

# Untersuchung des piezoresistiven Längs- und Quereffekts von polymerabgeleiteten Keramiken

L. Tang<sup>1</sup>, F. Roth<sup>2</sup>, J. Hielscher<sup>1</sup>, N. Nicoloso<sup>2</sup>, R. Werthschützky<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Technische Universität Darmstadt, Institut für Elektromechanische Konstruktionen, Merckstraße 25, 64283 Darmstadt, Deutschland

<sup>2</sup> Technische Universität Darmstadt, FG Disperse Feststoffe Jovanka-Bontschits-Straße 2, 64287 Darmstadt, Deutschland

## Zusammenfassung

Am Institut für Elektromechanische Konstruktionen (EMK) und am Institut für Materialwissenschaft (DF) der TU Darmstadt werden im Rahmen eines DFG-Projekts die piezoresistiven Eigenschaften von polymerabgeleiteter Keramiken analysiert. Die ersten Untersuchungen weisen daraufhin, dass C/SiOC-Keramiken sowohl piezoresistive Längs- als auch Quereffekte aufweisen. Durch Variation des Kohlenstoffanteils in der Keramik kann die Druckempfindlichkeit gezielt beeinflusst werden. Die C/SiOC-Keramik mit einem Volumenanteil von 17 vol% an segregiertem Kohlenstoff weist den höchsten  $K$ -Faktor mit ca. 270 auf. Die relative Widerstandsänderung verläuft linear in Abhängigkeit von der Dehnung (Messbereich:  $1 \cdot 10^{-4} \leq S \leq 3 \cdot 10^{-4}$ ).

**Keywords:** Polymerabgeleiteten Keramiken, Piezoresistivität, Hochtemperatur, Druckempfindlichkeit, Raman-Spektroskopie

## Einleitung

Die zurzeit kommerziell verfügbaren (piezo-) resistiven Sensoren basieren meist auf Halbleitermaterialien wie Silizium und Germanium, klassischen DMS-Systemen oder Polymerkompositen, in denen eine leitfähige Phase in einer isolierenden Matrix dispergiert ist. Keiner der genannten Sensortypen ist für Anwendungen unter erhöhten Temperaturen ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) oder in aggressiven Umgebungen geeignet. Die hier vorgestellten Siliciumoxycarbid Nanokomposite (C/SiOC) besitzen die geforderte Temperaturstabilität, wie auch einen deutlichen piezoresistiven Effekt.

Voruntersuchungen zeigen, dass C/SiOC auch bei erhöhten Temperaturen bis  $1200^\circ\text{C}$  piezoresistive Eigenschaften aufweisen [1]. Dieser beruht auf den fein verteilten, turbostratischen Kohlenstoffdomänen in der keramischen Matrix [Roth2]. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie kann der Ordnungsgrad bzw. Graphitisierungsgrad dieser leitfähigen  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffdomänen ermittelt werden und mit dem piezoresistiven Verhalten der Keramik verglichen werden. Zusammenfassend weisen Siliciumoxycarbid-Keramiken nutzbares sensorisches Verhalten für mögliche Anwendungen im Hochtemperaturbereich auf [2][3][4].

## Messplatz zur statischen Untersuchung der piezoresistiven Eigenschaften von C/SiOC

Zur Untersuchung der piezoresistiven Eigenschaften der C/SiOC-Keramik unter statischer Druck- und Temperaturbelastung wurde in Kooperation mit dem FG Disperse Feststoffe an der TU Darmstadt ein Messplatz zur in-situ Raman-Spektroskopie bei definierter Kraft- und Temperaturregelung entwickelt (Abb. 1).

