

Einkristalline Quarzwerkstoffe als ideale Materialien zur Temperaturkalibrierung für den neuen Hochtemperatur-EPLEXOR®

Dr.-Ing. Herbert Mucha und Dr. Horst Deckmann

Einleitung

Quarz, auch **Tiefquarz** oder **α -Quarz** genannt, ist ein Mineral mit der chemischen Zusammensetzung SiO_2 und trigonaler Symmetrie. Er ist die auf der Erdoberfläche stabile Form des Siliziumdioxids und eines der häufigsten Minerale der Erdkruste. Estritt als gesteinsbildendes Material sowohl im Erdmantel als auch der Erdkruste auf. [1]

Quarz beeinflusst das tektonische Verhalten eines quarzhaltigen Untergrundes als Träger seismischer Wellen bei Erdbeben durch seine dynamisch-mechanischen und thermischen Eigenschaften nachhaltig. [2]

Bei 573 °C und Normaldruck wandelt sich die Tieftemperaturmodifikation von trigonal nach hexagonal (Hochtemperaturmodifikation) um. Dieser Modifikationswechsel ist displaziv, sehr schnell und reversibel. Dabei ändern sich physikalische Eigenschaften (Volumen, Wärmeleitfähigkeit, dynamisch-mechanische Parameter etc.) drastisch, wodurch diese Umwandlungstemperatur zur Temperaturkalibrierung Verwendung finden kann. [3]

Ein weiteres Kennzeichen der Quarze ist ihre Sauerstoffbeständigkeit bis hin zu hohen Temperaturen. Eine sehr willkommene Eigenschaft, die das Handling in der Praxis doch sehr vereinfacht. Spülgase sind nicht erforderlich. [4]

Natürliche Quarzkristalle bestehen aus Si und O_2 , die Verknüpfungen aus $[\text{SiO}_4]_4$ -Tetraedern bilden. Andere Elemente sind nur in Spuren im Kristallgitter vorhanden. Quarz-Einkristalle weisen eine ausgeprägte Anisotropie unter anderem in ihren optischen und mechanisch elastischen Eigenschaften auf. Besteht ein Werkstoff hingegen aus einer Vielzahl unterschiedlich orientierter

Einzelkristalle, so schwächt sich die Anisotropie bei weniger ausgeprägter Vorzugsorientierung der einzelnen Kristallite deutlich ab. Zwischen makroskopisch isotropen Quarzvielkristallen und stark anisotropen synthetischen Einkristallen treten eine Vielzahl von Übergangsformen auf. Das Spektrum reicht z.B. vom amorphen Kieselglas (=Quarzglas) über Sandstein (Quarzgehalt über 50 % und NICHT durch Versinterung gebundene Quarzite (Gesteine mit hohen Quarzgehalten ($\approx 98\%+$), aber versinterten Quarzkristallen), Bergkristall als Naturversion des Einkristalls bis hin zu synthetischen Quarzeinkristallen, die weitverbreiteten Einsatz finden.

So werden Quarzeinkristalle schon seit langem wegen seiner piezo-elektrischen und optischen Eigenschaften z.B. als Schwingquarze (Zeitgeber) oder Anzünder eingesetzt. In der Mikroelektronik haben Quarzkristalle u.a. als dielektrische Schicht in Transistoren, Kondensatoren, Hartmaske in der Fotolithographie oder als Mikro-Elektro-Mechanische-Systeme (MEMS) für industrielle und Biomedizinische Anwendungen Eingang gefunden. [5]

Für den Einsatz von stark anisotropen Quarzeinkristallen als Temperaturkalibrierung in der Hochtemperatur DMA (HT-EPLEXOR®) sind aufgrund der ausgeprägten Anisotropie einige Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. Die naturgemäß während eines Temperatursweeps (z.B. Temperaturrampe mit 10 K/min) zunehmende thermische Ausdehnung führt zu inneren mechanischen Spannungen im Quarz. Ist die Quarzprobe zusätzlich einem Temperaturgradienten innerhalb des Messraums (HT-Ofen) ausgesetzt, führen diese inneren Spannungen unweigerlich zu Rissbildung bzw. Bruch der Probe. Es ist daher erforderlich, den Temperaturgradienten in Ofen durch geeignete Maßnahmen so gering wie möglich zu halten.

