

# Elektronische Charakterisierung von Silizium-Nanopartikeln aus der Gasphase

Diplomarbeit  
zur Erlangung des Grades eines  
Diplomphysikers

durchgeführt an der  
Fakultät für Naturwissenschaften  
der  
Universität Duisburg-Essen  
am Lehrstuhl von  
Prof. Dr. A. Lorke

von  
Ingo Plümel

Duisburg, Juni 2004



*Mit dem Wissen wächst der Zweifel.*  
Johann Wolfgang von Goethe



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden nano- und mikrokristallines Siliziumpulver sowie Volumenmaterial unter der Einwirkung einer uniaxialen Kraft elektronisch charakterisiert.

Unter Druck reagiert das Pulver durch Umordnung der Partikel und Deformation von Partikelgrenzflächen und Pressplatten. Die Kraftverteilung im Inneren des Systems kann durch ein Netzwerk von Kraftlinien beschrieben werden. Die verschiedenen Prozesse wie z.B. Umordnung, Deformation und Sinterung haben unterschiedliche Auswirkungen auf die Leitfähigkeit und die Impedanz der Proben, welche mit Hilfe der Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich von  $10\text{Hz}$  bis  $10\text{MHz}$  charakterisiert werden.

Beim Nanopulver ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen Probenleitfähigkeit und äußerer Kraft, während beim Mikropulver ein Potenzgesetz gilt.

Mit der kraftabhängigen Probenkapazität kann die Kompaktierung der Pulver von anderen Effekten, wie dem Hertzeffekt, separiert werden. Die Pulver aus Mikropartikeln lassen sich deutlich leichter und schneller kompaktieren als Nanopulver, was durch eine ex-situ Bestimmung der Probendichten nach der Kompaktierung bestätigt wird.

Durch kraftabhängige Leitfähigkeitssmessungen am Volumenmaterial wird gezeigt, dass die Piezoresistivität des Siliziums von untergeordneter Bedeutung bezüglich der Messergebnisse von Pulverproben ist.

Mittels Schichtsystemen aus dotierten Nanopartikeln und Volumenmaterial werden erste Versuche unternommen, pn-Dioden nachzubilden. Bei der Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien an aufeinander gepressten, dotierten Wafern zeigt sich ein gleichrichtender Effekt. Dieser Effekt kann aber nicht eindeutig dem pn-Übergang zwischen den Wafern zugeordnet werden, da bereits das p-dotierte Volumenmaterial einzeln einen ausgeprägten nichtlinearen Kennlinienverlauf zeigt.

Schichtsysteme aus dotiertem Nanopulver und Volumenmaterial zeigen kein gleichrichtendes Verhalten, wobei ein Leitwärtsunterschied zu den Einzelkomponenten auftritt. Dieser Effekt wird auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Pulver-, Wafer- und Elektrodengrenzflächen zurückgeführt.

## Abstract

In this work nano- and microcrystalline powders of Silicon as well as bulk material are characterised with respect to their properties in response to a uniaxial force.

Under pressure, the powder reacts by rearrangement of the particles and deformation of both particle boundaries and pressing plates. The force distribution within the system can be described by a network of force lines. The different processes like rearrangement, deformation, and sintering have distinct effects on the conductivity and the impedance of the sample which have been characterised by impedance spectroscopy in the frequency range from  $10Hz$  to  $10MHz$ .

An exponential dependence between the conductivity of the sample and the external force is found for the nanopowder while a power law is found for the micropowder.

With the measured force dependent capacity of the samples the compaction of the powders can be separated from other effects like the Hertz effect. The micropowders can be compressed much easier and faster than the nanopowders, with is confirmed by an ex-situ determination of the sample thicknesses after compaction.

By force dependent conductivity measurements on bulk material it is shown that the influence of the piezoresistivity of the Silicon can be neglected when measuring powders.

Using a layer system built out of doped nanoparticles and bulk material first experiments are performed in an attempt to realise pn-diodes. By measurements of the current-voltage characteristic of doped wafers which are pressed together a rectifying effect is observed. However, this cannot be clearly attributed to the pn-junction between the wafers because the p-doped bulk material alone already shows a distinct nonlinear characteristic.

Layer systems built out of doped nanopowders and bulk material show no rectifying behaviour. The difference to the single components can be attributed to the different electronic properties of the interfaces between powder, wafer and electrodes.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Mechanische und elektronische Eigenschaften von Pulvern . . . . .	4
2.1.1	Granulare Materie und Pulver . . . . .	4
2.1.2	Kompaktierung von Pulvern . . . . .	5
2.1.3	Ladungstransport in granularen Systemen . . . . .	8
2.2	Impedanzspektroskopie . . . . .	9
2.3	Kondensatormodelle . . . . .	12
2.4	Halbleiterbauelemente aus Nanopartikeln . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>18</b>
3.1	Verwendetes Probenmaterial . . . . .	18
3.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	24
3.2.1	Die Messzelle . . . . .	24
3.2.2	Die Pressen . . . . .	26
3.2.3	Kompaktierungsmessungen . . . . .	28
3.2.4	pn-Messungen . . . . .	30
3.2.5	Impedanzmessungen . . . . .	31
3.3	Probenpräparation . . . . .	32
3.3.1	Befüllung der Messzelle . . . . .	32
3.3.2	Präparation der Wafer . . . . .	33
3.4	Experimentelle Durchführung . . . . .	34
3.4.1	Inbetriebnahme der geregelten Hydraulikpresse . . . . .	34
3.4.2	Kompaktierungsmessungen . . . . .	35
3.4.3	pn-Messungen . . . . .	37
3.4.4	Impedanzmessungen . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>38</b>
4.1	Kompaktierungsmessungen an Nano- und Mikropulvern . . . . .	38
4.2	Presslingsdicken und -dichten . . . . .	42
4.3	Impedanzmessungen . . . . .	44
4.4	Leerkapazität der Messzelle . . . . .	48
4.5	Kompaktierungsmessungen beim Umschalten der Kraft mit hoher zeitlicher Auflösung . . . . .	51

4.6	Messungen an einzelnen Si-Wafern . . . . .	59
4.7	Zeitlicher Widerstandsverlauf nach dem Ätzen der Wafer . . . . .	64
4.8	pn-Systeme aus Wafern . . . . .	66
4.9	pn-Übergänge aus Nanopartikeln . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>75</b>
6.1	Presslingsdicken . . . . .	75
6.2	Kondensatormodelle . . . . .	76
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>80</b>



# 1 Einleitung

Durch den technischen Fortschritt dringt die Wissenschaft ständig in noch unerforschte Bereiche der Natur vor, wobei sie schon längst bei der inneren Struktur einzelner Atome angelangt ist. Bei Vielteilchensystemen wie Festkörpern ist man in der Regel jedoch an die makroskopischen Eigenschaften wie Temperatur, Druck oder spezifische Wärmekapazität gebunden, die durch die komplexen Wechselwirkungen der Atome im Innern bestimmt werden. Eine exakte Beschreibung ist aufgrund der begrenzten Rechenleistung moderner Computer nicht möglich, da eine Teilchenzahl in der Größenordnung von  $10^{23}$  betrachtet werden müsste. Nanopartikel schlagen eine Brücke zwischen diesen beiden Größenskalen, da sie zum einen aus einigen Hundert bis mehreren Tausend Atomen bestehen und zum anderen bereits einige der makroskopischen Eigenschaften von Festkörpern besitzen.

Die Vorsilbe „Nano“ wird von dem griechischen Wort „nanos“ abgeleitet, was soviel wie Zwerg oder sehr klein bedeutet. Ein Nanometer (1nm) ist der milliardste Teil eines Meters, und man bezeichnet Partikel mit Abmessungen im Bereich von einem bis wenigen hundert Nanometern als Nanopartikel.

Das Ziel der Nanotechnologie ist die Kombination von erprobten, makroskopischen Fertigungsverfahren mit den Vorteilen, die die Quanteneffekte in kleinen Strukturen mit sich bringen. Nanostrukturen zeigen Eigenschaften, die im Übergangsbereich zwischen klassischer und quantenmechanischer Beschreibung liegen, weshalb diese eine besondere Herausforderung darstellt.

Aufgrund der geringen Abmessungen werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln wesentlich durch die Oberflächenatome bestimmt, deren Anzahl im Verhältnis zu den Atomen im Inneren mit sinkender Partikelgröße anwächst. Durch die Variation von Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel lassen sich Stoffparameter wie der Schmelzpunkt, die Farbe und bei Halbleitern die Größe der Bandlücke gezielt einstellen.

In Gasphasenprozessen können Nanopartikel mit definierten Stoffparametern groß-

technisch erzeugt werden, woraus sich eine Vielzahl von neuen Anwendungsmöglichkeiten wie die Herstellung von neuen Werkstoffen, Katalysatoren, elektrischen und magnetischen Bauelementen, sowie Sensoren ergibt.

Als Trägermaterial konventioneller elektronischer Bauteile wird vorwiegend Silizium verwendet, welches sich in der Halbleiterindustrie seit Jahrzehnten bewährt hat. Bei der Verkleinerung der Strukturen werden die Anforderungen an die Reinheit des Materials immer größer, was sich zum dominierenden Kostenfaktor entwickelt.

Ein Zukunftsmarkt für die Siliziumtechnologie mit sehr hohem Wachstumspotenzial sind die erneuerbaren Energiequellen, da der zur Zeit hauptsächlich verwendete Rohstoff Öl in naher Zukunft zur Neige geht. In Solarzellen wird elektrischer Strom aus Sonnenenergie gewonnen, die fast überall und unbegrenzt zur Verfügung steht. Damit Solarzellen mit den bereits etablierten Energiequellen konkurrieren können, müssen sie zu einem deutlich geringeren Preis hergestellt werden. Bei der Massenfertigung wird zudem eine große Menge an geeignetem Silizium benötigt, weshalb nach neuen und kostengünstigen Herstellungsverfahren gesucht wird. Dabei ist entscheidend, dass in der Solarindustrie ein deutlich geringerer Reinheitsgrad des Siliziums verwendet werden kann als in der Halbleiterindustrie, wodurch der Preis von Solarzellen von der Preisentwicklung in der Chipindustrie abgekoppelt werden kann. Die Verwendung von dotierten Nanopartikeln würde den Anforderungen genügen, weshalb in dieser Arbeit Untersuchungen zur technischen Machbarkeit durchgeführt werden.

### **Motivation**

Zur Herstellung von Bauelementen aus Partikeln ist die Kenntnis des Kompaktierungsverhaltens und der erreichbaren Packungsdichte von großem Interesse, da diese maßgeblich die elektronischen Eigenschaften beeinflussen. Dazu werden in dieser Arbeit unter der Einwirkung einer äußeren Kraft Widerstands- und Impedanzmessungen an Pulvern durchgeführt, die aus Nano- und Mikropartikeln bestehen. Als Referenzsysteme kommen Siliziumscheiben aus Wafern zum Einsatz, um die Eigenschaften der Partikel mit denen des Volumenmaterials vergleichen zu können.

Zur Untersuchung der Machbarkeit von kostengünstigen Halbleiterbauelementen aus Nanopartikeln werden Messungen an dotiertem Material durchgeführt. Dabei wird ein einfaches, einer herkömmlichen pn-Diode nachempfundenes System untersucht.

Diese Arbeit ist in folgende Teile gegliedert:

- In Kapitel 2 werden die **Grundlagen** der zu untersuchenden Phänomene und der Messmethoden erläutert,
- Kapitel 3 zeigt den **Versuchsaufbau**, das verwendete **Probenmaterial** und die **Durchführung** der Experimente,
- in Kapitel 4 werden die **Ergebnisse dargestellt und diskutiert**,
- und abschließend gibt Kapitel 5 eine **Zusammenfassung** der Ergebnisse und einen **Ausblick** auf weitere Forschungsmöglichkeiten.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Mechanische und elektronische Eigenschaften von Pulvern

#### 2.1.1 Granulare Materie und Pulver

Als granular bezeichnet man jedes Material, das aus vielen einzelnen festen Partikeln besteht. Dabei ist die Größe der Partikel belanglos [1]. Diese Definition wird von dem lateinischen Wort „granum“ abgeleitet, was soviel wie Korn oder Kern bedeutet. Das wohl bekannteste Beispiel für ein solches System ist Sand.

Mit Hilfe der Partikelgröße werden die Materialien oft in verschiedene Klassen eingeteilt, was nach [2] in Tabelle 2.1 dargestellt ist. In dieser Arbeit kommen zwei Arten

Tabelle 2.1: Klassifizierung granularer Materie nach [2].

Partikelgröße	Name des Materials	Name der Einzelkomponenten
$0,1\mu m - 1,0\mu m$	ultrafeines Pulver	ultrafeine Partikel
$1,0\mu m - 10\mu m$	superfeines Pulver	superfeine Partikel
$10\mu m - 100\mu m$	granulares Pulver	granulare Partikel
$100\mu m - 3,0mm$	granularer Festkörper	Körnchen
$3,0mm - 10mm$	zerbrochener Festkörper	Körner

von granularen Materialien, oft auch granulare Medien genannt, zum Einsatz: Die verwendeten mikrokristallinen Partikel haben eine Größe von ca.  $78\mu m$  und fallen in die Kategorie der granularen Pulver. Die Nanopartikel sind mit einer Größe von 5 bis  $250nm$  noch kleiner als die ultrafeinen Partikel.

Granulare Materie bildet einen Zwischenzustand zwischen Flüssigkeit und Festkörper: Unter äußerer Krafteinwirkung können die Partikel durch Bewegung ihre räumliche Lage verändern, wobei sie sich wie die Moleküle in einer Flüssigkeit fortbewegen. Schüttet man ein granulares Material in ein Gefäß, so passt es sich, durch die Gravitation getrieben, der Form des Gefäßes an. Dabei nimmt es aber aufgrund der Reibung zwischen den Partikeln keineswegs wie eine Flüssigkeit das minimale Volumen ein.

Durch die Einwirkung einer äußeren Kraft können die Partikel zugunsten einer größeren Packungsdichte umorientiert werden. Sobald dieser als Kompaktierung bezeichnete Prozess abgeschlossen ist, lässt sich granulare Materie wie ein Festkörper belasten. Wird sie aber Vibrationen ausgesetzt, oder wird die Richtung der äußeren Kraft verändert, so kann sich die starre Anordnung lösen, und die Partikel beginnen wieder zu fließen.

### 2.1.2 Kompaktierung von Pulvern

In Anlehnung an die in dieser Arbeit verwendeten Messzelle soll im Folgenden ein mit Pulver gefüllter, zylindrischer Behälter betrachtet werden. Die untere Begrenzung bildet eine fixierte Pressplatte; mit einer zweiten Pressplatte und einem -stempel kann eine Kraft auf das Pulver ausgeübt werden.

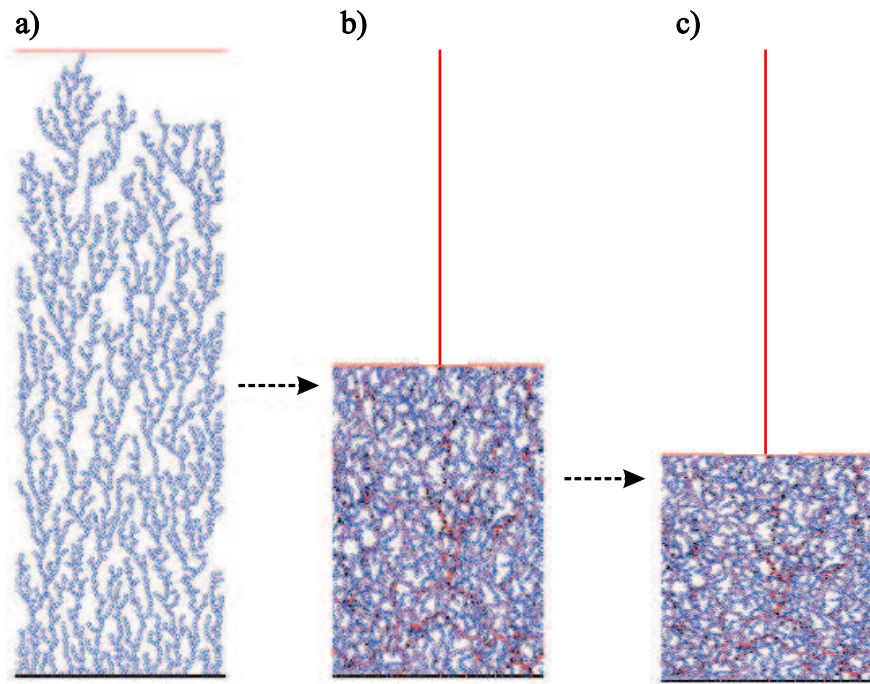


Abbildung 2.1: Modellvorstellung der Kompaktierung von Pulvern nach [3].

Zunächst wird der Behälter von oben befüllt, wodurch es aufgrund der Gravitation zu einer ballistischen Anordnung der als kugelförmig angenommen Partikel des Pulvers kommt. Es handelt sich um ein loses Gefüge der Partikel, in dem viele große Hohlräume vorliegen. Dieses Bild ist in Abbildung 2.1 a) für ein einfaches Simulationsmodell dargestellt [3].

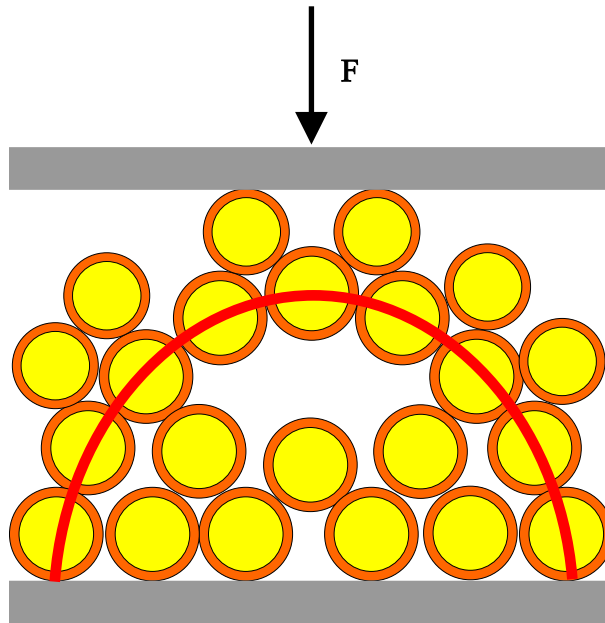


Abbildung 2.2: Modellvorstellung der Rundbögen innerhalb des Pulvers.

Die Anordnung in b) ist der Ausgangspunkt für die hier durchgeführten Messungen; c) entspricht z.B. der Partikelanordnung am Ende der Messungen. Es wird eine konstante Kraft zwischen 5 und 100 kN auf das Pulver ausgeübt, was zunächst zu einer Umordnung der Partikel zugunsten einer höheren Packungsdichte führt. Die Kompaktierung des Pulvers erfolgt so lange, bis die Partikel ihre endgültige Position erreicht haben und die Kraft des Pressstempels an die Außenwände und die untere Pressplatte abgeleitet werden kann.

Ist der mittlere Abstand zwischen den Partikeln groß, kann dieser Prozess ungehindert ablaufen. Mit wachsender Dichte des Pulvers müssen die Partikel jedoch immer näher aneinander vorbei gleiten, weshalb die Wechselwirkungen zwischen ihnen eine zunehmende Rolle spielen. Sieht man von einer elektrostatischen Aufladung des Pulvers ab, ist dabei die Reibung der maßgebliche physikalische Effekt. Übersteigt die Reibungskraft an einem Partikel die äußere, durch den Pressstempel verursachte Kraft, so kann es sich nicht weiter fortbewegen.

Aufgrund der Reibung zwischen den Partikeln entstehen selbsttragende Strukturen, die genau wie die aus der Architektur bekannten Rundbögen eine Kraft aufnehmen und so ableiten können, dass der Bereich unter dem Bogen annähernd kräftefrei ist. Ein solcher Bogen ist in Abbildung 2.2 als rote Linie dargestellt. Dieser Effekt ist von besonderer

Bedeutung, wenn die Füllhöhe des Pulvers in der Größenordnung des Zylinderdurchmessers liegt: Die Rundbögen stützen sich an den Außenwänden ab, so dass nicht die volle Kraft auf das Pulver darunter wirken kann. Im Gegensatz zu einer Flüssigkeit, bei der der Druck am Boden des Behälters stetig mit der Füllhöhe anwächst, ist in diesem Fall der Druck im unteren Teil des Pulvers von der Füllhöhe unabhängig.

Im Modell wird der Verlauf der Kraft durch so genannte Kraftlinien beschrieben, die entlang der Partikel von der oberen bis zur unteren Pressplatte und zu den Wänden des Zylinders verlaufen. Die in Abbildung 2.1 rot dargestellten Linien bilden innerhalb des Pulvers ein komplexes „Netzwerk der stärksten Kräfte“ (strongest stresses network, SSN) und sind um so dicker, je mehr Kraft auf die Partikel wirkt.

Eine einzelne Kraftlinie kann nur eine bestimmte maximale Kraft ableiten: Gehen  $n$  Kraftlinien von der Platte aus, und ist die Auflagefläche eines einzelnen Partikels  $a_i$ , so ist bei einer Kraft  $F$  der Druck  $p$  an der Grenzfläche

$$p = \frac{F}{n \cdot a_i}$$

und somit die Kraft  $F_i$  auf ein einzelnes Partikel

$$F_i = p \cdot a_i.$$

Übersteigt  $F_i$  die Reibungskraft zwischen den Partikeln, so können sie sich erneut umordnen und das Pulver wird weiter kompaktiert, wobei sich ein neues Netzwerk aus Kraftlinien aufbaut.

Die Kraft  $F_i$  wird also durch die Anzahl derjenigen Partikel bestimmt, die in in Kontakt mit der oberen Pressplatte stehen und auf einer der Kraftlinien liegen. Alle anderen Partikel tragen nicht zum Ableiten der äußeren Kraft bei, auch wenn sie in Kontakt mit der Pressplatte stehen. In der Simulation zeigt sich zudem, dass bei einer Größenverteilung große Partikel die Hauptkraft führen, weshalb sie im Wesentlichen die Eigenschaften des Pulvers bestimmen [4]. Die Zahl der an der Pressplatte beginnenden Kraftlinien wird also ebenfalls durch den Bruchteil an großen Partikeln innerhalb des Pulvers bestimmt.

In realen Probensysteme treten noch weitere Effekte auf: Bei zu hohem Druck kommt

es unter Anderem zur Verformung von Partikeln und Pressplatten oder sogar zum Zerbrechen von Agglomeraten aus mehreren Partikeln oder Sinterhälsen.

Die Grenze für das Fließen von Pressplatten aus gehärtetem Edelstahl liegt bei ca.  $860\text{N/mm}^2$  für rostfreien, kalt gerollten Stahl [5], was bei einer Kraft von typischerweise  $5 - 100\text{kN}$  bei einer Fläche von  $5,8 - 116\text{mm}^2$  erreicht wird. Die Fläche der hier verwendeten Pressplatten beträgt ca.  $132\text{mm}^2$ , so dass man selbst bei einer hohen Anzahl von Kraftlinien ein Fließen der Pressplatten erwarten kann. Dies erfolgt so lange, bis sich genügend zusätzliche Kraftlinien gebildet haben und die Fließgrenze unterschritten ist.

### 2.1.3 Ladungstransport in granularen Systemen

Die am Ladungstransport beteiligten Elektronen können sich nur durch die mit Materie gefüllten Bereiche des Pulvers ausbreiten. Dabei hängen die elektronischen Eigenschaften des dargestellten Systems wesentlich von den diskutierten mechanischen Eigenschaften der granularen Materie ab. Als Elektroden für die Messungen der elektronischen Eigenschaften dienen die beiden Pressplatten; die Außenwand des Zylinders ist isoliert, damit der Strom nur durch das Pulver fließen kann.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der äußeren Kraft auf das System kann in drei Bereiche eingeteilt werden [6]:

Bei kleinen Kräften dominiert die Umordnung der Partikel, wobei sich die Anzahl der Partikelkontakte erhöht. Daraus ergibt sich eine größere effektive Fläche zwischen den Partikeln, die am Ladungstransport beteiligt ist. Aus diesem Grund bewirkt eine Kompaktierung des Pulvers eine verbesserte Leitfähigkeit.

Bei mittleren Kräften erfolgt der Ladungstransport maßgeblich über das SSN. Dabei geht man davon aus, dass der Widerstand zwischen den Partikeln auf einer Kraftlinie geringer ist, als bei den wenig belasteten Partikeln. In einer Parallelschaltung zweier solcher Kontakte dominiert dann jeweils der kleinere der beiden Widerstände.

Bei hohen Kräften ist die Kompaktierung des Pulvers weitgehend abgeschlossen, weshalb eine Vergrößerung der Kraft zu einer Druckerhöhung führt. Dadurch ändert sich die Form der Partikelkontakte (Hertzeffekt, [7]).

Ein weiterer Aspekt bezüglich des Ladungstransports ist das Vorhandensein von Korngrenzen zwischen den Partikeln. Da Silizium leicht mit Sauerstoff reagiert, sind die Nanopartikel immer mit einer amorphen Oxidschicht aus  $\text{SiO}_2$  umgeben. Um zum Ladungstransport beitragen zu können, müssen die Elektronen diese isolierende Schicht



überwinden, was bei kleinen Spannungen durch Tunneln vonstatten geht. Zusätzlich bewirkt die Oxidschicht einen kapazitiven Beitrag, der bei Wechselstrommessungen beobachtet werden kann. Der Übergang zwischen zwei Partikel kann also wie eine Parallelschaltung aus dem Tunnelwiderstand und einem Kondensator beschrieben werden, was in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Einen wesentlichen Beitrag zu den elektronischen Ei-

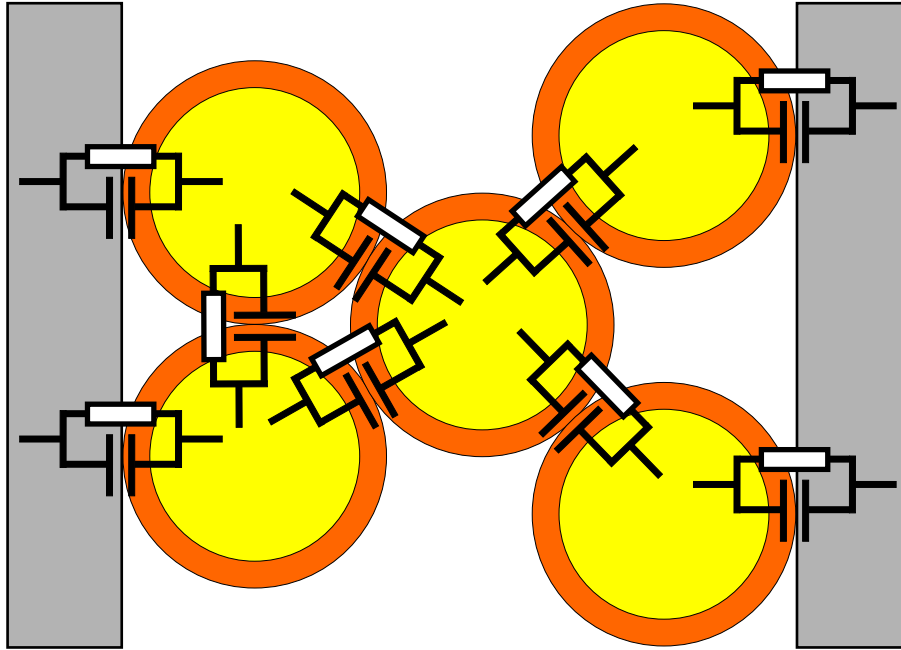


Abbildung 2.3: Elektronisches Modell des Partikelsystems.

genschaften des Systems tragen auch die Übergänge zwischen den Elektroden und den Partikeln bei.

Neben dem Tunneleffekt tritt in Partikelsystemen zusätzlich Hoppingleitung auf.

## 2.2 Impedanzspektroskopie

Zusätzlich zu Gleichstrommessungen können mit Hilfe der Impedanzspektroskopie weitere Informationen über das Messsystem gesammelt werden, da verschiedene physikalische Effekte meist eine unterschiedliche Frequenzabhängigkeit von äußeren elektrischen Feldern zeigen:

Bei diesem Messverfahren wird eine Wechselspannung  $U = U_0 e^{i\omega t}$  an die Messzelle angelegt, und in Abhängigkeit der Frequenz  $\omega$  der Strom  $I = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}$  aufgezeichnet.

$t$  ist der Zeitpunkt der Messung,  $U_0$  die Spannungsamplitude,  $I_0$  die Stromamplitude und  $\varphi$  der Phasenwinkel zwischen Spannung und Strom.

Am Vorzeichen des Phasenwinkels kann die dominierende elektronische Eigenschaft der Probe abgelesen werden: Bei  $0^\circ$  liegt ein reiner ohmscher Widerstand, bei  $90^\circ$  eine Induktivität und bei  $-90^\circ$  eine Kapazität vor. In realen Systemen treten meist Mischformen dieser drei Grundtypen auf.