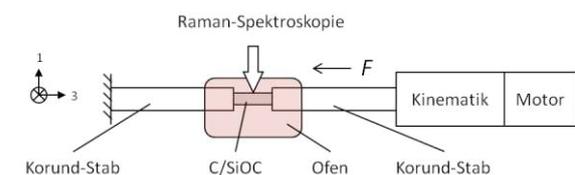


Abb. 1 Prinzipieller Aufbau des RFT-Messplatzes;  
 $F_{\max}=1000 \text{ N}$ ,  $T_{\max}=1000^\circ\text{C}$

Der Raman-Force-Temperature-Messplatz (RFT-Messplatz) ermöglicht statische Messungen des elektrischen Widerstands bis zu  $1000^\circ\text{C}$  unter Atmosphäre. Die homogene Einspannung der C/SiOC Probe erfolgt durch zwei planparallel geschliffene Korund-Stäbe mit einem Durchmesser von  $\varnothing 5 \text{ mm}$ , die axial zur einander ausgerichtet sind. Die Krafteinkopplung erfolgt über einen

Getriebemotor via Linearkinematik mit einer Nennkraft bis  $F = 1000 \text{ N}$ . Der elektrische Widerstand der C/SiOC Probe wird durch eine Pseudo-Vierletermessung mit Hilfe eines Digitalen Multimeters der Fa. Keithley Typ 2010 direkt gemessen.

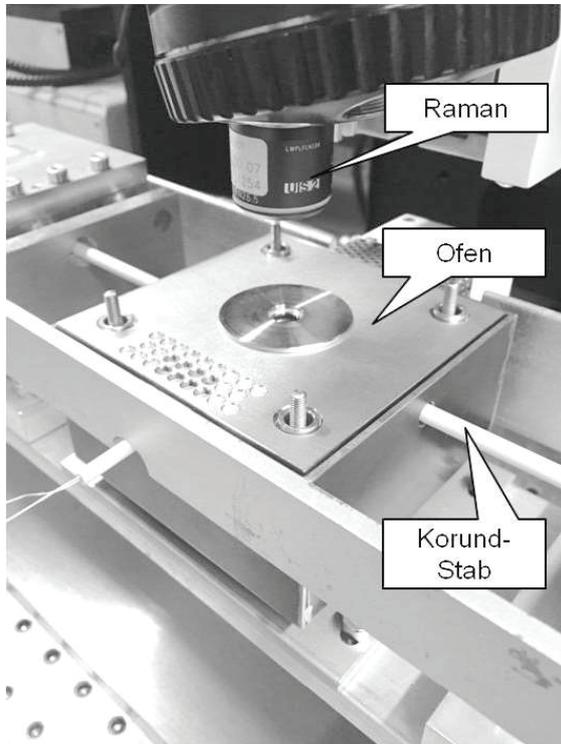


Abb. 2 Foto des RFT-Messplatzes

Der Temperatureintrag wird durch eine, unter der Probe liegenden, Heizplatte aus SiC erzeugt (Abstand Probe zur Heizplatte  $< 1 \text{ mm}$ ). Ein Temperatursensor befindet sich unmittelbar unter der Heizplatte (ca.  $1 \text{ mm}$ ). Um den thermischen Gradienten innerhalb des Ofens gering zu halten, wird der Ofen im Innern mit Silcapan (Calciumsilikat) ausgekleidet. In Betrieb ergibt sich bei  $1000^\circ\text{C}$  nach  $1 \text{ h}$  auf der Oberseite des Ofens eine

Temperatur von ca.  $180^\circ\text{C}$ . Für die in-situ Raman-Spektroskopie wird auf der Oberseite ein  $\varnothing 5 \text{ mm}$  breites Fenster eingelassen. Als Fenstermaterial wird auf Grund seiner hohen Transmission im sichtbaren Bereich ( $T > 90\%$ ) und Temperaturstabilität bis zu  $1000^\circ\text{C}$  Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ ) verwendet. Um den Temperatureinfluss auf das Objektiv des Raman-Spektrometers zu reduzieren, werden mehrere Wärmeschutzschichten eingebaut und ein LWD-Objektiv x10 der Fa. Olympus mit einem Arbeitsabstand von  $2,1 \text{ cm}$  verwendet (Abb. 2).

Die Kraft- und Temperaturregelung erfolgt durch ein LabVIEW Programm, welches die Messdaten zur Widerstands-, Kraft-, und Temperaturmessung gleichzeitig erfasst (Abb. 3). Die Messunsicherheit des Messplatzes beträgt  $0,4\%$ . Die Untersuchung durch die Raman-Spektroskopie erfolgt parallel.

