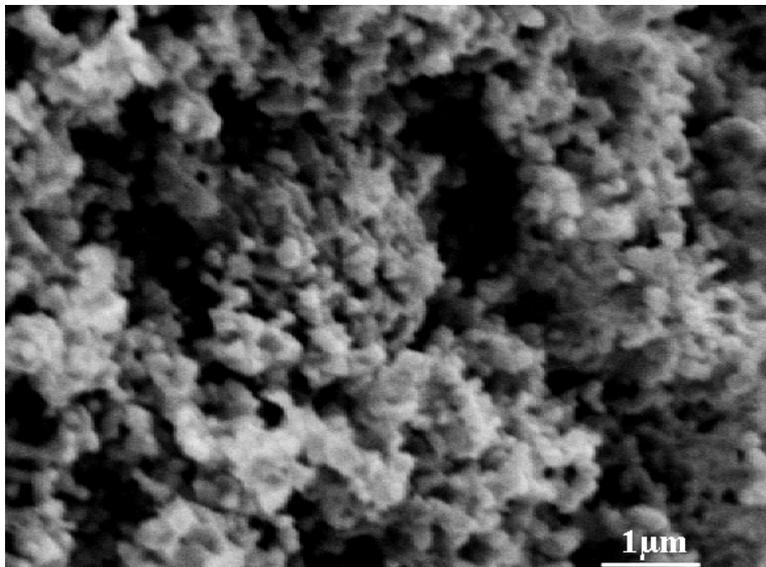


Fig. 5.6: SEM-Aufnahme einer Ansammlung von Sol-Gel-SiC-Nanokristallen.

In Leuchtdioden auf der Basis konjugierter Polymere werden Halbleiter-Nanokristalle in ein leitfähiges Polymer eingebettet und wirken dort als Emitter. Derartige LEDs haben den Vorteil, dass die Emissionsfrequenz über die Partikelgröße durchstimmbare ist und dass sie kostengünstig produziert werden können. Sie sind daher besonders für Flachbildschirme und andere großflächige Anwendungen interessant.

Halbleiter-Nanokristalle werden in Photodetektoren und besonders günstigen großflächigen Solarzellen eingesetzt, wobei zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt werden. Eine Strategie ist die Einbettung von Halbleiter-Nanokristallen in Wide-Bandgap-Halbleitern, wie beispielsweise TiO_2 oder ZnO , wo sie nach dem Muster einer Grätzel-Zelle [Reg1991] durch Absorption von Licht Elektronen in das Leitungsband des Wide-Bandgap-Halbleiters injizieren. Eine andere Funktionsweise haben Halbleiter-Nanokristalle, wenn sie in ein konjugiertes photoaktives Polymer eingebettet werden

(Heterojunction-Solarzellen), in diesen fungieren sie als Elektronen-Akzeptor und unterstützen effektive Ladungstrennung und -transport (siehe auch Kap. 5.5).

Eine Anwendung mit hohem Potential wäre die Nutzung Infrarot-emittierender Halbleiter-Nanokristalle für Glasfaserverstärker im Telekommunikationsbereich. Die momentan hauptsächlich genutzte Erbium-Dotierung der Glasfaserverstärker kann nur Licht im Rahmen der Übergangsenergien zwischen definierten festen Energie-Levels verstärken und nutzen so nur einen begrenzten Energiebereich innerhalb des Arbeitsfensters für Telekommunikationswellenlängen (1,3 bis 1,55 μm) aus. Für heutige Ultrabreitband-Anwendungen ist das unzureichend [Car2004]. Wenn es gelänge, durchstimmbare Infrarot-emittierende Halbleiter-Nanokristalle kompatibel mit optischen Glasfasern und integrierten Optiken einzusetzen, könnten bestehende optische Netzwerke viel effizienter ausgenutzt werden.

An so genannten photonischen Kristallen, Materialien mit periodisch wechselndem Brechungsindex, wird seit ihrer ersten Erwähnung [Yab1987, Joh1987] intensiv geforscht. Photonen verhalten sich in photonischen Kristallen ähnlich Elektronen in Halbleitern, woraus eine Umverteilung der photonischen Zustandsdichte resultiert und damit die Ausbildung verbotener Zustände, einer photonischen Bandlücke. Ein Effekt der in photonischen Kristallen auftritt, ist das Einfrieren angeregter Zustände, beispielsweise von Atomen, Molekülen oder Quantenpunkten innerhalb der periodischen Struktur, was zur Unterdrückung der spontanen Emission führt. Ist die Periodizität mit der Emissionswellenlänge vergleichbar, so wird die Emissionsrate modifiziert und die spontane Emission so entweder verstärkt oder verzögert. Aufgrund ihrer (über die Kristallitgröße) einstellbaren Emissionsfrequenz kann dieses Phänomen mit Halbleiter-Nanokristallen, in ihrer Funktion als Emitter, eingebaut in die periodische Umgebung eines photonischen Kristalls, besonders gut studiert werden [Car2004].

5.4 Poröses Material

Die Herstellung von porösem Siliziumkarbid beschränkte sich bislang entweder auf technisches SiC (schnell, billig und in großem Maßstab, aber stark verunreinigt) oder durch elektrochemisches Ätzen von einkristallinen SiC-Wafern (sauber, aber teuer und langwierig, zusätzlich Erzeugung von Oberflächendefekten. Die beiden hier vorgestellten Verfahren (Kap. 4.6 und 4.7) zur Herstellung von porösem 3C-SiC mittels

Sol-Gel-basiertem Prozess, mit statistischen unregelmäßigen oder geordneten monodispersen Poren, bieten beide die Möglichkeit die Porengröße (fast) beliebig einzustellen. Beide Typen (random und regular) sind für verschiedene Anwendungen sehr attraktiv.

Random porous SiC eignet sich zum einen hervorragend als Katalysatorträger oder Filtermaterial, einsetzbar in chemisch aggressiver Umgebung oder hohen Temperaturen, aber auch als Material für die Optoelektronik, aufgrund seiner bekannten blauen Lumineszenz [Shi2005] oder auch denkbar als photovoltaisches Element (Grätzel-Typ) durch Einbringen von Halbleiter-Nanokristallen (siehe Kap. 5.3). Eine weitere Anwendung im medizinischen Bereich wäre z.B. die Fertigung von Prothesen aus dem stabilen porösen Material. Auch als Wachstumssubstrat für einkristallines Galliumnitrid wird poröses SiC diskutiert [Ino2002].

Regular porous SiC zeichnet sich durch die geordnete Struktur monodisperser gleichförmiger Poren aus. Bei weiterer Optimierung der Herstellung ist absehbar, perfekt 3D strukturiertes 3C-SiC zu gewinnen. Dessen Anwendungen liegen ebenfalls in der Optoelektronik (Lumineszenz) oder in der Separation (definierte Filter, chem., therm. und mech. stabil). Gleichzeitig eignet sich das Material durch die periodische Struktur und den hohen Brechungsindex von SiC (siehe Kap.2) hervorragend für eine Anwendung in der Optik, als 3D-photonischer Kristall, genauer als invertierter Opal [Zak1989]. Die Fertigung eines solchen Materials aus 3C-SiC war bisher nicht möglich und wurde in dieser Arbeit erstmals dokumentiert. Weitere interessante Effekte könnten mit dem Material durch die Infiltration photoaktiver Substanzen (Solarzelle) oder Halbleiter-Nanokristallen (Unterdrückung der spontanen Emission) erzielt werden.