Man betrachtet bei der Impedanzspektroskopie die komplexe Impedanz

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = |Z(\omega)|e^{-i\varphi(\omega)},$$

die für die angesprochenen Grundtypen in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Üblicherweise

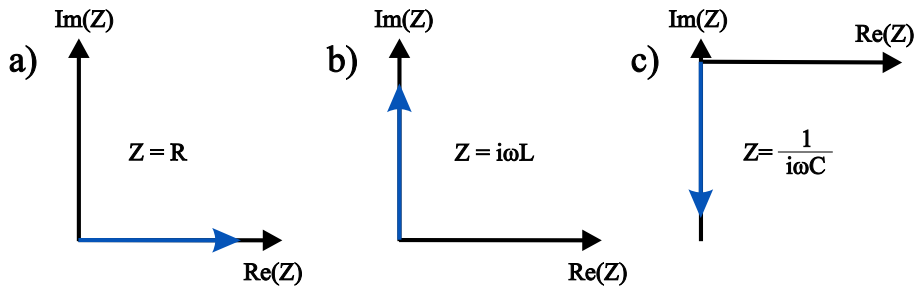


Abbildung 2.4: Grundtypen von Impedanzen: a) Ohmscher Widerstand  $R$ , b) reine Induktivität  $L$ , c) reine Kapazität  $C$ .

verwendet man als Achsen den Real- und den Imaginärteil der Impedanz. Das schrittweise Messen der Impedanz über ein Frequenzintervall erzeugt ein Impedanzspektrum, aus dessen Verlauf man auf die Struktur des Probenmaterials schließen kann.

Für Pulversysteme erhält man typischerweise ein Spektrum, wie es in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Man erkennt zwei ineinandergreifende Halbkreise mit unterschiedlichen Radien, was auf verschiedene physikalische Ursprünge hindeutet.

Zur Interpretation des Spektrums verwendet man ein elektronisches Ersatzschaltbild, dass im Idealfall den gleichen Verlauf wie die Messkurve erzeugt. Hier kann man z.B. zwei in Reihe geschaltete RC-Glieder mit unterschiedlichen Widerständen  $R_1$  und  $R_2$  sowie Kapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  und einen Übergangswiderstand  $R$  verwenden, wie es in Abbildung 2.6 gezeigt ist. Oft gibt es aber noch weitere Ersatzschaltbilder, die den gemessenen Kurvenverlauf erzeugen können, weshalb die Lösung nicht immer eindeutig

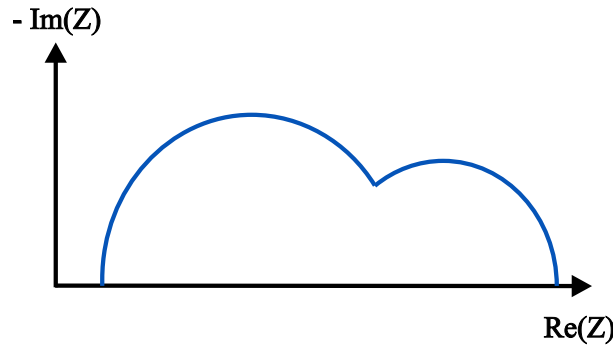


Abbildung 2.5: Impedanzverlauf zweier in Reihe geschalteter RC-Glieder mit Übergangswiderstand.

ist. Im Folgenden ordnet man z.B. ein RC-Glied den Grenzflächen zwischen den Parti-

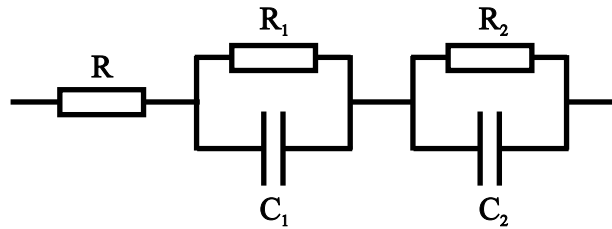


Abbildung 2.6: Ersatzschaltbild für das Impedanzspektrum aus Abbildung 2.5.

keln, das zweite RC-Glied der Grenzfläche zwischen Elektroden und Partikeln und den Übergangswiderstand dem Volumenmaterial der Probe zu. Der Kurvenverlauf kommt in diesem Bild wie folgt zustande: Bei einer Frequenz von  $0\text{ Hz}$  misst man den ohmschen Widerstand der Messzelle, d.h. die Impedanz ist rein real. Mit wachsender Frequenz treten die kapazitiven Eigenschaften der Grenzflächen hervor, die zunächst einen negativen Imaginärteil bewirken, und dann für  $\omega \rightarrow \infty$  gegen Null streben. Jedes der RC-Glieder hat dabei eine Resonanzfrequenz  $\omega_{r,i}$ , die durch die Bedingung

$$\omega_{r,i} R_i C_i = 1 \quad ; (i = 1, 2)$$

gegeben ist. Mit Hilfe eines Fitprogramms<sup>1</sup> können nun die Resonanzfrequenzen, die Kapazitäten und die Widerstände gemäß dem Ersatzschaltbild bestimmt werden.

<sup>1</sup>Als „Fitprogramm“ wird eine Computersoftware bezeichnet, die mit Hilfe numerischer Berechnungen theoretische Modelle an gemessene Daten anpassen kann. Im Falle der Impedanzspektroskopie wird so z.B. die Probenkapazität aus der Impedanz bestimmt.

In rein kapazitiven sowie in kapazitiven und ohmschen Mischsystemen weicht der Phasenwinkel in der Regel von  $-90^\circ$  ab, weshalb anstatt des Kondensators im RC-Glied ein sogenanntes 'Constant Phase Element' (CPE) verwendet wird. In realen Systemen liegen die mikroskopischen Probeneigenschaften in einer Verteilung vor, welche sowohl ohmsche als auch kapazitive Beiträge liefert. Bei der Messung der makroskopischen Impedanz erhält man eine Mittelung über die mikroskopischen Effekte, so dass das Ergebnis zwischen Kapazität und ohmschen Widerstand liegt. Das CPE hat die Impedanz

$$Z = \frac{A}{(i\omega)^\alpha},$$

wobei  $A=1/C$  die reziproke Kapazität ist und  $-1 \leq \alpha \leq 1$  die genaue Phasenverschiebung berücksichtigt. Bei  $\alpha = 0$  wird aus dem CPE-Glied ein reiner ohmscher Widerstand; bei  $\alpha = 1$  verhält es sich wie ein reiner Kondensator und bei  $\alpha = -1$  wie eine reine Induktivität.

Bei der Interpretation von Impedanzspektren ist man auf die Modellierung eines Ersatzschaltbildes angewiesen, dass aufgrund des physikalischen Verständnis des Probensystem und dem Vergleich der Fits mit dem Spektrum entsteht. Zur Bestimmung der Parameter des Ersatzschaltbildes werden Fitprogramme verwendet, die die Parameter so lange variieren, bis eine vorgegebene maximale Abweichung des Modells von den Messdaten erreicht ist. Dabei werden Verfahren wie z.B. das 'Non-linear Least Squares Fitting' (NLLS) verwendet. Die Wahl der Ersatzschaltbilder ist nicht immer eindeutig, was ein Nachteil bei diesem Verfahren ist.

## 2.3 Kondensatormodelle

Im Gegensatz zum Volumenmaterial füllt ein Pulver den ihm zur Verfügung stehenden Raum nur zu einem Bruchteil  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) aus. Dies wirkt sich maßgeblich auf die elektronischen Eigenschaften aus und soll am Beispiel eines Plattenkondensators mit kreisförmiger Querschnittsfläche  $A$  und einem Plattenabstand  $D$  (Plattendurchmesser  $\gg D$ ) veranschaulicht werden. Durch eine einfache analytische Rechnung können zwei Grenzfälle betrachtet werden, die in Abbildung 2.7 dargestellt sind:

Parallel zu den Kondensatorplatten befinden sich in a) Silizium-Scheiben gleicher Fläche  $A$  und Dicke  $d_{Si}$ , zwischen denen sich je eine Luftschicht der Dicke  $d_{Luft}$  befindet.

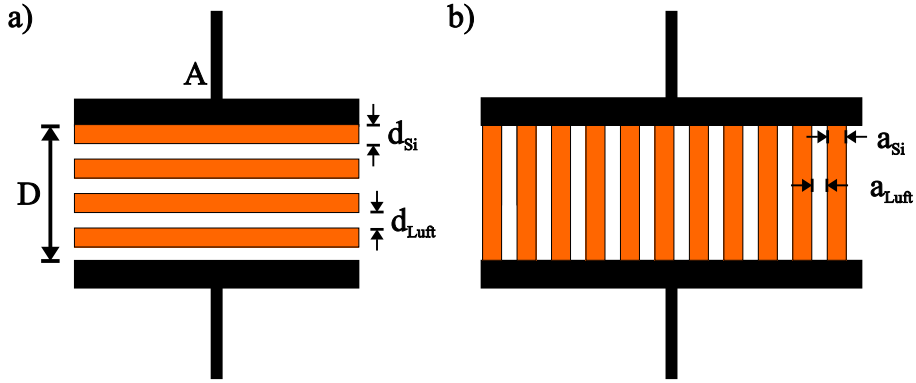


Abbildung 2.7: Modell eines teilweise gefüllten Plattenkondensators: a) Reihenschaltung  
b) Parallelschaltung (Darstellung nicht maßstäblich).

Dies entspricht einer Reihenschaltung von Kondensatoren, die abwechselnd mit Silizium und Luft gefüllt sind. Die Gesamtkapazität  $C$  ergibt sich dann aus der Summe der Kehrwerte der Einzelkapazitäten für Silizium  $C_{Si}$  und Luft  $C_{Luft}$ :

$$\frac{1}{C} = \sum_i \frac{1}{C_{i,Si}} + \sum_j \frac{1}{C_{j,Luft}},$$

wobei  $i$  und  $j$  der Index der jeweilige Siliziumscheibe bzw. Luftschicht ist. Als Ergebnis erhält man für die Gesamtkapazität in Abhängigkeit des Füllgrads:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{Luft} A}{D} \cdot \frac{\varepsilon_{Si}}{\varepsilon_{Si} + x(\varepsilon_{Luft} - \varepsilon_{Si})}.$$

Daraus lässt sich eine effektive Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  für das Material zwischen den Kondensatorplatten ableiten ( $\varepsilon_{Luft} = 1$ ):

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_{Si}}{\varepsilon_{Si} + x(1 - \varepsilon_{Si})}.$$

In b) befinden sich zwischen den Kondensatorplatten senkrechte Silizium-Stäbe mit der Querschnittsfläche  $a_{Si}$  und Luftsäulen mit der Querschnittsfläche  $a_{Luft}$ . Dies entspricht einer Parallelschaltung von Kondensatoren, die abwechselnd mit Silizium und Luft gefüllt sind. Die Gesamtkapazität ergibt sich dann aus der Summe der Einzelkapazitäten:

$$C = \sum_i C_{i,Si} + \sum_j C_{j,Luft}.$$

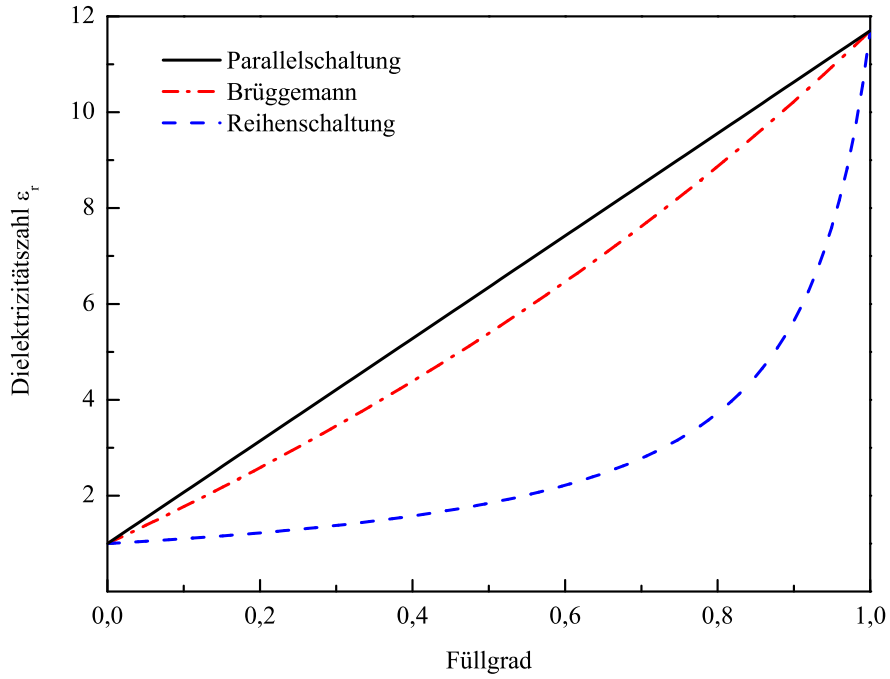


Abbildung 2.8: Kapazitätsverlauf gemäß der Modelle.

Als Ergebnis erhält man für die Gesamtkapazität in Abhängigkeit des Füllgrads:

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{D} (x \cdot \varepsilon_{Si} + (1 - x) \cdot \varepsilon_{Luft})$$

und daraus eine effektive Dielektrizitätszahl:

$$\varepsilon_r = 1 + (\varepsilon_{Si} - 1) \cdot x.$$

Die genaue Rechnung für beide Modelle befindet sich im Kapitel 6.2.

Abbildung 2.8 zeigt den Kurvenverlauf der effektiven Dielektrizitätszahl in Abhängigkeit des Füllgrads. Eine Näherung für reale Systeme, die sowohl parallele als auch serielle Elemente hat, findet man bei Brüggemann [8]. Die folgende Formel ist eine Modifikation der dort verwendeten selbstkonsistenten 'Effektives Medium Näherung' (effective medium approximation, EMA):

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{Si} \frac{3 + 2x(\varepsilon_{Si} - 1)}{x + \varepsilon_{Si} \cdot (3 - x)}.$$

Das Ergebnis bewegt sich erwartungsgemäß zwischen den Grenzwerten für rein parallele bzw. rein serielle Verschaltung des Pulver.

Durch den Vergleich der Dichte des Pulvers mit der des Volumenmaterials lässt sich mit Hilfe der dargestellten Modelle der Füllgrad  $x$  und somit die geometrische Kapazität von Pulverproben abschätzen.

## 2.4 Halbleiterbauelemente aus Nanopartikeln

In dieser Arbeit werden mit Hilfe von dotierten Nanopartikeln pn-Dioden nachgebildet und elektronisch charakterisiert. Im Folgenden sollen deshalb einige grundlegende Unterschiede zwischen den konventionellen Bauteilen und den hier verwendeten Probensystemen dargestellt werden.

Eine konventionelle pn-Diode besteht aus einem halbleitenden Wirtskristall wie z.B. Silizium, der durch Dotierung mit Fremdatomen wie Bor und Phosphor gezielt in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Konzentrationen an Elektronen und Löchern geteilt wird. Technisch erfolgt dies unter anderem dadurch, dass die eine Sorte der Fremdatome einer Siliziumschmelze beigemischt und ein Kristall aus der Schmelze gezogen wird. Anschließend wird die zweite Sorte an Fremdatomen in einem Ofen in den dotierten Kristall einlegiert. Dieses System zeichnet sich dadurch aus, dass die verschieden dotierten Bereiche Teil ein und desselben Kristalls sind.

Die Grenzschicht zwischen den unterschiedlich dotierten Bereichen des Kristalls wirkt auf elektrischen Strom gleichrichtend. Die Abhängigkeit zwischen Strom  $I$  und Spannung  $V$  einer pn-Diode wird durch die Gleichung

$$I = I_0 \left( e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right)$$

beschrieben, wobei  $I_0$  der Sperrstrom,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur des Systems sind. Der Kurvenverlauf ist in Abbildung 2.9 gezeigt. In der positiven Spannungsrichtung, der Durchlassrichtung, wächst der Strom exponentiell mit der Spannung; im negativen Spannungsbereich, der Sperrrichtung, fließt maximal nur der Sperrstrom  $I_0$ .

Mit Hilfe des Schottky-Modells lässt sich die Ausdehnung  $d_p$  und  $d_n$  der Raumla-

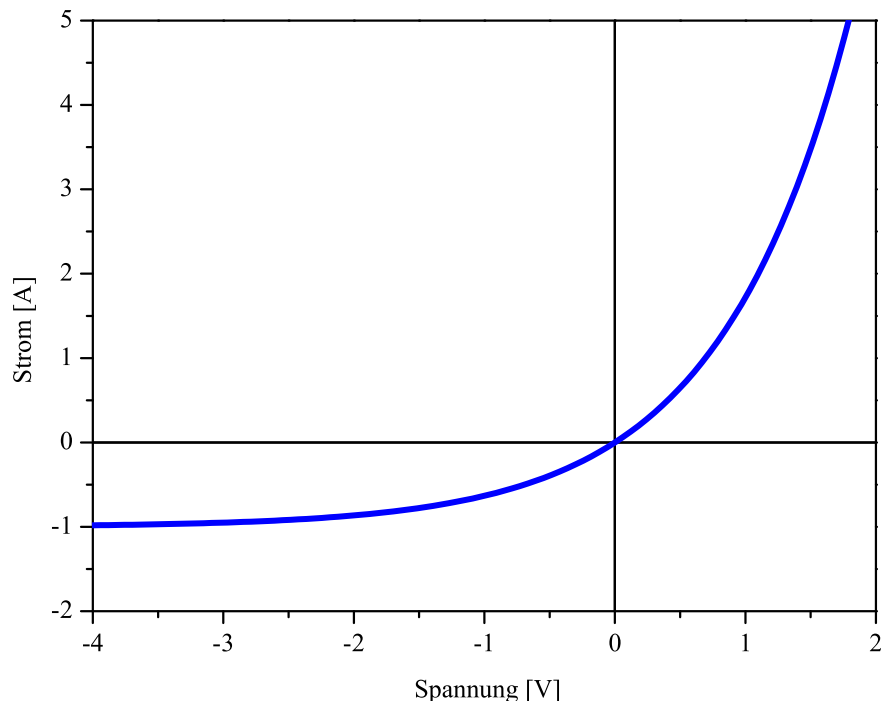


Abbildung 2.9: Kennlinie einer idealen pn-Diode.

dungszone in das p- bzw. n-dotierte Gebiet für Silizium berechnen [9]:

$$d_p = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_D}{e} \cdot \frac{N_A/N_D}{N_A + N_D} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$d_n = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_D}{e} \cdot \frac{N_D/N_A}{N_A + N_D} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Typische Werte sind 1V für das Diffusionspotential  $V_D$  sowie  $10^{14} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$  für die Störstellenkonzentrationen von Akzeptoren  $N_A$  und Donatoren  $N_D$ , d.h. die Ausdehnung der Raumladungszone liegt im Bereich von 10nm bis  $1\mu\text{m}$  und somit in der Größenordnung der Abmessungen von Nanopartikeln.  $\epsilon = 11,7$  ist die Dielektrizitätszahl von Silizium und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante.

Abbildung 2.10 zeigt schematisch drei Systeme: a) ist der bereits diskutierte pn-Kristall. b) zeigt ein pn-Schichtsystem aus Siliziumscheiben, dass z.B. durch ein einfaches Aufeinanderpressen vor zwei unterschiedlich dotierten Scheiben realisiert werden kann. Auf-



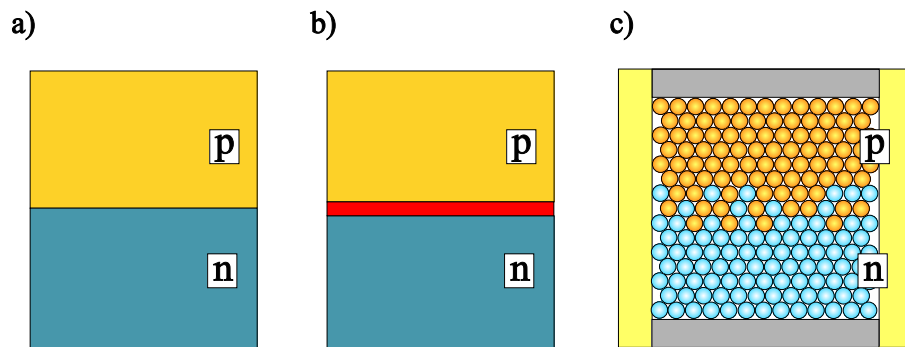


Abbildung 2.10: Gegenüberstellung von pn-Systemen aus a) einem und b) zwei Kristallen, sowie c) einem Pulversystem.

grund der rot dargestellten Barriere müssen die Elektronen in der Grenzschicht eine zusätzliche Potentialbarriere überwinden, was bei kleinen Spannungen durch Tunneln erfolgt.

Bei der Übereinanderschichtung von p- und n-dotiertem Pulver wie in c) muss neben den Potentialbarrieren an den Partikeloberflächen zusätzlich noch die Vermischung der Partikel beachtet werden, die beim Einfüllen des Pulvers in einen Behälter unweigerlich entsteht.

Bei der Charakterisierung der Pulver muss außerdem das elektronische Transportverhalten des Partikelsystems betrachtet werden, wie bereits in Kapitel 2.1.3 diskutiert wurde.

## 3 Durchführung

### 3.1 Verwendetes Probenmaterial

Zur Charakterisierung ihrer elektronischen Eigenschaften werden sowohl dotierte als auch undotierte Si-Nanopartikel verwendet, die in der Arbeitsgruppe selbst hergestellt werden. Um einen Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten zu ermöglichen, werden außerdem Systeme aus Si-Einkristallen und mikrokristallinem Silizium betrachtet.

Zur Herstellung werden zwei verschiedene Reaktortypen verwendet, in denen die Nanopartikel aus der Gasphase entstehen: Die undotierten Partikel stammen aus einem Heißwandreaktor, mit dem Partikel bereits auf einer halbindustriellen Mengenskala produziert werden können. Die dotierten Partikel werden in einem Mikrowellenreaktor in Labormengen hergestellt. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des

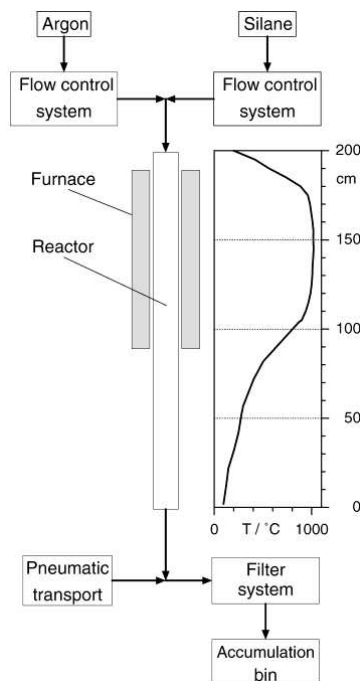


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Heißwandreaktor-Systems nach [10].

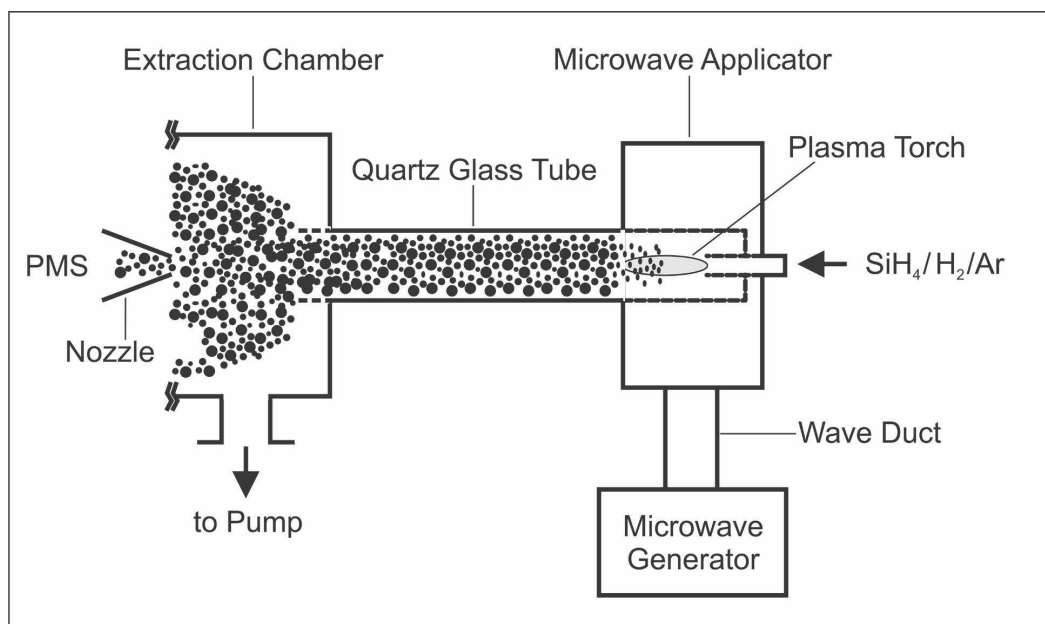


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Mikrowellenreaktor-Systems nach [11].

Heißwandreaktor-Systems nach [10]. Zunächst werden über Flow-Controller der Precursor Silan ( $SiH_4$ ) mit Verdünnungsgasen vermischt. Die Gasmischung enthält 10 bis 40% Vol. Silan in einer Mischung aus Argon und Wasserstoff. Über Rohrleitungen gelangt das Gemisch in den Reaktor, der aus einem vertikal angeordneten SiSiC-Keramikrohr mit einem Innendurchmesser von  $70\text{mm}$  und einer Länge von  $2\text{m}$  besteht. Die obere Hälfte des Rohres wird über Heizwendel auf maximal  $1000^\circ\text{C}$  geheizt, wobei sich das dargestellte Temperaturprofil ausbildet. Dort findet die thermische Zersetzung (Pyrolyse) des Silans und die Bildung der Silizium-Nanopartikel durch chemische Gasphasensynthese (CVS) statt. Aufgrund der hohen Partikelkonzentration kommt es außerdem zur Agglomeration und Versinterung der Primärpartikel. Die Größe der Nanopartikel variiert mit der Verweilzeit in der heißen Zone der Reaktors.

Außerhalb des Reaktors werden die Partikel pneumatisch zu einem Filter aus porösem Metall befördert, wo sie von den Abgasen getrennt werden. Im letzten Schritt wird das abgeschiedene Material durch ein geschlossenes in-line System in einem Behälter gesammelt.

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des Mikrowellenreaktor-Systems gezeigt. Hier werden ebenfalls Silan, Wasserstoff und Argon verwendet, die im gewünschten Verhältnis gemischt werden. Die Silankonzentration liegt zwischen  $0,1$  ( $1061\text{ppm}$ ) und  $0,4\%$  Vol.

(4068ppm). Das Gas wird in ein Rohr aus Quarzglas geleitet, das als Reaktor dient. Im Eintrittsbereich wird das Rohr von einer Mikrowellenantenne umschlossen, die über einen Hohlleiter mit einem Mikrowellensender verbunden ist. Zur Erzeugung der Nanopartikel wird der Sender mit einer Frequenz von  $2,45\text{GHz}$  bei Leistungen von 300 bis  $550\text{W}$  betrieben. Das Mikrowellensignal koppelt energetisch in das einströmende Silan/Wasserstoff/Argon-Gemisch ein und erzeugt am Einlass eine Plasmafackel. Diese hat einen Durchmesser von ca.  $2\text{cm}$  und in Abhängigkeit von der Energie des Senders und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases eine axiale Länge von 5 bis  $20\text{cm}$ . Die Pyrolyse des Silans und die Bildung der Silizium-Partikel erfolgen in der heißen Plasmazone, wobei die Größe der Partikel durch Variation der Syntheseparameter wie Druck, Silankonzentration und Mikrowellenleistung verändert werden kann.

Zur Analyse der Partikeleigenschaften stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, deren Ergebnisse im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen:

Mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) werden die Größe und Form der Si-Partikel bestimmt. Abbildung 3.3 a) zeigt eine Probe aus dem Heißwandreaktor. Man erkennt ein Agglomerat aus versinterten, kleineren Kristalliten. In der Abbildung ist ebenfalls das Elektronenbeugungsspektrum der Probe gezeigt. Es bestätigt das Vorliegen eines polykristallinen Partikels.

Durch Röntgenbeugung (XRD) wird die Kristallinität und die Kristallitgröße ermittelt. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 3.4 a) dargestellt. Gezeigt ist die Intensität in Abhängigkeit des Beugungswinkels. Aus dem Vergleich der Peakintensitäten mit dem Spektrum eines Si-Einkristalls kann die Kristallinität der Probe bestimmt werden. In diesem Fall beträgt sie über 80%. Mit Hilfe der Linienbreiten lässt sich unter Verwendung der Scherrer-Gleichung die Kristallitgröße berechnen.

Ein weiteres Verfahren zu Ermittlung der Partikelgröße ist die BET-Methode (Brunauer, Emmett und Teller). Mit Hilfe der Absorption von einer Monolage Stickstoff auf den Partikeln kann deren spezifische Oberfläche  $\sigma$  bestimmt werden. Der Partikeldurchmesser  $d$  lässt sich dann mit der Beziehung  $d = 6000/(\rho\sigma)$  berechnen, wobei  $\rho$  die Dichte von einkristallinem Silizium ist.