APPLICATIONNOTE Einkristalline Quarzwerkstoffe als ideale Materialien zur Temperaturkalibrierung des neuen Hochtemperatur-EPLEXOR®

Der HT-EPLEXOR® ausgestattet mit einem abgetrennten Probenraum und einem zusätzlichen Temperaturschild erfüllt die gestellten Anforderungen. So kann die Phasenumwandlung bei 573°C sogar mehrfach, ohne aufgrund des Temperaturgradienten die Probe zu zerstören, an der gleichen Probe durchlaufen werden. Zu den konstruktiven Maßnahmen gehört die Abgrenzung eines Bereichs im Ofenraum mit einem gut wärmeleitenden zylindrischen Schutzschild um die Probe.

Experimenteller Teil

Ohne diese zusätzlichen Maßnahmen zur Reduzierung thermischer Gradienten findet sogar ohne eine aufgebrauchte Prüflast regelmäßig eine Selbstzerstörung der Quarzwaferprobe statt (Abbildung 1). Ursache dafür sind zu große Temperaturgradienten im Probekbereich.



1 Selbstzerstörte Quarzwaferprobe



2 Thermisches Schutzschild (Cu), links, und kardanisch wirkender Druckstempel, rechts



3 Unbeschädigte Waferprobe nach mehreren Tests

Zur Homogenisierung der Temperaturverteilung und zur Reduktion von Temperaturgradienten im Prüfling wird ein zylindrisches Temperaturschild aus Kupfer eingesetzt (Abbildung 2, links), welches das Saphir-Biegelager (links) und den kardanisch auf die Probe wirkenden Druckstempel (Abbildung 2, rechts) auf halber Höhe umschließt. Die im HT-EPLEXOR® verbauten Kraftachsen bestehen aus polykristallinem Al_2O_3 .

Die Kraftachsen sind als 3-Punkt-Biegehalter ausgeführt (Lagerabstand hier 20 mm). Als Probenaufagesystem kommt ein quaderförmiger Saphirträger mit 15 mm Breite, 7 mm Höhe und ca. 50 mm Länge zum Einsatz. Auf der Oberseite des Trägers eignen sich zwei Saphir-Rollen sehr gut als Auflager der Probe an vordefinierten Stellen. Der Abstand der Rollen zueinander ist so in 5 mm-Schritten wählbar, so dass 3-Punkt-Biegeauflager mit 10 mm bis 35 mm Auflagerabstand realisierbar sind. Auf der Oberseite der Probe wird mittig die dritte Saphir-Rolle als Druckstempel (Abbildung 2, rechts) aufgesetzt. Die Rollen sind 15 mm lang und weisen einen Durchmesser von 4 mm auf. Die Rollenlagerung verhindert das Auftreten nennenswerter Zuglasten bei Durchbiegung, während die kardanische Lagerung im Stempel stets Linienkontakt zwischen Stempel und Probe sicherstellt.

Bei Einsatz von T-Schutzschild und der „kardanischen Rollenlagerung“ unterbleibt (Abbildung 3) die Selbstzerstörung der Probe sogar unter Prüflast ($F_{stst} = 0,25 \text{ N}$, $F_{dyn} = 0,15 \text{ N}$). Das gilt auch bei mehrfachem Durchlauf (Erwärmen/Kühlen) der α/β -Phasenumwandlung.

Unter derartigen experimentellen Bedingungen lassen sich Temperatursweeps, die den Temperaturbereich der α/β -Umwandlung überstreichen, erfolgreich an Quarzwafern durchführen. Nach Abschluss der Messungen kann die Probe schädigungsfrei entnommen werden.

APPLICATIONNOTE Einkristalline Quarzwerkstoffe als ideale Materialien zur Temperaturkalibrierung des neuen Hochtemperatur-EPLEXOR®

Messergebnisse

Erstmalig lässt sich mit Hilfe der Hochtemperatur-DMA in Form eines Temperatursweeps (Abbildung 4) die α/β -Phasenumwandlung von Quarzkristallen mechanisch zuverlässig nachweisen. Die Übergangstemperaturbestimmung erfolgt aus der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls $|E^*|$ und/oder der Dämpfung ($\tan \delta$). Damit ist auch die am Probenort herrschende Temperatur bekannt und lässt sich als Kalibriernormal verwenden.

In diesen Untersuchungen wurde Priorität auf die Erfassung des Verhaltens nahe der α/β -Umwandlung gelegt. Dazu ist es erforderlich, niedrige Prüflasten (hier: $F_{\text{statisch}} = 0,25 \text{ N}$, $F_{\text{dynamisch}} = \pm 0,15 \text{ N}$) und kleine Heizraten (2 K/min) anzuwenden.