5.5 Konzept für ein flexibles photovoltaisches Gewebe aus 3C-SiC-Microwires

Siliziumkarbid-Microwires (Fig. 5.7 links) können in der Photovoltaik, in Verbindung mit konjugierten Polymeren, als Alternative zu den bekannten organischen Bulk-Heterojunction-Solarzellen verwendet werden [Fri2006/1].

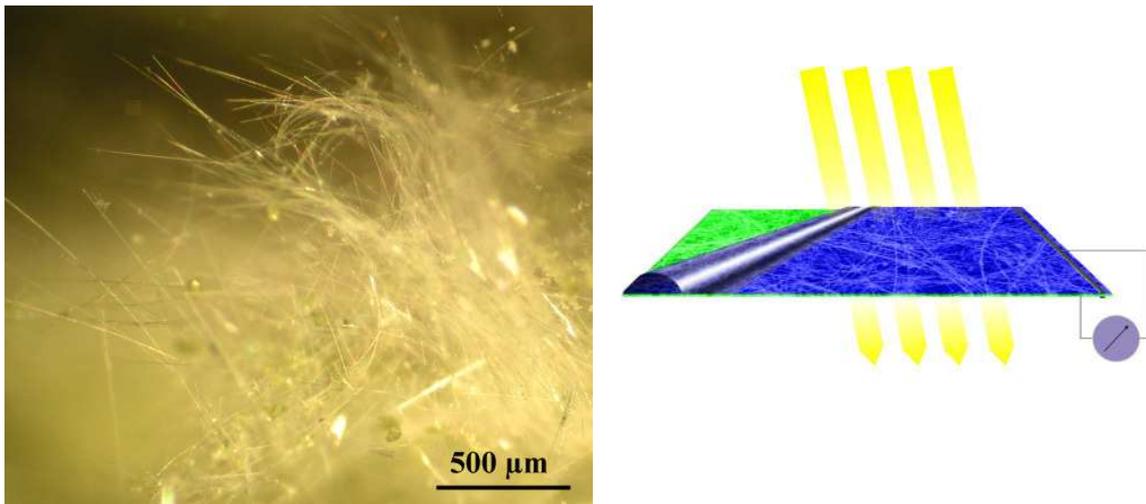


Fig. 5.7: Lichtmikroskopie-Foto der flexiblen SiC-Microwires (links) und Schemazeichnung der Funktionsweise einer SiC-Solarzelle (rechts).

Sie besteht aus zwei Wire-Layers verschiedener Dotierung, die mit einem konjugierten Polymer ummantelt und aufeinander gefügt werden. Resultat ist eine kostengünstige flexible textile Solarzelle, praktisch ein Solar-Stoff (Fig. 5.7 rechts).

Der typische Aufbau solcher Solarzellen besteht aus einer transparenten Elektrode (in der Regel ITO) auf einem Glas- oder Polymer-Substrat, aus mindestens einer Schicht eines so genannten *konjugierten Polymers*, aus einem Elektronen-Akzeptor-Material und einer weiteren spiegelnden Elektrode (in der Regel Aluminium). Die tragenden Rollen bei dieser Art von Solarzellen liegen bei dem konjugierten Polymer und dem Akzeptor-Material.

Konjugierte Polymere: Dabei handelt es sich um organische Makromoleküle, langkettige Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die aus mindestens einer Kette von sich abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen bestehen (Fig. 5.8).

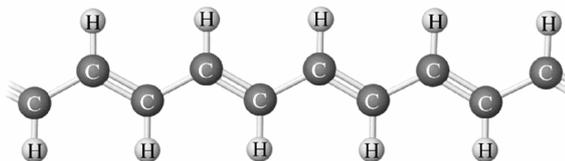


Fig. 5.8: Beispiel für ein typisches konjugiertes Polymer und dessen Bindungen, hier an Polyacetylen.

In den resultierenden, konjugierten Doppelbindungen sind alle beteiligten C-Atome sp^2 -hybridisiert, so dass die p_z -Atomorbitale, die senkrecht zur Bindungsebene der sp^2 -Kohlenstoffatome stehen, durch Überlappung zur Ausbildung von bindenden π - und antibindenden π^* - Molekülorbitalen führen. Dabei entsteht zwischen dem höchsten

besetzten π -Orbital, dem so genannten *HOMO* (highest occupied molecular orbital) und dem niedrigsten unbesetzten π^* -Orbital *LUMO* (lowest unoccupied molecular orbital) eine Energielücke. Diese Molekül-Orbitale sind über das gesamte Molekül delokalisiert, so dass Elektronen leicht von einem Ende der Kette zum anderen wandern können und so zu Leitfähigkeit führen [Hee2001].

Im Unterschied zu anorganischen Materialien liegen in organischen Festkörpern oder Molekülkristallen keine kovalenten Bindungen vor, sondern die einzelnen Moleküle werden nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Aufgrund dieser schwachen Wechselwirkung zwischen den Molekülen und damit lediglich geringem Überlappen der π -Molekülorbitale benachbarter Moleküle, können sich in diesem Material keine *klassischen Bänder* (wie Valenz- oder Leitungsband) für den Ladungstransport ausbilden (außer in organischen Einkristallen). Der Ladungstransport erfolgt hier durch das so genannte „*carrier hopping*“ zwischen den Molekülen [Sha2005].

Organische Halbleiter: Konjugierte Polymere fungieren in erster Linie als Elektronen-Donator, einige wenige auch als Akzeptor, daher werden sie auch als halbleitende Polymere bezeichnet. Es gibt unzählige Vertreter dieses Materials, da heute viele Polymere für spezielle Anwendungen neu entwickelt werden. Die wichtigsten Vertreter sind die Donatoren *Poly-(3-Hexylthiophen)* (P3HT) und *Poly(2-Methoxy-5-(3',7'-Dimethyloctyloxy)-1,4-Phenylen-Vinyl)* (MDMO-PPV) und der Akzeptor *[6,6]-Phenyl-C61 Buttersäure Methylester* (PCBM) (Fig. 5.9).

Typische Einsatzgebiete für konjugierte Polymere sind organische Leuchtdioden (*OLEDs*) oder organische Photodetektoren und Solarzellen [Hee2001].



Fig. 5.9: Links - Der polymere Elektronen-Donator *Poly-(3-Hexylthiophen)* oder auch P3HT, rechts - der Elektronen-Akzeptor, das Fulleren-Derivat, *[6,6]-Phenyl-C61 Buttersäure Methylester* oder PCBM.

