

# **Elektrische Eigenschaften gefüllter Pyrolyse-Keramiken im System Si-O-C**

Vom Fachbereich Materialwissenschaft  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur  
Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs genehmigte

Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Christine Engel**

aus Pitesti (Rumänien)

Berichterstatter:	Prof. Dr. Ralf Riedel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Heinz von Seggern
Tag der Einreichung:	25. Mai 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	7. Juli 2000

Darmstadt 2000

D17



Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet  
Disperse Feststoffe TU Darmstadt

Band 11

**Christine Engel**

**Elektrische Eigenschaften gefüllter  
Pyrolyse-Keramiken im System Si-O-C**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag  
Aachen 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

*Engel, Christine:*

Elektrische Eigenschaften gefüllter Pyrolyse-Keramiken im System Si-O-C/  
Christine Engel. Aachen: Shaker, 2001

(Forschungsberichte Neue Materialien aus dem Fachgebiet

Disperse Feststoffe TU Darmstadt; Bd. 11)

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2000

ISBN 3-8265-8892-4

Copyright Shaker Verlag 2001

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen  
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-  
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8892-4

ISSN 1434-503X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit von September 1996 bis Dezember 1999 in der Abteilung FV/FLW der Zentralen Forschung der Robert Bosch GmbH in Gerlingen-Schillerhöhe und im Fachgebiet Disperse Feststoffe des Fachbereichs Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt. Allen, die diese Arbeit ermöglicht und zu ihrem Gelingen beigetragen haben, möchte ich herzlich danken! Mein Dank gilt deshalb...

...Herrn Professor Dr. Ralf Riedel für seine Unterstützung, sowie für sein großes Interesse und seine stete Bereitschaft zu konstruktiven Diskussionen.

...Herrn Professor Dr. Heinz von Seggern für die Übernahme des Korreferates und seine Diskussionsbereitschaft, die die Entwicklung dieser Arbeit förderte.

...Herrn Dr. Wolfgang Dreßler von der Robert Bosch GmbH für die hervorragende Betreuung vor Ort, für sein stetes Interesse am Fortschritt der Arbeit und nicht zuletzt für seine Unterstützung und die wertvollen Hinweise, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

...Herrn Dr. Horst Böder, dem Leiter der Abteilung FV/FLW, für meine Aufnahme in seiner Abteilung und für sein großes Interesse an meiner Arbeit.

...den Mitarbeitern des Fachgebietes Disperse Feststoffe für das kameradschaftliche Verhältnis, für die Unterstützung meiner experimentellen Arbeit in Darmstadt und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen.

...den Mitarbeitern der „Precursor-Gruppe“ der Abteilung FV/FLW für die sehr gute Arbeitsatmosphäre, die stete Diskussionsbereitschaft und die tatkräftige Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

...all jenen bei der Robert Bosch GmbH, die mich durch ihr Fachwissen sowie durch instrumentelle Analysen und Messungen unterstützt haben und sich darüber hinaus die Zeit nahmen, Ergebnisse zu diskutieren.

...Herrn Dr. Christoph Schug vom MPI für Metallforschung in Stuttgart für die Untersuchungen mittels Kleinwinkelstreuung und Weitwinkelbeugung.

...Frau Dr. Veronique Buschmann vom Fachgebiet Strukturforschung des Fachbereichs Materialwissenschaft an der TUD für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

...Frau Dr. Pia Mondal und Herrn Alexander Klonczynski für die Korrektur des Manuskripts.

Den größten Dank schulde ich jedoch meiner Familie, die mir während dieser Zeit die bestmögliche Unterstützung zuteil werden ließ.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>LITERATURÜBERSICHT</b>	<b>1</b>
<b>3.1</b>	<b>Elektrische Leitungsmechanismen</b>	<b>9</b>
3.1.1	Gleichstromleitfähigkeit	9
3.1.2	Wechselstromleitfähigkeit	14
3.1.3	Perkolationstheorie	16
<b>3.2</b>	<b>Elektrische Eigenschaften der Füllstoffe</b>	<b>18</b>
3.2.1	MoSi <sub>2</sub>	18
3.2.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18
<b>3.3</b>	<b>Elektrische Eigenschaften im System Si-O-C</b>	<b>19</b>
3.3.1	Kohlenstoff	19
3.3.2	SiC	20
3.3.3	SiO <sub>2</sub>	21
3.3.4	Amorphe Si-O-C-Keramiken	22
<b>3.4</b>	<b>Elektrische Eigenschaften gefüllter Si-O-C-Keramiken</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Probenherstellung</b>	<b>25</b>
4.1.1	Ausgangsstoffe	25
4.1.2	Pulverpräparation	26
4.1.3	Vernetzung und Formgebung	27
4.1.4	Pyrolyse und Auslagerung	27
<b>4.2</b>	<b>Charakterisierende Methoden</b>	<b>28</b>
4.2.1	Simultane Thermoanalyse (STA)	28
4.2.2	Bestimmung von Dichte und Porosität	29