### Messregime am RFT-Messplatz

Die Temperatur wird während der Messung konstant gehalten. Die hier dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Raumtemperatur.

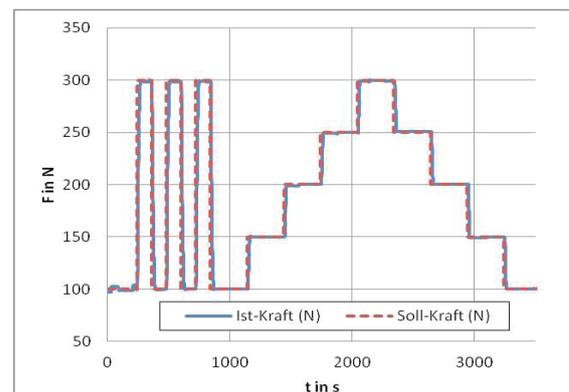


Abb. 4 Belastungsschema der C/SiOC Probe

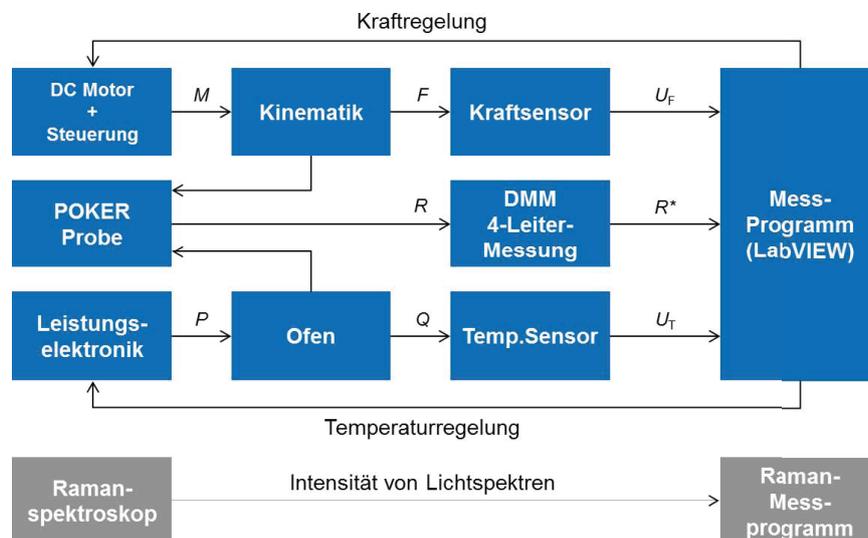


Abb. 3 Die Messkette des Messplatzes zur Untersuchung der Piezoresistivität einer SiOC Probe

Die Probe wird zwischen zwei Korund-Stäben für mindestens eine halbe Stunde vor der Messung eingespannt ( $F = 100 \text{ N}$ ). Nach dieser Beruhigungszeit wird die Probe nach dem Belastungsschema in Abb. 4 belastet. Die Probe wird zu Beginn der Messung dreimal von der Einspannkraft bis zur Maximalbelastung (z.B.  $F_{\text{max}} = 300 \text{ N}$ ) belastet. Danach wird die Probe stufenweise be- bzw. entlastet. Eine Kraftstufe beträgt  $\Delta F = 50 \text{ N}$ . Pro Stufe wird die Kraft 5 min lang gehalten. Es werden mindestens 200 Messpunkten pro Stufe aufgezeichnet (1 Samples/s).

### Elektrische Kontaktierung für die Untersuchung des Quereffekts

Es werden C/SiOC Proben mit 17 vol% (C17) und 10 vol% (C10) Kohlenstoffe untersucht [Roth]. Außerdem wird zwischen zwei Herstellungsverfahren der C/SiOC Proben, Heißpressen (HP) und Spark Plasma Sintering (SPS), unterschieden. Beim Heißpressen wird das Material mit einem Druck von 30 MPa gepresst, die Temperatur wird von außen hinzugefügt [5]. Im Gegensatz dazu wird beim SPS-Verfahren die Temperatur durch einen Gleichstrom im Kiloamper Bereich erzeugt, der direkt durch das Pulver geleitet wird.