Photoanregung in organischen Halbleitern: Lichtabsorption verursacht in organischen Halbleitern die Bildung von Exzitonen (Elektron-Loch-Paaren) mit sehr geringen Diffusionslängen (Abstand zwischen Elektron \leftrightarrow Loch auf Polymer-Kette von max. 100nm) und folglich sehr kurzen Rekombinations-Zeiten. Da für photovoltaische Anwendungen eine möglichst lange Lebensdauer des photoinduzierten Zustands von Vorteil ist, muss eine Dissoziierung dieser Exzitonen stattfinden. Das ist durch hohe elektrische Felder, durch die Anwesenheit von Defekten oder an der Kontaktfläche zwischen zwei Materialien mit geeignetem Band-Offset möglich. Die herkömmlichen organischen Bilayer-Solarzellen beruhen auf dem letztgenannten Prinzip. Dabei diffundiert das in dem einen Material generierte Exziton zur Kontaktfläche, wo ein Elektronen-Transfer vom Donator zum Akzeptor-Material oder ein Löcher-Transfer von Akzeptor zum Donator erfolgt (Fig.5.10) [Sha2005].

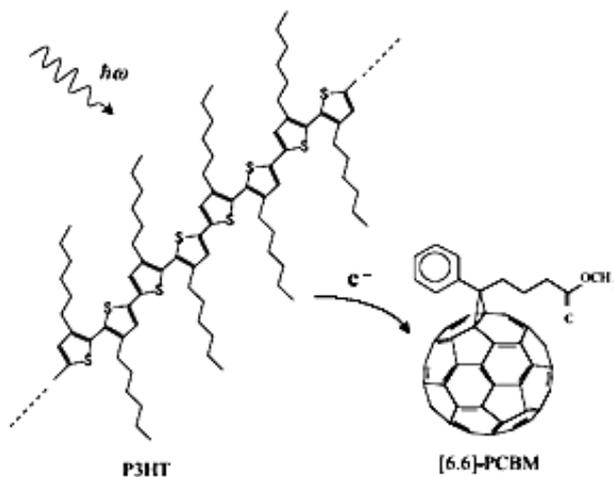


Fig. 5.10: Funktionsprinzip von Polymer-Solarzellen, durch Illumination des Donator-Polymers entsteht ein Exziton. Das Elektron wird vom Akzeptor, hier dem Fulleren-Derivat PBCM, eingefangen.

Durch die sehr geringe Diffusionslänge des Exzitonen und seine entsprechend kurze Lebensdauer ist es notwendig, dass das Akzeptor-Material in seinem Einzugsbereich liegt, was bei normalen Schicht-Strukturen kaum realisierbar ist. Die weit verbreitete Lösung sind so genannte Bulk-Heterojunction-Solarzellen, bei denen es vor allem darauf ankommt, eine möglichst enge Verbindung zwischen dem konjugierten Polymer als Donator-Material und einem geeigneten Akzeptor-Material zu schaffen.

Dies wird durch Komposit-Materialien aus konjugierten Polymeren und Fulleren-Derivaten [Cug2006, Ibr2005] (z.B. PCBM) oder aus konjugierten Polymeren und Halbleiterkristalliten (z.B. CdSe) [Sna2005] erreicht. Dabei findet der Transfer des Elektrons vom Polymer auf den Akzeptor statt, das Loch verbleibt auf der Polymerkette. In manchen Polymer-Solarzellen folgt auf die photoaktive Komposit-Schicht eine eines weiteren p-leitenden Materials, um die Löcher vom Polymer

abzuleiten. Die statistische Donator-Akzeptor-Verteilung bei den üblichen Polymer/Polymer-Kompositen und den Polymer/anorg.-Halbleiter-Kompositen, hat nur den entscheidenden Nachteil, dass es kaum möglich ist, alle auf den Akzeptoren, bzw. auf den Donatoren abgefangenen Ladungen geeignet abzuleiten, wodurch zwangsläufig Verluste auftreten. Eine Alternative dazu wäre ein durchgängiges, komplett kontaktierbares Akzeptor-Netzwerk.

Die flexible 3C-SiC/P3HT-Heterojunction-Solarzelle: Angeregt durch diese Überlegungen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Idee zu einer neuen Heterojunction-Solarzelle aus konjugierten Polymeren und 3C-SiC-Microwires (siehe Kap. 4.3) entwickelt. Die SiC-Microwires sind durch die Einkristallinität und den Halbleiter-Charakter hervorragend geeignet, können exakt zugeschnitten auf diese Anwendung mit gewünschter Dotierung, passendem Durchmesser und Länge (Kap. 4.3.3) produziert werden und lassen sich sogar in eine textile Form bringen. (z.B. Flies, Filz, Gewebe,...). Beschichtet man ein entsprechendes SiC-Microwire-Gewebe mit einem konjugierten Polymer, so erhält man auf diese Weise ein sehr flexibles und robustes photoaktives textiles Material [Fri2006/1]. Verglichen mit einer herkömmlichen organischen Heterojunction-Solarzelle ist der Aufbau einer solchen textilen SiC-Solarzelle relativ einfach.

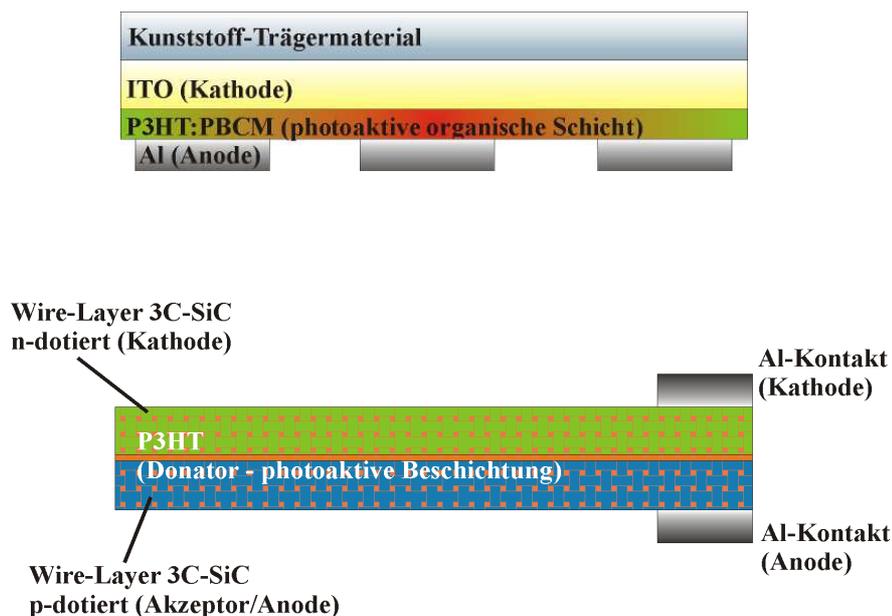


Fig. 5.11: Oben - Typischer Aufbau einer üblichen organischen Bulk-Heterojunction-Solarzelle. Unten - Schematischer Aufbau des photoaktiven textilen Materials [Fri2006/1] aus verschiedenen dotierten SiC-Microwire-Geweben, beschichtet mit einem photoaktivem Polymer.

Wie in Fig. 5.11 (oben) gezeigt, bestehen die üblichen flexiblen organischen Solarzellen aus einem polymeren Träger-Material, einer transparenten leitenden Schicht (Kathode) in der Regel ITO, der photoaktiven organischen Komposit-Schicht und der Back-Elektrode meist Aluminium (Anode).