Zur weiteren Charakterisierung des Materials wird die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) verwendet. Dazu werden die Partikel in eine Kaliumbromid-Matrix gepresst. Ein entsprechendes Spektrum ist in Abbildung 3.4 b) dargestellt. Gezeigt ist die Absorption über der Wellenzahl. Man erkennt mehrere Absorptionsmaxima,

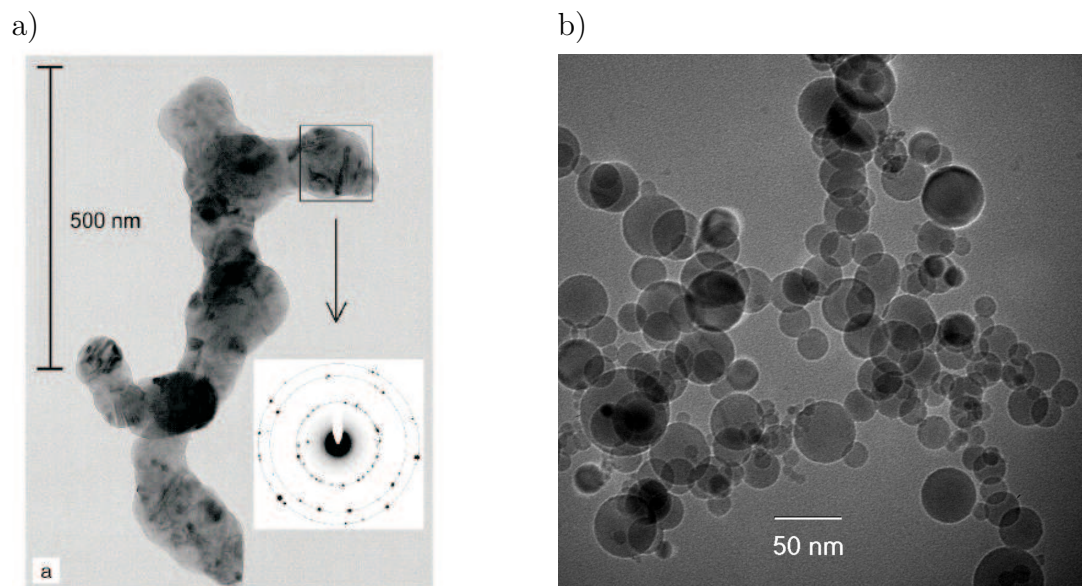


Abbildung 3.3: TEM-Bilder: a) Agglomerat aus Silizium-Nanopartikeln hergestellt im Heißwandreaktor mit Elektronenbeugungsspektrum. b) Silizium-Nanopartikel aus dem Mikrowellenreaktor (hergestellt bei Atmosphärendruck) [10].

die den chemischen Bindungen in den Nanopartikeln entsprechen. Daraus lässt sich ableiten, dass die Partikel mit einer amorphen O-Si-H und Si-O Schicht umgeben sind [10].

Durch die Variation der Silankonzentration von 10 bis 40% *Vol.* können im Heißwandreaktor Primärpartikelgrößen von 28 bis 35nm hergestellt werden, die jedoch nicht isoliert sondern in der Form versinterter Agglomerate vorliegen.

Analog dazu werden auch die Partikel aus dem Mikrowellenreaktor analysiert. In Abhängigkeit der Herstellungsparameter entstehen isolierte Partikel mit einer Größe von 10 bis 50nm. In Abbildung 3.3 b) ist eine TEM-Aufnahme der Partikel gezeigt. Die Kristallite haben eine auffällig runde Form und bilden lose Agglomerate ohne Sinterhalse. Die Agglomerate sind deutlich kleiner als bei den Nanopartikeln aus dem Heißwandreaktor.

Neben den undotierten Partikeln werden auch p-dotierte (Bor) Nanopartikel aus dem Mikrowellenreaktor verwendet. Sie werden im Folgenden mit DP1 und DP2 bezeichnet. n-dotierte Partikel konnten zum Zeitpunkt der Messungen noch nicht hergestellt werden.

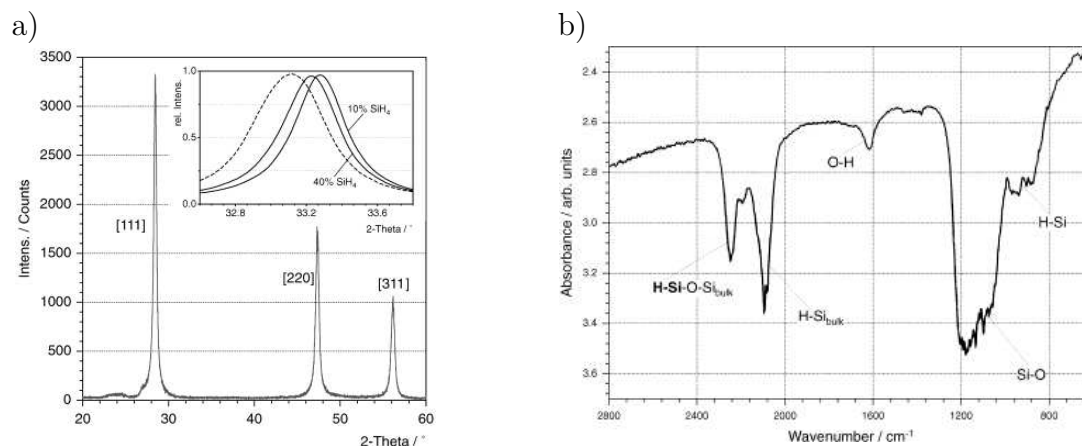


Abbildung 3.4: Nanopartikel aus dem Heißwandreaktor: a) Röntgenbeugungsspektrum  
b) Fourier-Transform-Infrarot-Spektrum (FTIR) [10].

Als Vergleichsmaterial liegt mikrokristallines Siliziumpulver vor. Das undotierte Material stammt von der Firma Strem Chemicals und hat eine Korngröße von  $325\text{ msh}$  ( $78\mu\text{m}$ ) und wird durch das Zermahlen von Wafern und ein anschließendes Aussieben der entsprechenden Partikelgröße hergestellt. Die beiden verwendeten Pulver tragen die Bezeichnungen MP1 und MP2.

In Abbildung 3.5 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) eines mikrokristallinen Partikels gezeigt. Das Partikel hat eine Höhe von  $46\mu\text{m}$  und eine Breite von  $92\mu\text{m}$ . Man erkennt deutlich die unregelmäßige Form des Partikels. Die Längsrillen auf der Oberfläche stammen von Bruchkanten, die nicht parallel zu einer der Kristallebenen liegen.

Bei einigen Testmessungen wurden dotierte Partikel verwendet, die aus zermahlenen Silizium-Wafern hergestellt wurden.

Entsprechend der Partikelgröße wird im Folgenden das nanokristalline Pulver als Nanopulver und das mikrokristalline Pulver als Mikropulver bezeichnet.

In Abbildung 3.6 sind die verwendeten Pulver dargestellt. Links ist das braune Nanopulver und rechts das Mikropulver abgebildet. Der silbrig-graue Farbton entspricht dem von Silizium-Volumenmaterial. Schon der direkte Vergleich der Farben macht den Einfluss der Partikelgröße, in diesem Fall auf die optischen Eigenschaften, deutlich.

Die verwendeten Einkristalle stammen von der Firma CrysTec. Sie haben die Form eines kleinen Wafers, d.h. eines runden Scheibchens in Form einer Oblate, und ihre Spezifika-

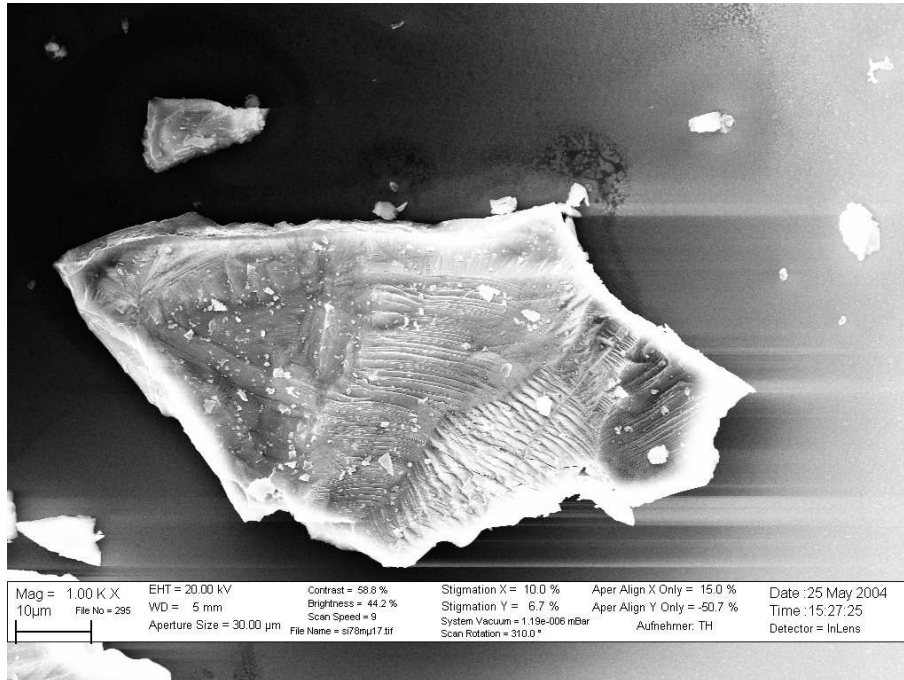


Abbildung 3.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des undotierten Mikropulvers von Strem Chemicals.



Abbildung 3.6: Das verwendete Pulver: Links das Nanopulver, rechts das Mikropulver.

tionen sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Orientierung aller Wafer ist die (100)-Richtung.

Tabelle 3.1: Spezifikation der Waferproben.

Proben- bezeichnung	Dotierung	spezifischer Widerstand [ $\Omega cm$ ]	Abmessungen [ $mm$ ]	Oberflächen- beschaffenheit
WP1	p (Bor)	$> 4$	$\emptyset 13,0 \times 0,3 mm$	poliert/geätzt
WP2	p (Bor)	330-1000	$\emptyset 13,0 \times 0,375 mm$	poliert/poliert
WN1	n (Phosphor)	10-20	$\emptyset 13,0 \times 1,0 mm$	poliert/geätzt
WN2	n (Phosphor)	1800-2000	$\emptyset 13,0 \times 0,375 mm$	poliert/geätzt

Die Kristalle, aus denen die Wafer herausgeschnitten wurden, wurden aus der Schmelze gezogen und besitzen deshalb eine durchgängige, homogene Dotierung.

## 3.2 Experimenteller Aufbau

### 3.2.1 Die Messzelle

Die Messzelle, die bei allen Experimenten verwendet wird, ist in Abbildung 3.7 a) dargestellt. Es handelt sich um ein zylindrisches Presswerkzeug, wie es mit ähnlichem Aufbau zur Herstellung von Presslingen für die optische Spektroskopie kommerziell erhältlich ist. Dazu wird entsprechendes Probenpulver in das Werkzeug gefüllt, und darauf mit Hilfe einer Presse eine Kraft längs der Zylinderachse ausgeübt. Man erhält einen stabilen, scheibenförmigen Pressling, der im Gegensatz zu nicht kompaktierten Pulvern leicht in allen gängigen, insbesondere optischen, experimentellen Aufbauten verwendet werden kann.

Die Messzelle hat eine Höhe von ca.  $14 cm$  und einen Durchmesser von  $5 cm$ . Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.7 b) dargestellt. Da alle Einzelteile bis auf die Anbauten einen kreisförmigen Querschnitt besitzen, wird dies im Folgenden nicht mehr explizit erwähnt.

Die Probe (E) befindet sich innerhalb eines Hohlzylinders (C) und zwischen zwei Pressplatten (D). Diese haben einen Durchmesser von  $13 mm$ , was mit geringer Toleranz dem Innendurchmesser des Hohlzylinders entspricht. Die der Probe zugewandte Seite der Pressplatten ist poliert, um zum einen eine gleichmäßige Kraftverteilung auf die Probe zu erreichen, und zum anderen ein Anhaften des Presslings an den Platten zu vermeiden. Der Hohlzylinder steckt in einem Untersatz (F), so dass die untere der



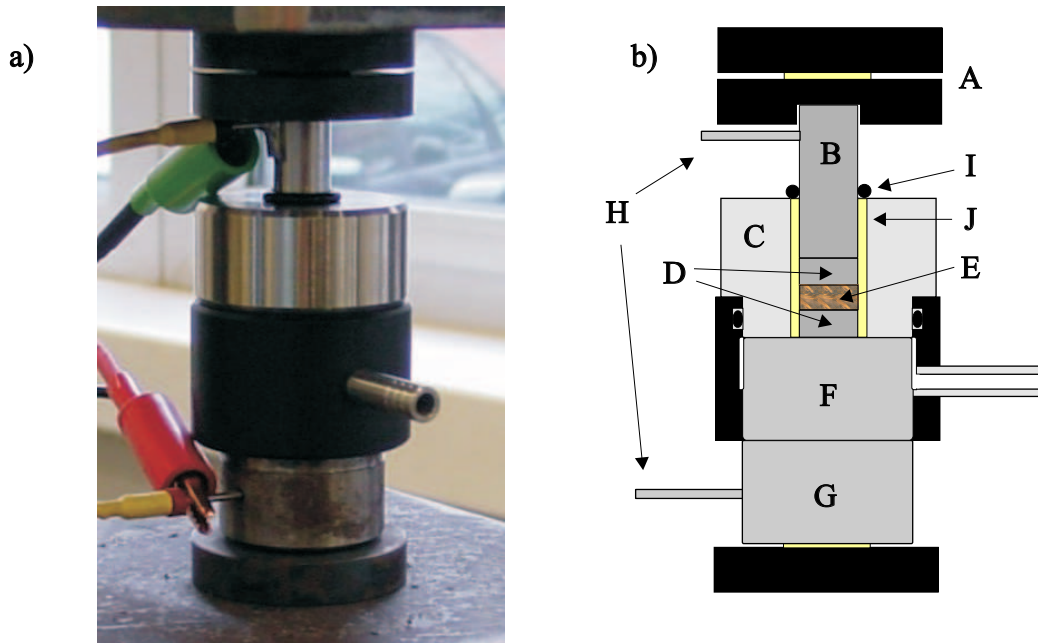


Abbildung 3.7: Die verwendete Messzelle: a) Eingebaut in die elektronisch geregelte Hydraulikpresse und mit Zuleitungen, b) die Messzelle im Querschnitt.

beiden Pressplatten unbeweglich ist. Die Kompaktierung des Pulvers geschieht über die Verschiebung der oberen Pressplatte, auf die durch den vertikal beweglichen Stempel (B) eine äußere Kraft ausgeübt werden kann. Dabei dienen die Bauteile (A) und (G) als obere und untere Auflagefläche für die Presse.

Die Kontaktierung der Messzelle erfolgt durch zwei Elektroden (H), die am Stempel und der unteren Auflagefläche angebracht sind. Die metallischen Teile der Messzelle dienen als elektrische Zuleitungen zur Probe. Der Hohlzylinder ist innen mit einer isolierenden Keramikhülse (J) ausgekleidet, so dass der Stromfluss zwischen den Elektroden nur durch die Probe erfolgen kann.

Die obere und untere Auflagefläche bestehen aus je zwei Teilen, die durch eine Keramikscheibe getrennt sind. Dies dient zur elektrischen Entkopplung von Messzelle und Presse.

Der Probenraum kann mit Hilfe einer Vakuumpumpe evakuiert werden. Der Untersatz besteht dazu aus einem inneren Zylinder und einem äußeren Ring, zwischen denen sich im oberen Teil ein Spalt befindet. Ein innenliegender O-Ring dichtet den Übergang

zum Hohlzylinder ab. Der Zwischenraum zwischen Hohlzylinder und dem Stempel wird durch einen weiteren O-Ring (I) verschlossen. Über einen Stutzen am Untersatz kann mit der Pumpe der gesamte Probenraum evakuiert werden.

Die silberfarbenen Teile des Presswerkzeugs bestehen aus gehärtetem Edelstahl, da dieser sowohl den einwirkenden Kräften standhalten, als auch den Strom zur Probe leiten kann. Für die schwarz dargestellten Teile der Auflageflächen wurde einfacher, gehärteter Stahl verwendet.

#### 3.2.2 Die Pressen

Zur Untersuchung der Pulverproben wird eine äußere Kraft auf die Messzelle ausgeübt. Im Rahmen dieser Arbeit kommen zu diesem Zweck zwei Pressen zum Einsatz: Für die Kompaktierungsmessungen wird ein Schwingprüfstand vom Typ PS250B der Firma Schenk verwendet, der als elektronisch geregelte hydraulische Presse dient. Die Messungen an Schichtsystemen aus dotiertem Probenmaterial werden mit Hilfe einer hydraulischen Handpresse Modell PW 10 der Firma P/O/Weber durchgeführt.

##### a) Elektronisch geregelte Hydraulikpresse

Der Schwingprüfstand ist in Abbildung 3.8 auf der rechten Seite zu erkennen. Es handelt sich um eine elektronisch geregelte Hydraulikanlage, die in der Materialforschung für die Erzeugung uniaxialer periodischer Zug- und Druckbelastungen auf eine eingespannte Probe verwendet wird. Der Betriebsdruck der Anlage beträgt  $280\text{bar}$ , so dass auch Proben von mehreren Zentimetern Durchmesser mit Kräften von bis zu  $250\text{kN}$  belastet werden können.

Für diese Arbeit wurde der Schwingprüfstand zu einer reinen Presse umfunktioniert, indem als Probenhalterungen zwei plane Stahlplatten verwendet werden, die als obere und untere Auflageflächen für die Messzelle dienen. Die Zug-Funktion der Anlage kommt nicht zum Einsatz. Aufgrund der Wahl dieses Betriebsmodus wird der Schwingprüfstand im Folgenden nur noch Presse genannt.

Neben einer Steuerkonsole zur direkten Bedienung verfügt die Presse über je einen BNC-Anschluss zur Vorgabe der Sollkraft und zur Abfrage der Istkraft auf die Messzelle. Beide Signale liegen als Spannung zwischen 0 und 10V vor und können über eine geeignete Schnittstelle mit einem PC verarbeitet werden.



Abbildung 3.8: Versuchsaufbau bei den Kompaktierungsmessungen.

#### **b) Hydraulische Handpresse**

Bei der verwendeten hydraulischen Handpresse handelt es sich um eine manuelle 2-Säulen Laborpresse, die in Abbildung 3.9 auf der linken Seite gezeigt ist. Sie kann in einem Kraftbereich bis zu  $130\text{kN}$  betrieben werden. Die Presse ist ungeregelt und wird über einen Hebelarm per Hand bedient. Genau wie die geregelte Hydraulikpresse verfügt die Handpresse über zwei plane Auflageflächen zum Einspannen des Presswerkzeugs.

Das Ablesen der Kraft geschieht über zwei Manometer mit unterschiedlich großer Skaleneinteilung: Das Manometer für den kompletten Kraftbereich bis  $130\text{kN}$  kann mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5\text{kN}$  abgelesen werden. Für den Kraftbereich bis  $30\text{kN}$  verfügt das Gerät über ein Niedrigkraft-Zweitmanometer mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\text{kN}$ . Das Zweitmanometer muss im kraftlosen Zustand geschaltet werden, d.h., wenn mit Kräften über  $30\text{kN}$  gearbeitet und die Probe nicht zwischendurch wieder entlastet werden soll, ist die Verwendung des Niedrigkraft-Manometers nicht möglich. Dies ist bei den meisten der durchgeführten Messungen der Fall.



Abbildung 3.9: Experimenteller Aufbau zu den Diodenmessungen.

#### 3.2.3 Kompaktierungsmessungen

Bei den Kompaktierungsmessungen werden die elektronischen Eigenschaften des Probenpulvers unter äußerer Krafteinwirkung untersucht. Dazu wird die elektronisch geregelte Hydraulikpresse verwendet. Für die Messungen und zur Steuerung der Presse werden verschiedene Mess- und Steuergeräte in mehreren Aufbauvarianten eingesetzt, die im Folgenden vorgestellt werden. An den Proben werden sowohl Gleich- als auch Wechselstrommessungen (DC- bzw. AC-) durchgeführt.

##### a) DC-Messungen mit einem Digitalmultimeter

Zur Bestimmung des DC-Widerstands der Probe wird die Messzelle an ein handelsübliches Digitalmultimeter mit RS232-Schnittstelle angeschlossen. Abbildung 3.10 zeigt das Blockschaltbild des Aufbaus. Zum Anschluss der Messzelle werden einfache Kabel mit Krokodilklemmen verwendet. Über ein serielles Schnittstellenkabel wird das Digitalmultimeter mit einem PC verbunden, der mit dem Programm „G-Log“ zeitabhängig das Messsignal aufzeichnet. Mit diesem einfachen Aufbau kann der Probenwiderstand mit

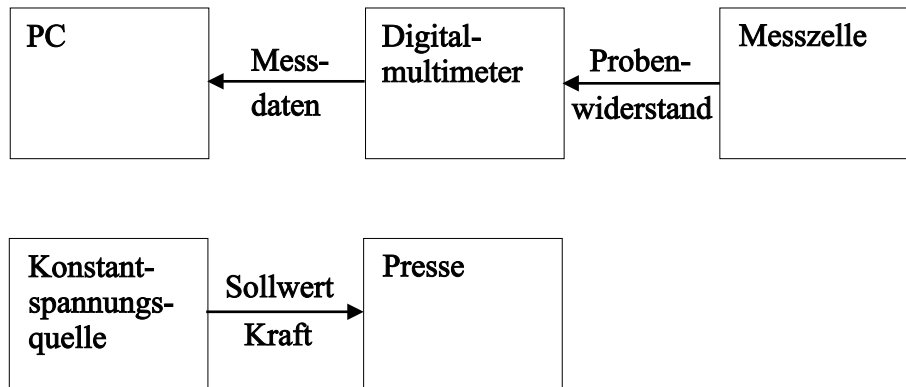


Abbildung 3.10: Blockschaltbild zu den DC-Messungen mit einem Digitalmultimeter.

einem Messpunkt pro Sekunde gemessen werden.

Zur Ansteuerung der Presse wird eine Konstantspannungsquelle verwendet. Diese ist mit einem BNC-Kabel direkt am Sollwerteingang für die Kraft angeschlossen. Das Ablesen der Istkraft auf die Messzelle erfolgt über die Steuerkonsole der Presse.

#### b) DC-Messungen mit einer PC-Schnittstellenkarte

Bei dieser Aufbauvariante wird ein PC mit einer analog/digital-Wandlerkarte (A/D-) des Typs AT-MIO-16E-10 der Firma National Instruments verwendet. Die Karte verfügt über ein Auflösungsvermögen von  $12\text{Bit}$  und einer Messrate von 100 Kilosamples (Messungen) pro Sekunde. Sie ist deshalb für die Datenprotokollierung mit hoher zeitlicher Auflösung besonders geeignet. Das Blockschaltbild ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

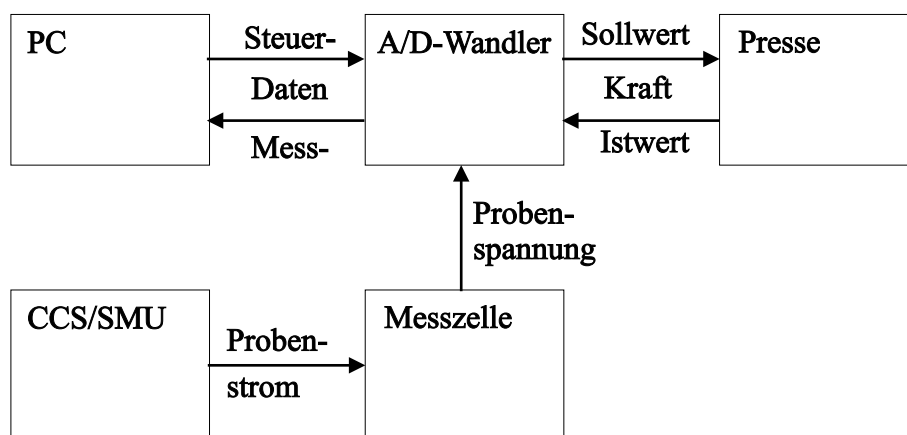


Abbildung 3.11: Blockschaltbild zu den DC-Messungen mit einer A/D-Wandlerkarte.

Über ein Spezialkabel ist die Karte mit einer Anschlussbox vom Typ NI BNC-2110 verbunden, die über mehrere separate BNC-Buchsen verfügt. Dort sind der Soll- und Istwertkanal der Presse sowie die Probe mit entsprechenden Kabeln angeschlossen. Alle Signale liegen als Spannungen an der A/D-Wandlerkarte vor. Das Kabel zur Probe verfügt messzellenseitig über Steckhülsen, mit denen es an die Elektroden der Messzelle angeschlossen ist.

Die eigentliche Messgröße bei den Kompaktierungsmessungen ist der elektrische Widerstand der Probe. Dieser ist bei vorgegebenem Strom proportional zur Probenspannung. Da die A/D-Wandlerkarte selbst keinen Strom zur Messung der Probenspannung bereitstellt, wird die Probe extern über eine Stromquelle versorgt. Zu diesem Zweck wird wahlweise eine Konstantstromquelle vom Typ Keithley 220 (Constant Current Source, CCS) oder eine Keithley 236 (Source Measure Unit, SMU) verwendet. Die CCS ist mit einem BNC-, die SMU mit einem Triaxialkabel an die Messzelle angeschlossen. Dazu verfügen beide Kabel über Krokodilklemmen. Das Einstellen des Probenstroms erfolgt von Hand über die Bedienelemente der Geräte.

Zur Steuerung der Presse und zur Aufnahme der Messwerte wird ein eigens für diesen Zweck entwickeltes LabView-Programm verwendet.

#### 3.2.4 pn-Messungen

Bei den pn-Messungen werden die elektronischen Eigenschaften von Schichtsystemen aus unterschiedlich dotierten Siliziumproben untersucht. Dabei wird die gleiche Messzelle wie bei den Kompaktierungsmessungen verwendet. Das einfachste Probensystem ist einer Halbleiterdiode nachempfunden: p-dotiertes Nanopulver wird auf einen n-dotierten Wafer geschichtet. In Anlehnung an den gleichrichtenden Effekt des pn-Übergangs in der Halbleiterdiode werden diese Messungen „pn-Messungen“ genannt.

Um eine Kraft auf die Proben auszuüben, wird die hydraulische Handpresse verwendet.

##### a) DC-Messungen mit der SMU

Bei dieser Aufbauvariante wird die SMU in Verbindung mit einem LabView-Programm zur Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien ( $I(U)$ -) verwendet. In Abbildung 3.12 ist das Blockschaltbild des Aufbaus dargestellt. Die SMU wird mit dem Triaxialkabel an die Messzelle und über ein GPIB-Kabel (IEEE 488.1) an den PC angeschlossen. Sowohl

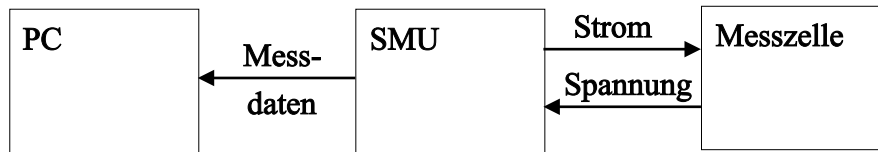


Abbildung 3.12: Blockschaltbild zu den pn-Messungen mit der SMU.

die Steuerung der SMU als auch die Protokollierung der Messwerte erfolgt über das LabView-Programm.

### b) DC-Messungen mit einem DMM und der CCS

Bei diesem Aufbau wird die CCS und ein Digitalmultimeter vom Typ Keithley 195A (Digitalmultimeter, DMM) verwendet. Abweichend zu den I(U)-Kennlinien mit der SMU werden hier mit einem modifizierten LabView-Programm Spannungs-Strom-Kennlinien (U(I)-) aufgenommen. Das Blockschaltbild ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

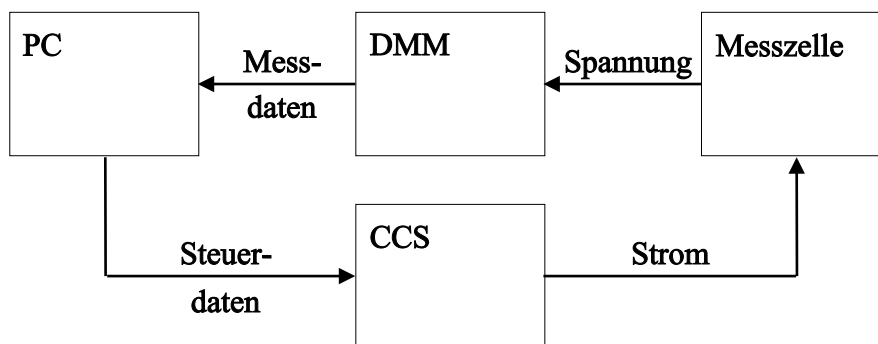


Abbildung 3.13: Blockschaltbild zu den pn-Messungen mit dem DMM und der CCS.

Die Probe wird mittels des BNC-Kabels mit den Steckhülsen an das DMM angeschlossen. Mit Hilfe eines BNC-T-Stücks wird die CCS ebenfalls an den Messeingang des DMMs angeschlossen, d.h., die Probe ist im Stromkreis parallel zum Multimeter geschaltet. Sowohl die CCS als auch das DMM sind über ein GPIB-Kabel an den PC angeschlossen.

