

Untersuchung der Oberflächenschicht von Siliciumcarbid und Umwandlung von SiC in Cristobalit

Autor(en): **Heine, H.-G. / [s.n.]**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **13 (1940)**

Heft VI

PDF erstellt am: **28.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111077>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Untersuchung der Oberflächenschicht von Siliciumcarbid und Umwandlung von SiC in Cristobalit

von H.-G. Heine und P. Scherrer.

(18. X. 40)

Es werden Elektronenbeugungs- und Röntgendiagramme an Siliciumcarbid gemacht, mit dem Ziele, die chemische und kristallographische Beschaffenheit der auf Carborund nach elektrischen Messungen vorhandenen Sperrschicht zu untersuchen. Die Dicke der Sperrschicht, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur auf frischen Bruchstücken von Kristalliten ausbildet, ist ausserordentlich dünn und mit 30 KV-Elektronen nicht mehr nachweisbar. Dagegen wird die bei höheren Temperaturen entstehende Sperrschicht einwandfrei als Cristobalit identifiziert. Bei etwa 1500° unter Luftzutritt geglühtes SiC-Pulver hat sich völlig in Cristobalit umgewandelt.

Elektrische Messungen. SiC-Kristalle zeigen nach Messungen vieler Autoren¹⁾ an ihrer Oberfläche eine elektrische Sperrschicht, welche für die interessante Strom-Spannungs-Charakteristik dieser Kristalle verantwortlich gemacht wird. Ebenso werden die Gleichrichterwirkung, das Auftreten einer Photo-E.M.K. und weiter dasjenige von verschiedenen Leuchterscheinungen an stromdurchflossenen SiC-Kristallen auf diese Sperrschicht zurückgeführt. Diese Effekte und ihre Abhängigkeit von den verschiedenen Versuchsbedingungen sind noch nicht völlig geklärt. Es steht wohl nur fest, dass der Stromdurchgang durch die Sperrschicht im wesentlichen auf autoelektronischer Emission beruht²⁾.

Messungen von CLAUS³⁾ und anderen, welche an SiC-Einkristallen durchgeführt worden sind, zeigen, dass die Sperrschicht mit Flussäure abgeätzt werden kann, während SiC selbst von Flussäure nicht angegriffen wird. Die Sperrschicht kann ebenfalls mechanisch durch Erhöhung des Kontaktdruckes oder durch Abschleifen zerstört werden.

Beim Stromdurchgang von einer Spitze zum Kristall kann die Sperrschicht durchschlagen werden. Unter der Annahme, dass die Sperrschicht aus Quarz bestehe, wird von CLAUS die mittlere Sperrschichtdicke bei einem Kristall zu $6,5 \cdot 10^{-6}$ cm, einer mitt-