Diese Schichten müssen über die gesamte Solarzelle fortlaufend sein. Der Vorteil der SiC-Wires liegt hingegen darin, dass sie sowohl als Akzeptor, als auch als Elektroden fungieren können, daher bestehen die neuen flexiblen Textil-Solarzellen nur aus zwei SiC-Microwire-Schichten verschiedener Dotierung, welche mit photoaktivem Polymer benetzt und dann aufeinander gebracht werden.

Dabei dient das eine, stark n-dotierte Wire-Layer als transparente Kathode, das andere, p-dotierte, als Akzeptor-Material und gleichzeitig als Anode (Fig. 5.11 unten). Das photoaktive Polymer umhüllt als dünne Beschichtung direkt die SiC-Wires, wodurch die im Polymer entstehenden Exzitonen effektiv von dem SiC-Akzeptor eingefangen und abgeleitet werden, auf der anderen Seite werden durch die SiC-Kathode wieder Elektronen zurück in das System gebracht, ein Strom fließt (Fig. 5.12). Metallische Kontakte zum Abgreifen der Spannung für einen Verbraucher können an beliebiger Stelle gesetzt werden, müssen aber das Material nicht regelmäßig über-/durchziehen. Damit dieser Prozess funktioniert ist es notwendig, dass die entsprechenden Energie-Niveaus der beteiligten Materialien an geeigneten Stellen liegen. Bandlagen, Energien und Operations-Prinzip der textilen SiC-Heterojunction-Solarzelle sind in Fig. 5.13 gezeigt.

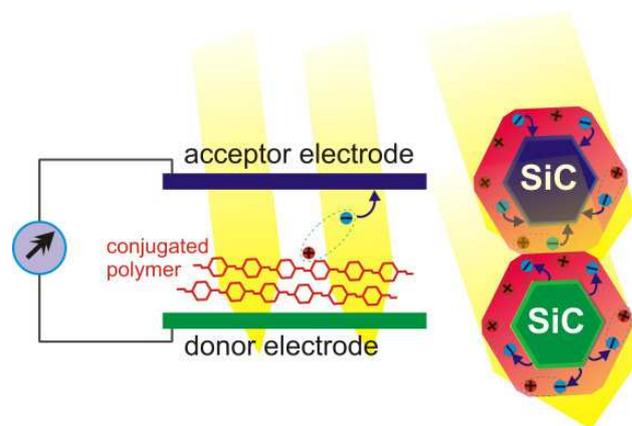


Fig. 5.12: Funktionsweise des photovoltaischen textilen Materials - zwei unterschiedlich dotierte SiC-Microwire-Layers, eines n-dotiert als Kathode, eines p-dotiert als Akzeptor/Anode, beide beschichtet mit dem photoaktiven Polymer. Der schematische Querschnitt durch zwei Wires zeigt die Dissoziation der bei Illumination entstehenden Exzitonen durch die verschieden dotierten Microwires.

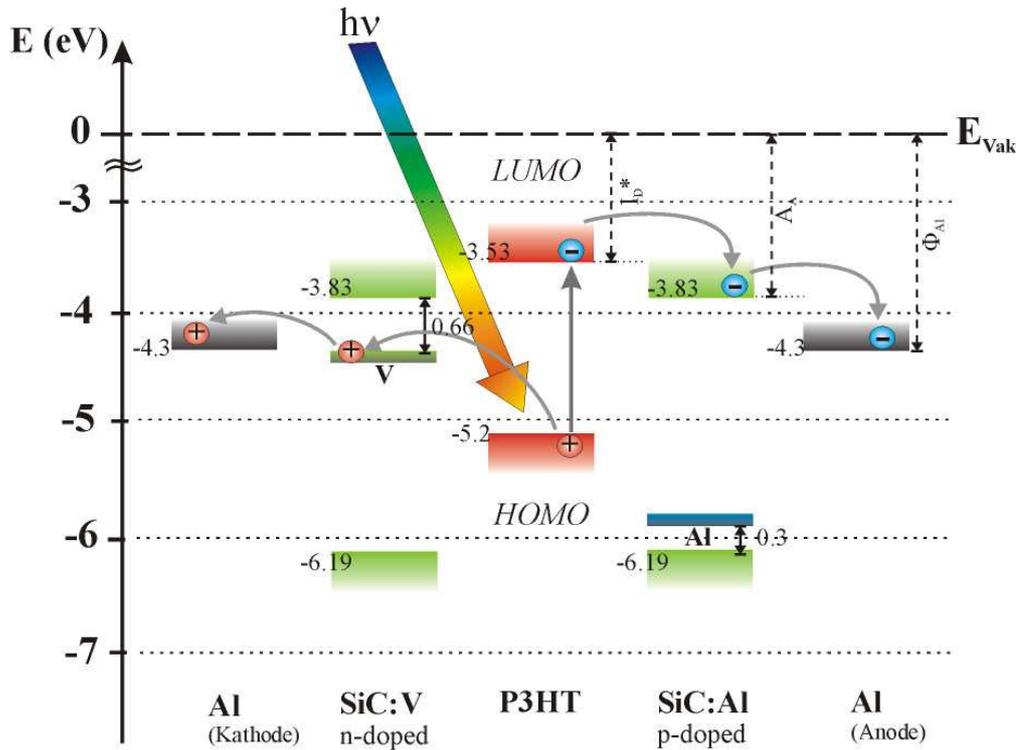


Fig. 5.13: Lagen der Energieniveaus der beteiligten Komponenten (VBMs, LBMs, HOMO- und LUMO-Level, Austrittsarbeiten und Defekt-Niveaus) und stattfindende Ladungstransfers bei Illumination einer 3C-SiC-Heterojunction Solarzelle. Die angegebenen Energien sind der Literatur entnommen [Ibra2005, Wie2003, Leb1999, Stö2004].

Die Dissoziation des Exzitons durch die Ladungsübertragung des Elektrons vom LUMO-Niveau des Polymeren (Donator) auf das Leitungsband des p-leitenden SiCs (Akzeptor) und von da aus zur Anode, findet nur statt, wenn die entsprechenden Energieniveaus so liegen, dass das Elektron durch den Transfer energetische Vorteile hat. Am günstigsten ist dafür ein Verhältnis der Niveaus von $I_D^* > A_A > \Phi_{Al}$, damit der Ladungstransfer ungehindert stattfinden kann [Ibr2005]. Dabei ist I_D^* die Ionisationsenergie des angeregten Donator-Zustands auf dem Polymer (LUMO-Niveau des polymeren Donators P3HT), A_A die Elektronenaffinität des Akzeptors (Leitungsband-Minimum des p-dotierten SiC:Al) und Φ_{Al} die Austrittsarbeit der Aluminium-Elektrode. Die Band-Offsets zwischen diesen drei Materialien sind $\Delta_{I_D^*-A_A} = 0,3 eV$ und $\Delta_{A_A-\Phi_{Al}} = 0,47 eV$, damit ist die Funktionsfähigkeit dieses Systems gewährleistet. Die hier vorgeschlagenen 3C-SiC-Heterojunction-Solarzellen versprechen durch ihre Struktur, ihre größere Oberfläche und Durchsichtigkeit, eine höhere Effizienz (>5%), als übliche Bulk-Heterojunction-Solarzellen.