### 3.2.5 Impedanzmessungen

Bei der Aufnahme von Impedanzspektren wird sowohl die geregelte Hydraulikpresse als auch die Handpresse verwendet. Die Impedanzmessungen werden mit einem Solartron

SI 1255 Frequency Response Analyser (FRA) mit einem Vorverstärker vom Typ Solartron SI 1296 Dielectric Interface (DI) zur Ausweitung des Messbereichs durchgeführt. Abbildung 3.14 zeigt das Blockschaltbild mit dem Spektrometer.



Abbildung 3.14: Blockschaltbild zu den Impedanzmessungen.

Der Anschluss der Messzelle an das DI erfolgt mit zwei BNC-Kabeln, wobei die Innenleiter die eigentlichen Messleitungen sind. Um das Signal-Rauschverhältnis des Messsignals zu verbessern, sind die Außenleiter gemeinsam geerdet. Das DI ist über BNC-Kabel mit dem Signalausgang und den Messeingängen des FRA verbunden.

Die Spektrometer sind über einen GPIB-Bus (IEEE 488.1) an einen PC angeschlossen. Das kommerzielle Messprogramm „Impedance Software“ der Firma Solartron übernimmt sowohl Steuerung der Geräte als auch die Aufnahme der Messwerte.

Zur Steuerung der geregelten Hydraulikpresse werden die gleichen Aufbauvarianten verwendet, wie sie in den Kapiteln 3.2.3 a) und b) beschrieben werden. Die Messung des Probensignals erfolgt hier jedoch durch den FRA.

### 3.3 Probenpräparation

#### 3.3.1 Befüllung der Messzelle

Als erster Arbeitsschritt vor allen Messungen wird die Messzelle mit dem Probenmaterial befüllt. Hierzu werden alle Einzelteile der Messzelle gründlich mit Isopropanol gereinigt, um grobe Verunreinigungen zu entfernen. Zur Vermeidung einer erneuten Verschmutzung und eines Zerkratzens der Oberfläche wird zur Handhabung der Pressplatten eine Kunststoffpinzette verwendet.

Vor dem Befüllen muss die Messzelle teilweise zusammengesetzt werden: Der Hohlzylinder wird in den Untersatz gesteckt und eine der Pressplatten eingesetzt, so dass die polierte Seite später in Richtung der Probe zeigt. Die weitere Prozedur richtet sich danach, ob Pulver oder Wafer eingefüllt werden.

Bei der Befüllung der Messzelle mit Pulver wird die gewünschte Probenmasse mit einer



Feinwaage in einem Wägeschälchen abgewogen. Dann wird das Pulver von oben in die Messzelle geschüttet.

Das Nanopulver besitzt eine sehr geringe Schüttdichte und ist teilweise elektrostatisch aufgeladen. 100mg des Pulvers erreichen dabei leicht ein Volumen von der vollen Größe des Probenraums von  $2,7\text{cm}^3$ . Um das gesamte Probenmaterial einzufüllen, ist es notwendig, sowohl den Wägevorgang als auch das Befüllen der Messzelle etappenweise durchzuführen. Ist der Zylinder voll, kann mit einem zusätzlichen Stempel das Pulver leicht vorkompaktiert und das restliche Probenmaterial eingefüllt werden. Das Vorkompaktieren erfolgt nur mit Handkraft und hat keinen Einfluss auf die Messergebnisse. Die elektrische Aufladung erschwert zudem das Einfüllen, da Partikel und Messzelle sich gegenseitig abstoßen.

Abschließend wird die zweite Pressplatte, ebenfalls mit der polierten Seite zur Probe, und der Pressstempel in den Hohlzylinder eingesetzt.

Die Befüllung der Messzelle mit Wafern ist deutlich einfacher: Sie sind so beschaffen, dass sie genau in die Bohrung des Hohlzylinders passen. Nach dem Wafer werden die zweite Pressplatte und der Stempel eingesetzt.

Um Beschädigungen der Pressplatten zu vermeiden, muss besonders auf die Sauberkeit der Grenzflächen zwischen Platten und Kristallen geachtet werden. Da Silizium sehr hart ist, prägen sich z.B. Pulver- und Kristallsplitter nicht in den Wafer, sondern in die Pressplatten ein, was zu einem erhöhten Verschleiß der polierten Flächen führt.

Bei der gleichzeitigen Befüllung der Messzelle mit Pulver und Wafer wird zunächst der Wafer und dann das Pulver wie oben beschrieben eingefüllt.

#### **3.3.2 Präparation der Wafer**

Freie Siliziumoberflächen reagieren mit dem Sauerstoff der Luft zu Siliziumdioxid und umgeben einen Kristall mit einer schlecht leitenden Hülle. Diese beeinflusst die Leitfähigkeit des Kristalls, was bei den hier durchgeführten Messungen unerwünscht ist. Deshalb muss die Oxidschicht durch Ätzen entfernt werden.

Zunächst werden die Wafer mit Argon von Staub gereinigt. Dann erfolgt ein 2.5 Minuten langer Ätzvorgang in 50%-iger Flusssäure. Nach der Entnahme wird die überschüssige Säure mit einem Filterpapier entfernt, die Probe nochmals mit Argon abgeblasen und an Ort und Stelle in die Messzelle eingesetzt.

Nach der Entnahme aus der Säure beginnt der Wafer erneut zu oxidieren, weshalb ein umgehender Beginn der Messung erforderlich ist.

Die direkte Transferzeit einer Probe bis zum Start der ersten Messung beträgt ca. 5 Minuten.

Bei den Proben, die aus einem geätzten Wafer und Pulver bestehen, kommt noch die Transferzeit zur Waage und die Zeit zum Befüllen der Messzelle mit Pulver hinzu. Bei vorhergehender Vorbereitung der gewünschten Pulvermenge kann die erste Messung nach ca. 15 Minuten gestartet werden.

Aufgrund des hohen zeitlichen Aufwands beim Ätzen werden bei den Messungen auch unbehandelte Wafer verwendet. Diese werden zur Präparation nur mit Isopropanol gereinigt.

## 3.4 Experimentelle Durchführung

Zunächst wird die Messzelle mit den beiden Auflageflächen vervollständigt, mittig auf den unteren Stempel der verwendeten Presse platziert und die Zuleitungen angeschlossen. Dann folgen die spezifischen Arbeitsschritte für die verschiedenen Aufbauvarianten.

### 3.4.1 Inbetriebnahme der geregelten Hydraulikpresse

Zur Kontrolle der Kraft auf die Messzelle verfügt die Presse über eine interne PID-Regelung, die ständig den Istwert mit dem Sollwert vergleicht. Im Falle einer Regelabweichung wird der Hydraulikdruck auf den Pressstempel entsprechend verändert.

Es muss eine geschlossene Regelstrecke vorliegen, da die Presse bei fehlender Istkraft-Information unkontrollierte Bewegungen mit dem Stempel ausführt. Aus diesem Grund wird zunächst ein Kontakt der Messzelle mit der oberen Auflagefläche der Presse hergestellt. Dies erfolgt durch die Bewegung der Pressstempel, wobei die Bedienung der Anlage über die Steuerkonsole erfolgt. Aus Sicherheitsgründen arbeitet die Presse dabei im sogenannten Einrichtmodus, in dem nur 10% der nominalen Leistung zur Verfügung stehen. Wenn der Kontakt zwischen Messzelle und Auflagefläche hergestellt ist, wird eine Kraft von typischerweise 1-2kN eingestellt. Bei kleineren Kräften ist der Regelkreis nicht sicher geschlossen, da der verwendete Drucksensor dort bereits im unteren Grenzbereich arbeitet.

Anschließend werden die Presse und die externen Sollwertgeber kalibriert. Je nach Aufbauvariante handelt es sich dabei um die Konstantspannungsquelle oder den PC mit der A/D-Wandlerkarte. Beide geben zum Kalibrieren eine Spannung von  $0,2V$  aus, die einer Kraft von  $5kN$  entsprechen soll. Die Presse wird auf 100% Leistung geschaltet, und die Steuerung durch den externen Sollwert gestartet. Aufgrund der vorgewählten  $1 - 2kN$  zum Schließen des Regelkreises stellt sich eine Kraft von  $6 - 7kN$  ein. Über die Steuerkonsole wird die Kraft wieder auf  $5kN$  reduziert, so dass der externe Sollwert mit dem Istwert übereinstimmt. Nun können die Messungen gestartet werden.

### 3.4.2 Kompaktierungsmessungen

Bei den Kompaktierungsmessungen wird ein stufenförmiges Kraftprofil verwendet, wie es in Abbildung 3.15 dargestellt ist. Die Kraft bleibt über ein ausgewähltes Zeitintervall

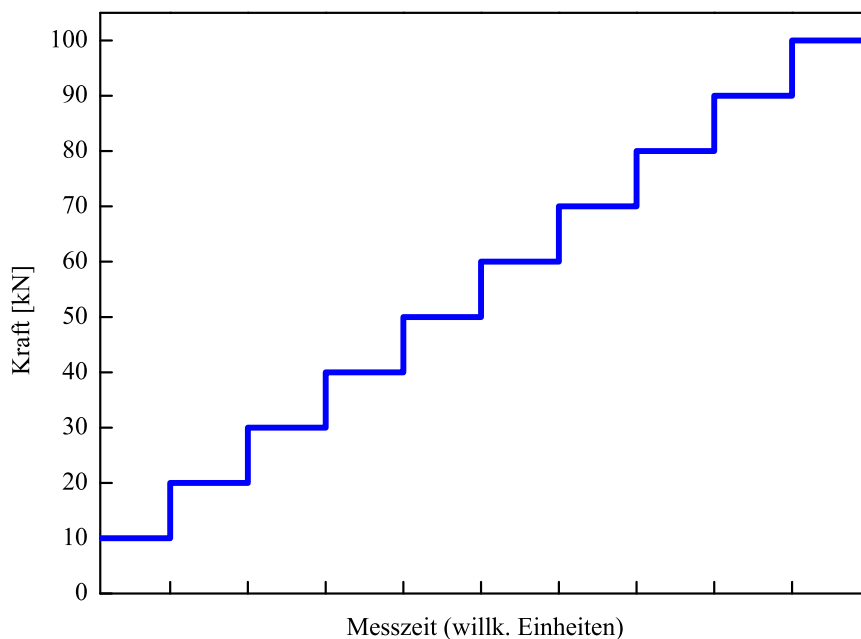


Abbildung 3.15: Kraftprofil bei den Kompaktierungsmessungen.

konstant und wird dann abrupt auf einen höheren Wert verändert. Typische Werte sind 15 Minuten Stufenbreite,  $10kN$  Stufenhöhe und eine maximale Kraft von  $100kN$ . Diese Parameter variieren zwischen den Messungen an verschiedenen Proben.

Bei der Verwendung des Messaufbaus nach Kapitel 3.2.3 a) kann die Kraft in Stufen

zwischen 5 und  $50kN$  verändert werden. Das gezeigte Kraftprofil wird per Hand eingestellt. Mit Hilfe des Programms G-Log werden die Messdaten aufgezeichnet, wobei das Digitalmultimeter direkt den Widerstand der Messzelle bestimmt.

Beim Aufbau nach Kapitel 3.2.3 b) wird nach dem Anschließen der Zuleitungen zur Messzelle das LabView-Programm mit den gewünschten Parametern gestartet. Es können die zeitliche Breite und die Höhe der Stufen im Kraftprofil eingestellt werden. Nach dem Start beginnt das Programm den Sollwert von  $5kN$  an die Presse auszugeben, der für das Kalibrieren von Programm und Presse nötig ist.

Anschließend wird der Strom mit Hilfe der CCS oder SMU an die Probe angelegt. Die an den Messzelle abfallende Spannung kann auf dem Monitor des PC's verfolgt werden. Da sie sich bei konstantem Strom beim Umschalten der Kraft ändert, muss der Strom so gewählt werden, dass bei einem Umschaltvorgang die Spannung innerhalb des Messbereichs zwischen 0 und  $10V$  bleibt. Die untere Grenze der Spannung ist durch das Auflösungsvermögen der  $12Bit$  A/D-Wandlerkarte gegeben, die den Messbereich in 4096 Schritte von  $2,4mV$  einteilt.

Die maximale Spannung, bei der die A/D-Wandlerkarte betrieben werden darf, beträgt  $10V$ , weshalb diese Spannung an der CCS und der SMU als maximaler Wert eingestellt wird.

Nun wird die eigentliche Messung am PC gestartet, wodurch das Kraftprofil automatisch durchgefahen wird. Die Probenspannung muss von Zeit zu Zeit kontrolliert werden, da die Änderung des Probenwiderstands bei den Pulverproben zum Teil mehrere Dekaden durchläuft, und deshalb die Probenspannung den Messbereich verlassen kann. Eine Veränderung des Probenstroms ist entsprechend zu protokollieren.

Wenn das Kraftprofil abgearbeitet wurde, kann die Kraft langsam wieder bis auf  $2kN$  reduziert werden. Dazu wird im Messprogramm ein Kraftgradient in Newton pro Sekunde angegeben. Ein zu schnelles Entspannen führt aufgrund von mechanischer Verspannungen innerhalb der Probe zur Ausbildung von Presskegeln, die zum Zerbrechen des Presslings führen können [12].

Abschließend wird die Presse abgeschaltet und die Messzelle entnommen.

#### 3.4.3 pn-Messungen

Bei den Messungen zu den pn-Übergängen wird die hydraulische Handpresse verwendet. Die gewünschte Kraft kann direkt und ohne einen Mindestwert eingestellt werden. Nach dem Einstellen muss einige Sekunden gewartet werden, bis ein stabiler Wert erreicht ist. Die Kraft sinkt anfangs immer um einen Wert von ca.  $1kN$ .

Nach dem Anschließen der Zuleitungen werden die Messungen vollautomatisch vom PC und den Messgeräten durchgeführt. Dazu werden zwei verschiedene Labview-Programme verwendet. Das eine dient zur Steuerung der SMU und zur Aufnahme von I(U)-Kennlinien. Das andere zur Messung von U(I)-Kennlinien mit der CCS und dem DMM. Die Messung einer Kennlinie dauert dabei je nach Anzahl der Messpunkte nur ca. eine Minute. Als Programmparameter können unter anderem der Messbereich und die Messgenauigkeit eingestellt werden.

Auch hier wird das stufenförmige Kraftprofil verwendet. Dies kann aber nicht so abrupt eingestellt werden wie bei den Kompaktierungsmessungen, da die Presse von Hand bedient wird. Da nur Messungen bei konstanten Kräften untersucht werden, ist die Form der Kraftübergänge unerheblich.

#### 3.4.4 Impedanzmessungen

Das Verfahren bei den Impedanzmessungen entspricht dem der vorangehenden Kapitel. Als Messgerät wird jedoch der FRA mit dem DI verwendet. Beide werden von einem entsprechenden Messprogramm über den PC gesteuert. Als Parameter können unter anderem der Frequenzbereich und die elektrische Vorspannung der Probe eingestellt werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Kompaktierungsmessungen an Nano- und Mikropulvern

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen die Ergebnisse von Kompaktierungsmessungen an einer Probe aus  $109\text{mg}$  Nanopulver und einer Probe aus ca.  $200\text{mg}$  Mikropulver (MP1)<sup>1</sup>, gemessen in der geregelten Hydraulikpresse. Aufgetragen ist der elektrische Widerstand der Proben in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Kräften. Es wurden stufenförmige Kraftprofile verwendet, die ebenfalls in den Abbildungen dargestellt sind. Die Sprünge in den Widerständen entsprechen dabei den vertikalen Flanken der Profile.

Es zeigt sich bei beiden Pulvern ein ähnlicher Kurvenverlauf: Der Widerstand nimmt mit steigender Kraft ab, wobei er zum Zeitpunkt des Umschaltens der Kraft abrupt auf einen kleineren Wert springt. Der Betrag der sprungbedingten Änderung nimmt mit steigender Kraft ab. Zwischen  $10$  und  $50\text{kN}$  verringert sich der Widerstand um  $96\%$  für das Nano- und  $86\%$  für das Mikropulver.

Bei konstanter Kraft zeigen die Messkurven eine Unterstruktur, die für  $20\text{kN}$  vergrößert in der Abbildung 4.3 dargestellt ist. Dabei wurden die Widerstände auf das jeweilige Maximum und die Zeit auf den ersten Messpunkt bei dieser Kraft normiert, um die Kurven direkt vergleichen zu können. Auch hier ist der Verlauf der Messkurven bei beiden Pulvern ähnlich: Nach dem Umschalten der Kraft auf  $20\text{kN}$  steigt der Widerstand rasch bis zu einem Maximum an, was in diesem Beispiel beim Nanopulver ca.  $370$  und beim Mikropulver ca.  $150$  Sekunden dauert.

Dem Maximum folgt ein Absinken des Widerstands auf einer großen Zeitskala, zu dessen Untersuchung Langzeitmessungen an  $196\text{mg}$  Nanopulver und  $280\text{mg}$  Mikropulver durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.4 dargestellt, wobei der Widerstand jeweils auf das Maximum,  $758\text{k}\Omega$  beim Nanopulver und  $326\text{k}\Omega$  beim Mikropulver, normiert wurde. Zwischen  $4500$  und  $6500$  Sekunden liegt beim Na-

---

<sup>1</sup>Die Nomenklatur der Proben richtet sich nach Kapitel 3.1. MP1 und MP2 sind verschiedene Pulver aus Mikropartikeln.

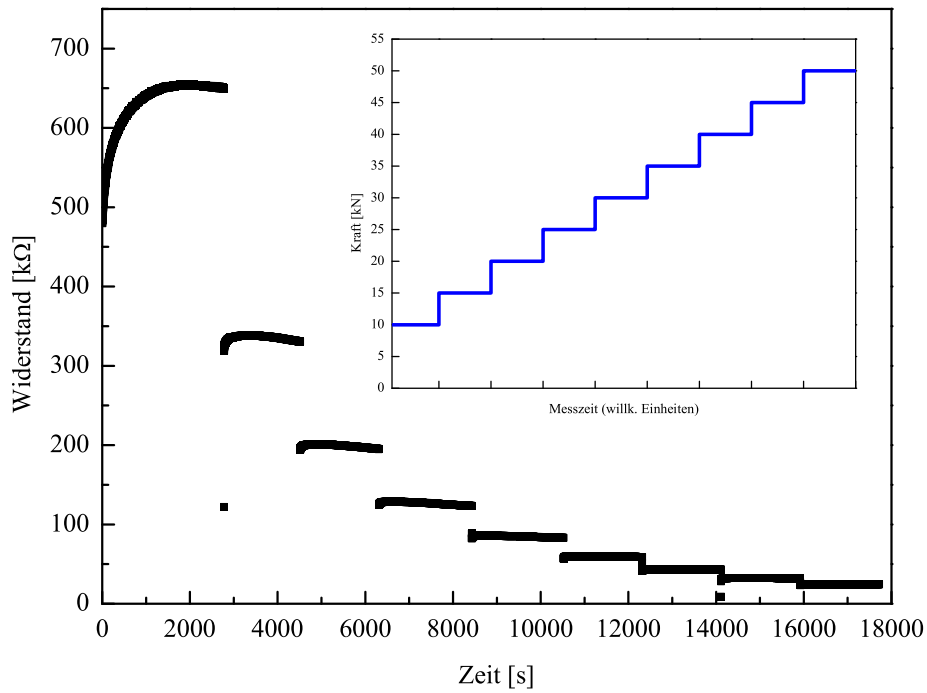


Abbildung 4.1: Kompaktierungsmessung an  $109\text{mg}$  Nanopulver bei verschiedenen Kräften und das verwendete stufenförmige Kraftprofil.

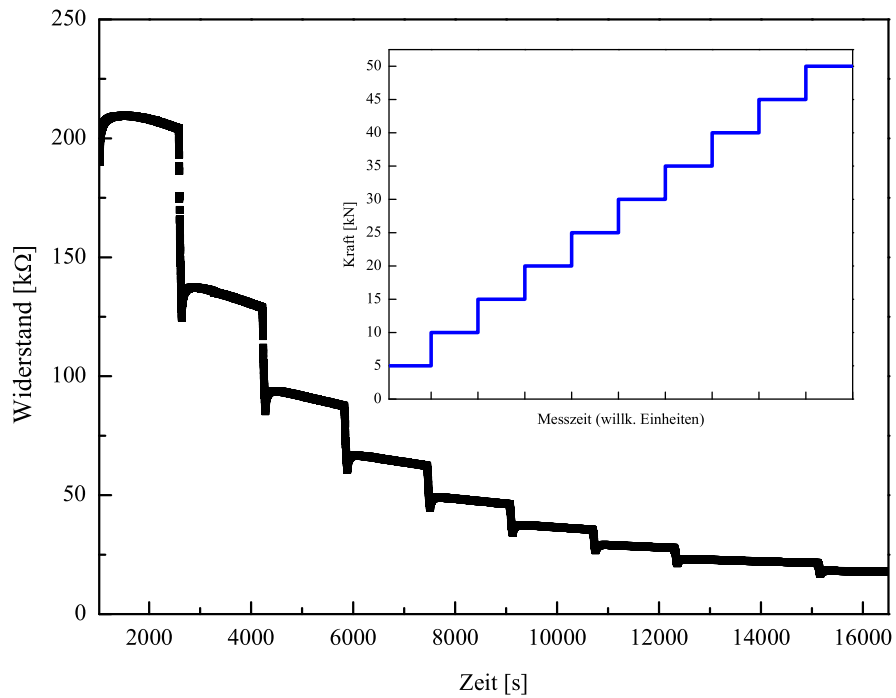


Abbildung 4.2: Kompaktierungsmessung an ca.  $200\text{mg}$  Mikropulver bei verschiedenen Kräften und das verwendete stufenförmige Kraftprofil.

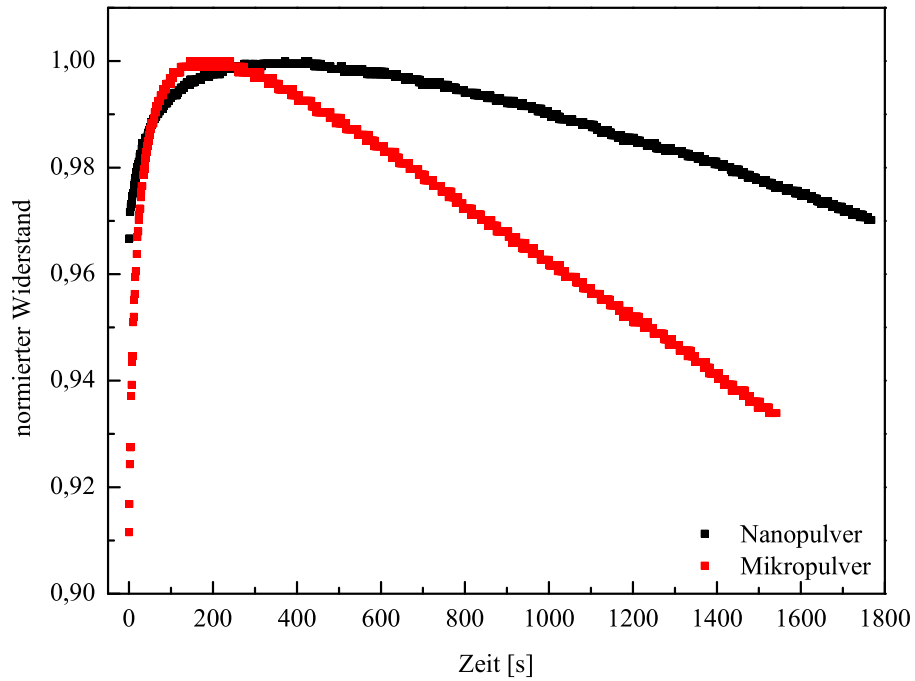


Abbildung 4.3: Kompaktierungsmessung an Nano- und Mikropulver bei  $20kN$  (normierte Ausschnittsvergrößerungen der Abbildungen 4.1 und 4.2).

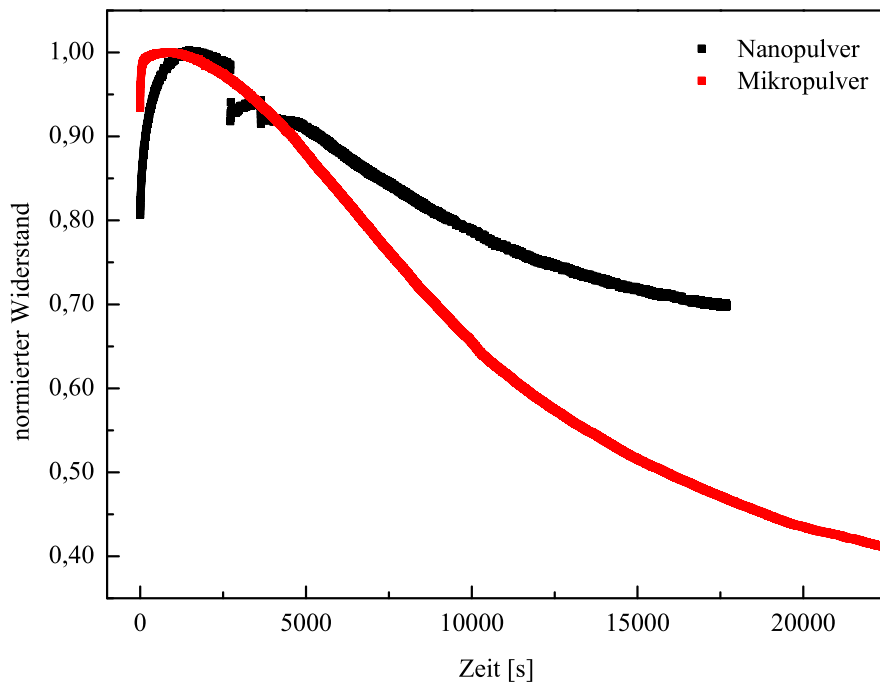


Abbildung 4.4: Kompaktierungsmessung an Mikro- und Nanopulvern bei  $10kN$  über mehrere Stunden (normierte Darstellung).



nopulver eine Störung des Probensignals verursacht durch einen Wackelkontakt vor.

Man erkennt, dass der Widerstand des Mikropulvers deutlich schneller als der des Nanopulvers sinkt. Beide Messkurven zeigen einen Krümmungswechsel, so dass man einen asymptotischen Verlauf in Richtung eines Minimums erwartet, welches unterhalb des Minimums bei Umschalten der Kraft liegt und auch nach den dargestellten fünf bzw. sechs Stunden noch nicht erreicht wird.

Der Zeitpunkt und der Betrag des Minimums zu Beginn der Kraftstufe können hier nicht genauer charakterisiert werden, da die zeitliche Auflösung von einem Messpunkt pro Sekunde nicht ausreicht. Dieser Bereich wird in Kapitel 4.5 noch genauer betrachtet werden.

Der Widerstandsverlauf beim Umschalten zwischen zwei Kräften kann in drei Bereiche eingeteilt werden:

Zunächst springt der Widerstand abrupt auf einen kleineren Wert, was einer Kompaktierung des Pulvers, einer Veränderung des Netzwerkes aus Kraftlinien und der Deformation der Pressplatten und der Partikel zugeordnet werden kann. Dann folgt ein rascher Wiederanstieg bis zu einem Maximum, was einer Reaktion des Probensystems auf die äußere Krafteinwirkung in Form einer Relaxation entspricht. Diese beiden Bereiche werden in Kapitel 4.5 genauer untersucht.

Den dritten Bereich bildet das langsame, kontinuierliche Absinken des Widerstands nach Überschreiten des Maximums. Hier liegt eine kriechende Nachkompaktierung des Pulvers vor, die mit Hilfe der Auswertung der Probendicken nach der Entnahme aus der Messzelle in Kapitel 4.2 und der Impedanzspektroskopie in Kapitel 4.3 im Detail diskutiert wird.

Das beobachtete Verhalten von Nano- und Mikropulver bestätigt im Wesentlichen die Ergebnisse der Diplomarbeit von V. Tchernychev über das gleiche Probenmaterial, die dieser Arbeit vorangegangen ist [13]. Dort wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und elektronischen Modellen zur Beschreibung von Partikelsystemen die zeitliche Änderung des Widerstands bei einer konstanten Kraft auf eine Umordnung der Partikel und die Kompaktierung des Pulvers zurückgeführt.

## 4.2 Presslingsdicken und -dichten

Da eine in situ-Messung der Presslingsdicken nicht zur Verfügung stand, wurden diese, soweit dies möglich war, nachträglich mit einer Mikrometerschraube ermittelt. Eine vollständige Liste aller ermittelten Probendicken befindet sich in den Tabellen 6.1 und 6.2 im Anhang.

Die Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen die Probendicken in Abhängigkeit der eingewogenen Pulvermasse für das Nano- und Mikropulver. Die angegebenen Kräfte entsprechen der maximalen Kraft, die auf die Presslinge eingewirkt hat.