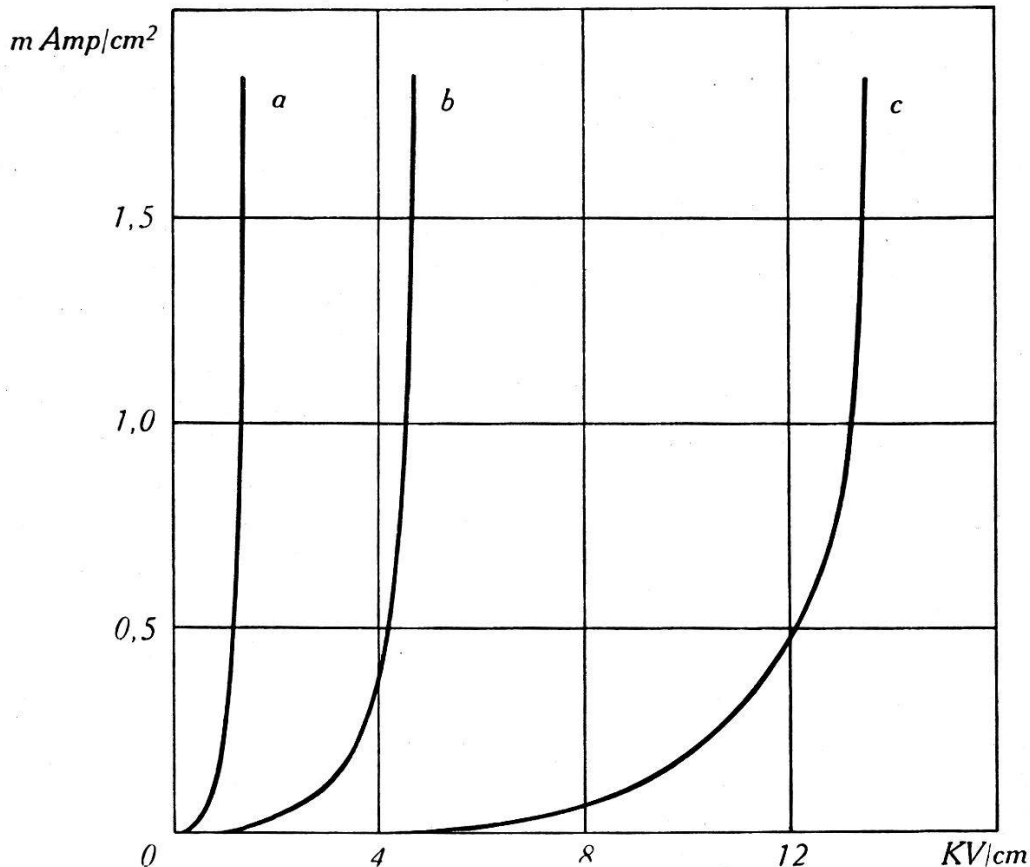
¹⁾ Literaturangaben bei HENNINGER, Ann. d. Phys. **28**, 246, 1937.

²⁾ Näheres siehe demnächst erscheinende Arbeit von BRAUN, BUSCH und SCHERRER.

³⁾ CLAUS, Ann. d. Phys. **14**, 644, 1932.

leren Durchschlagsspannung von 26 Volt entsprechend, bestimmt. Durch Glühen der abgeätzten Kristalle kann die Sperrschicht wieder erzeugt werden. Ihre Dicke wächst mit der Glühdauer, bis sich schliesslich ein Gleichgewichtszustand einstellt.

Leitfähigkeitsmessungen an SiC-Pulver zeigen entsprechendes Verhalten. Wenn das Pulver vorher geglüht wurde, setzt der Stromanstieg erst bei höheren Spannungen ein. Der Strom-Spannungsverlauf für ein Pulverpräparat konstanter Dicke ist



Strom-Spannungs-Charakteristik von Siliciumcarbid.

Parameter: Korngrösse und Kontaktdruck.

- a) SiC-Pulver 1); mittlere Korngrösse $\sim 10^{-2}$ cm; Druck 3,3 kg/cm²
- b) SiC-Pulver 2); mittlere Korngrösse $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ cm; Druck 10,0 kg/cm²
- c) SiC-Pulver 2); mittlere Korngrösse $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ cm; Druck 3,3 kg/cm²

natürlich von der Korngrösse des Pulvers abhängig. Je feiner das Pulver ist, um so mehr Oberfläche ist vorhanden; die Zahl der Sperrschichten nimmt also mit abnehmender Korngrösse zu. Die obenstehende Figur zeigt für nicht geglühtes SiC-Pulver verschiedener Korngrösse den Strom-Spannungsverlauf und seine Abhängigkeit vom Druck, unter dem sich das Pulver während der Messung befindet. Die Kurven wurden mit Hilfe von Stromstössen aufgenommen, um eine Erwärmung möglichst zu ver-

meiden. Die Versuchsanordnung wird in der oben unter ²⁾ angeführten Arbeit näher beschrieben werden.

Röntgenaufnahmen. Für die folgende Untersuchung wurde das besonders feine, beinahe staubartige SiC-Pulver ^{2)*)} benutzt; als Röntgenstrahlen Cu-K_α mit $\lambda = 1,539 \cdot 10^{-8}$ cm. Auf dem Röntgendiagramm unseres Präparats sind nur Linien von Carborund II¹⁾ (siehe Tab.), der am häufigsten vorkommenden Kristallstruktur von Siliciumcarbid zu erkennen. Die durchdringenden Röntgenstrahlen zeigen also nur die Struktur des Kristallinneren, und von einer anders gearteten Oberflächenschicht ist auf unseren Aufnahmen nichts zu sehen.