Die C/SiOC Proben weisen eine quaderförmige Geometrie auf (Abb. 5), mit einer  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  Stirnfläche und einer Länge von 10 mm. Um die Widerstandsmessung von der Krafteinwirkung zu entkoppeln, wird die Probe seitlich elektrisch kontaktiert [5]. Vor der Kontaktierung werden die Proben geschliffen und mit Azeton gereinigt. Es gibt zwei Kontaktierungsvarianten:

1. Die Kontaktpads werden mit 150 nm dickes Nickel und 20 nm dickes Chrom aufgedampft. Anschließend wird ein isotrop leitfähiges Epoxidharz Typ E-Solder 3021 verwendet, um die Kontaktpads mit verzinneten Kupferdrähten zu kontaktieren. Diese Variante ist für Messungen bei Raumtemperatur vorgesehen.
2. Für Hochtemperaturmessungen bis  $300^\circ\text{C}$  werden die Kontaktpads mit 100 nm dicken Silber gesputtert. Ein Silberdraht wird mittels Silberpaste auf die gesputterten Flächen bei  $350^\circ\text{C}$  für 2 h eingebrannt. Durch Widerstandsschweißen wird der Silberdraht bis außerhalb der Heizzone verlängert und geht dort auf einen Kupferdraht über.

Die Stirnflächen der C/SiOC Probe werden planparallel geschliffen und sichern somit eine homogene Kraftübertragung der Korund-Stäbe. Die im Innern herrschende Druckspannung berechnet sich über die

Kontaktfläche und die eingestellte Kraft ( $T = F/A$ ).

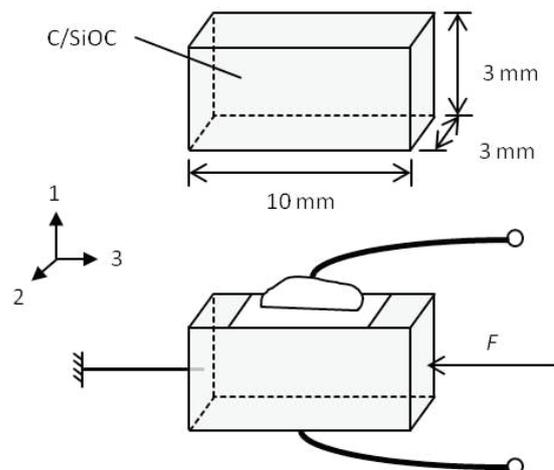


Abb. 5 Geometrie einer C/SiOC Probe mit seitlich angeordneter elektrischer Kontaktierung

### Elektrische Kontaktierung für die Untersuchung des Längseffekts

Um die piezoresistiven Eigenschaften von C17 und C10 in Längsrichtung (in Kraftrichtung) zu untersuchen, wird eine zylinderförmige Probengeometrie verwendet (Abb. 6). Für die Gewährleistung eines homogenen E-Felds, werden die Stirnflächen der Proben mit 100 nm Platin besputtert. Zwei Platinplättchen werden jeweils zwischen den Korund-Stäben mit einer definierten mechanischen Vorspannung eingepresst. Die Platinplättchen werden mit Platindrähten verschweißt und werden erst außerhalb der Heizzone mit einem Kupferdraht kontaktiert. Dieser Art der elektrischen Kontaktierung ist bis  $900^\circ\text{C}$  temperaturstabil.