Anwendungsgebiete des photoaktiven Gewebes sind beispielsweise funktionelle Bekleidung (Smart Clothing), aber auch photoaktive Zeltplanen oder Segelbespannungen.

Der erste Prototyp einer textilen flexiblen Solarzelle ist derzeit im Bau.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation berichtet über die Bildungsmechanismen und die Charakterisierung von 3C-Siliziumkarbid, hergestellt über einen Sol-Gel-basierten Prozess und karbothermische Reduktion. 3C-SiC ist aufgrund seiner herausragenden mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität und seiner elektrischen Eigenschaften für verschiedene Anwendungsgebiete von hohem Interesse. Mit konventionellen Methoden ist die Herstellung schwer und kostenintensiv. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Präparationsmethode ist ein alternativer Weg zu hochreinem 3C-SiC für verschiedene Anwendungsgebiete. Dabei geht es sowohl um die Herstellung polykristalliner Strukturen, als auch um geeignetes einkristallines Halbleiter-Material. Das Verfahren basiert auf einem chemisch hergestellten Ausgangsmaterial und wurde für das Wachstum von kubischem SiC in bestimmten Erscheinungsformen optimiert. Die Bildungsmechanismen der unterschiedlichen Varianten wurden studiert und ihre Eigenschaften untersucht. Beginnend mit Nano- und Mikrokristallen, der einfachsten Variante, wurde anschließend auf die Präparation einkristalliner Microwires eingegangen, die aufgrund ihrer Form und exzellenten elektrischen Eigenschaften in der textilen Photovoltaik ihre Anwendung finden können. Eine ganz andere Materialform, basierend auf demselben Startmaterial, liefert der Kohlenstoff/SiC-Umwandlungsprozess, bei dem beliebig geformte Objekte aus Graphit oder Glaskohle, formerhaltend in 3C-Siliziumkarbid umgewandelt werden können. Dieses umgewandelte SiC ist aufgrund seiner strukturellen und elektronischen Eigenschaften nicht nur für mechanische und Hochtemperatur-Anwendungen geeignet, sondern auch in Medizin und Elektronik. Einkristalline SiC-Dünnschichten sind besonders als Wachstumssubstrat für kubisches GaN oder für elektronische Anwendungen von Interesse. Sie wurden hier mit einem Dip-

Coating-Prozess auf verschiedene Substrat-Materialien (z.B. SiC, C) aufgebracht und zeigen relativ hohe Qualität. Durch weitere Optimierung sind mit diesem Prozess sehr dünne Schichten von wenigen Nanometern, aber auch dickere von einigen hundert Mikrometern erreichbar. Ein anderes Anwendungsgebiet decken die porösen SiC-Materialien ab, die mit einer steuerbaren mittleren Porengröße für die Filterung oder als Katalysator in Frage kommen. Poröses SiC mit geordneten kugelförmigen Poren, wurde durch die Infiltration von Kohlenstoff-Opal-Templaten erreicht. Dieses ist nicht nur für definierte Filter, sondern wegen des hohen Brechungsindex von SiC auch als Material für photonische Anwendungen denkbar. Alle vorgestellten 3C-SiC-Varianten können sehr einfach dotiert werden. Dafür wird der Precursor-Lösung bei der Präparation des Startmaterials eine geeignete Verbindung zugefügt. Auf diese einfache Weise konnten sogar Dotierungen mit Elementen erreicht werden, die bislang nur mit Ionenimplantation eingebaut werden konnten, wie beispielsweise Phosphor in 3C-SiC.

Das vorgestellte Sol-Gel-basierte Verfahren liefert defektfreies und dotierbares 3C-SiC, je nach gewünschter Materialform. Dabei lässt dieses Verfahren durch seine zahlreichen Steuerungsmöglichkeiten in vielen Bereichen noch Spielraum zur Optimierung. Die Methode kann auf ihrem momentanen Entwicklungsstand klassische SiC-Präparationsmethoden noch nicht komplett ersetzen, wohl aber sinnvoll ergänzen.

Summary

This thesis reports the extensive investigation on the formation and characterization of 3C silicon carbide, derived by a wet chemical sol-gel based method and carbothermal reduction. It is shown, that this alternative preparation delivers highly pure 3C-SiC for different fields of application, where SiC is of high interest, due to its outstanding properties. Thereby it has been important to create dense ceramics as well as porous structures for filtering or catalysis, but also suitable monocrystalline semiconductor material. Especially for electronics, highly pure and defect free crystals are needed, but costly and hard to prepare with conventional methods. Within this work formation and properties of different shapes of 3C-SiC, based on the chemically derived precursor material, have been studied. Beside nano- and microcrystals, as they are obtained in most known SiC sol-gel processes, the preparation of monocrystalline microwires is presented. Due to their special shape and outstanding electrical properties, a special application for a kind of photovoltaic textiles has been developed. Another result, but based on the same start material, is the transformation of carbon objects into silicon carbide. Thereby any type of carbon, such as graphite or glassy carbon can be converted into SiC without deforming or shrinking. Due to its interesting properties, converted SiC is not only suitable for mechanical or high temperature applications, but also in medicine and electronics. Monocrystalline thin films, suitable for electronics or as growing substrates for cubic GaN, are prepared by a dip-coating process. Their quality is comparable with the beginning of the commercial wafer production in the nineties. First successful results of monocrystalline film growth on substrates of vitreous carbon promise independence from commercial SiC substrates with this method. By further improvement of this process larger films up to 500 microns become reachable. After removal of the carbon substrate freestanding SiC wafers would be obtained. The process is also suitable for thin film growth of a few nanometers in

thickness. Two different types of porous silicon carbide have been obtained, with random or regular pores. The random type with its tuneable average pore size is useful for filtering or catalyst support, but also for electronics due to its luminescence. SiC with regular monodisperse spherical pores on the other hand, obtained by infiltration of a carbon opal template, is not only suitable for defined filters, but also for photonics, due to the high refractive index of SiC. All these SiC material types presented above can be doped easily. Therefore only a suitable compound is added to the precursor solution. On this way even those dopants have been introduced, which have been impossible with other methods beside ion implantation, such as phosphorus in 3C-SiC.

The presented sol-gel based method is a process, which delivers pure and defect free SiC of various shapes. The process offers a couple of possibilities for controlling and therefore space for optimization. At the current stage of development the described sol-gel SiC process in this thesis cannot replace all classical preparation methods for SiC, but shows some alternative possibilities.