Bei beiden Pulversorten zeigt sich, dass bei den unterschiedlichen Kräften zwischen Einwaage und Presslingsdicke ein linearer Zusammenhang besteht. Aus den Steigungen  $m$  der Ausgleichsgeraden in den Abbildungen 4.5 und 4.6 lassen sich zusammen mit dem Durchmesser  $D = 13,0\text{mm}$  der Presslinge deren Dichten  $\rho = (\pi \cdot (\frac{D}{2})^2 \cdot m)^{-1}$  bestimmen. Zusätzlich ist die relative Dichte bezogen auf die Dichte des Silizium-Volumenmaterials  $\rho = 2,33\text{g/cm}^3$  in Tabelle 4.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass die beiden Pulver mit wach-

Tabelle 4.1: Dichten der Presslinge aus Nano- und Mikropulver in Abhängigkeit der maximalen Kraft und Vergleich zum Volumenmaterial.

Kraft [kN]	Dichte Nano- pulver [g/cm <sup>3</sup> ]	[%] des Volumenmaterials	Dichte Mikro- pulver [g/cm <sup>3</sup> ]	[%] des Volumenmaterials
10	0,98	42,1	-	-
50	1,15	49,6	1,58	67,8
100	1,30	55,6	1,78	76,4

sender Kraft stärker kompaktiert werden. Dies steht in Einklang mit der kraftabhängigen Widerstandsverringerung und Kapazitätsvergrößerung, die in den Kapiteln 4.1 und 4.3 diskutiert werden. Die Kompaktierung des Pulvers bedeutet eine Reduzierung der Hohlräume in der Probe und erhöht sowohl die Dichte des Pulvers als auch die Zahl der Partikelkontakte, was zu einem geringeren effektiven Widerstand führt.

Ein ähnlicher Wert für die Dichte von Nanopulvern wurde in [14] für  $\text{ZrO}_2$ -Partikel gefunden. Bei den dort betrachteten Pulvern wird bei einem Druck von ca.  $700\text{MPa}$  eine relative Dichte von ca. 45% in Bezug auf das Volumenmaterial erreicht.

Bei gleicher Krafteinwirkung wird beim Mikropulver eine höhere Dichte erreicht als beim Nanopulver, woraus sich schließen lässt, dass die Partikelgröße einen Einfluss auf das Kompaktierungsverhalten hat. Dieser Effekt wird in [14] der größeren spezifischen Kontaktfläche zwischen den Nanopartikeln zugeordnet, wodurch die Reibung maßgeblich

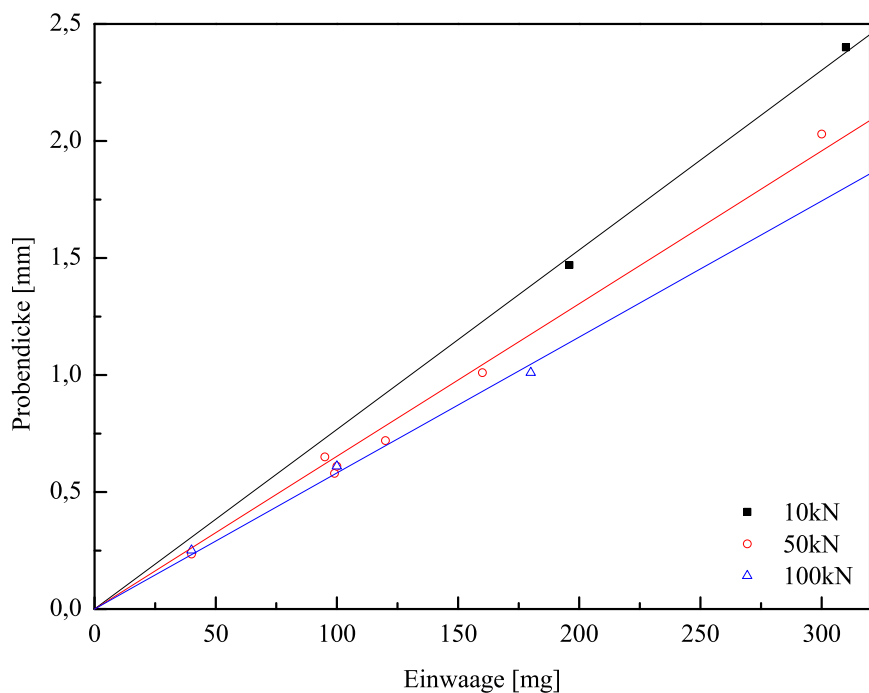


Abbildung 4.5: Dicke der Presslinge aus Nanopulver nach der Entnahme aus der Messzelle. Die Symbole entsprechen der maximalen Kraft auf die Probe.

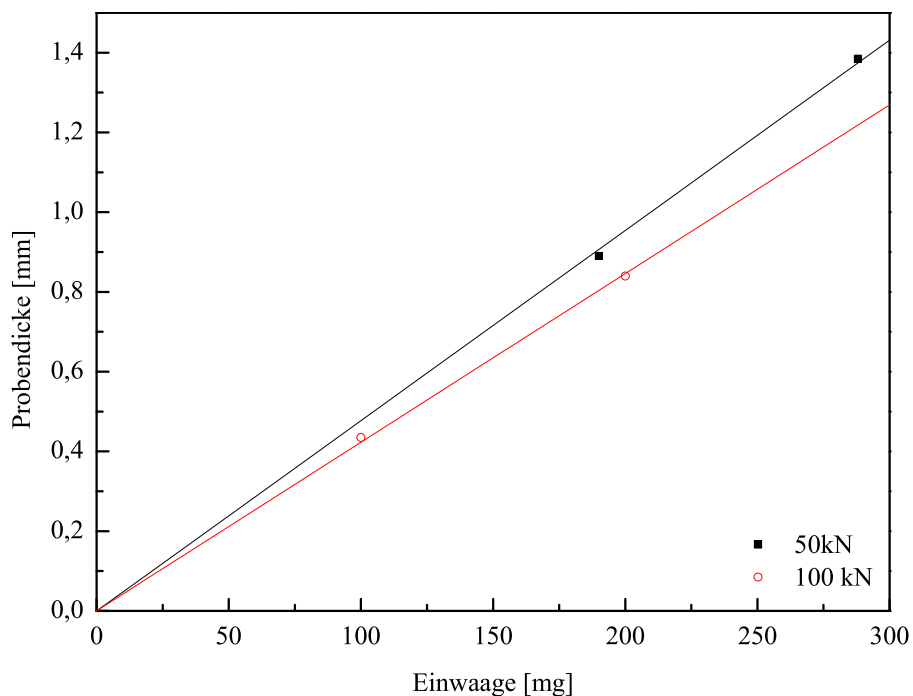


Abbildung 4.6: Dicke der Presslinge aus Mikropulver nach der Entnahme aus der Messzelle. Die Symbole entsprechen der maximalen Kraft auf die Probe.

erhöht und die Umordnung der Partikel stärker eingeschränkt wird als bei größeren Partikeln.

Dies kann bei den Kompaktierungsmessungen zu zwei Effekten führen: Zum einen werden bei Verwendung der geregelten Hydraulikpresse die Proben vor der Messung bereits mit einer Kraft von ca.  $6 - 7kN$  belastet. Diese wird zum Einrichten der Anlage benötigt (vgl. Kapitel 3.4.1). Zum anderen lässt sich das Mikropulver bei 50 und  $100kN$  stärker kompaktieren als das Nanopulver, weshalb es mit großer Wahrscheinlichkeit auch zu Beginn der Messung schon eine höhere Dichte besitzt. Relativ dazu kann das Mikropulver dann nicht mehr so stark kompaktiert werden.

Der zweite Effekt erklärt das schnellere Absinken des Widerstands beim Mikropulver in den Abbildungen 4.3 und 4.4, da die geringere Reibung eine schnellere Nachkompaktierung ermöglicht.

### 4.3 Impedanzmessungen

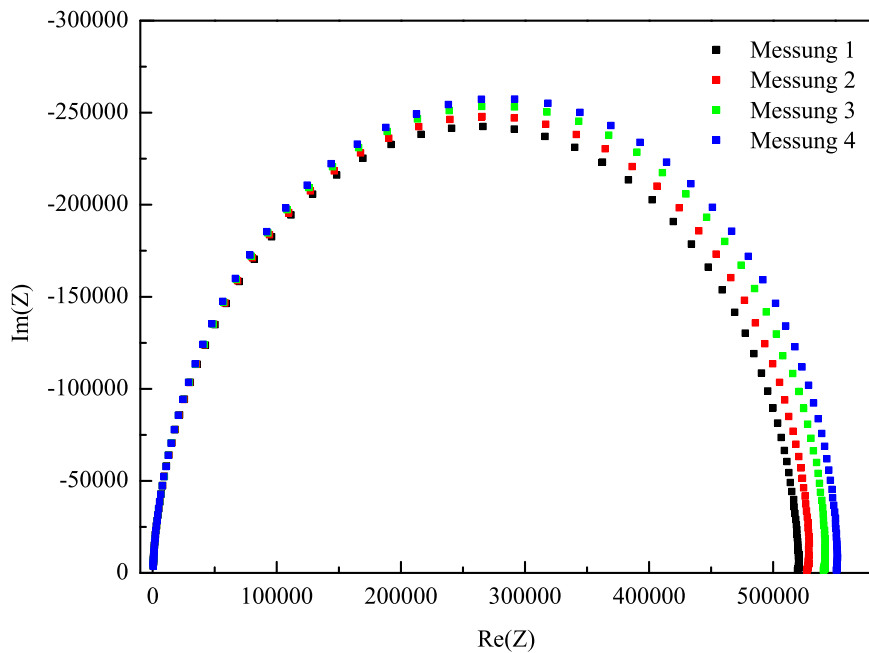


Abbildung 4.7: Vier Impedanzmessungen in Folge an  $113mg$  Nanopulver bei  $10kN$ .

Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis von Impedanzmessungen an einer Probe aus  $113mg$  Nanopulver bei  $10kN$ . Es wurden vier Messungen in direkter Abfolge durchgeführt, wo-

bei der Aufnahme eines Spektrums ca. acht Minuten dauert. Man erkennt die in Kapitel 2.2 diskutierten Halbkreise, die mit einem RCPE-Glied als Teil des Ersatzschaltbildes beschrieben werden können. Es fällt auf, dass der Durchmesser der Halbkreise von der ersten bis zur vierten Messung zunimmt. Dies entspricht der Widerstandszunahme zu Beginn eines Kompaktierungsschrittes, die ebenfalls bei DC-Messungen im Kapitel 4.1 beobachtet wurde. Aus den aufgenommenen Impedanzspektren werden die Kapazität, der Widerstand der Grenzflächen und der Übergangswiderstand mit Hilfe des Fit-Programms „Visfit“ ermittelt.

Abbildung 4.8 zeigt das Ergebnis der Auswertungen der Impedanzspektren. Als Ersatzschaltbild wurde eine Reihenschaltung aus einem Übergangswiderstand und einem RCPE-Glied verwendet. Dargestellt ist die Kapazität in Abhängigkeit der Kraft und der

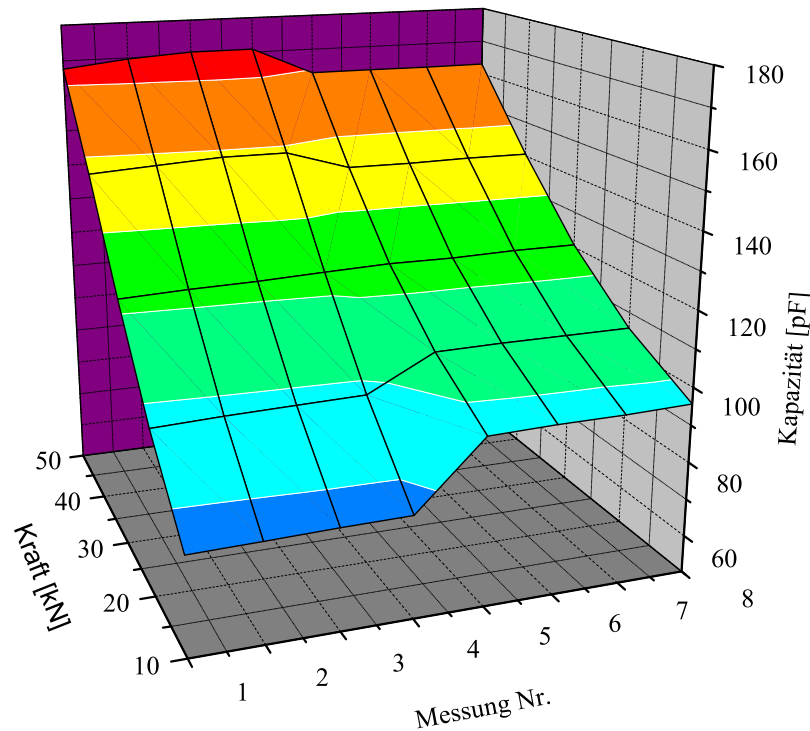


Abbildung 4.8: Impedanzmessung an 113mg Nanopulver, wobei zweimal ein stufenförmiges Kraftprofil angewandt wurde.

Messungsnummer.

Es wurde ein stufenförmiges Kraftprofil von 10 bis 50 kN mit 10 kN Stufenhöhe verwendet. Die Breite der Stufen beträgt ca. 32 Minuten, was der Dauer von vier Im-

pedanzmessungen entspricht. Das verwendete Kraftprofil wurde zweimal durchlaufen, wobei sich die Messungen eins bis vier jeweils auf den ersten Durchlauf und die Messungen fünf bis acht auf den zweiten Durchlauf beziehen.

Es zeigt sich, dass sich die Kapazität der Probe mit wachsender Kraft vergrößert, wobei sie bei der maximalen Kraft von  $50kN$  auf mehr als das Doppelte ihres ursprünglichen Werts von ca.  $80pF$  steigt.

Eine Diskussion dieses Effekts in Hinblick auf Impedanzmessungen befindet sich in [13]. Dort wurde mit dem gleichen Probenmaterial und Schaltungsmodell versucht, die Kapazität mit Hilfe des „Brick-Layer“-Modells [15] den Korngrenzen zwischen den Partikeln zuzuordnen. Es ergab sich, dass die Grenzschicht 100 – 1100% des Partikeldurchmessers beträgt, was physikalisch nicht sinnvoll ist.

In dieser Arbeit wird alternativ die Kapazitätsänderung mit der Änderung des Abstands der Pressplatten erklärt. Die Betrachtung der Leerkapazität der Messzelle in Kapitel 4.4 bestärkt diese Annahme. Im Modell eines Plattenkondensators entspricht eine Kapazitätserhöhung der Verringerung des Plattenabstands, d.h., die Dichte des Pulvers wird vergrößert.

Bei einer konstanten Kraft kann man ebenfalls ein leichtes Ansteigen der Kapazität beobachten. Dies entspricht dem Bild des langsamen Nachkompaktierens der Probe, wie es bereits diskutiert wurde.

Beim Zurückschalten der Kraft von 50 auf  $10kN$  sinkt die Kapazität der Probe wieder auf ca.  $100pF$ , d.h. es sind elastische Prozesse beteiligt. Anschließend zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der Kapazität wie beim ersten Durchlauf. Aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 4.2 ist zu erwarten, dass das Probensystem beim Zurückschalten der Kraft auf  $10kN$  nicht wider in seinen Ausgangszustand zurückkehrt, da die Kompaktierung teilweise erhalten bleibt. In wieweit sich der elastische Anteil der Kompaktierung auf die elektronischen Eigenschaften der Proben auswirkt, kann ohne die genaue Kenntnis des Plattenabstands nicht ermittelt werden.

Bei der erneuten Erhöhung der Kraft erreicht die Probenkapazität nicht mehr den Wert des Maximums beim ersten Durchlauf. Dies ist mit dem angenommenen Kompaktierungsmodell nicht zu erklären.

Die gleichen Messungen wurden mit  $260mg$  Mikropulver (MP1) durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Qualitativ zeigt sich der gleiche Verlauf wie beim

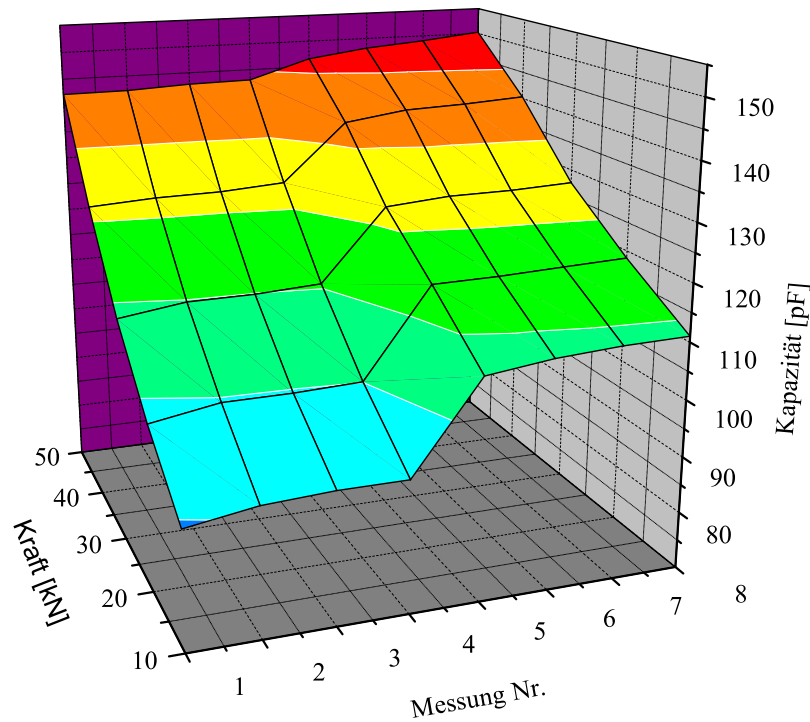


Abbildung 4.9: Impedanzmessung an 260mg Mikropulver, wobei zweimal ein stufenförmiges Kraftprofil angewandt wurde.

Nanopulver, jedoch ist die relative Änderung der Kapazität auf einer Kraftstufe größer und zwischen den einzelnen Stufen kleiner als beim Nanopulver. Beim zweiten Durchlauf ist die Kapazität bei  $50\text{ kN}$  größer als beim ersten Durchlauf, d.h. für das Mikropulver entspricht der Kapazitätsverlauf dem Kompaktierungsmodell.

Hier werden ebenfalls die Annahmen aus Kapitel 4.2 bezüglich des kleineren Betrages und der höheren Geschwindigkeit der Kompaktierung des Mikropulvers gegenüber dem Nanopulver bestätigt. Bei konstanter Kraft zeigt das Mikropulver eine schnellere Erhöhung der Kapazität, d.h., die Verringerung des Plattenabstand bzw. die Vergrößerung der Dichte erfolgt schneller als beim Nanopulver.

Die kleinere Änderung der Kapazität zwischen den verschiedenen Kräften entspricht dem Bild, dass das Mikropulver zum Beginn der Messung schon stärker vorkompaktiert ist als das Nanopulver.

Es fällt auf, dass die absoluten Werte der Kapazität des Mikro- und des Nanopulvers fast identisch sind. Dabei ist zu beachten, dass nach Kapitel 4.2 der Pressling aus Mikropulver

fast doppelt so dick ist ( $1,1mm$ ) wie der aus Nanopulver ( $0,61mm$ ). Mit Hilfe der effektiven Dielektrizitätszahl, wie sie nach Brüggeman in Kapitel 2.3 diskutiert wurde, und der Dichte der Pulver nach Kapitel 4.2 folgt, dass bei  $50kN$  die Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  des Mikropulvers 7,36 und die des Nanopulvers 5,35 ist. Damit ergibt sich mit der Fläche  $A$  der Pressplatten und dem Abstand  $d$  entsprechend für die Kapazitäten  $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r A/d$   $7,86pF$  für das Mikro- und  $10,3pF$  für das Nanopulver. Diese Werte weichen nur leicht voneinander ab.

Es ist zu beachten, dass bei der Verwendung des Fitprogramms ein konstanter Faktor für die Geometrie der Proben auftritt, der bei den Pulverproben aufgrund der fehlenden Dickeninformation während der Messung unbekannt ist. Deshalb ist ein direkter Vergleich der Absolutwerte der Kapazitäten nur bedingt möglich.

Ein zusätzlicher Beitrag durch den Hohlzylinder, in dem die Proben sich befinden, muss ebenfalls, wie in Kapitel 4.4 geschildert, berücksichtigt werden.

#### 4.4 Leerkapazität der Messzelle

Um den Betrag der Leerkapazität der Messzelle bestimmen zu können, wurde diese anstatt mit Silizium mit einem  $1M\Omega$ -Widerstand bestückt. Der Abstand der Pressplatten mit der Fläche  $A = 132mm^2$  betrug bei dieser Messung ca.  $d = 2,7mm$ , so dass sich für einen mit Luft gefüllten Plattenkondensator folgende Kapazität ergibt:

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{d} = 0,42pF.$$

Bei der Impedanzmessung am Widerstand liegen die Messpunkte wie beim Pulver auf einem Halbkreis, d.h. sie können mit einem RC-Glied assoziiert werden. Aus der Bestimmung der Kapazität mit dem Programm „Visfit“ erhält man eine Kapazität von  $40pF$ , d.h. eine deutlich Abweichung zum berechneten Wert.

An dieser Stelle muss beachtet werden, dass die Ergebnisse, die von Fitprogramm ermittelt werden, aufgrund der Probengeometrie nur bis auf einen konstanten Geometriefaktor bestimmt sind. Bei der Verwendung des gleichen Geometriefaktors erhält man für die  $1M\Omega$ -Probe sowie das Nano- und Mikropulver aus Kapitel 4.3 eine Kapazität in der gleichen Größenordnung. Da man aber z.B. eine unterschiedliche Dielektrizitätszahl in den Systemen erwartet, die sich nicht in den Impedanzmessungen widerspiegelt, soll im Folgenden der Einfluss der Messzelle auf die Gesamtkapazität abschätzt werden.



Dazu wird eine Parallelschaltung von einem Platten- und eine Zylinderkondensators betrachtet, die der Messzelle nachempfunden ist.

Die beiden Pressplatten bilden den Plattenkondensator mit der Kapazität

$$C = \varepsilon_0 A \frac{\varepsilon_{r,S_i}}{d}.$$

Der Hohlzylinder selbst bildet einen Zylinderkondensator, wobei der innenliegende Pressstempel und die obere Pressplatte das eine und der Außenzylinder das andere Potential trägt. Beide sind durch ein isolierendes Keramikrohr getrennt, das eine Dicke von  $1,6\text{mm}$  und eine Dielektrizitätszahl von ca.  $\varepsilon_K = 9$  besitzt. Die untere Pressplatte hat dasselbe Potential wie der Hohlzylinder, d.h. es trägt keine weitere Kapazität bei. Für die Kapazität des Zylinders ergibt sich also

$$C = \frac{2\pi\varepsilon_0}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} \varepsilon_K l.$$

$r_a = 14,6\text{mm}$  und  $r_i = 13\text{mm}$  sind der Außen- und der Innendurchmesser der Keramikhülse. Die Länge  $l$  des Zylinderkondensators und der Plattenabstand  $d$  des Plattenkondensators ändern sich durch das Verschieben der Pressplatten. Sie sind durch die Bedingung

$$l = d_H - d_P - d = 3,35\text{cm} - 0,65\text{cm} - d$$

miteinander verknüpft, wobei  $d_H$  die Gesamtlänge des Hohlzylinders und  $d_P$  die Dicke der unteren Pressplatte sind.

Für den Widerstand erhält man aus diesem Modell eine Kapazität von  $0,4\text{pF}$  für den Plattenkondensator,  $104,8\text{pF}$  für den Zylinderkondensator und  $105\text{pF}$  für die Gesamtkapazität. Dieser Wert ist ca. 2,5 mal so groß wie der Messwert für die Kapazität des Widerstands. Es liegt nahe, dass der Einfluss des Zylinderkondensators nicht so groß ist, wie angenommen. Das Ergebnis ist insbesondere sehr stark von einer Veränderung von  $\varepsilon_K$  abhängig, so dass man den Unterschied mit einer zu großen Dielektrizitätszahl erklären kann.

Aufgrund des Vorfaktors können die Absolutwerte der Kapazität jedoch nur bedingt verglichen werden.

Für eine Betrachtung der Pulverproben werden die folgenden Daten eines der Presslinge

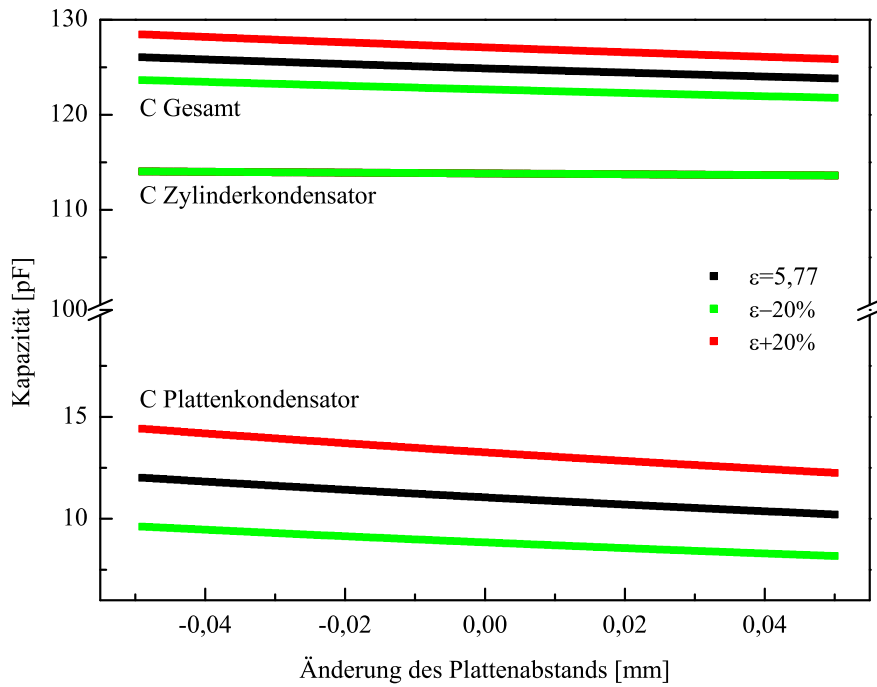


Abbildung 4.10: Geometrische Kapazität der Messzelle bei Annahme eines Platten- und Zylinderkondensators.

im Modell angewandt: Die Probendicke sei  $0,61\text{ mm}$  (dies entspricht  $100\text{ mg}$  Nanopulver nach  $100\text{ kN}$  maximaler Kraft), die Dielektrizitätszahl der Probe beträgt  $5,767$  nach der in [8] vorgeschlagenen Näherung, die bereits in Kapitel 2.3 beschrieben wurde. In Abbildung 4.10 ist die Änderung der Kapazitäten des Platten- und des Zylinderkondensators sowie der Gesamtkapazität in Abhängigkeit der Dickenänderung des Presslings dargestellt. Um die Veränderung der Kapazität mit der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  zu verdeutlichen, sind die Kurven für ein um 20% höheres und niedrigeres  $\varepsilon_r$  ebenfalls dargestellt.

Man erhält für einen Plattenabstand von  $0,61\text{ mm}$  einen Wert von  $11,9\text{ pF}$  für den Plattenkondensator,  $113,8\text{ pF}$  für den Zylinderkondensator und  $124,9\text{ pF}$  für die Gesamtkapazität. Auch hier wird die Gesamtkapazität im Wesentlichen durch den Zylinderkondensator bestimmt.

Als Steigungen der Kapazitätsänderungen erhält man für  $\varepsilon_r = 5,767$   $-18,2\text{ pF/mm}$  für den Plattenkondensator,  $-4,31\text{ pF/mm}$  für den Zylinderkondensator und  $-22,5\text{ pF/mm}$  für die Gesamtkapazität, wobei sich positive Wegänderungen auf ein Auseinanderziehen der Probe beziehen. Die Änderung der Kapazität entsteht also hauptsächlich

durch den Einfluss des Plattenkondensators.

Bei den Messungen zu Abbildung 4.8 wurden  $113\text{mg}$  Nanopulver verwendet, was in erster Näherung den Daten aus dem Modell entspricht. Die Probenkapazität liegt zwischen  $80$  und  $180\text{pF}$ , was mit der Größenordnung der berechneten Daten übereinstimmt. In dem Messsystem treten noch weitere parasitäre Kapazitäten auf, die zu einem höheren Wert führen als dem berechneten. Als Beispiel für eine Kapazität innerhalb des Messaufbaus seien die BNC-Zuleitungen genannt, die nach Herstellerangaben eine Kapazität von  $85\text{pF}/\text{m}$  haben.

Entsprechend dem Modell müsste sich die Probendicke während der Messung um fast  $5\text{mm}$  ändern, um die Kapazitätsänderung zwischen  $10$  und  $50\text{kN}$  zu erklären. In [14] wird für  $\text{ZrO}_2$ -Partikel gezeigt, dass sich die Dichte des Pulvers im hier relevanten Druckbereich von ca.  $35$  bis  $370\text{MPa}$  von ca.  $18$  auf  $36\%$  verdoppelt. Daraus folgt, dass die Kompaktierung einen wesentlichen Beitrag an der Kapazitätsänderung aufgrund der Änderung des Plattenabstands hat.