Um die Kristallstruktur der Oberflächenschicht sichtbar zu machen, muss man statt den zu durchdringenden Röntgen- die weichen Elektronenstrahlen verwenden. Unsere SiC-Kriställchen sind viel zu gross, um von den Elektronen ohne wesentlichen Energieverlust durchdrungen zu werden (s. Seite 492). Nur an der Kristalloberfläche werden die Elektronen elastisch gestreut. Besteht die Oberfläche aus den Kriställchen also aus einem anderen Stoff als die übrige Kristallmasse, so ist zu erwarten, dass die Elektronen- und Röntgeninterferenzen von verschiedenen Kristallstrukturen herrührende Linien aufweisen.

Elektronenbeugung. Weil aus dem vorliegenden SiC-Pulver keine homogene Folie hergestellt werden kann, wird zweckmässig eine von LEBEDEFV vorgeschlagene, mit einem divergenten Elektronenbündel und magnetischer Fokussierung arbeitende Methode der Elektronenbeugung benutzt. Es wurde eine Anordnung verwendet, wie sie bei MONGAN²⁾ beschrieben worden ist. Die für die Auswertung der Beugungsbilder notwendigen Abstandsmessungen wurden direkt ausgeführt, die Wellenlänge wurde aus Beugungsaufnahmen an dünnen auf Perocellinhäutchen aufgedampften Goldfolien bestimmt. Die Beschleunigungsspannung wurde mittels eines Starke-Schroeder Voltmeters auf konstantem Wert gehalten. Es wurde stets mit der Wellenlänge $\lambda = 0,0701$ Å entsprechend einer Spannung von 30,5 KV gearbeitet.

Die Herstellung einer so gleichmässigen Folie, wie man sie durch Aufdampfen erhält, ist bei unserem SiC-Pulver nicht möglich. Das Präparat wurde wie folgt hergestellt: das SiC-Pulver wurde in destilliertes Wasser gebracht und durch Schütteln in

*) Das SiC-Pulver wurde uns freundlicherweise von der Lonza in Basel zur Verfügung gestellt.

¹⁾ OTT, Zs. f. Krist. **61**, 515, 1925.

²⁾ MONGAN, Helv. Phys. Acta **5**, 341, 1932.

diesem fein verteilt. In 1 bis 2 Minuten fielen die grösseren SiC-Kristalle zu Boden. Von der übrig bleibenden Suspension werden einige Tropfen auf ein sehr feines Kupferdrahtnetz gebracht. Nachdem das Wasser verdunstet ist, hat man eine recht gleichmässige Pulverschicht, die gegen mechanische Erschütterungen weniger empfindlich ist, als man vermutet. Die mittlere Teilchengrösse auf dem Netz beträgt etwa 4μ .

Diese Präparate können jedoch keine so guten Interferenzbilder ergeben, wie man sie von dünnen aufgedampften Schichten erhält. Für die Aufnahmen gehen natürlich alle zentral auf die Kriställchen auftreffenden Elektronen verloren; ebenso die unelastisch gestreuten Elektronen, die nur einen störenden Untergrund ergeben. Die durch die Lücken ungehindert hindurchgehenden Elektronen verursachen den Primärfleck. Zur Wirkung kommen nur die Elektronen, die an der Oberfläche der Kriställchen reflektiert werden, oder dünne, aus der Oberfläche herausstehende Kristallzacken durchdringen. In jedem Fall erhält man Elektroneninterferenzen nach Art der Pulveraufnahmen, verursacht durch die Oberflächenkristallite der Carborundkriställchen.

Das *Ergebnis* einer grösseren Reihe von Aufnahmen ist das folgende. Die Elektronenaufnahmen des *unbehandelten* SiC-Pulvers ergaben Ringe, die mit den stärksten Linien der Röntgenaufnahme sehr gut übereinstimmen (siehe Tabelle). (Auf der Tabelle sind die bei Elektronenaufnahmen erhaltenen Werte auf die Wellenlänge der Röntgenstrahlen umgerechnet, um den direkten Vergleich zu ermöglichen.) Das Elektronenbild zeigt sogar die gleiche ungleichmässige Schwärzung der Ringe, herrührend von den Reflexionen an den einzelnen SiC-Kriställchen, wie die Linien einer Röntgenaufnahme, bei der während der Belichtung das Pulver nicht gedreht wurde.