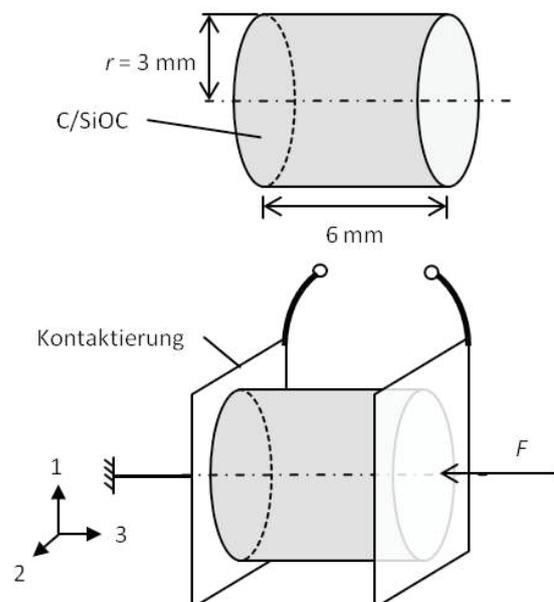


Abb. 6 Geometrie einer C/SiOC Probe mit Kontaktierung an den Stirnflächen

### Messergebnisse - Quereffekt

Für die Untersuchung des piezoresistiven Quereffekts werden Proben mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt und Sinterprozessen verglichen (C17-SPS, C17-HP, C10-SPS und C10-HP). Die Probe wird nach Abb. 4 be- und entlastet. Es wird jeweils dreimal hintereinander gemessen. Dabei werden die Proben mechanisch vorgespannt ( $F = 100$  N). Die Kraft wird stufenförmig zwischen 100 N bis 300 N eingestellt. Die Kraftstufe während des Be- und Entlastungsvorgangs beträgt  $\Delta F = 50$  N. Pro Stufe wird die Kraft 5 min lang konstant gehalten. Es werden mindestens 200 Messpunkten pro Stufe aufgezeichnet (1 Samples/s).

Die Dehnung  $S$  wird durch die Kraft  $F$  und die Wirkfläche  $A = (3 \times 3)$  mm<sup>2</sup> an der Stirnseite der Probe und dem E-Modul ( $E = 85$  GPa) [6] berechnet (Gl.1). Die relative Widerstandsänderung  $r = \Delta R/R$  wird auf  $R_0$  bei einer mechanischen Vorspannung von  $F = 100$  N normiert.

$$-S_l = F/(EA) \quad (1)$$

$$r = \frac{\Delta R}{R_0} = K_{l,q} \cdot S_l \quad (2)$$

Nach Gl.2 besteht zwischen der relative Widerstandsänderung  $r_q$  und der Dehnung  $S$  sowohl während dem Belastungs- als auch dem Entlastungsfall ein lineares Verhalten (Abb. 7, Abb. 8). Die Änderungsrate bzw. die Steigung der Kurve entspricht dem  $K$ -Faktor (Tabelle 1). Das Messergebnis zeigt eine deutlich größere Empfindlichkeit bei C17-SPS ( $K \approx 270$ ) als bei C17-HP ( $K \approx 12$ ). Im Gegensatz dazu weist C17-HP zur C17-SPS eine kleine Streuung auf.

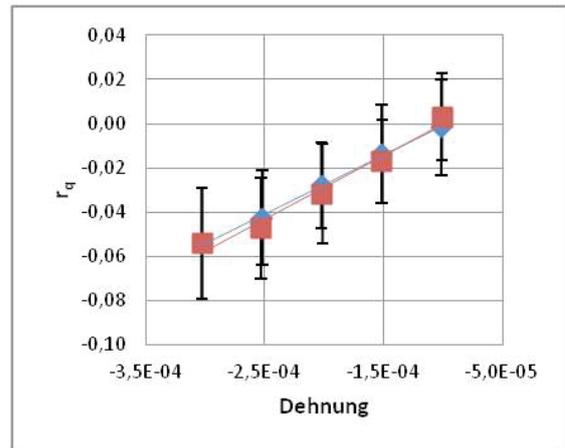


Abb. 7 Widerstand-Dehnung-Kennlinie für C17-SPS;  $\blacklozenge$ -Belastung,  $\blacksquare$ -Entlastung

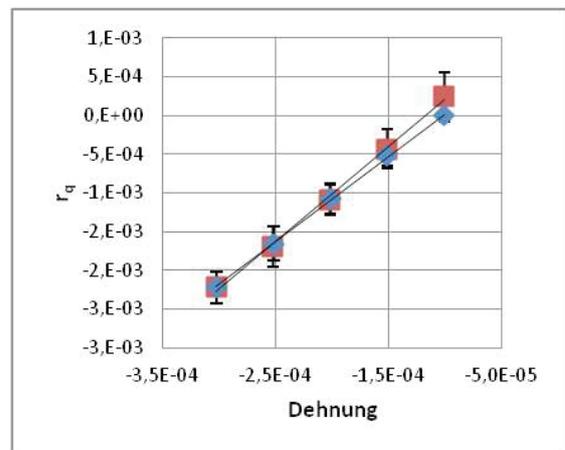


Abb. 8 Widerstand-Dehnung-Kennlinie für C17-HP;  $\blacklozenge$ -Belastung,  $\blacksquare$ -Entlastung