Es wurde gezeigt, dass die Kapazität der Messzelle einen wesentlichen Einfluss auf die Impedanzmessungen hat. Der genaue Ursprung der Messzellenkapazität kann nicht abschließend geklärt werden. Ein Teil der kraftabhängigen Kapazitätsänderung wird aber mit Hilfe des Kondensatormodells auf die Abstandsänderung der Pressplatten zurückgeführt, was als Beweis für die Kompaktierung des Pulvers gewertet werden kann.

## 4.5 Kompaktierungsmessungen beim Umschalten der Kraft mit hoher zeitlicher Auflösung

Um den Bereich des Umschaltens zwischen den Kräften genauer untersuchen zu können, werden Messungen mit einer Zeitauflösung von  $100$  Messpunkten pro Sekunde durchgeführt. In Abbildung 4.11 ist das Ergebnis einiger Messungen an Nanopulver dargestellt.

Es handelt sich um Proben mit unterschiedlicher Masse, die aber aus dem gleichen Ausgangspulver bestehen und somit gleiche Partikelgrößen und Morphologien besitzen. Bei den Messungen wurde ein stufenförmiges Kraftprofil mit  $10\text{kN}$  Stufenhöhe, beginnend ab  $10\text{kN}$ , verwendet, wobei die zeitliche Länge einer Kraftstufe ca.  $15$  Minuten beträgt.

Der Absolutwert der Widerstände nimmt mit wachsender Probenmasse zu. Da Proben mit größerem Volumen auch eine größere Dicke haben, die den ohmschen Widerstand

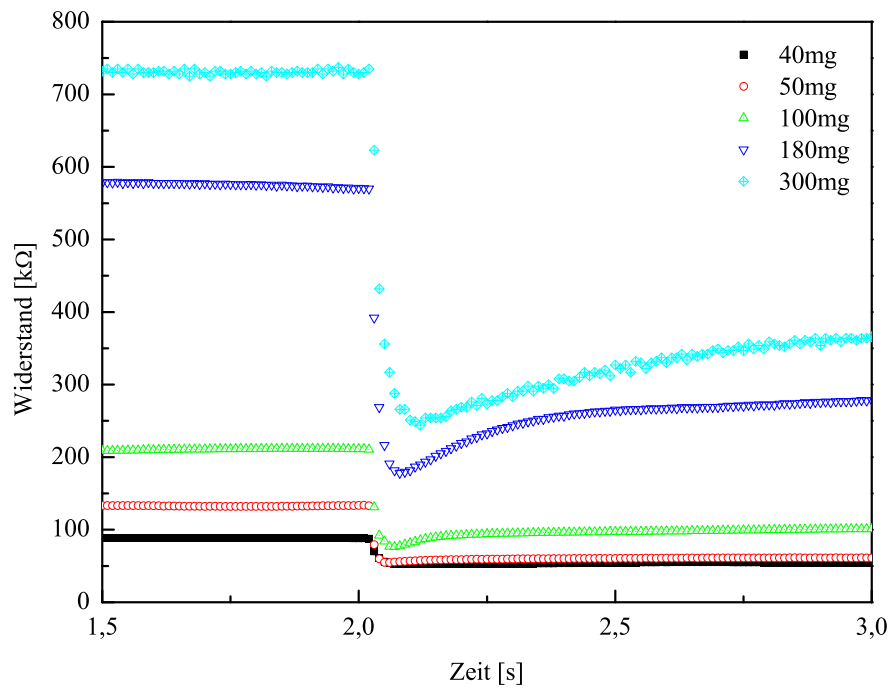


Abbildung 4.11: Kompaktierung von Nanopartikeln: Hochaufgelöste Messung des Umschaltvorgangs zwischen  $20$  und  $30\text{ kN}$  für unterschiedliche Probenmassen.

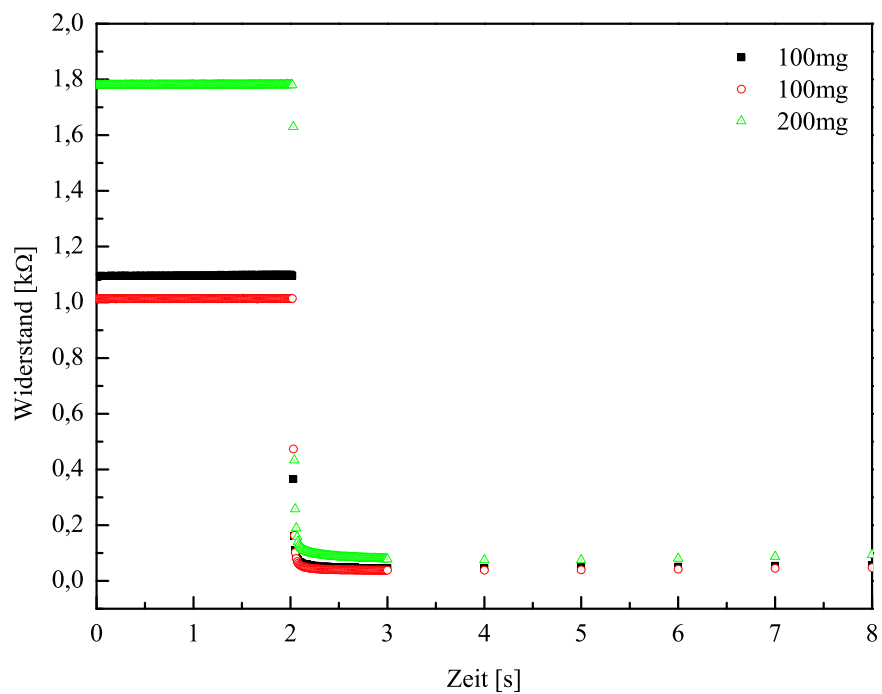


Abbildung 4.12: Kompaktierung von Mikropartikeln: Hochaufgelöste Messung des Umschaltvorgangs zwischen  $20$  und  $30\text{ kN}$  für unterschiedliche Probenmassen.

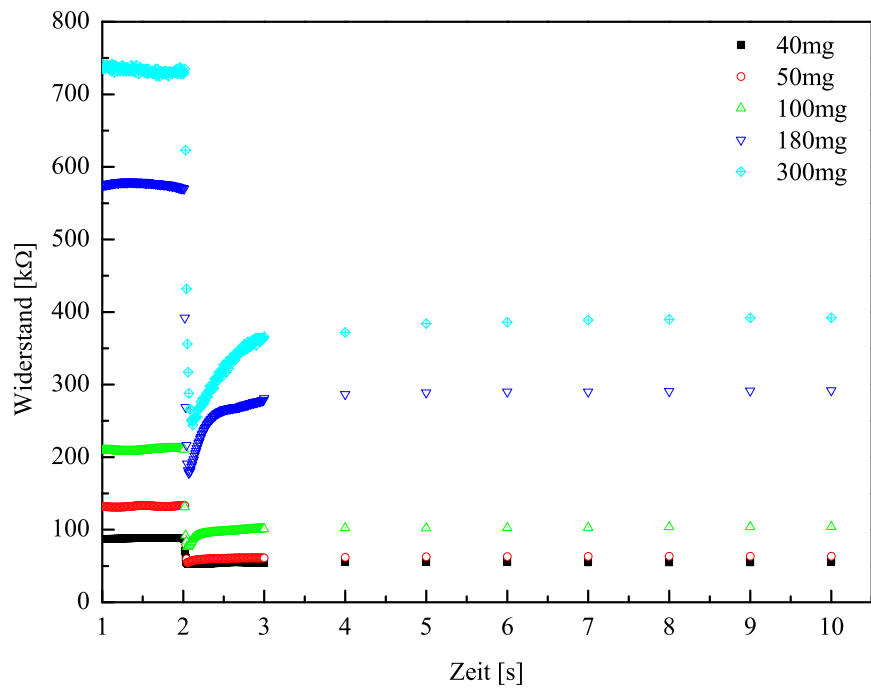


Abbildung 4.13: Kompaktierung von Nanopartikeln: Umschaltvorgang zwischen 20 und  $30kN$  (größeres Zeitintervall als in 4.11).

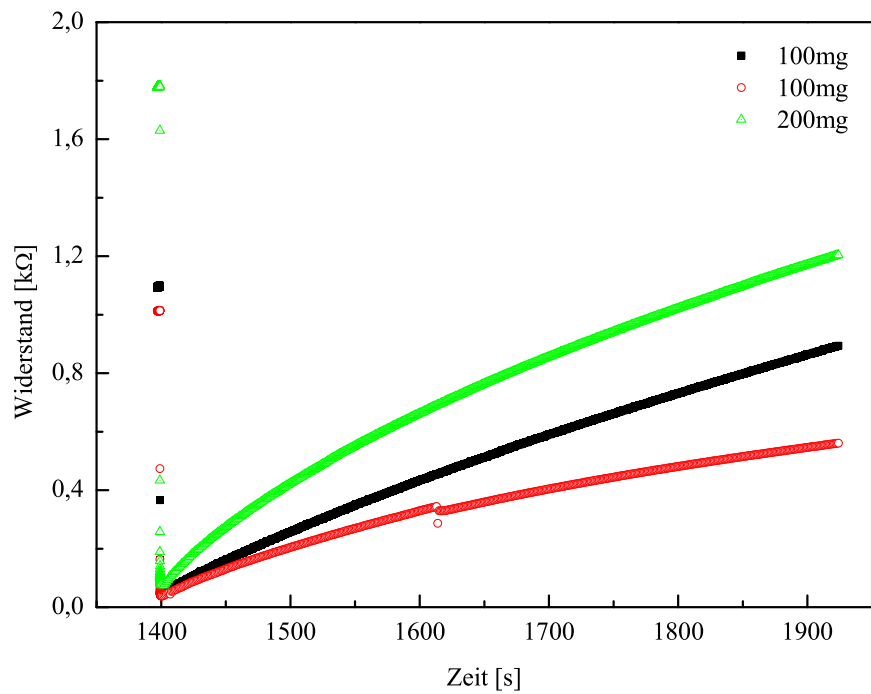


Abbildung 4.14: Kompaktierung von Mikropartikeln: Umschaltvorgangs zwischen 20 und  $30kN$  (größeres Zeitintervall als in 4.12).

mitbestimmt, ist dieses Verhalten zu erwarten.

Beim Umschalten zwischen den Kräften bricht der Widerstand stark ein. Dies geschieht so rasch, dass selbst bei der vorliegenden zeitlichen Auflösung von 100 Punkten pro Sekunde nur wenige Punkte auf der abfallenden Flanke zu erkennen sind. Es lässt sich jedoch eine leichte Kurvenkrümmung am Minimum ausmachen, so dass man davon ausgehen kann, dass es tatsächlich dem realen Widerstandsminimum der Probe entspricht.

Trotz des theoretisch abrupten Sprungs der Kraft verläuft das Messsignal stetig. Dies ist zu erwarten, da die Kraftregelung der Presse, die dazu einen externen PID-Algorithmus verwendet, welcher ebenfalls ein stetiges Regelverhalten besitzt.

Nach Erreichen des Minimums beginnt der Widerstand wieder zu steigen, was aber deutlich langsamer geschieht als der Abfall beim Umschalten der Kraft. Dennoch beträgt die Widerstandsänderung in der ersten Sekunde nach dem Umschaltvorgang einige 10%.

Abbildung 4.13 zeigt den Umschaltvorgang auf einer größeren Zeitskala. Man findet ein scharfes Abknicken des Widerstandsanstiegs innerhalb der ersten Sekunde, was auf die Beendigung des für den raschen Anstieg verantwortlichen Primärprozesses hindeutet. Immer noch innerhalb der ersten ein bis vier Sekunden liegt auch das Widerstandsmaximum, wobei die Zeit bis zum Erreichen des Knicks und des Maximums mit wachsender Probenmasse zunimmt.

In Abbildung 4.12 und 4.14 sind Messungen an Mikropulvern gezeigt. Der Ablauf der Messungen entspricht denen der Nanopartikel, wobei hier beide Pulver (MK1 und MK2) zum Einsatz kommen. Der Widerstand des Mikropulvers ändert sich beim Umschalten der Kraft deutlich schneller und stärker als beim Nanopulver. Hinzu kommt, dass der Widerstand nach dem ersten starken Einbruch noch ca. drei Sekunden weiter sinkt und dann nur langsam wieder zu steigen anfängt. Im Laufe der folgenden 500 Sekunden erreicht der Widerstand, obwohl er um mehrere Hundert Prozent anwächst, kein Maximum.

Die zeitliche Abhängigkeit der Kurvenverläufe lässt sich nur schwer zu weiteren Betrachtungen heranziehen, da sich ja eine langwierige Widerstandsveränderung gezeigt hat. Aufgrund der asymptotischen Änderung des Probenwiderstands, die keinen wohldefinierten Bezugspunkt liefert, wird im Folgenden das Minimum als charakteristischer Widerstand für die Auswertung herangezogen.

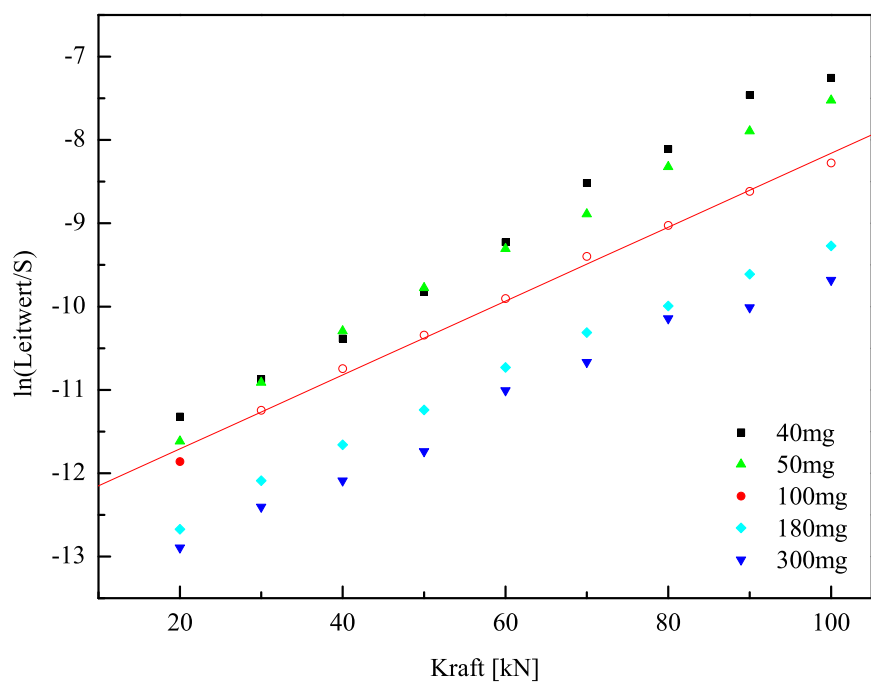


Abbildung 4.15: Leitwertmaxima des Nanopulvers hochauflösten Messung des Umschaltvorgangs in halblogarithmischer Darstellung.

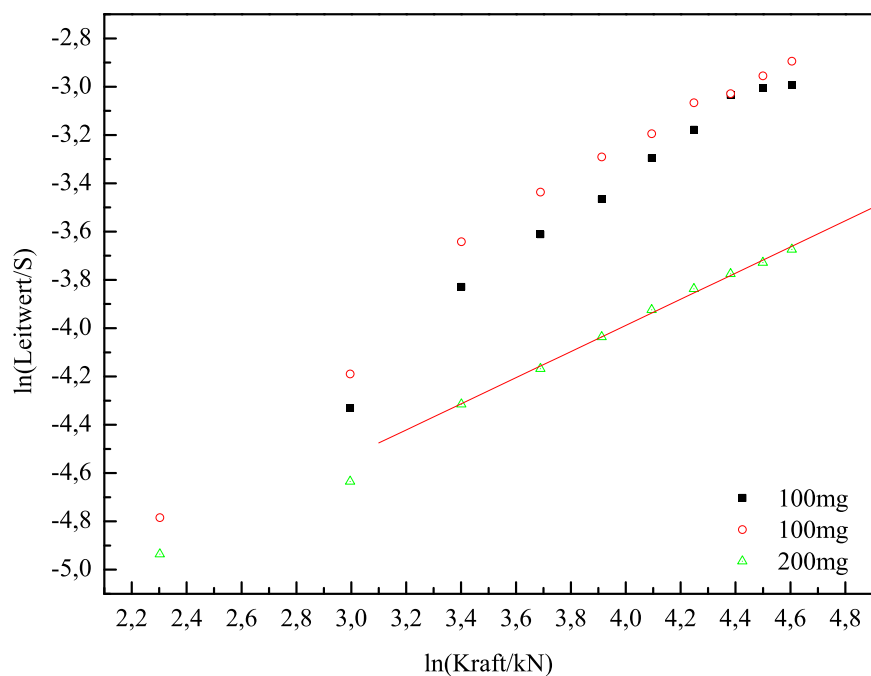


Abbildung 4.16: Leitwertmaxima des Mikropulvers der hochauflösten Messung des Umschaltvorgangs in doppeltlogarithmischer Darstellung.

In den Abbildungen 4.15 und 4.16 sind die maximalen Leitwerte des Nanopulvers in halb- und des Mikropulvers in doppeltlogarithmischer Darstellung aufgetragen. Ab  $20kN$  für das Nano- und ab  $30kN$  für das Mikropulver zeigt sich ein linearer Kurvenverlauf, der als Beispiel für je  $100mg$  Probenmasse in den Abbildungen 4.15 und 4.16 dargestellt ist. Tabelle 4.2 zeigt die Geradensteigungen für die verschiedenen Probenmassen des Nanopulvers und Tabelle 4.3 die entsprechenden Steigungen für das Mikropulver.

Tabelle 4.2: Steigungen der Ausgleichsgeraden in halblogarithmischer Auftragung für verschiedene Probenmassen für Nanopulver.

Probe Nr.	Einwaage [mg]	Geradensteigung halb-log. [1/kN]
1	40	0,0539
2	50	0,0504
3	100	0,0443
4	180	0,0422
5	300	0,0417

Tabelle 4.3: Steigungen der Ausgleichsgeraden in doppeltlogarithmischer Auftragung für verschiedene Probenmassen für Mikropulver.

Probe Nr.	Einwaage [mg]	Geradensteigung doppelt-log.
1	100	0,740
2	100	0,615
3	200	0,541

Die linearen Abhängigkeiten zwischen Leitwert  $G$  und Kraft  $F$  in halb- und doppeltlogarithmischer Auftragung bedeuten, dass beim Nanopulver der Leitwert exponentiell von der äußeren Kraft auf die Messzelle abhängt

$$G \propto e^{mF},$$

wobei der Exponent  $m$  die Steigung der Gerade ist. Dementsprechend ergibt sich beim Mikropulver ein Potenzgesetz in der Form

$$G \propto F^m.$$

Zu den Messungen an mikrokristallinem Silizium gibt es eine vergleichbare Arbeit von



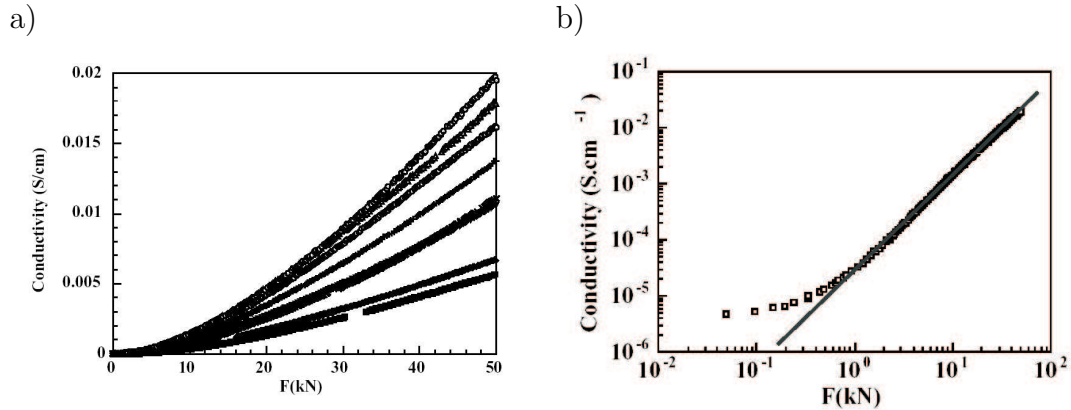


Abbildung 4.17: Leitfähigkeit von mikrokristallinen Siliziumpartikeln [6]: a) Die Kurven entsprechen von oben nach unten 1, 0,8, 0,5, 0,35, 0,2, 0,1, 0,05 und 0,025g Einwaage. b) Leitfähigkeit von 25mg mikrokristalliner Siliziumpartikel.

Dubois [6]. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.17 a) und b) dargestellt. Es ergibt sich ein Potenzgesetz der Form

$$\sigma = C_0 F^t,$$

wobei  $\sigma$  die Leitfähigkeit der Probe,  $C_0$  eine Konstante,  $F$  die Kraft und  $t$  der Exponent der Funktion ist.  $t$  wurde aus der Geradensteigung in Abbildung 4.17 b) zu  $1,70 \pm 0,02$  bestimmt.

Der Einfluss des Hertzeffekts auf die Leitfähigkeit folgt ebenfalls einem Potenzgesetz, wobei der Exponent  $1/3$  beträgt [6, 7]. Der größere Exponent 1,7 wird dadurch erklärt, dass das Netzwerk der Kraftlinien im Wesentlichen für den Stromtransport verantwortlich ist. In [6] wird dies in diesem Kraftbereich auf eine Modifikation des Netzwerk der Kraftlinien zurückgeführt.

Die Ergebnisse von Dubois et al. sind nicht direkt mit denen der vorliegenden Arbeit vergleichbar: Der Probendurchmesser beträgt dort zum einen nur 10mm, woraus sich bei Kräften von  $0 - 100\text{ kN}$  ein Druck von  $p = 0 - 1,3\text{ GPa}$  ergibt. In dieser Arbeit werden Pressplatten mit einem Durchmesser von 13mm im gleichen Kraftintervall verwendet, so dass ein maximaler Druck von  $p = 0,75\text{ GPa}$  erreicht wird. Die Kraft in den in [6] gemachten Aussagen über die physikalischen Effekte im Pulver muss also um den Faktor 1,73 skaliert werden, um auf die hier durchgeführten Messungen angewandt werden zu können.

Der lineare Bereich in [6] zwischen 2 und  $50kN$  entspricht hier also 3,46 bis  $86,5kN$ . Da in dieser Arbeit nur Kräfte über  $10kN$  betrachtet werden, wird die untere Grenze des Kraftintervalls eingehalten. Bei der Betrachtung der Abbildungen 4.15 und 4.16 kann über  $80kN$  tatsächlich eine Abweichung vom linearen Verhalten beobachtet werden.

Da die beim Mikropulver ermittelten Exponenten in Tabelle 4.3 von dem für Hertzkontakte erwarteten Exponenten  $1/3$  abweichen, muss auch hier die Modifikation des Netzwerkes der Kraftlinien für die Widerstandsänderung verantwortlich gemacht werden.

Die Leitwerte der Nanopulver folgen nicht wie die der Mikropartikel einem Potenzgesetz, sondern einer Exponentialfunktion, wobei der einzige signifikante Unterschied zwischen den Pulvern die Partikelgröße ist.

In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass sich bei gleichem Druck Nanopulver schlechter kompaktieren lassen als Mikropulver, was in [14] auf eine deutlich größere spezifische Kontaktfläche der Nanopartikel zurückgeführt wird. Die Zahl und Größe der Kontaktflächen zwischen den Partikeln bestimmt wesentlich den makroskopischen Widerstand der Proben. Aus diesem Grund ist eine mögliche Erklärung für die exponentielle Abhängigkeit zwischen Widerstand und Kraft die größere spezifische Oberfläche der Nanopartikel.

Es ist aber zu erwarten, dass sich die Nanopulver noch in einigen weiteren Eigenschaften von den Mikropulvern unterscheiden, die zu der exponentiellen Abhängigkeit zwischen Widerstand und Kraft führen können, d.h. die Ursache dieses Unterschieds kann hier nicht abschließend geklärt werden.

Hinzu kommt noch, dass für das betrachtete Kraftintervall ein Fließen der Pressplatten beim Umschalten der Kraft erwartet werden kann. Damit lässt sich der rasche Wiederanstieg des Widerstands erklären.

Beim Vergleich der Abbildungen 4.3 und 4.14 fällt auf, dass beim Mikropulver unterschiedliche Zeitkonstanten im Widerstandsverlauf vorliegen. Das Pulver MP1 in Abbildung 4.3 erreicht bei konstanter Kraft nach ca. 200 Sekunden das Maximum, während der Widerstand des Pulvers MP2 in Abbildung 4.14 auch nach den dargestellten 500 Sekunden immer noch rasch ansteigt. Dieser Effekt beruht möglicherweise an der Alterung der Pulver: Das Pulver MP2 war bis zur Messung inert gelagert, während das Pulver MP1 vor der Verwendung ein Jahr lang an Luft gelagert wurde.

Es wird davon ausgegangen, dass die Dicke und die Konsistenz der durch Lagerung

an Luft entstandenen Oxidschicht um die Partikel einen Einfluss auf die Verformbarkeit der Partikeloberfläche hat. Beim Pulver MP1 können die Partikel auf eine äußere Kraft nicht nur durch Umordnung, sondern auch durch eine Verformung reagieren. Durch eine Deformation können die Partikel ebenfalls besser an einander vorbei gleiten, so dass sich die beobachtete kriechende Nachkompaktierung ergibt.

Die Partikel des Pulvers MP2 sind härter, weshalb die Reibung zwischen den Partikeln nicht durch die Deformation der Oberfläche verringert werden kann. Aus diesem Grund kann dieses Pulver nicht so leicht kompaktiert werden, wie das Pulver MP1.

## 4.6 Messungen an einzelnen Si-Wafern

Messungen an Silizium-Wafern bieten mehrere Vorteile: Sie besitzen definierte Abmessungen und spezifische Widerstände, sowie eine bekannte Dichte und Dielektrizitätszahl. Hinzu kommt, dass bei der Verwendung einer Probe aus einem Pulver und einem Wafer keine Vermischung der beiden Komponenten möglich ist.

Bei der Ausübung einer Kraft auf einen einzelnen Si-Wafer kann die Piezoresistivität des Materials beobachtet werden. Diese liefert bei einer Erhöhung der Kraft auf die Probe je nach Dotierung und Orientierung einen positiven oder negativen Beitrag zum Widerstand [16].

Die Messungen an den Wafern werden sowohl im Aufbau für die zeitabhängigen als auch für die  $U(I)$ -Messungen durchgeführt. Abbildung 4.18 zeigt das Ergebnis der zeitabhängigen Messung an einem frisch geätzten, n-dotierten Wafer (WN2)<sup>1</sup>. Dabei wird ein stufenförmiges Kraftprofil von 10 bis 100  $kN$  mit einer Stufenhöhe von 10  $kN$  und einer Stufenbreite von ca. 12 Minuten durchlaufen.

Ab 20  $kN$  erhöht sich der Probenwiderstand abrupt mit jedem Umschalten zu einer höheren Kraft, wobei sich der Widerstand der Probe von 59 auf 119  $\Omega$  mehr als verdoppelt.

Abbildung 4.19 zeigt das analoge Ergebnis für  $U(I)$ -Messungen, wobei als Probe nach erneutem Ätzen derselbe Wafer wie bei der vorherigen Messung verwendet wurde.

Es wird ein stufenförmiges Kraftprofil von 5 bis 50  $kN$  verwendet, wobei die erste Stufe zwischen 5 und 10  $kN$  liegt, und die weiteren Stufen eine Höhe von jeweils 10  $kN$

---

<sup>1</sup>Die Nomenklatur der Proben richtet sich nach der Tabelle 3.1.

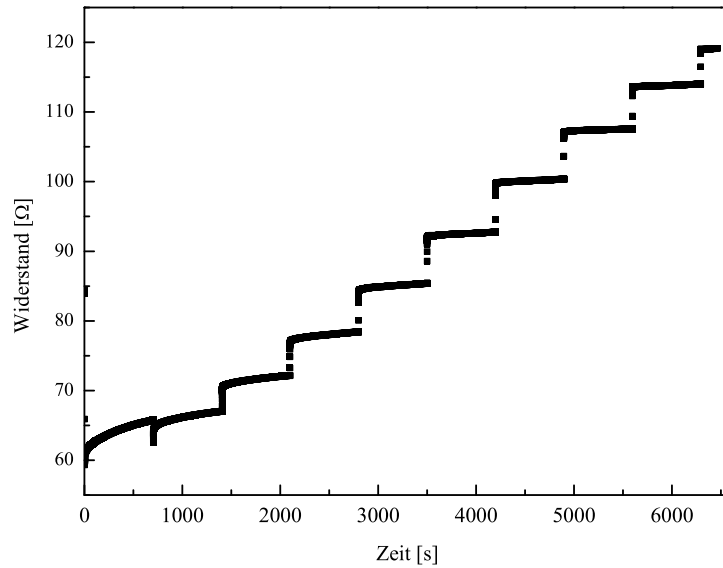


Abbildung 4.18: Zeitabhängige Messung an einem n-dotierten Einkristall von 10 bis 100kN mit 10kN Stufenhöhe.