4.2.3	Kohlenstoffgehalt	30
4.2.4	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	30
4.2.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	31
4.2.6	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)	32
4.2.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	33
4.2.8	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	33
<b>4.3</b>	<b>Messung des elektrischen Widerstandes</b>	<b>34</b>
4.3.1	Probenpräparation	34
4.3.2	Gleichstromverfahren	35
4.3.3	Impedanzspektroskopie (IS)	38
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>43</b>
<b>5.1</b>	<b>Phasenzusammensetzung und Gefüge gefüllter Pyrolyse-Keramiken</b>	<b>43</b>
5.1.1	Untersuchungen der Vernetzung	43
5.1.2	Untersuchung des Pyrolysemechanismus	46
5.1.3	Bindungsverhältnisse in ungefüllten Si-O-C-Keramiken	56
5.1.4	Phasenentwicklung in ungefüllten Si-O-C-Keramiken	58
5.1.5	Einfluß der Füllstoffe auf die Bindungsverhältnisse	61
5.1.6	Einfluß der Füllstoffe auf die Phasenentwicklung	64
5.1.7	Zusammenfassung der Phasenentwicklung in gefüllten Pyrolyse-Keramiken	67
<b>5.2</b>	<b>Elektrische Eigenschaften amorpher Si-O-C-Keramiken</b>	<b>70</b>
5.2.1	Detektion der zur elektrischen Leitfähigkeit beitragenden Phasen	70
5.2.2	Phase I: amorphe Si-O-C-Phase	74
5.2.3	Phase II: Kontaktwiderstand	79
5.2.4	Phase III: thermisch aktivierter Leitungsmechanismus	80
5.2.5	Wechselstrom-Leitungsmechanismus in ungefüllten Si-O-C-Keramiken	83
5.2.6	Permittivität ungefüllter Si-O-C-Keramiken	88
5.2.7	Zusammenfassung der elektrischen Eigenschaften amorpher Si-O-C-Keramiken	90
<b>5.3</b>	<b>Elektrische Eigenschaften Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gefüllter Si-O-C-Keramiken</b>	<b>93</b>
5.3.1	Einfluß des Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf den Gleichstromwiderstand der Si-O-C-Matrix	93

5.3.2	Einfluß der Pyrolyse-Temperatur auf den Gleichstromwiderstand von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -gefüllten Si-O-C-Keramiken	97
5.3.3	Einfluß der Füllstoff-Korngröße auf den Gleichstromwiderstand von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -gefüllten Si-O-C-Keramiken	100
5.3.4	Einfluß des Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf den Wechselstrom-Leitungsmechanismus	104
5.3.5	Untersuchungen zur thermischen Stabilität Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -gefüllter Si-O-C-Keramiken	106
5.3.6	Zusammenfassung der elektrischen Eigenschaften Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -gefüllter Si-O-C-Keramiken	112
<b>5.4</b>	<b>Elektrische Eigenschaften MoSi<sub>2</sub>-gefüllter Si-O-C-Keramiken</b>	<b>114</b>
5.4.1	Perkolation	114
5.4.2	Leitungsmechanismus in Keramiken mit geringem MoSi <sub>2</sub> -Anteil	118
5.4.3	Leitungsmechanismus in Keramiken mit hohem MoSi <sub>2</sub> -Anteil	121
5.4.4	Zusammenfassung der elektrischen Eigenschaften MoSi <sub>2</sub> -gefüllter Si-O-C-Keramiken	124
<b>5.5</b>	<b>Elektrische Eigenschaften von Si-O-C-Keramiken mit zwei Füllstoffkomponenten</b>	<b>126</b>
5.5.1	Perkolation	127
5.5.2	Temperaturabhängigkeit des Gleichstromwiderstandes	130
<b>6</b>	<b>ANWENDUNGEN UND AUSBLICK</b>	<b>43</b>