Die Messergebnisse der C10-SPS bzw. C10-HP Proben weisen ebenfalls einem linearen Zusammenhang zwischen der relativen Widerstandsänderung und die Dehnung auf (Abb. 9, Abb. 10). Jedoch weisen sie einen deutlichen Unterschied in der Empfindlichkeit auf. Mit  $K$ -Faktoren von  $K \approx 1$  und  $K \approx 3$  liegen sie im Bereich von Metallfolien-DMS ( $K \approx 2$ ) deren Messeffekt hauptsächlich auf geometrischer Änderung beruht.

Tabelle 1 Gegenüberstellung der Messergebnisse zum Quereffekt von C17 und C10 bzw. SPS und HP

	C17-SPS	C17-HP	C10-SPS	C10-HP
Grundwiderstand	9.79	33.10	55.95	201.86
K-Faktor (Belastung)	267.29	11.07	1.27	3.36
K-Faktor (Entlastung)	286.89	12.28	1.26	3.09
max. Streuung $3\sigma$ bezogen auf $R/R_0$	0.02230	0.00022	0.00007	0.00014

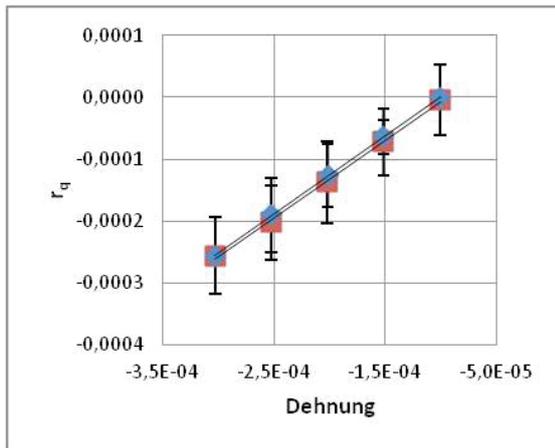


Abb. 9 Widerstand-Dehnung-Kennlinie für C10-SPS;  $\blacklozenge$ -Belastung,  $\blacksquare$ -Entlastung

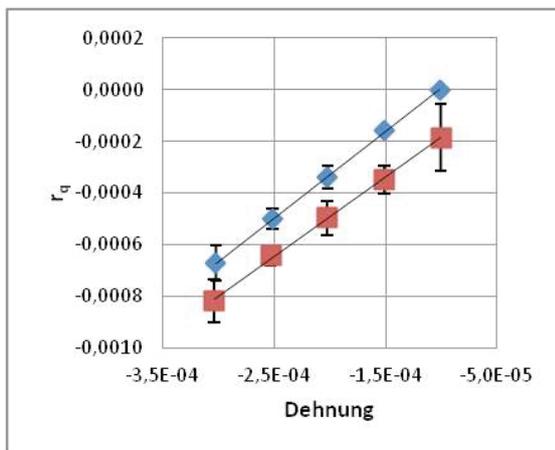


Abb. 10 Widerstand-Dehnung-Kennlinie für C10-HP;  $\blacklozenge$ -Belastung,  $\blacksquare$ -Entlastung

### Messergebnisse - Längseffekt

Für die Untersuchung des piezoresistiven Längseffekts wird die C/SiOC-Probe in Krafrichtung belastet. Dafür wird die Probengeometrie nach Abb. 6 eingesetzt. Die Probe wird nach Abb. 4 be- und entlastet. Es wird jeweils dreimal hintereinander gemessen. Dabei werden die Proben ebenfalls mechanisch vorgespannt ( $F = 100 \text{ N}$ ). Die Kraft wird stufenförmig zwischen 100 N bis 300 N eingestellt. Die Kraftstufe während des Be- und Entlastungsvorgangs beträgt ebenfalls  $\Delta F = 50 \text{ N}$ . Pro Stufe wird die Kraft 5 min lang konstant gehalten.