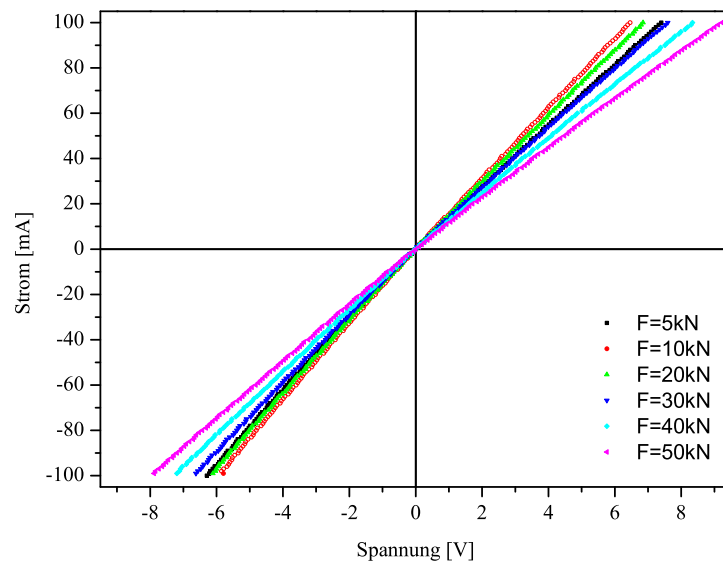


Abbildung 4.19: U(I)-Messung an einem n-dotierten Einkristall von 5 bis 50kN mit 5 bzw. 10kN Stufenhöhe in der Handpresse.

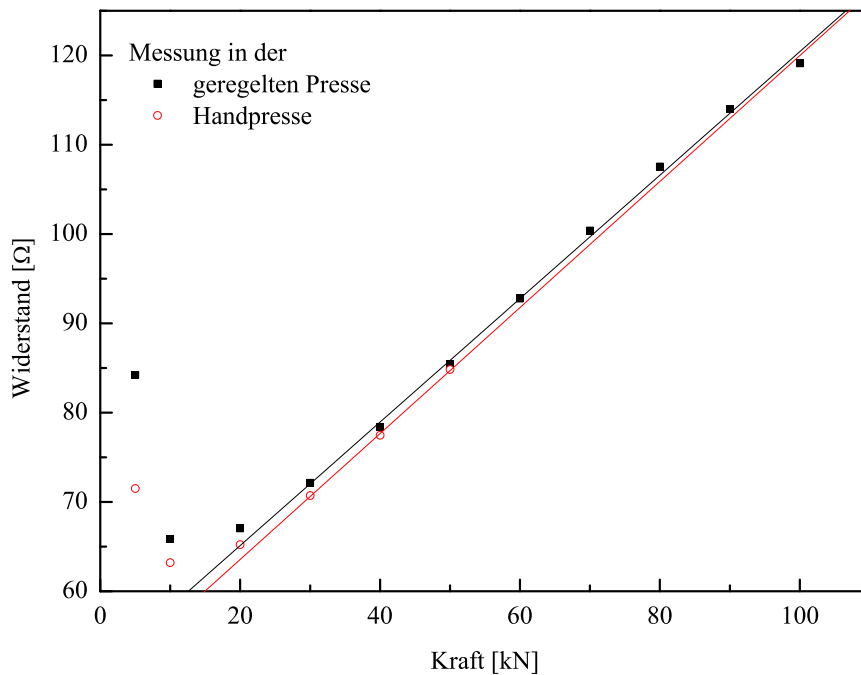


Abbildung 4.20: Maximale Widerstände des n-dotierten Wafers bei den verschiedenen Kräften in der geregelten Presse und der Handpresse.

haben. Die Breite der Stufen richtet sich nach der Dauer der Messungen, die je zwei Minuten beträgt. Da die Presse von Hand gesteuert wird, kann das Kraftprofil nicht mit der gleichen Präzision eingestellt werden wie bei den zeitabhängigen Messungen.

Aus dem Quotienten der Spannung und dem Strom kann nahe  $0V$  der Probenwiderstand bestimmt werden. Man findet ebenfalls ein Anwachsen des Probenwiderstands ab  $20kN$ , wobei sich unterhalb dieses Wertes ebenfalls eine Abweichung ergibt.

Der minimale Widerstand der Probe,  $63\Omega$ , liegt bei  $10kN$  vor; das Maximum,  $84\Omega$ , findet man für  $50kN$ .

Da die Ergebnisse der zeitabhängigen Messung nicht direkt mit denen der  $U(I)$ -Messungen vergleichbar sind, wird eine Darstellung des maximalen Widerstands in Abhängigkeit der Kraft gewählt, was in Abbildung 4.20 dargestellt ist. Die Ordinatenwerte beziehen sich dabei auf die Kraft, auf die umgeschaltet wird.

Man erkennt, dass die Absolutwerte der Widerstände beider Messungen gut übereinstimmen. Ab  $30kN$  zeigt sich bei beiden Messmethoden eine deutliche lineare Abhängig-

keit des Probenwiderstands von der Kraft mit Geradensteigungen von  $0,679\Omega/kN$  bei der zeitabhängigen Messung bzw.  $0,705\Omega/kN$  bei der U(I)-Messung. Die Abweichungen bei kleinen Kräften kommen vermutlich durch einen schlechten Kontakt zwischen Wafern und Pressplatten zustande. Mit Hilfe der Ausgleichsgeraden können die Widerstände  $R_0$  der Wafer im unbelasteten Zustand extrapoliert werden. Diese betragen  $51,3\Omega$  bzw.  $49,5\Omega$ , und stimmen gut mit der Spezifikation des Herstellers für den Wafer WN2 von  $50,86 - 56,51\Omega$  überein.

Eine ausführliche Beschreibung der Piezoresistivität von Silizium findet man in [16]. Die Beziehung zwischen Kraft und Widerstand wird dort durch

$$\Pi = \frac{1}{X} \frac{\delta\rho}{\rho}$$

beschrieben, wobei  $\Pi$  der Koeffizient der Piezoresistivität,  $X$  der Druck auf einen in [100]-Richtung belasteten Kristall,  $\rho$  der spezifische Widerstand und  $\delta\rho$  die Änderung des spezifischen Widerstands des Kristalls bei Krafteinwirkung sind.

Aus den hier durchgeführten Messungen sind die Kraft  $F$  auf die Probe, die Fläche  $A = 132mm^2$  der Probe, sowie der Widerstand  $R_0$  und die Änderung des Widerstands  $\delta R$  bekannt. Dabei gilt für die ermittelte Geradensteigung  $m = \delta R/F$  in  $\Omega/kN$ , d.h.

$$\Pi = \frac{A}{F} \cdot \frac{\delta R}{R_0} = m \cdot \frac{A}{R_0}.$$

In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse der Rechnungen zu den beiden Ausgleichsgeraden aus den Messkurven und zum Vergleich einige Literaturwerte dargestellt, wobei  $\Pi$  in  $10^{-9}m^2/N$  angegeben ist. Die Messung in der geregelten Presse wird als Messung 1 be-

Tabelle 4.4: Vergleich des berechneten Werts für die Koeffizienten der Piezoresistivität mit verschiedenen Literaturdaten.

	Messung 1	Messung 2	[16]	[17]	[17]
$\Pi$	1,747	1,880	-1,022	-1,10	-0,38
Ladungsträger- konzentration [ $1/cm^3$ ]	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{14}$	$10^{15}$	$10^{20}$

zeichnet, und die Messung in der Handpresse als Messung 2. Es ist zu beachten, dass in [16] und [17] anstatt einer Druck- eine Zugbelastung auf die Proben ausgeübt wurde,

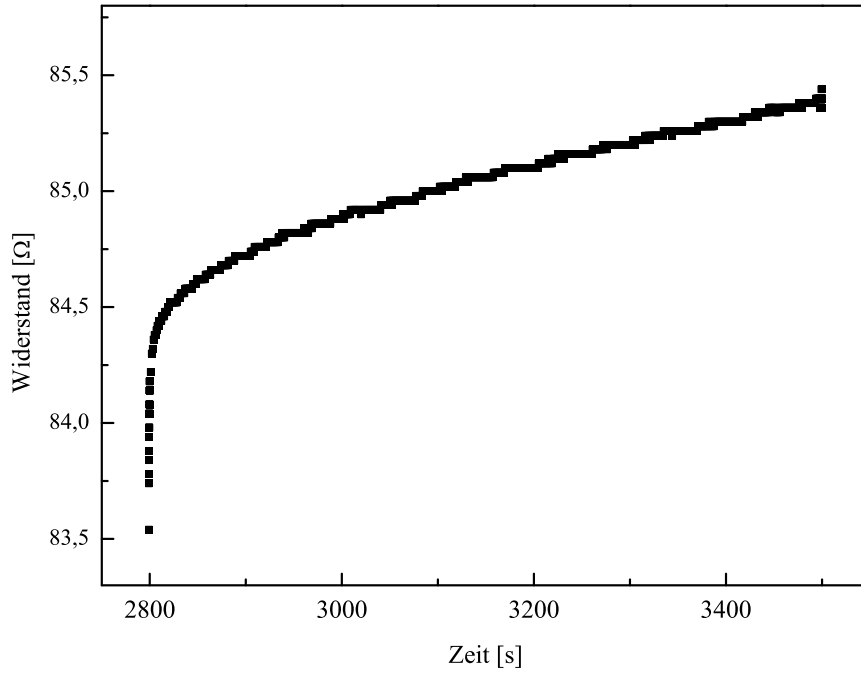


Abbildung 4.21: Zeitabhängige Messungen an einem n-dotierten Einkristall bei 50kN (Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 4.18).

weshalb das Vorzeichen von  $\Pi$  negativ ist. Trotz der Unterschiede in den Versuchsaufbauten zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit den Literaturdaten.

Der größere Wert für den Koeffizienten ist auf die unterschiedliche Dotierung zurückzuführen. Die Kristalle in [16] haben einen spezifischen Widerstand von 11,7 und 18,6  $\Omega cm$ , was bei Raumtemperatur einer Ladungsträgerkonzentration  $n$  von ca.  $10^{14}/cm^3$  entspricht. Der in dieser Arbeit verwendete Wafer hat jedoch einen spezifischen Widerstand von 1800 – 2000  $\Omega cm$ , was ca.  $10^{12}/cm^3$  entspricht. Zum Vergleich sind in 4.4 die Ladungsträgerkonzentrationen angegeben. Die Verschiebung des Koeffizienten der Piezoresistivität erfolgt also in der richtigen Richtung, so dass dies eine mögliche Erklärung für die Abweichung des Messwertes ist.

Bei den Pulvern wurden Widerstände im Kilo- und Megaohmbereich gemessen, d.h. die Widerstandsänderung durch die Piezoresistivität ist bei Pulver-Wafer-Systemen, wie sie bei den pn-Messungen verwendet werden, vernachlässigbar klein. Ebenso ist die Pie-

zo-resistivität von polykristallinem Material geringer als für das Volumenmaterial:  $\Pi$  ist anisotrop und liegt bei zufälliger Orientierung der Partikel zwischen  $-0,558$  und  $+0,370 \cdot 10^{-9} m^2/N$  [18], d.h. für eine reine Pulverprobe kann der Effekt vernachlässigt werden.

Die Messkurve aus Abbildung 4.18 zeigt bei konstanter Kraft eine Unterstruktur, was in Abbildung 4.21 für 50kN zur Veranschaulichung vergrößert dargestellt ist. Nach ca. 3000 Sekunden verläuft die Messkurve mit einer Steigung von  $1,051 \cdot 10^{-3} \Omega/s$  linear, was in guter Übereinstimmung mit der Widerstandsänderung von  $3,0 \Omega s^{-1}$  ist, die nach Kapitel 4.7 der Oxidation des Wafers zugeordnet wird.

## 4.7 Zeitlicher Widerstandsverlauf nach dem Ätzen der Wafer

Abbildung 4.22 zeigt insgesamt 15 Messungen bei einer Kraft von  $5kN$  an einem System aus je einem zuvor geätzten Wafer WP2 und WN2, wobei die polierten Seiten zueinander zeigen. Die Transfer- und Messzeiten entsprechen in etwa denen der übrigen Messungen, wodurch der zeitliche Einfluss der Widerstandsänderung auf die Ergebnisse abgeschätzt werden kann.

Die Anfangspunkte der Messungen liegen im negativen Spannungsbereich, wobei die erste Messung die größte Steigung aufweist. Man erkennt, dass der Probenwiderstand kontinuierlich zunimmt. Bei der ersten Messung liegt er um 0V Spannung bei ca.  $9,13k\Omega$ . Die Zeit bis zum Ende der letzten Messung beträgt 12 Minuten, wobei sich der Widerstand auf  $10,53k\Omega$ , d.h. um  $1,40k\Omega$  ändert. Aus der gesamten Schar der Messkurven erhält man den Widerstandsverlauf in Abbildung 4.23.

Dem Widerstandsverlauf lässt sich auf der kleinen Zeitskala von 12 Minuten eine Gerade anpassen. Es ergibt sich eine Steigung von  $3,0 \Omega s^{-1}$ . Aus dem y-Achsenabschnitt lässt sich der Widerstand zum Zeitpunkt 0s bestimmen. Dieser beträgt ca.  $8,45k\Omega$ .

Das Ergebnis zeigt, dass die zeitliche Änderung des Widerstands der Wafer einen wesentlichen Beitrag zur Vergrößerung der Probenwiderstände während einer Messung liefert. Aufgrund des ansteigenden Widerstands und der Probenpräparation durch Ätzen ist die Oxidation der Wafer mit hoher Wahrscheinlichkeit die Ursache für diesen Effekt. Dass noch weitere Effekte den zeitlichen Verlauf des Widerstands beeinflussen, kann anhand der durchgeführten Messung nicht völlig ausgeschlossen werden.



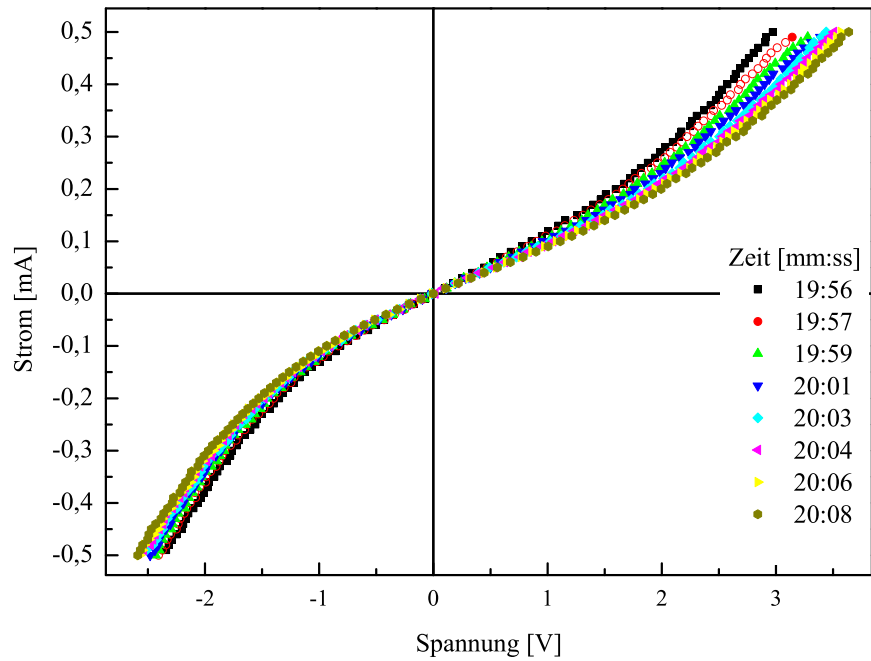


Abbildung 4.22: I(U)-Kennlinien an einem System aus je einem geätzten p-dotierten Wafer WP2 und einem n-dotierten Wafer WN2 in Abhängigkeit der Zeit zur Charakterisierung der Oxidation.

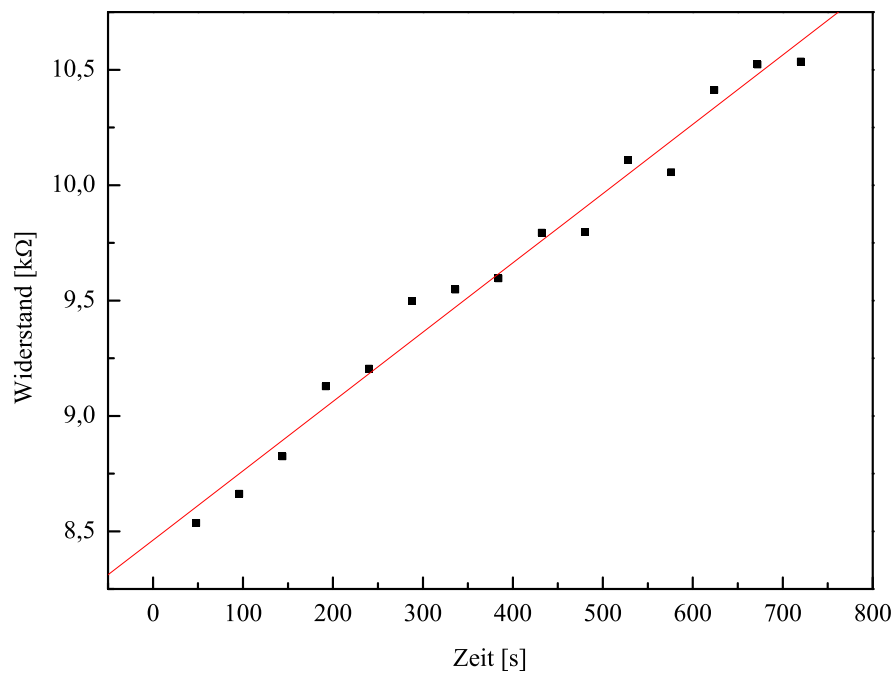


Abbildung 4.23: Zeitliche Abhängigkeit des Widerstand eines Systems aus einem Wafer WP2 und einem Wafer WN2 bei 5kN.

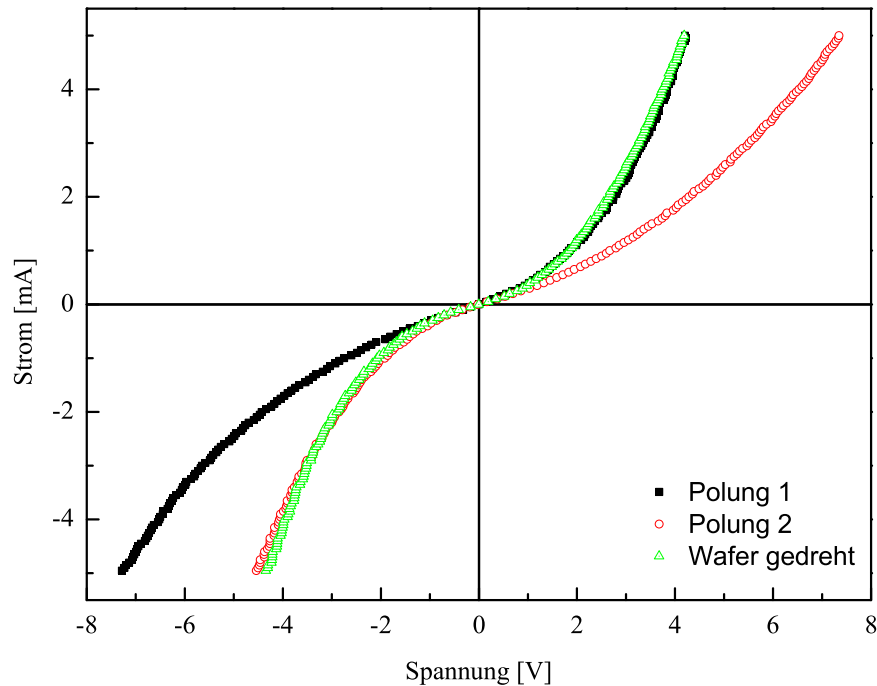


Abbildung 4.24: I(U)-Kennlinien eines p-dotierten Wafers (WP2) bei einer Kraft von  $50kN$ .

Es ist zu beachten, dass bei dieser Messung vier Waferoberflächen zur Widerstandserhöhung durch Oxidation beitragen können. Bei den Systemen aus Pulver und einem Wafer liegen jedoch nur zwei Grenzflächen vor.

## 4.8 pn-Systeme aus Wafern

Vorbereitend zu den Messungen an dotierten Nanopartikeln in Kapitel 4.9 wird im Folgenden ein System aus einem p- und einem n-dotierten Wafer (WP2 und WN2) betrachtet. Zunächst werden die beiden Wafer einzeln charakterisiert, wobei I(U)-Kennlinien aufgenommen werden.

Das Ergebnis der Untersuchung des verwendeten p-dotierten Wafers (WP2) ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Es zeigt sich eine starke Nichtlinearität, die von der äußeren Kraft, der Zeit nach dem Ätzen und der dem Zustand der Wafer-Elektroden-Kontakte abhängt. Dies verdeutlichen die Messkurven, bei denen einmal die Polung der elektrischen Zuleitungen vertauscht, und einmal der Wafer zwischen den Pressplatten umge-

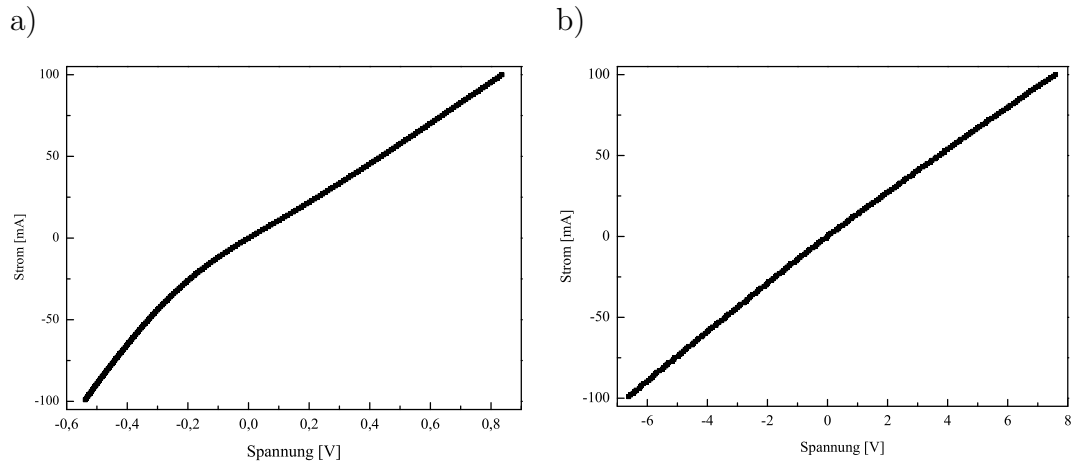


Abbildung 4.25: I(U)-Kennlinien der beiden verwendeten n-dotierten Wafer: a) Wafer WN1 bei  $50kN$ , b) Wafer WN2 bei  $30kN$ .

dreht wurde.

Beim Umdrehen wird der Einfluss der Grenzflächen zwischen Elektroden und Wafer deutlich, da der Kennlinienverlauf nun im positiven und negativen Spannungsbereich symmetrisch ist. Innerhalb des Wafers erwartet man keine Veränderung, weshalb man annehmen kann, dass der Übergang vom Wafer zu den Elektroden selbst gleichrichtende Eigenschaften zeigt. Die Symmetrie tritt erst beim Umdrehen auf, d.h. sie ist von der Probenpräparation abhängig.

Aus allen drei Kurven erhält man im Bereich um  $0V$  Spannung einen Widerstand von ca.  $3070\Omega$ .

Abbildung 4.25 zeigt die Messergebnisse für die unterschiedlichen n-dotierten Wafer (WN1 und WN2). Diese wurden vor der Messung je 2,5 Minuten in Flusssäure geätzt. Aus der Messkurve ergibt sich ein Probenwiderstand von ca.  $9\Omega$  in a) und ca.  $71\Omega$  in b). Der Wafer WN1 hat einen spezifischen Widerstand von  $10 - 20\Omega cm$ , woraus sich mit Hilfe der geometrischen Abmessungen ein Wert zwischen  $0,75$  und  $1,51\Omega$  berechnen lässt. Für den Wafer WN2 erhält man analog einen Wert zwischen  $51 - 57\Omega$ .

Es zeigen sich nur geringe Abweichungen zwischen rechnerischem und gemessenem Widerstand, welche mehrere Ursachen haben können: Die vom Hersteller angegebenen spezifischen Widerstände beziehen sich auf das Volumenmaterial, der Einfluss der Grenzflächen zu den Pressplatte ist dabei nicht berücksichtigt, und die Wafer sind mit einer Oxidschicht umgeben, die einen zusätzlichen Beitrag zu den Widerständen liefert. Die

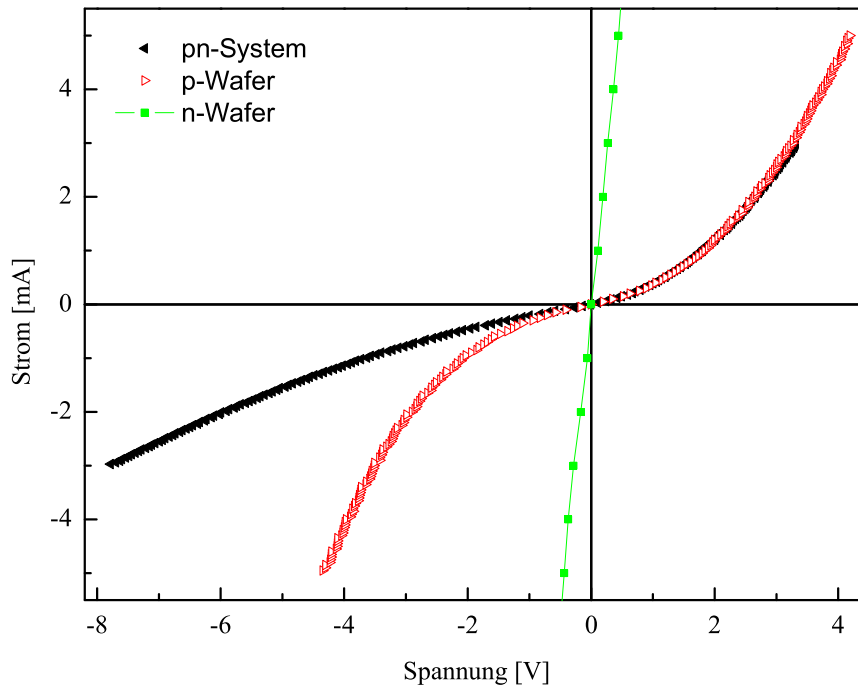


Abbildung 4.26:  $I(U)$ -Kennlinien eines Systems auf einem p- und einem n-dotierten Wafer (WP2 und WN2) im Vergleich zu den Messungen an den einzelnen Wafern bei einer Kraft von  $50kN$ .

elektrischen Zuleitungen zur Messzelle haben einen Widerstand von  $< 1\Omega$  und können vernachlässigt werden.

Durch das Übereinanderlegen des p- und des n-dotierten Wafers lässt sich eine pn-Diode nachbilden, die am Ort des Übergangs zwischen den unterschiedlich dotierten Bereichen eine Potentialbarriere besitzt. Das Ergebnis der Messung an einem System aus einem Wafer WP2 und WN2 ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Der Kurvenverlauf ist maßgeblich durch den p-dotierten Wafer gegeben, was durch den Probenwiderstand deutlich wird, der in beiden Fällen in Bereich von ca.  $3k\Omega$  liegt. Der Widerstand des n-dotierten Wafers beträgt hingegen nur  $86\Omega$ .

Der Stromtransport in diesem Schichtsystem scheint richtungsbevorzugend zu sein, d.h. es liegt das für eine pn-Diode erwartete, gleichrichtende Verhalten vor. Dabei muss aber beachtet werden, dass der Einfluss der Probenpräparation nicht wie beim p-dotierten Wafer durch Umdrehen überprüft wurde. Bei weiteren Messungen an Systemen aus p- und n-dotierten Wafern kann man allerdings ebenfalls eine Gleichrichtung beobachten,

welche aber von Probe zu Probe immer einen anderen Kennlinienverlauf zeigt. Eine exakte Reproduktion der Messergebnisse war nicht möglich.

## 4.9 pn-Übergänge aus Nanopartikeln

Im Folgenden soll überprüft werden, ob auch in Systemen aus dotierten Nanopartikeln ein gleichrichtendes Verhalten auftritt. Da keine n-dotierten Partikel zur Verfügung stehen, wird ein n-dotierter Wafer verwendet. Dieses System bietet zusätzlich den Vorteil, dass es zu keiner Vermischung von unterschiedlich dotierten Partikeln in der Grenzschicht kommen kann.

In Abbildung 4.27 sind die Ergebnisse verschiedener Messungen an Pulver-Wafer-Systemen gezeigt. In a) wurden 108mg vom Pulver DP2 und ein hochdotierter, geätzter Wafer WN1 verwendet. Die Messung wurde bei einer Kraft von 50kN in der Handpresse durchgeführt. Dabei war die Probe so kontaktiert, dass sie einer in Durchlassrichtung gepolten pn-Diode entspricht, d.h. bei positiver Spannung liegt der Pluspol am p-dotierten Pulver und der n-dotierte Wafer auf Erde.