## Liste verwendeter Symbole

$a$	spezifische Pulveroberfläche	$[m^2/g]$
$A_F$	gesamte Füllstoffoberfläche	$[m^2]$
$\alpha_{TCR}$	Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes	$[K^{-1}]$
$\alpha$	<i>fall-off</i> der Wellenfunktion	$[\text{Å}^{-1}]$
$\alpha^{-1}$	Lokalisierungslänge	$[\text{Å}]$
$A, A_{\text{korr}}$	Querschnittsfläche der Proben (korrigiert)	$[cm^2]$
$C, C_P$	Kapazität (in Parallelschaltung zum Widerstand)	$[F]$
$d$	Probenhöhe	$[cm]$
$d_{50}$	mittlere Korngröße der Füllstoffe	$[\mu m]$
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR-Spektren)	$[ppm]$
$E$	elektrisches Feld	$[V/m]$
$E_a$	Aktivierungsenergie	$[eV]$
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie (der Elektronen)	$[eV]$
$E_C$	niedrigste Energie im Leitungsband	$[eV]$
$E_F$	Fermi-Energie	$[eV]$
$E_g$	Bandlücke	$[eV]$
$E_V$	höchste Energie im Valenzband	$[eV]$
$\epsilon$	Permittivität (früher: Dielektrizitätszahl)	$[F/m]$
$\epsilon', \epsilon''$	Permittivität: Real- bzw. Imaginärteil	$[F/m]$
$\epsilon_r$	Permittivitätszahl (früher: relative Dielektrizitätskonstante)	$[-]$
$\epsilon_s$	statische Permittivitätszahl	$[-]$
$\epsilon_\infty$	relative Permittivität bei hohen Frequenzen $\omega \rightarrow \infty$	$[-]$
$\Phi, \Phi_X$	Füllstoffanteil (bezogen auf Füllstoff X)	$[Vol.\%]$
$\Phi_C$	kritischer Füllstoffanteil	$[Vol.\%]$
$\Phi_{ac}, \Phi_{CBH}$	Höhe der Potentialbarriere	$[eV]$
$G(r)$	reduzierte totale Paarverteilungsfunktion	$[\text{Å}^{-2}]$
$\gamma$	Verbreiterung der Relaxationspeaks	$[-]$
$I$	elektrischer Strom	$[A]$
$j$	Stromstärke	$[A/m^2]$
$L_L, L_I$	Entmagnetisierungsfaktor der Phase mit hoher, bzw. geringer Leitfähigkeit	$[-]$
$m, m_t$	Masse der trockenen Probe	$[g]$

$m_{n,\text{Luft}}, m_{n,\text{H}_2\text{O}}$	Masse der mit Wasser infiltrierten Probe in Luft, bzw. in Wasser	[g]
$\mu, \mu_e, \mu_l$	Beweglichkeit der Ladungsträger (Elektronen oder Löcher)	[cm <sup>2</sup> /V·s]
$n, n_e, n_l$	Ladungsträgerdichte (Elektronen oder Löcher)	[cm <sup>-3</sup> ]
$N(E_F)$	energetische Zustandsdichte am Fermi-Niveau	[cm <sup>-3</sup> /eV]
$\nu$	Frequenz	[Hz]
$\nu_0$	charakteristische Phononenfrequenz	[Hz]
$P$	Gesamtporosität	[%]
$P_{\text{offen}}$	offene Porosität	[%]
$R$	elektrischer Widerstand	[ $\Omega$ ]
$R_{\text{mm}}, R_{\text{min}}$	Abstand zwischen lokalisierten Zuständen, Hüpfweite	[Å]
$\rho, \rho_{\text{RT}}$	spezifischer elektrischer Widerstand, bei Raumtemperatur	[ $\Omega$ ·cm]
$\rho_{\text{dc}}$	spezifischer elektrischer Widerstand: Gleichstromwert	[ $\Omega$ ·cm]
$\rho_g$	geometrische Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{\text{rel}}$	relative Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{\text{th}}$	theoretische Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$s$	Exponent der Wechselstromleitfähigkeit	[-]
$S_{\text{FZ}}$	totaler Strukturfaktor nach Faber - Ziman	[-]
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit	[S/cm]
$\sigma', \sigma''$	elektrische Leitfähigkeit: Real- bzw. Imaginärteil	[S/cm]
$\sigma_{\text{ac}}, \sigma_{\text{dc}}$	elektrische Leitfähigkeit: Wechsel- bzw. Gleichstromwert	[S/cm]
$\sigma_h, \sigma_l$	hohe bzw. geringe elektrische Leitfähigkeit	[S/cm]
$\sigma_m$	elektrische Leitfähigkeit des Komposites	[S/cm]
$t, t'$	Perkolationsparameter	[-]
$T$	Temperatur	[K]
$T_A$	Auslagerungstemperatur	[°C]
$T_P$	Pyrolyse-Endtemperatur	[°C]
$U$	elektrische Spannung	[V]
$V_F$	Festkörpervolumen	[cm <sup>3</sup> ]
$V_g$	geometrisches Probenvolumen	[cm <sup>3</sup> ]
$V_P$	Porenvolumen	[cm <sup>3</sup> ]
$X^*$	komplexe Größe	
$\bar{X}$	Vektorgröße	

## Liste verwendeter Konstanten

Boltzmann-Konstante $k_B$ :	$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Elementarladung $e$ :	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektrische Feldkonstante $\epsilon_0$ :	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
Plancksche Konstante $h$ :	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$