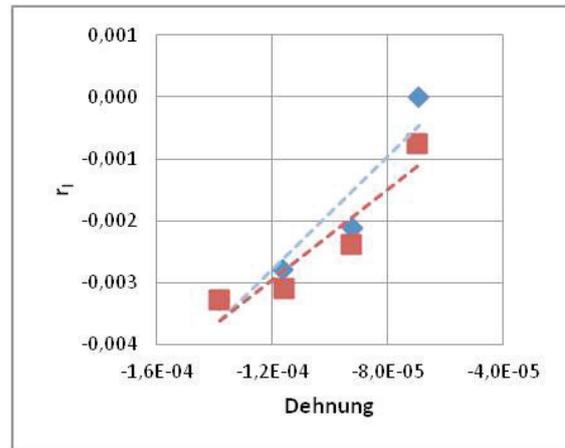


Abb. 11 Widerstand-Dehnung-Kennlinie für C17-SPS (Einzelmessung);  $\blacklozenge$ -Belastung,  $\blacksquare$ -Entlastung

Auch bei Messung in Krafrichtung weist die C/SiOC-Probe eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Widerstandsänderung und Dehnung (Abb. 11) auf. Die gemessene C17-SPS Probe weist eine  $K$ -Faktor von:

- $K_{\text{Belastung}} \approx 45$
- $K_{\text{Entlastung}} \approx 36$

auf. Somit ist der  $K$ -Faktor deutlich kleiner als beim piezoresistiven Quereffekt:

- $K_{\text{Belastung}} \approx 267,29$ ,
- $K_{\text{Entlastung}} \approx 286,89$

Die elektrische Kontaktierung wurde durch mechanisches Einpressen der Pt-Plättchen zwischen den Korund-Stäben und den Probe realisiert. Das Einpressen soll eine reproduzierbare elektrische Kontaktierung ermöglichen.

Da die elektrische Kontaktierung nicht vollständig von der mechanischen Belastung entkoppelt werden kann, ist der Einfluss des Kontaktwiderstands nicht ausgeschlossen.

### Diskussion

Durch systematische Untersuchungen des piezoresistiven Längs- und Quereffekts an C/SiOC-Proben hat sich gezeigt, dass C/SiOC-Keramiken sowohl in Längs- als auch in Querrichtung piezoresistive Eigenschaften aufweisen. Dabei spielt sowohl der Volumenanteil an segregiertem Kohlenstoff als auch die Herstellungstechnologie eine entscheidende Rolle. Die größte Druckempfindlichkeit weist die C17-SPS Probe mit 17 vol% an segregiertem Kohlenstoff in Querrichtung zur Belastung auf ( $K$ -Faktor bei ca. 270, Tabelle 1).

Der piezoresistive Effekt in Querrichtung zur Belastung kann durch alle bisherigen Messungen nachgewiesen werden. Der piezoresistive Effekt in Längsrichtung zur Belastung ist vorhanden, beinhaltet jedoch die Ungenauigkeit, dass die elektrische

Kontaktierung nicht von mechanischer Belastung vollständig entkoppelt werden kann. Der Vergleich zwischen Messung in Längs- und Querrichtung legt die Vermutung nahe, dass im Falle der durch SPS hergestellten Proben eine Anisotropie des piezoresistiven Effekts vorliegt.

Durch Untersuchungen ergibt sich, dass die Reproduzierbarkeit der piezoresistiven Eigenschaften der C/SiOC Proben von der mechanischen Vorspannung abhängig ist. Eine geeignete Mindestvorspannung beträgt 10 MPa. Eine mögliche Erklärung für diese Druckempfindlichkeit ist das viskoelastische Verhalten des gebildeten Kohlenstoff-Netzwerkes. Auch das Kriechverhalten des elektrischen Widerstandes in Abb. 12 spricht für eine erforderliche vorrausgehende Konditionierung der Keramik.