Der HT-EPLEXOR® ist durch seine dem Bedarfsfall entsprechend mögliche Auswahl an Kraftmessköpfen geeigneter Nennlast prädestiniert, derartige dynamisch-mechanische Untersuchungen durchzuführen.

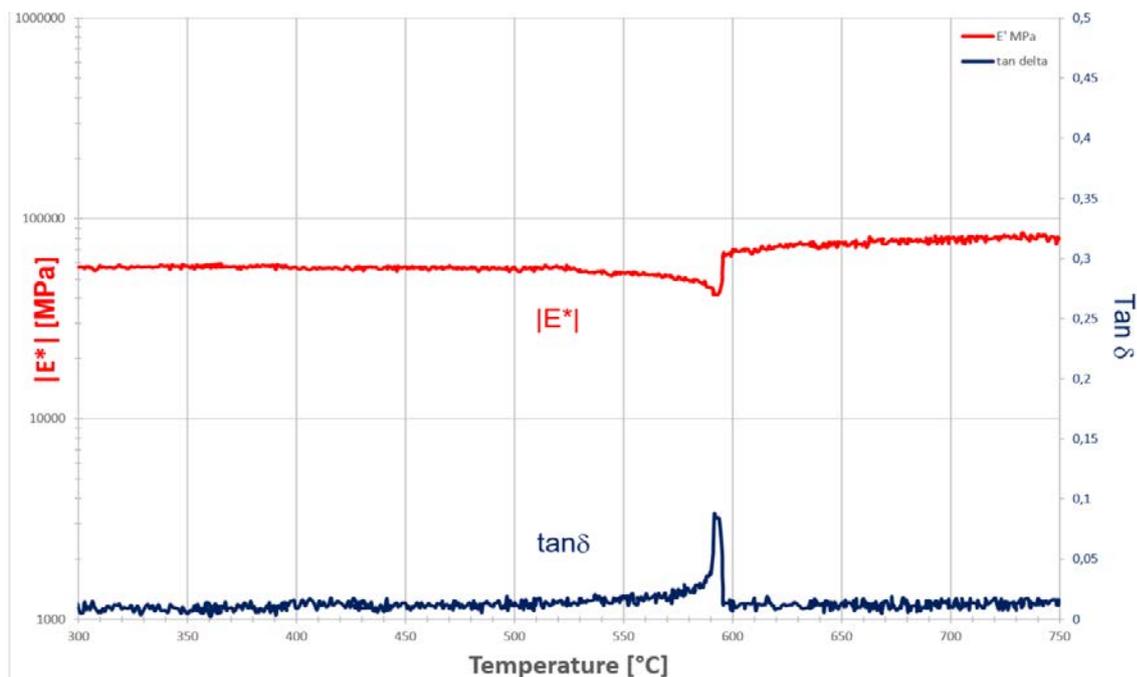
Zusammenfassung

Die dem Werkstoffverhalten im Temperaturbereich um 550 °C angepassten Lasten verhindern bei niedrigeren

Temperaturen eine ausreichend gute Ankopplung der Probe an das Biegelager. Folge ist ein im RT-Bereich betragsmäßig unterschätzter E-Modul $|E^*|$. Gute Ankopplung erfordert bei Probenabmessungen von $1,03 \text{ mm} \times 10,81 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ statische Kräfte von mindestens 5 N und separate Messungen. Lagen diese Lasten im Temperaturbereich der α/β -Umwandlung an, käme es unweigerlich zur Zerstörung der Probe. Daher erfolgte hier bei höheren Temperaturen eine Lastreduzierung.

Literatur

- [1] <https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/mineralhaeufigkeit/10489>
- [2] Elasticity and Viscoelasticity of Solid SiO_2 as a Function of Frequency and Temperature, Steffen Klumbach, Dissertation Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), 2015
- [3] Methoden der Thermischen Analyse, W.F. Hemminger, H.K. Cammenga Springer-Verlag, Berlin 1989
- [4] Keramik, Teil:1 Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, H. Salmang, H. Scholze Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982
- [5] Einführung in die Kristallographie, Will Kleber, Hans-Joachim Bausch, Joachim Bohm, Detlef Klimm Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, 19. Auflage, 2010



4 Temperaturabhängigkeit von E-Modul ($|E^*|$) und Dämpfung ($\tan \delta$) ober- und unterhalb der Temperatur der α/β -Phasenumwandlung (573 °C) des Quarzeinkristalls.