Literatur

- [Ach1892] A.G. Acheson, *British Pat.* 17911 (1892)
- [Bah1995] V. Raman, O.P. Bahl, U. Dhawan, *J. Mater. Sci. Lett.* **14** (1995) 1150-1152
- [Bak1999] N. I. Baklanova, V. N. Kulyukin, V. G. Kostrovsky, N. Z. Lyakhov, V. V. Terskikh, G. Yu Turkina, L. V. Zhilitskaya, O. G. Yarosh, M. G. Voronkov, *J. of Materials Synthesis and Processing*, **7** (1999), 289-296
- [Bar2003] P. G. Baranov, I. V. Il'in, E. N. Mokhov, H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 165206
- [Bar2005] H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, L. Ke, Y. Shishkin, R.P. Devaty, W.J.Choyke, *Materials Science Forum* **483-485** (2005) 273-276
- [Ber1832] P. Berthier, *Ann. Cim. Phys.*, **50** (1832) 362
- [Bey1967] **Lehrbuch der organischen Chemie**, H. Beyer, 13./14. Auflage, S. Hirzel Verlag Leipzig, Leipzig 1967, Kapitel II.3 Polysaccharide, S.333
- [Boc1997] V. Bock, A. Emmerling, R. Saliger, J. Fricke, *Journal of Porous Materials* **4** (1997) 287-294
- [Bre1998] **Brevier - Technische Keramik**, Hrsg.: Informationszentrum Technische Keramik (IZTK) und Technische Kommission der Fachgruppe Technische Keramik, Fahner Verlag, Lauf 1998
- [Bri1989] **Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Process**, C. J. Brinker, G. W. Scherer, Academic Press, London, United Kingdom 1989, Kapitel 2 Hydrolysis and Condensation I - Nonsilicates, S.22
- [Car1995] W. E. Carlos, in: **Properties of Silicon Carbide**, ed G. L. Harris, INSPEC IEE No 13 (1995)

- [Car2004] A.L. Rogach, D.V. Talapin, H. Weller, in **Colloids and Colloid Assemblies**, ed. F. Caruso, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2004, -- da: Kap. 2 Semiconductor Particles, 86-90
- [Cer1995] Lj. Cerovic, S.K. Milonjic, S.P. Zec, *Ceramics Int.* **21** (1995) 271-276
- [Cho1994] W.J. Choyke, R.P. Devaty, L.L. Clemen, M. Yoganathan, G. Pensl, C. Hässler, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1668-1670
- [Cug2006] R. Cugola, U. Giovanella, P. Di Gianvincenzo, F. Bertini, M. Catellani, S. Luzzati, *Thin Solid Films* **511 – 512** (2006) 489 – 493
- [Dmi1998] **SiC Materials and Devices**, aus *Semiconductors and Semimetals* Vol 52, Ed. Yoon Soo Park, Academic Press San Diego, USA 1998 -- da: Chapter 2 SiC fabrication Technology: Growth and Doping, V.A. Dmitriev and M.G. Spencer
- [Ebe1842] J.J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, **5** (1842) 199
- [Ebe1846] J.J. Ebelmen, *Ann.*, **57** (1846) 331
- [Fee1995] M. Feege, Dissertation, Universität Paderborn 1995
- [Fri1999] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlung, W.R. Salaneck, *Nature* **397** (1999) 121
- [Fri2006/1] B. Friedel, S. Greulich-Weber, laufendes Patentverfahren DE102006047045.1
- [Fri2006/2] B. Friedel, S. Greulich-Weber, laufendes Patentverfahren DE102006055469.8
- [Fri2006/3] B. Friedel, S. Greulich-Weber, *Small* **2** (2006) 859
- [Fri2006/4] B. Friedel, S. Greulich-Weber, *Materials Science Forum* **527-529** (2006) 759-762
- [Fri2007/1] B. Friedel, S. Greulich-Weber, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 963 (2007) 0963-Q15-10
- [Fri2007/2] B. Friedel, S. Greulich-Weber, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 951 (2007) 0951-E06-27
- [Gap2002] N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach, K. Hoppe, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 7177

- [Gol2001] Goldberg Yu., Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L. in **Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe**, Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, 93-148.
- [Gre1997] S. Greulich-Weber, *phys. stat. sol. (a)* **162** (1997) 95
- [Gre1998/1] S. Greulich-Weber, *phys. stat. sol. (b)* **210** (1998) 415
- [Gre1998/2] S. Greulich-Weber, F. Feege, K.N. Kalabukhova, S.N. Lukin and J.-M. Spaeth, F. J. Adrian, *Semicond. Sci. and Technol.* **13** (1998) 59-70
- [Gre1999] S. Greulich-Weber, M. März, J. - M. Spaeth, *Physica B* **273-274** (1999) 659-662
- [Gup2004] P. Gupta, W. Wang, L.-S. Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 4732-4739
- [Hal1995] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature* **376** (1995) 498
- [Has1997] I. Hasegawa, T. Nakamura, S. Motojima, *J. Sol-Gel Science and Technology* **8** (1997) 577-579
- [Has1999] I. Hasegawa, Y. Fujii, K. Yamada, C. Kariya, T. Takayama, *J. Appl. Polym. Sci.* **73** (1999) 1321-1328
- [Hee2001] A.J. Heeger, *Angew. Chem.* **113** (2001) 2660-2682
- [Hel1644] J.B. von Helmont, *De lithiase, Amstelodami*, 28 (1644)
- [Hol1964] **Lehrbuch der anorganischen Chemie**, A.F. Hollemann, E. Wiberg, 57.-70. Auflage, Walter de Gruyter & Co. , Berlin 1964, Kapitel XXV.1 Das Eisen, S.543
- [Hub2006] A. Huber, N. Ocelic, T. Taubner, R. Hillenbrand, *Nano Lett.* **6** (2006) 774-778
- [Ibr2005] M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Sensfuss, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **85** (2005) 13–20
- [Ino2002] C.K. Inoki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 722 (2002) K 1.3.1
- [Int2002] L.V. Interrante, K. Mores, Q. Liu, N. Lu, A. Puerta, L.G. Sneddon, *Pure Appl. Chem.* **74** (2002)
- [Jär1998] **SiC Materials and Devices**, aus *Semiconductors and Semimetals* Vol 52, Ed. Yoon Soo Park, Academic Press San Diego, USA 1998 -- da: Chapter 1 Materials Properties and Characterization of SiC, K. Järrendahl and R.F. Davis

- [Joh1987] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2486
- [Kal1993] E. N. Kalabukhova, S. N. Lukin, E. N. Mokhov, *Phys. Solid State* **35** (1993) 361
- [Ker1969] Kern, E.L, Hamill, D.W., Deem, H.W., Sheets, H.D. *Mater. Res. Bull.* **4** (1969) 25.
- [Ker2000] S.V. Kershaw, M.T. Harrison, A.L. Rogach, A. Kornowski, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electronics* **6** (2000) 534
- [Kle1963] **Einführung in die Kristallographie**, W. Kleber, VEB Verlag Technik, Berlin, DDR 1963, Kapitel II.3 Gesetzmäßige Verwachsungen, S.121
- [Kre1995] **Optical Properties of Metal Clusters**, U. Kreibig, M. Vollmer, Springer-Verlag, Berlin 1995
- [Küb2003] A. Kübelbeck, J. Eichhorn, *Offenlegungsschrift* DE10209357
- [Lau2005] **Taschenbuch der Chemie**, K.-H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, 20. erweiterte Auflage, Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main 2005, Kapitel 27.2 Eisen und Eisenverbindungen, S.575 Kapitel 38.3 Disaccharide, S.683
- [Lai1993] R.M. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **5** (1993) 260-279
- [LB2002] **Landolt-Börnstein, Condensed Matter**, III/ 41A1b, 2002, Volume: Semiconductors - Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds, Part b: Electronic, Transport, Optical and other Properties
- [Leb1999] A.A. Lebedev, *Semiconductors* **33** (1999), 107-130
- [Li2000] J. Li, J. Tian, L. Dong, *J. Eur. Ceram. Soc.* **77** (2000) 1853-1857
- [Los1923] O.W. Lossev, *Telegrafia i Telefonía*, **18** (1923), 61
- [Lut1981] H.D. Lutz, D. Kliche, *Z. anorg. allg. Chem.* **480** (1981) 105-116
- [Man1999] S.M. Manocha, D.Y. Vashistha, L.M. Manocha, *J. Sol-Gel Science and Technology* **16** (1999) 221-226
- [Man2000] L.M. Manocha, E. Yasuda, Y. Tanabe, S. Manocha, D. Vashistha, *Bull. Mater. Sci.* **23** (2000) 1-4
- [Mär1999] M. März, Dissertation, Paderborn 1999
- [Men2000] G.W. Meng, Z. Cui, L.D. Zhang, F. Phillipp, *Journal of Crystal Growth* **209** (2000) 801-806