Aus der Tatsache, dass wir mit unseren schnellen Elektronen nur *SiC-Interferenzen* erhalten und von einer materiefremden Oberflächenschicht nichts zu sehen ist, müssen wir schliessen, dass die Oberflächenschicht nicht vorhanden oder aber äusserst dünn ist. Theoretische Überlegungen über Elektronenstreuung¹⁾ zeigen, dass eine Oberflächenschicht von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ cm bereits merkliche Interferenzen geben würde. (Nach der BLOCH'schen Formel ist für SiC $\frac{\Delta T}{\Delta Z} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ erg/cm. Da zu den scharfen Interferenzlinien nur die elastisch gestreuten Elektronen etwas beitragen können, darf ΔT nur etwa 2% betragen. Daraus folgt ein Durchdringungs-

¹⁾ BLOCH, Zs. f. Phys. **81**, 374, 1933.

vermögen der Elektronen zu $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ cm; ihre Eindringungstiefe in die Oberfläche bei kleinen Glanzwinkeln zu $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ cm.)

Die Strom-Spannungskurve (s. Fig.) des für unsere Elektronenbeugungsversuche benutzten SiC-Pulver²⁾ zeigt deutlich den Sperrschichteffekt. Aus der Nebeneinanderstellung von elektrischer Messung und Elektronenbeugung müssen wir also schliessen, dass die Oberflächenschicht bei dem vorliegenden Pulver äusserst dünn sein muss, wohl $< 10^{-7}$ cm. Ein Nachweis der Schicht wäre vielleicht mit langsamen Elektronen (siehe z. B. BÜHL¹⁾) oder bei etwas dickerer Oberflächenschicht möglich.

Bei Reflexionsversuchen mit schnellen Elektronen an SiC-Einkristallen erhielten GERMER²⁾, FINCH und WILMAN³⁾ von allen Stellen der natürlichen Oberfläche nur 2 breite diffuse Ringe, obwohl die Oberfläche optisch ein absolut glattes Aussehen hatte. FINCH und WILMAN konnten die Oberflächenschicht, die die Halos verursacht, mittels Schmiergelpapier, Flussäure oder Kalilauge beseitigen; sie erhielten dann gute Aufnahmen vom Siliciumcarbid-einkristallgitter. Nach dem Glühen des Kristalls in einer Flamme waren wieder nur die diffusen Ringe zu sehen. Die Dicke der Oberflächenschicht, die sie für eine amorphe Siliciumschicht halten, schätzen sie auf weniger als 43 Å ab. Ihr Schluss, dass es sich um eine Siliciumoberflächenschicht handelt, scheint uns durch das weiter unten beschriebene widerlegt.

Bei dem von uns benutzten SiC-Pulver war unbehandelt mit schnellen Elektronen von der Sperrschicht nichts zu erkennen. Deshalb wurde versucht, eine *dickere Sperrschicht* künstlich durch Glühen des Carborunds zu erzeugen. Das SiC-Pulver wurde dazu im elektrischen Ofen (Aluminiumoxydrohr mit Platinbandwicklung) mehrere Stunden lang unter Luftzutritt auf etwa 1300° Cel. erhitzt. Das Carborundpulver, das vorher grau-grün war, ist nach dem Glühen mehr blau-grau. Auf den jetzt in gleicher Weise wie früher hergestellten Elektronenbeugungsbildern sind die von SiC herrührenden Ringe vollkommen verschwunden. Nach einer Glühzeit von 5—7 Stunden treten ganz neue Linien auf, die um so schärfer und stärker sind, je intensiver das Pulver vorher geglüht wurde. Es ist anzunehmen, dass sich während der Oxydation auf der Oberfläche der SiC-Körner kleinste Kristallite bilden, die erst bei einer bestimmten Grösse, etwa 10^{-6} cm, scharfe Beugungsbilder im „durchgehenden Licht“ ergeben.

1) BÜHL, Helv. Phys. Acta 5, 215, 1932.

2) GERMER, Phys. Rev. 49, 163, 1936.