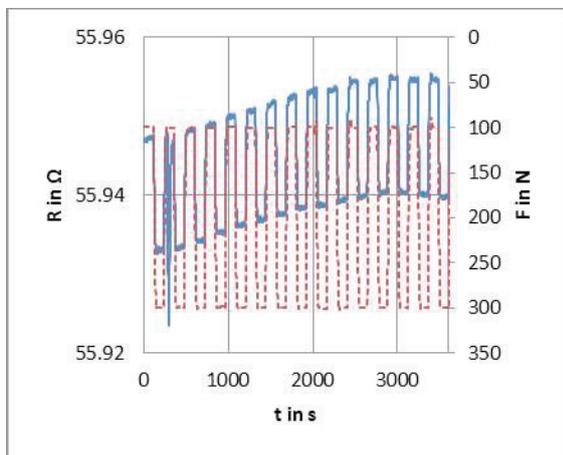


Abb. 12 Kriechverhalten an C/SiOC Probe;  
- Widerstand, -- Kraft

### Ausblick

Die Untersuchung des piezoresistiven Längseffekt muss mit alternativen elektrischen Kontaktierungsmöglichkeiten fortgesetzt werden. Eine mögliche Variante kann die Kontaktierung mit punktuell angeordneten Kontakten an der Seitenfläche darstellen (Abb. 13). Der piezoresistive Längseffekt kann dann über Kontakt 1 und 3 gemessen werden. Denkbar ist auch Kontakt 1 und 4 als eine Elektrode und analog Kontakt 2 und 3 als eine Elektrode zu verwenden, damit das E-Feld homogen verteilt ist.

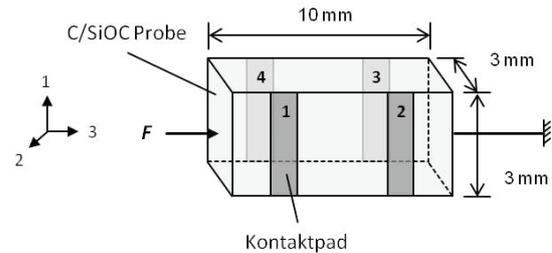


Abb. 13 C/SiOC Probe mit seitlich angeordneter Kontaktierung für die Messung des Längseffekts

Das Erfordernis einer mechanischen Vorspannung während der Messung muss noch werkstoffkundlich begründet werden. Weiterhin muss untersucht werden, ob die mechanische Vorspannung vom vol% segregierten Kohlenstoff abhängig ist.

Die C/SiOC-Keramik weist eine hohe Temperaturstabilität auf. Die piezoresistiven Eigenschaften sind noch im Hochtemperaturbereiche zu untersuchen. Eine elektrische Kontaktierung mit Silber- bzw. Platindrähte in Kombination mit Silber- bzw. Platinpaste könnte eine vielversprechende Alternative sein.

Das Kriechverhalten nach Abb. 12 muss näher betrachtet werden. Dieser tritt beim erstmaligen Einspannen der Probe im RFT-Messplatz.

### Literatur

- [1] F. Roth, C. Schmerbauch, E. Ionescu, N. Nicoloso, O. Guillon, R. Riedel, High-temperature piezoresistive C/SiOC sensors, *J. Sens. Sens. Syst.*, 4, 133–136, (2015); doi:10.5194/jsss-4-133-2015
- [2] R. Riedel, L. Toma, E. Janssen, J. Nuffer, T. Melz, H. Hanselka, Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors, *J. Am. Ceram. Soc.* 2010, 93, 920, (2010).
- [3] L. Toma, H.-J. Kleebe, M. M. Müller, E. Janssen, R. Riedel, T. Melz, and H. Hanselka, Correlation Between Intrinsic Microstructure and Piezoresistivity in a SiOC Polymer-Derived Ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04944.x. (2012)
- [4] L. Zhang, Y. Wang, Y. Wie, W. Xu, D. Fang, L. Fang, L. Zhai, K.-C. Lin, L. An, A Silicon Carbonitride Ceramic with Anomalously High Piezoresistivity, *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, 91, 1346 (2008)
- [5] L. Tang, F. Roth, T. Rossner, J. Lotichius, J. Hielscher, N. Nicoloso, R. Werthschützky, Investigations of the electrical contacting of new piezoresistive polymer-ceramics, Nürnberg: *Sensors*, VDE, (2015)
- [6] C. Moysan, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007, 27, 397-403. (2007)