- [Mil1985] J.V. Milewski, F.D. Gac, J.J. Petrovic, S.R. Skaggs, *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 1160-1166
- [Mül1994] R. Müller, M. Feege, J. Reinke, S. Greulich-Weber and J.-M. Spaeth, *Mater. Sci. Forum* **143-147** (1994) 80-87
- [Mut1999] H. Mutschke, A.C. Andersen, D. Clément, T. Henning, G. Peiter, *Astron. Astrophys.* **345** (1999) 187-202
- [Ngu2004] Q.N. Nguyen, E.J. Opila, R. C. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) B558-B562
- [Nig1962] R.E. Nightingale, in **Nuclear Graphite**, Academic Press, New York 1962
- [Pac2006] W. Pachla, A. Morawski, P. Kováč, I. Husek, A. Mazur, T. Lada, R. Diduszko, T. Melisek, V. Strbík, M. Kulczyk, *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) 1-8
- [Qia2004] Jun-Min Qian, Ji-Ping Wang, Guan-Jun Qiao, Zhi-Hao Jin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 3251-3259
- [Qia2006] Jun-Min Qian, Zhi-Hao Jin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 1311-1316
- [Ram1947] L.S. Ramsdell, *Am. Mineral.* **32**, 64 (1947)
- [Ram1995] V. Raman, O.P. Bahl, U. Dhawan, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 2686-2693
- [Ras2006] A.H. Rashed, R.G. Sheppard, US-Patent US2006003098
- [Rau2004/1] E. Rauls, M.V.B. Pinheiro, S. Greulich-Weber, U. Gerstmann, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 085202
- [Rau2004/2] E. Rauls, U. Gerstmann, T. Frauenheim, *Applied Surface Science* **243** (2004) 345
- [Reg1991] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737
- [Rei1996] J. Reinke, S. Greulich-Weber, and J.-M. Spaeth, *Solid State Commun.* **98** (1996) 835-838
- [Rei1999] J. Reinke, Dissertation, Universität Paderborn, 1998
- [Rem1970] **Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band 1**, H. Remy, 13. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. , Leipzig 1970, Kapitel XXII, Vierte Hauptgruppe des Periodensystems, S.539
- [Rie1999] R. Riedel, A.O. Gabriel, *Adv. Mater.* **11** (1999) 207-209

- [Rog2000] A.L. Rogach, A.S. Susha, F. Caruso, G.B. Sukhorukov, A. Kornowski, S. Kershaw, H. Möhwald, A. Eychmüller, H. Weller, *Adv. Mater.* **12** (2000) 333
- [San2000] E.K. Sanchez, J. Liu, M. Skowronski, W.M. Vetter, M. Dudley, R. Bertke, W.C. Mitchel, W. Patterson, *J. Elec. Mat.* **29** (2000) 347
- [San2006] A. Santoni, F. J. Villacorta, A. Rufoloni, A. Mancini, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 10853–10859
- [Sas1989] Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato, K. Okamura, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 1762-1772
- [Sca1960] R.I. Scace, G.A. Slack, in **Silicon Carbide -- A High Temperature Semiconductor**, J.R. O'Connor, J. Smiltens, Editors. Pergamon Press, Oxford 1960, p.24
- [Sch1991] W.R. Schmidt, L.V. Interrante, R.H. Doremus, T.K. Trout, P. S. Marchetti, G.E. Maciel, *Chem. Mater.* **3** (1991) 257-267
- [Seo1993] In-Sig Seog, Chong Hee Kim, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 3277-3282
- [Sha2005] S.E. Shaheen, D.S. Ginley, G.E. Jabbour, *MRS Bull.* **30** (2005) 10-19
- [Shi2005] Y. Shishkin, Y. Ke, R.P. Devaty, W.J. Choyke, *Mater. Sci. Forum* **483-485** (2005) 251-256
- [Sil2001] P.C. Silva, J.L. Figueiredo, *Mater. Chem. Phys.* **72** (2001) 326-331
- [Sna2005] H.J. Snaith, G.L. Whiting, B. Sun, N.C. Greenham, W.T.S. Huck, R. H. Friend, *Nano Lett.* **5** (2005) 1653-1657
- [Son2006] N. T. Son, A. Henry, J. Isoya, M. Katagiri, T. Umeda, A. Gali, E. Janzén, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 075201
- [Spa1992] J.-M. Spaeth, J.R. Niklas, R.H. Bartram, **Structural Analysis of Point Defects in Solids, An Introduction to Multiple Magnetic Resonance Spectroscopy**, Springer Series of Solid State Sciences Vol. 43, Springer-Verlag, Heidelberg 1992
- [Sto2006] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178** (2006) 42-55
- [Stö1968] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26** (1968) 62-69
- [Stö2004] **Taschenbuch der Physik**, H. Stöcker, 5. korrigierte Auflage, Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main 2004, Kapitel 30.3 Elektronenemission, S.981
- [Tan1996] T.T.M. Tan, N.H. Nieu, P.M. Tan, N.D. Thanh, *Angew. Makromol. Chem.* **239** (1996) 27-32

- [Tan2002] C. Tang, Y. Bando, T. Sato, K. Kurashima, *Adv. Mater.* **14** (2002) 1046-1049
- [Uek1999] S. Uekusa, K. Awahara, M. Kumagai, *IEEE Transactions on Electron Devices* **46** (1999) 572-576
- [Vei1986] A. I. Veinger, A. G. Zabrodskii, G. A. Lomakina, E. N. Mokhov, *Sov. Phys. Solid State* **28** (1986) 917
- [Vix1997] C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, *Carbon* **35** (1997) 1587-1592
- [Wie2003] M. Wiets, M. Weinelt, T. Fauster, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 125321
- [Wri2001] **Sol-Gel Materials - Chemistry and Applications**, aus *Advanced Chemistry Texts* Vol 4, Eds. D. Phillips, P. O'Brien, S. Roberts, by J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 2001
- [Wyc1963] **Crystal Structures**, Second Edition Vol 1, R.W.G. Wyckoff, Wiley & Sons - Interscience Publishers, New York 1963
- [Yab1987] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2059
- [Yas2000] L.M. Manocha, E. Yasuda, Y. Tanabe, S. Manocha, *Adv. Composite Mater.* **9** (2000) 309-318
- [Yao2007] J. Yao, H. Wang, X. Zhang, W. Zhu, J. Wie, Y. Cheng, *J. Phys. Chem.* **111** (2007) 636-641
- [Yvo1977] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Cryst.* **10** (1977) 73-74
- [Zak1998] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **282** (1998) 897
- [Zha2002] B. Zhang, J. Li, H. Zhai, S. Zhang, *J. Mater. Sci. Lett.* **21** (2002) 431-434
- [Zub1967] P.I. Zubov, T.A. Vorobeve, I.N. Vlodayec, *Kolloid. Zh.* **32** (1967) 609-611, translated in *Colloid J. USSR* (1970)