Abbildung 4.27 b) zeigt ein weiteres Messergebnis für ein System aus dem gleichen Probenmaterial wie in a), wobei zwischen dem Ätzen des Wafers und der Messung mehrere Stunden liegen.

Die p-dotierte Schicht wurde aus ursprünglich 100mg des Pulvers DP2 hergestellt, wobei in einem separaten Schritt zunächst ein Pressling hergestellt wurde. Dies sollte verhindern, dass sich Pulvermaterial an der Innenwand der Messzelle abträgt und unter Umständen einen Strom um den Wafer herum direkt an die Elektrode leitet (Kurzschluss des Wafers). Da sich der Pressling nicht von den Platten ablösen ließ, konnte nur ein Teil des eingefüllten Pulvers mitsamt einer der Pressplatten für die Messung verwendet werden. Die genaue Einwaage ist deshalb nicht bekannt.

Die Probe wurde in Durchlassrichtung kontaktiert und auf die polierte Seite zusätzlich unbehandeltes Blattgold aufgebracht, um den Einfluss der Wafer-Elektrodengrenzfläche auf das Messsignal zu untersuchen. Die Messung wurde bei einer Kraft von 50kN durchgeführt.

Bei der Messung der Kurve in Abbildung 4.27 c) wurden 100mg des Pulvers DP1 und ein geätzter, hochohmiger Wafer WN2 verwendet. Die polierte Seite des Wafers zeigte in Richtung des Pulvers. Die eingestellte Kraft beträgt 30kN, und die weitere Handhabung

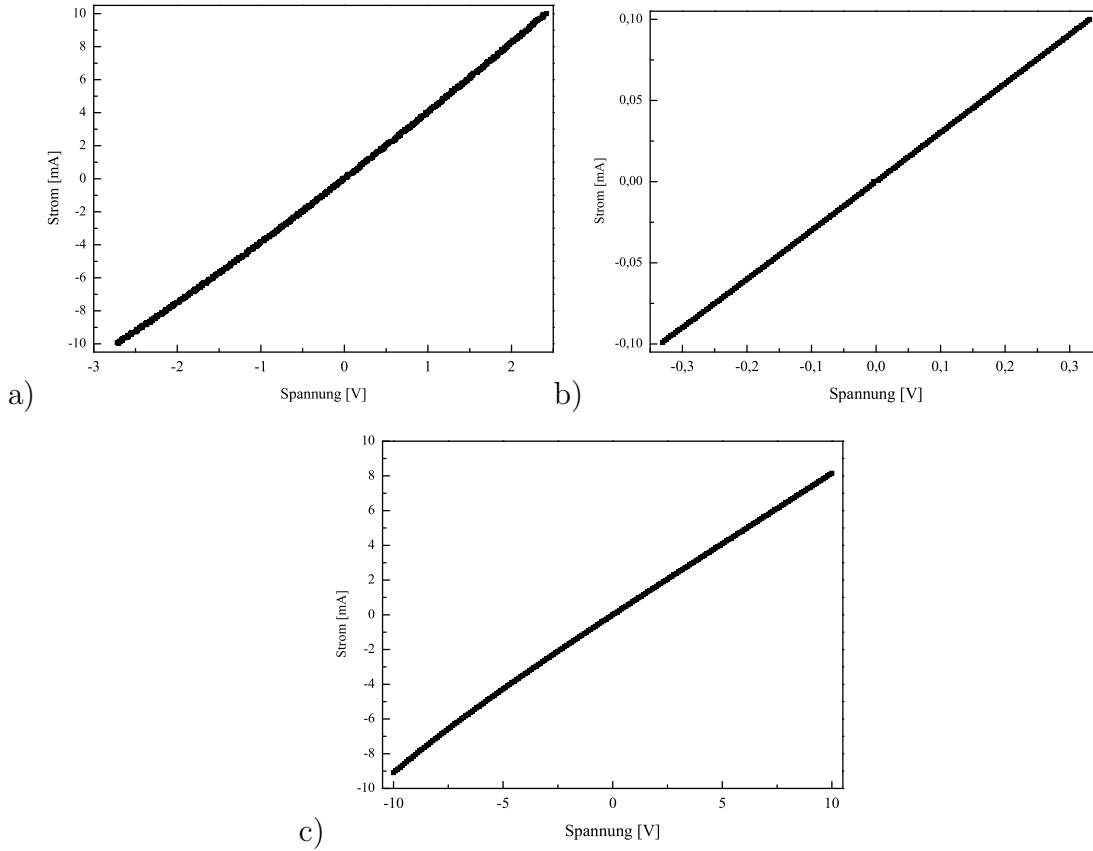


Abbildung 4.27:  $I(U)$ -Kennlinien von Systemen aus p-dotierten Nanopartikeln und einem n-dotierten Wafer: a) Pulver DP2 auf einem hochdotierten Wafer WN1 bei  $50kN$ , b) Pulver DP2 auf einem hochdotierten Wafer WN1 bei  $50kN$  mit Blattgold, c) Pulver DP1 auf einem niedrig dotierten Wafer WN2 bei  $30kN$ .

der Probe entspricht der von a).

Die Messergebnisse sind in allen drei Fällen stetige, monoton wachsende Kurven durch den Koordinatenursprung, die überwiegend einem ohmschen Verlauf entsprechen.

In der Nähe von  $0V$  haben die Proben einen Widerstand von a) ca.  $252\Omega$ , b) ca.  $3330\Omega$  und c) ca.  $1210\Omega$ .

Alle drei Messkurven zeigen kein gleichrichtendes Verhalten, d.h. die Grenzschicht zwischen den Wafern ist nicht der dominierende Beitrag zum Gesamtwiderstand der Proben.

Der Einfluss der Einzelkomponenten der pn-Systeme auf das Ergebnis der Messun-

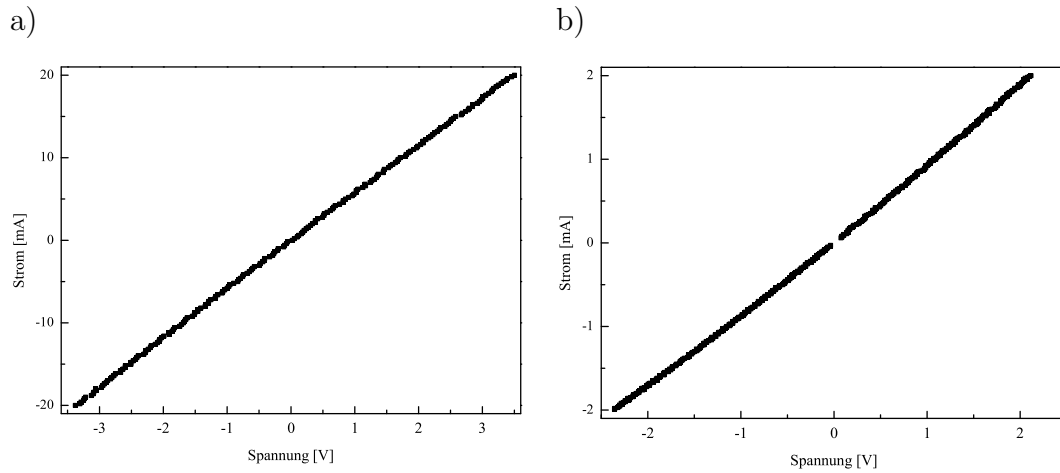


Abbildung 4.28: I(U)-Kennlinien der beiden verwendeten p-dotierten Nanopulver: a) 100mg Pulver DN1, b) 108mg Pulver DN2.

gen soll im Folgenden diskutiert werden. Dazu werden die Pulver und Wafer getrennt voneinander untersucht. Die Ergebnisse für die Waferproben wurden bereits in Kapitel 4.8 vorgestellt.

Abbildung 4.28 zeigt die Ergebnisse für die beiden unterschiedlichen p-dotierten Nanopartikel (DN1 und DN2) bei  $50kN$ . Die Proben zeigen ohmsches Verhalten, wobei der Widerstand der Probe in a) (100mg Pulver DN1) ca.  $175\Omega$  und in b) (108mg Pulver DN2) ca.  $1110\Omega$  beträgt.

Die beiden Pulver haben also einen um den Faktor sechs verschiedenen Widerstand, der durch die Dotierung, die Partikelgröße (vgl. Kompaktierung) und das Probenalter (vgl. Oxidation) gegeben sein kann.

Aus den Einzelwiderständen der Pulver und Wafer lassen sich nun die zu erwartenden Werte für die Schichtsysteme berechnen, die der Abbildung 4.27 zugrunde liegen. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.5 dargestellt. Die gemessenen Widerstände weichen stark von den berechneten Werten nach oben und nach unten ab. Da nur drei Messungen vorliegen, kann deshalb über die Ursachen nur spekuliert werden: In Verbindung mit einem geätzten Wafer wie in Abbildung 4.27 a) hat das Pulver einen deutlich geringeren Einfluss auf den Gesamtwiderstand der Probe. Dies kann man durch die fehlende zweite Grenzfläche zu den Pressplatten erklären, die durch den Wafer ersetzt wird. Pulver und Wafer haben wohlmöglich einen geringeren Übergangswiderstand als der Übergang zu

Tabelle 4.5: Einzelwiderstände und Summen aus den Widerständen der Komponenten der Schichtsysteme.

Probe Nr.	Widerstand Wafer [ $\Omega$ ]	Widerstand Pulver [ $\Omega$ ]	berechneter Widerstand [ $\Omega$ ]	gemessener Widerstand [ $\Omega$ ]
4.27 a)	(WN1) 9	(DN2) 1110	1119	252
4.27 b)	(WN1) 9	(DN2) 1110	1119	3330
4.27 c)	(WN2) 71	(DN1) 175	246	1210

den Pressplatten.

In b) ist die Oxidation des Wafers schon fortgeschritten, was sowohl pressplatten- als auch pulverseitig zu einem erhöhten Übergangswiderstand führt. Zudem war der Wafer schon mehrfach mechanisch belastet worden, d.h. die Oberfläche ist zerkratzt und evtl. haben sich Risse im Volumenmaterial gebildet. Dies wirkt sich negativ auf die Leitfähigkeit des Wafers aus. Ein Einfluss der Goldfolie auf den Widerstand ist ebenfalls nicht auszuschließen.

Das Ergebnis von c) widerspricht dem von a), da hier die Verbindung von Pulver und Wafer zu einem deutlich höheren Widerstand gegenüber dem rechnerischen Wert führt. Es muss aber beachtet werden, dass der zeitliche Verlauf der Oxidation eine wesentliche Rolle spielt, und sich diesbezüglich die Zeitpunkte der Messungen unterscheiden.

Obwohl sich hier nicht die gewünschten gleichrichtenden Eigenschaften von pn-Dioden gezeigt haben, ist eine weitere Erforschung des Einsatzes von Nanopartikeln in Halbleiterbauelementen sinnvoll: Es zeigen sich vielversprechende Ergebnisse bei den Waferproben und in anderen, vergleichbaren Partikelsystemen [19, 20].

Bei der Charakterisierung der Wafer wurde ein starker Einfluss der Oxidation auf die Messergebnisse beobachtet. Deshalb ist es fraglich, ob unbehandelte, oxidierte Nanopulver überhaupt für die Messungen geeignet sind.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit kann in zwei Teile gegliedert werden: Den ersten Teil bilden die Kompaktierungsmessungen, bei denen das Verhalten von Nano- und Mikropulvern auf eine äußere, uniaxiale Krafteinwirkung elektronisch charakterisiert wird.

Der zweite Teil der Arbeit untersucht Schichtsysteme aus dotierten Nanopartikeln und Volumenmaterial auf ihre gleichrichtenden Eigenschaften.

Das Zeitverhalten des Widerstands von Nano- und Mikropulvern bei Verwendung eines stufenförmigen Kraftprofils lässt sich in drei Bereiche mit unterschiedlichem physikalischen Ursprung einteilen. Den ersten Bereich beim Umschalten auf eine neue Kraft bildet ein abrupter Widerstandseinbruch, der auf eine Umordnung des Partikelsystems, den Hertzeffekt und eine Veränderung des Kraftlinien-Netzwerkes zurückzuführen ist.

Der nächste Bereich ist ein rascher Wiederanstieg des Widerstands aufgrund von Relaxierungsprozessen an den Grenzfläche der Partikel und der Pressplatten.

Den dritten Bereich bildet eine kriechende Nachkompaktierung der Pulver, deren Auftreten mit dem Probenalter in Beziehung steht.

Bei den Pulvern aus Mikropartikeln kann eine deutlich höhere Kompaktierung erreicht werden, als bei den Nanopulvern, was durch eine ex-situ Bestimmung der Probendicken nach der Messung bestätigt wurde. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Impedanzmessungen an Nano- und Mikropulvern, bei denen mit Hilfe eines Kondensatormodells ein Teil der kraftabhängigen Kapazitätsänderung auf die Kompaktierung zurückgeführt wird.

Durch die Betrachtung der Widerstandsminima beim Umschalten zwischen den Kräften konnte für das Nanopulver eine exponentielle Abhängigkeit zwischen Widerstand und äußerer Kraft abgeleitet werden. Für das Mikropulver gilt ein Potenzgesetz. Die Ursache für diesen Unterschied konnte nicht abschließend geklärt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde versucht, mit Hilfe von p-dotierten Nanopartikeln und Volumenmaterial pn-Dioden nachzubilden. Bei Systemen aus hochohmigen Wafern konn-

te ein gleichrichtendes Verhalten beobachtet werden. Da die p-dotierten Wafer bereits einzeln einen starken nichtlinearen Kennlinienverlauf zeigen, kann der gleichrichtende Effekt nicht sicher der Grenzschicht zwischen p- und n-dotiertem Bereich zugeordnet werden.

pn-Systeme in Verbindung mit Nanopartikeln zeigen ein überwiegend ohmsches Verhalten, wobei sich der Probenwiderstand gegenüber dem der Einzelkomponenten ändert. Für diesen Effekt werden die unterschiedlichen Eigenschaften der Pulver-, Wafer- und Elektrodengrenzflächen verantwortlich gemacht.

In der vorliegenden Arbeit wurden einige interessante Aspekte des Kompaktierungsverhaltens und des Ladungstransports in Nanopartikeln beobachtet. Dabei sind die Ergebnisse der Messungen am dotierten Material von besonderer technischer Bedeutung, da sie die Grundlagen für weitere Untersuchungen zur Realisierbarkeit von Halbleiterbauelementen aus Nanopartikeln liefern.

Es ergeben sich einige Ansatzpunkte, um die Charakterisierung der Nanopartikel sinnvoll voran zu treiben:

- In der vorliegenden Arbeit werden unbehandelte, oberflächlich oxidierte Siliziumpulver untersucht. Aufgrund des hohen Verhältnisses zwischen Oberfläche und Volumen ist dies für die elektronischen Eigenschaften der Pulver maßgeblich. Durch ein geeignetes Ätzverfahren kann die Oxidschicht abgetragen werden, um so die Charakterisierung der reinen Siliziumpartikel zu ermöglichen.
- Eine genaue Messung des Abstands der Pressplatten während der Kompaktierung ist notwendig, um in-situ die Dielektrizitätszahl der Probe bestimmen zu können. Dies ermöglicht die Untersuchung, ob neben dem Füllgrad noch weitere Effekte die dielektrischen Eigenschaften von Siliziumpulvern beeinflussen.
- Bei den pn-Messungen an den Waferproben wurde der starke Einfluss der p-dotierten Wafer deutlich, deren Strom-Spannungs-Kennlinien einen ausgeprägten nichtlinearen Verlauf zeigen. Um diesen Effekt zu untersuchen, sollte das Elektrodenmaterial variiert werden. Damit ist es möglich, den tatsächlichen Einfluss der Grenzflächen zwischen den Elektroden und den Proben zu charakterisieren.

## 6 Anhang

### 6.1 Presslingsdicken

Tabelle 6.1: Presslingsdicken des Nanopulvers nach der Entnahme aus der Messzelle.

Datum	Probenmasse [mg]	Probendicke [mm]	Maximalkraft auf die Probe [kN]
18.11.2003	40	0,235	100
17.09.2003	40	0,251	50
14.04.2003	95	0,65	50
09.04.2003	99	0,58	50
07.04.2004	100	0,61	100
06.11.2003	100	0,61	50
05.04.2004	100	0,61	100
18.07.2003	120	0,72	50
18.09.2003	160	1,01	50
20.11.2003	180	1,01	100
18.12.2002	196	1,47	10
22.03.2004	300	2,03	30
18.02.2004	300	2,36	50
23.03.2004	310	2,4	10

Tabelle 6.2: Presslingsdicken des Mikropulvers nach der Entnahme aus der Messzelle.

Datum	Probenmasse [mg]	Probendicke [mm]	Maximalkraft auf die Probe [kN]
06.04.2004	100	0,435	100
15.12.2003	100	0,44	10
09.07.2003	190	0,89	50
14.04.2004	200	0,84	100
16.04.2003	288	1,385	50

## 6.2 Kondensatormodelle

Im Folgenden wird die Herleitung der in Kapitel 2.3 verwendeten Kondensatormodelle gezeigt.

### Raumausfüllung

Für das Volumen des Probenraums  $V_{Si}$ , das mit Silizium gefüllt ist, gilt:

$$V_{Si} = x \cdot V = x \cdot A \cdot D.$$

Dabei ist  $x$  der Füllgrad, d.h. der Bruchteil des Probenraums, der mit Silizium gefüllt ist,  $A$  die Fläche,  $D$  der Abstand der Kondensatorplatten und  $V = A \cdot D$  das Volumen des Probenraums.

Analog ergibt sich für das Volumen des Probenraums, das mit Luft gefüllt ist:

$$V_{Luft} = (1 - x) \cdot V = (1 - x) \cdot A \cdot D.$$

### Reihenschaltung

Im Plattenkondensator befinden sich Siliziumscheiben, die parallel zu den Kondensatorplatten angeordnet sind, wie es in Abbildung 2.7 a) gezeigt ist. Dabei wird angenommen, dass das Probenvolumen aus mehreren, in Reihe geschalteten Kondensatoren besteht, die abwechselnd mit Silizium und Luft gefüllt sind. Es sei:

$$V_{Si} = A \cdot x \cdot D = A \cdot D_{Si}.$$

Enthält die Probe  $N_{Si}$  Schichten Silizium, so gilt für das Volumen  $v_{Si}$  einer einzelnen Schicht:

$$\begin{aligned} v_{Si} &= \frac{V_{Si}}{N_{Si}} = \frac{A \cdot D_{Si}}{N_{Si}} = A \cdot d_{Si} \\ \Rightarrow d_{Si} &= \frac{V_{Si}}{A \cdot N_{Si}} = \frac{x \cdot D}{N_{Si}}, \end{aligned}$$

wobei  $d_{Si}$  die Dicke einer einzelnen Siliziumschicht ist. Analog folgt für das Volumen des Probenraums, das mit Luft gefüllt ist:

$$V_{Luft} = A \cdot (1 - x) \cdot D = A \cdot D_{Luft}.$$

Enthält die Probe  $N_{Luft}$  Schichten Luft, so gilt für das Volumen  $v_{Luft}$  einer einzelnen Schicht:

$$\begin{aligned} v_{Luft} &= \frac{V_{Luft}}{N_{Luft}} = \frac{A \cdot D_{Luft}}{N_{Luft}} = A \cdot d_{Luft} \\ \Rightarrow d_{Luft} &= \frac{(1 - x) \cdot V}{A \cdot N_{Luft}} = \frac{(1 - x) \cdot D}{N_{Luft}}, \end{aligned}$$

wobei  $d_{Luft}$  die Dicke einer einzelnen Luftschicht ist. In Reihenschaltung gilt für die Gesamtkapazität von Kondensatoren

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} &= \sum_i \frac{1}{C_i} \\ &= \frac{D}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}. \end{aligned}$$

Die Gesamtkapazität des Probenraums zerfällt dann in zwei Teile:

$$\frac{1}{C} = \sum_i \frac{1}{C_{i,Si}} + \sum_j \frac{1}{C_{j,Luft}}.$$

Es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} &= \sum_i \frac{d_{Si}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si} A} + \sum_j \frac{d_{Luft}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{Luft} A} \\ &= \frac{1}{\varepsilon_0 A} \left( \frac{d_{Si}}{\varepsilon_{Si}} \sum_i 1 + \frac{d_{Luft}}{\varepsilon_{Luft}} \sum_j 1 \right) \\ &= \frac{1}{\varepsilon_0 A} \left( \frac{N_{Si} \cdot d_{Si}}{\varepsilon_{Si}} + \frac{N_{Luft} \cdot d_{Luft}}{\varepsilon_{Luft}} \right) \\ &= \frac{D}{\varepsilon_0 A} \left( \frac{x}{\varepsilon_{Si}} + \frac{1 - x}{\varepsilon_{Luft}} \right) \quad ; (\varepsilon_{Luft} < \varepsilon_{Si}) \\ &= \frac{D}{\varepsilon_0 A} \cdot \frac{\varepsilon_{Si} + x \cdot (\varepsilon_{Luft} - \varepsilon_{Si})}{\varepsilon_{Si} \varepsilon_{Luft}}. \end{aligned}$$

Somit ergibt sich für die Kapazität:

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{D} \cdot \frac{\varepsilon_{Si} \varepsilon_{Luft}}{\varepsilon_{Si} + x \cdot (\varepsilon_{Luft} - \varepsilon_{Si})}.$$

Mit  $\varepsilon_{Luft} = 1$  und  $\varepsilon_{Si} = 11,7$  wird dies zu

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{D} \cdot \frac{11,7}{11,7 - 10,7x}. \quad ; (0 \leq x \leq 1)$$

### Parallelschaltung

Im Plattenkondensator befinden sich Siliziumstäbe, die senkrecht zu den Kondensatorplatten angeordnet sind, wie es in Abbildung 2.7 b) gezeigt ist. Dabei wird angenommen, dass das Probenvolumen aus mehreren, parallel geschalteten Kondensatoren besteht, die abwechselnd mit Silizium und Luft gefüllt sind. Es sei:

$$V_{Si} = x \cdot A \cdot D = A_{Si} \cdot D.$$

Enthält die Probe  $N_{Si}$  Schichten Silizium, so gilt für das Volumen  $v_{Si}$  einer einzelnen Schicht:

$$\begin{aligned} v_{Si} &= \frac{V_{Si}}{N_{Si}} = \frac{A_{Si} \cdot D}{N_{Si}} = a_{Si} \cdot D \\ \Rightarrow a_{Si} &= \frac{V_{Si}}{D \cdot N_{Si}} = \frac{x \cdot A}{N_{Si}}, \end{aligned}$$

wobei  $a_{Si}$  die Auflagefläche einer einzelnen Siliziumschicht auf den Kondensatorplatten ist. Analog folgt für das Volumen des Probenraums, das mit Luft gefüllt ist:

$$V_{Luft} = (1 - x) \cdot A \cdot D = A_{Luft} \cdot D.$$

Enthält die Probe  $N_{Luft}$  Schichten Luft, so gilt für das Volumen  $v_{Luft}$  einer einzelnen Schicht:

$$\begin{aligned} v_{Luft} &= \frac{V_{Luft}}{N_{Luft}} = \frac{A_{Luft} \cdot D}{N_{Luft}} = a_{Luft} \cdot D \\ \Rightarrow a_{Luft} &= \frac{V_{Luft}}{D \cdot N_{Luft}} = \frac{(1 - x) \cdot A}{N_{Luft}}, \end{aligned}$$

wobei  $a_{Luft}$  die Auflagefläche einer einzelnen Luftschicht auf den Kondensatorplatten ist. In Parallelschaltung ist die Gesamtkapazität von Kondensatoren

$$\begin{aligned} C &= \sum_i C_i \\ &= \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{D}. \end{aligned}$$

Die Gesamtkapazität des Probenraums zerfällt dann in zwei Teile:

$$C = \sum_i C_{i,Si} + \sum_j C_{j,Luft}.$$

Es folgt:

$$\begin{aligned} C &= \sum_i \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si} a_{Si}}{D} + \sum_j \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{Luft} a_{Luft}}{D} \\ &= \frac{\varepsilon_0}{D} (\varepsilon_{Si} a_{Si} \sum_i 1 + \varepsilon_{Luft} a_{Luft} \sum_j 1) \\ &= \frac{\varepsilon_0}{D} (\varepsilon_{Si} a_{Si} N_{Si} + \varepsilon_{Luft} a_{Luft} N_{Luft}) \\ &= \frac{\varepsilon_0 A}{D} (\varepsilon_{Si} x + \varepsilon_{Luft} (1 - x)). \end{aligned}$$

Mit  $\varepsilon_{Luft} = 1$  und  $\varepsilon_{Si} = 11,7$  wird dies zu

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{D} (1 + 10,7x).$$

Es ergibt sich also eine einfache lineare Abhängigkeit.

## Literaturverzeichnis

- [1] R. M. Nedderman, *Statics and Kinematics of granular Materials*, Cambridge University Press (1992)
- [2] J. C. Richards, *The Storage and Recovery of Particulate Solids*, I, Institution of Chemical Engineers (1966), London
- [3] D. Kadau and G. Bartels and L. Brendel and D. E. Wolf, Pore Stabilization in Cohesive Granular Systems, *Phase Trans.. Zur Veröffentlichung eingereicht.*
- [4] D. E. Wolf (2004), persönliche Mitteilung
- [5] Ansel C. Ugural and Saul K. Fenster, *Advanced strength and applied elasticity*, Prentice Hall, 4. Aufl. (2003)
- [6] S. Dubois and E. Béré and P. Grosbras and A. Straboni, *Eur. Phys. J. B* **26**, 35 (2002)
- [7] K.J. Euler, *J. Power Sources* **3**(117) (1978)
- [8] D. A. G. Bruggemann, *Ann. Phys.* **24**, 636 (1935)
- [9] Harald Ibach and Hans Lüth, *Festkörperphysik : Einführung in die Grundlagen*, Springer, 4. Aufl. (1995)
- [10] H. Wiggers and R. Starke and P. Roth, *Chem. Eng. Technol.* **24**(3), 261 (2001)
- [11] J. Knipping and H. Wiggers and B. Rellinghaus and P. Roth and D. Konjhodzic and C. Meier, Synthesis of High Purity Silicon Nanoparticles in a Low Pressure Microwave Reactor, *zur Veröffentlichung eingereicht.*
- [12] Robert A. Thompson, *American Ceramic Society Bulletin* **60**(2), 248 (1981)



- [13] Vladimir A. Tchernychev, Impedanzspektroskopie an Nanokompositen, *Diplomarbeit, Duisburg, 2002.*
- [14] M. Winterer, *Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and Structure*, Springer (2002)
- [15] N. M. Beekmans and L. Heyne, *Electrochim. Acta* **21**(303) (1976)
- [16] Charles S. Smith, *Phys. Rev.* **94**(1), 42 (1954)
- [17] O. N. Tufte and E. L. Stelzer, *Phys. Rev.* **133**(6A), A1705 (1964)
- [18] P. J. French and A. G. R. Evans, *Sens. and Actuators (Switzerland)* **8**(3), 219 (1985)
- [19] Günter Schmid, *Weltorganisation für geistiges Eigentum* (2002), Patentschrift WO 02/45183 A2
- [20] Sailesh Kumar and Roger M. Hawk, *Particulate Science and Technology* **15**, 371 (1997)



## Danksagung

Ich bedanke mich bei allen Personen, die mich während meines Studiums und meiner Diplomarbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. A. Lorke, der mir diese Diplomarbeit ermöglicht hat. Mit kreativen Anregungen und Diskussionen hat er meine selbständige Arbeit gefördert und mir dabei viel Freiraum für eigene Ideen gelassen.

Meinem Betreuer Dr. H. Wiggers danke ich für die Bereitstellung der Proben und Geräte, die Unterstützung bei der Konzeption und dem Aufbau der Messapparaturen, die ausgiebigen Diskussionen der Messergebnisse und dafür, dass er sich immer viel Zeit für die Betreuung meiner Arbeit genommen hat.

Prof. Dr. D. E. Wolf danke für die Diskussion und die theoretischen Erklärungsansätze der Messergebnisse.

Prof. Dr. H. Nowack danke ich für die zur Verfügungstellung und Herrn F. Ebert für die technische Unterweisung an der geregelten Hydraulikpresse.

Prof. Dr. M. Winterer danke ich für die zur Verfügungstellung der hydraulischen Handpresse.

Bei Dipl.-Phys. T. Müller bedanke ich mich für die zur Verfügungstellung des LabView-Programms zur Erstellung der Diodenkennlinien.

Dipl.-Phys. T. Hülser danke ich für die Erstellung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des Probenmaterials.

Bei Dipl.-Phys. S. Lüttjohann, Cand.-Phys. P. Pfänder und der Fachschaft Physik bedanke ich mich für die interessanten physikalischen und philosophischen Diskussionen.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Lorke und des Sonderforschungsbereichs 445 danke ich für die vielen kleinen Anregungen und Hilfestellungen und das angenehme Arbeitsklima.

Besonders bedanke ich mich bei meiner Familie für die langjährige Unterstützung, ohne die mein Studium in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.



## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst, Zitate kenntlich gemacht und keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt habe.

Duisburg, den 24. Juni 2004