3) FINCH and WILMAN, Trans. Faraday Soc. 33, 337, 1937.

Siliciumcarbid			Cristobalit			Graphit			SiC unbehandelt		SiC 1300° C. geglüht		SiC 1500° C. geglüht		Siloxikon				
<i>h k l</i> hexag.	Int. beob. Röntg.	sin ϑ ber.	<i>h k l</i> pseudo- kub.	Int. beob. Röntg.	sin ϑ ber.	<i>h k l</i> ortho- hexag.	Int. beob. Röntg.	sin ϑ ber.	Int. beob. Elektr.	sin ϑ gem.	Int. beob. Elektr.	sin ϑ gem.	Int. beob. Elektr.	sin ϑ gem.	Int. beob. Röntg.	sin ϑ gem.			
1 0 1 1 0 2	s st s st	0,292 0,305	1 1 1	s s st	0,191	0 0 2	s st	0,228	s st	0,300	s st	0,192	m st	0,184	m st	0,175			
			2 0 1	m st	0,246										schw	0,229			
	st m	0,325 0,352	1 1 2	st	0,271							m	0,249	m	0,227	schw	0,247		
			2 2 0 2 0 2	s st	0,310 0,312							m	0,274	m	0,267	schw	0,275		
1 0 3 1 0 4	st m	0,325 0,352	3 1 1		schw	0,364	1 1 0	m st	0,361	m	0,324	st	0,315	s schw	0,310	s st	0,308		
				2 0 2												schw	0,425	st	0,450
	schw	0,383		1 1 3												schw	0,381	s schw	0,382
				2 0 3												m	0,399	s schw	0,397
1 0 5	schw	0,383	3 1 2	schw	0,411	2 0 2 0 0 4	schw st	0,425 0,450	st	0,499	schw	0,507	s st	0,499	s schw	0,411			
			2 2 3	schw	0,455										m	0,476			
	s st	0,497	3 3 1	m	0,478										s st	0,499			
			4 2 1	schw	0,502										s schw	0,512			
1 0 7 1 0 8 1 1 0	schw s st	0,457 0,497	3 3 2	schw	0,515	2 0 3	m st	0,498	st	0,499	schw	0,507	s st	0,499	s schw	0,512			

1 0 9	m	0,539	4 2 2	m	0,538	2 0 4	schw	0,583	st	0,583	s schw	0,579	s st	0,586	st	0,540
1 0 10 1 1 6 2 0 2	s st	0,583	2 2 4	s schw	0,542										s schw	0,562
			3 1 4	schw	0,563										schw	0,596
			5 1 1	schw	0,569										schw	0,608
2 0 3 2 0 4 2 0 5 1 0 11	schw	0,594 0,609 0,627 0,628	1 1 5	schw	0,577	3 1 0	m	0,625	m st	0,665	schw	0,612	s schw	0,626	s schw	0,636
			5 1 2	schw	0,601										schw	0,651
			4 0 4	schw	0,624										s schw	0,675
			2 2 5	schw	0,636										schw	0,693
2 0 7 1 0 12	s schw	0,673 0,675	5 3 0	schw	0,638	3 1 2	m st	0,665	schw	0,674	m st	0,684	s schw	0,675	m	0,703
			5 1 3	m	0,650										schw	0,693
			3 1 5	m	0,655										m	0,703
			6 2 0	m	0,692										schw	0,693
2 0 8	m	0,703	6 0 2	m	0,693	0 0 6	m st	0,684								
SiC: $a = 3,095 \text{ \AA}$ $c = 15,17 \text{ \AA}$			SiO ₂ : $a = 7,02 \text{ \AA}$ $c = 6,92 \text{ \AA}$			C: $a = 4,25 \text{ \AA}$ $b = 2,46 \text{ \AA}$ $c = 6,79 \text{ \AA}$										

Die neuen Ringe haben im Gegensatz zu den SiC-Ringen eine völlig gleichmässige Schwärzung, was auch zeigt, dass die Beugung jetzt an bedeutend kleineren Kriställchen, als es die SiC-Körner sind, stattfindet. Die nach dem langen Glühen erhaltenen Elektroneninterferenzen stimmen mit den stärksten Linien von Tiefcristobalit¹⁾ sehr gut überein (siehe Tab.). Röntgenaufnahmen des selben oxydierten Pulvers zeigen immer noch die gleichen Siliciumcarbid-Linien, wie vor dem Glühen; ein Beweis, dass sich im Kristallinneren nichts geändert hat. Daraus folgt: durch das Glühen bildet sich eine *Oberflächenschicht* von SiO₂ in der Form von *Cristobalit*.