Geräte

Elektronenmikroskopie	Sekundärelektronenmikroskop JEOL JSM 6300F, Beschleunigungsspannung 5 kV, Strahlstrom 8 mA
Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	Homodyne-X-Band EPR/ENDOR-Spektrometer (Diplomarbeit Martin Pohl, 1997 Paderborn); Magnetfeld 0 - 1 T, Mikrowellenfrequenz 9,8 GHz, Temperatur 3,5 - 300 K
Elementaranalyse	Perkin-Elmer 2400 CHN Element Analyzer
FTIR	Bruker FTIR IFS 66 Spektrophotometer ($600\text{--}8000\text{ cm}^{-1}$) mit Hyperion Mikroskop (36x); Messungen an den Proben erfolgten in Reflektion
Lichtmikroskopie/ Optische Spektroskopie	Olympus BX51 Durchlicht- und Auflichtmikroskop (max. 100x), mit Digitalkamera- und Spektrometer-Aufsatz (Spektralbereich: 400 - 750 nm)
NMR-Spektroskopie	Bruker Avance 300; 7mm Rotoren, Rotationsfrequenz 2000Hz; Messfrequenzen: ^{13}C -NMR 75,476 MHz, ^{29}Si -NMR 59,625 MHz
XRD 1	Debye-Scherrer-Kamera (180 mm Umfang), Wellenlänge: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Linie (1,54178 Å); ENRAF-Nonius Guinier-Kamera, Wellenlänge: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Linie (1,54178 Å)
XRD 2	Philips Röntgendiffraktometer-System X'pert Pro, Wellenlänge: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Linie (1,54178 Å), Guinier-Mode

Publikationen und Beiträge

Veröffentlichungen

- “Spherical Carbon Nanostructures - A Versatile Material for Sensing and Energy Storage”, Bettina Friedel, Siegmund Greulich-Weber, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (2007) accepted
- “Wide Bandgap Semiconductors - Nanowires of p- and n-type Silicon Carbide”, Bettina Friedel, Siegmund Greulich-Weber, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (2007) accepted
- “Preparation of Monodisperse, Submicrometer Carbon Spheres by Pyrolysis of Melamine-Formaldehyde Resin”, Bettina Friedel, Siegmund Greulich-Weber, *Small* **2**, 859 (2006)
- “Sol-Gel Silicon Carbide for Photonic Applications”, Bettina Friedel, Siegmund Greulich-Weber, *Mater. Sci. Forum* **527-529**, 759 (2006)

Patente

- Deutsche Patentanmeldung DE 102006047045.1 *Photovoltaische Einrichtung*
- Deutsche Patentanmeldung DE 102006055469.8 *Verfahren zur Herstellung von Siliziumkarbid-Gegenständen*

Vorträge

- März 2007 Eingeladener Vortrag an der Universität Cambridge, Department of Physics
Sol-Gel Silicon Carbide and its various Applications
- Dez 2006 Eingeladener Vortrag am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle/Saale:
Sol-Gel Silicon Carbide for Photonic Applications

Konferenzbeiträge

- Nov/Dez 2006 MRS Fall Meeting 2006, Boston, MA, USA.
 - Poster Präsentation: *Preparation of Long Monocrystalline Silicon Carbide Fibers by Sol-Gel Process*
 - Poster Präsentation: *Wide Bandgap Semiconductors - Nanowires of p- and n-type Silicon Carbide*

- Poster Präsentation: *Spherical Carbon Nanostructures - A Versatile Material for Sensing and Energy Storage*
- Poster Präsentation: *Silicon Carbide Thin Films - via inexpensive Sol-Gel Route to High Quality Semiconductor Coatings*

- März 2006 DPG Frühjahrstagung 2006, Frankfurt.
Vortrag: *Preparation and Characterization of Carbon Opals*
- Juni 2005 PECS VI - International Symposium on Photonic and Electromagnetic Crystal Structures, Aghia Pelaghia, Kreta, Griechenland.
Poster Präsentation: *Nanophotonic Applications of Silicon Carbide*
- März 2005 DPG Frühjahrstagung 2005, Berlin.
Poster Präsentation: *Nanophotonic Applications of Silicon Carbide*
- April 2004 323. Heraeus-Seminar „From Photonic Crystals to Meta Materials – Artificial Materials in Optics“, Bad Honnef.
Poster Präsentation: *Doping of Colloidal Photonic Crystals*
- März 2004 DPG Frühjahrstagung 2004, Regensburg.
Vortrag: *Doping of Colloidal Photonic Crystals*

Erkklärung

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungskommission vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

.....
Bettina Friedel

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit so freundlich unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Siegmund Greulich-Weber für die nette Zusammenarbeit, die interessanten Diskussionen und Ideen und für die Möglichkeit an dem faszinierenden Material Siliziumkarbid zu forschen.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Marsmann möchte ich ebenfalls danken, er war nicht nur ein guter Diskussionspartner und Ratgeber in allen Fragen, sondern hat auch noch an der NMR viel Zeit in meine Proben investiert.

Herrn Prof. Dr. Ralf Wehrspohn möchte ich danken für die Möglichkeit an großen internationalen Konferenzen teilzunehmen, die Anschaffung vieler neuer Geräte und die motivierenden Gespräche.

Und ich bedanke mich bei allen verbliebenen und ehemaligen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, vor allem Claudia Stehr für ihre Hilfe im Labor und ihr offenes Ohr, Werner Sievers für den „technical support“ und die interessanten Gespräche, Marc Milbradt für den chemischen und nicht-chemischen Gedankenaustausch und Andreas Bielawny, für die Leitfähigkeitsmessungen und die vielen guten Ideen.

Mein weiterer Dank geht an Marina Panfilova aus der AG Lischka, für die Möglichkeit Hall-Messungen durchzuführen, an Herrn Dr. Ulrich Flörke aus dem Department Chemie für die Röntgenbeugungsaufnahmen, genauso wie an die Fakultät für Maschinenbau, die mir ebenfalls Röntgenbeugungsaufnahmen und Härteprüfungen ermöglicht hat.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Gösele (MPI für Mikrostrukturphysik Halle/Saale) bedanken für die Bereitstellung des Stipendiums im letzten Jahr meiner Arbeit.

Und schließlich möchte ich mich ganz herzlich bei meiner lieben Familie bedanken, meiner Mutter und meiner Schwester, die zu jeder Zeit für mich da waren und mich beide stets unterstützt und motiviert haben.