Auf Grund der Beugungsversuche mit unseren schnellen Elektronen lässt sich über das Wesen der, die „amorphen Halos“ erzeugenden Phase nichts Genaueres feststellen. Es kann sich um eine äusserst mikrokristalline SiO₂-Schicht, aber ebensogut um unvollständig abgebautes SiC handeln.

Ist die Glühtemperatur nicht in der Nähe von 1300°, sondern um 1500° Cel. herum, so passiert etwas ganz anderes. Nach 2—3ständiger Glühdauer zeigt das Röntgendiagramm des bei *höherer Temperatur* geglühten SiC-Pulvers überhaupt keine SiC-Linien mehr, dafür aber sämtliche Cristobalitlinien und auch nur diese. Es hat also jetzt eine vollständige *Umwandlung* des Carborunds *in Cristobalit* stattgefunden. Die genauen thermischen Daten für diese Umwandlung sind noch nicht untersucht worden. Ob die völlige Oxydation von SiC in SiO₂ auch bei grösseren Carborundkristallen möglich ist, ist fraglich, weil die Oxydation und Diffusion der C-Atome um so schwieriger werden wird, je tiefer sich diese im Kristallinneren befinden.

Das Elektroneninterferenzbild des auf 1500° erhitzten SiC-Pulvers hat ein anderes Aussehen als dasjenige des bei 1300° geglühten Pulvers. Es treten wiederum die Cristobalit-Interferenzen auf, wie nach dem entsprechenden Röntgendiagramm zu erwarten ist. Daneben sind aber deutlich Interferenzen von Graphit²⁾ und noch schwache Interferenzen von SiC zu erkennen. Der Anteil von Kohlenstoff und Siliciumcarbid kann aber nur sehr gering sein, da auf der entsprechenden Röntgenaufnahme von beiden nichts zu sehen ist. Der Graphit ist für das Elektronenbeugungsbild besonders bevorzugt, da er bei der Herstellung des Präparates völlig in Suspension blieb und weil Kohlenstoff als leichtes Element Elektronen im Verhältnis zu Röntgenstrahlen stärker streut.

¹⁾ NIEUWENKAMP, Zs. f. Krist. **92**, 82, 1935.

²⁾ MARK, Zs. f. Phys. **25**, 317, 1924.

Dieser bei höherer Temperatur gebildete Cristobalit zeigt auch eine viel gröbere kristalline Struktur als das bei 1300° gebildete SiO_2 . Die Interferenzringe sind nicht mehr gleichmässig geschwärzt, sondern aus einzelnen Punkten zusammengesetzt, der Tatsache entsprechend, dass die Elektronen nicht mehr an Oberflächen-Kristalliten gebeugt, sondern von größeren Kriställchen reflektiert werden.

Bei der Herstellung von Siliciumcarbid soll ein Stoff von der schwankenden Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$ bis $\text{Si}_7\text{C}_7\text{O}$ mitentstehen, der *Siloxicon* genannt wird. Unsere Röntgenaufnahmen dieser Substanz bestätigen aber, wie schon frühere Untersuchungen¹⁾ gezeigt haben, dass es sich hier um ein Gemisch von SiC , C und SiO_2 in der Form von Cristobalit handelt (siehe Tab.). Kohlenstoff ist dabei nur wenig vorhanden, da nur die allerstärkste Graphitlinie zu sehen ist. Die Linie $\sin \delta = 0,175$ kommt wahrscheinlich von einer sonst noch vorhandenen Verunreinigung.

Dem „Jubiläumsfonds E.T.H. 1930“ danken wir für die Überlassung von Mitteln zur Anschaffung von Apparaten.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

¹⁾ DIETZEL und STEGMAIER, Chemiker-Zeitung **54**, 480, 1938.
