

**Selbst- und Fremddiffusion in amorphem
 $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und Si_3N_4**

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Stefan Matics

geboren in Göppingen

Hauptberichter: Prof. Dr. W. Frank

Mitberichter: Prof. Dr. F. Aldinger

Tag der mündlichen Prüfung:

22.12.2000

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG

STUTTGART

UND

INSTITUT FÜR THEORETISCHE UND ANGEWANDTE PHYSIK

UNIVERSITÄT STUTTGART

2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	7
2	Strukturelle Eigenschaften von amorphem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$	11
3	Diffusionsmechanismen	13
3.1	Indirekte Diffusionsmechanismen	13
3.2	Direkte Diffusionsmechanismen	15
3.3	Diffusionsmechanismus von Gold in amorphem Silizium	15
4	Herstellung und Charakterisierung des Probenmaterials	17
4.1	Herstellung von amorphem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$	17
4.2	Herstellung von amorphem Si_3N_4	18
4.3	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	19
4.3.1	Elektronenmikroskopie an a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$	19
4.3.2	Elektronenmikroskopie an a- Si_3N_4	20
4.4	Chemische Analyse	20
5	Experimente zur Diffusion von ^{71}Ge und ^{195}Au in a-$\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und a-Si_3N_4	21

5.1	Probenpräparation	21
5.2	Ionenimplantation	22
5.2.1	Ionenimplantation an ISOLDE am CERN in Genf	22
5.2.2	Ionenimplantation am Massenseparator der Universität Bonn	23
5.3	Diffusionstemperaturen	23
5.4	Tiefenprofilanalyse	24
6	Experimente zur Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$	27
7	Meßergebnisse	29
7.1	Implantationsprofile	29
7.2	Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand	30
7.2.1	Diffusion unterhalb der Herstellungstemperatur (1050°C)	30
7.2.2	Diffusion oberhalb der Herstellungstemperatur (1050°C)	31
7.3	Diffusion von ^{71}Ge in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$	32
7.3.1	Diffusion nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung bei 1200°C	32
7.3.2	Diffusion nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung bei 1350°C	33

7.4	Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$	33
7.5	Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand	34
7.6	Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach einer 2-stündigen thermischen Vorbehandlung bei 1350°C	35
7.7	Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$	36
7.8	Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand	36
7.9	Diffusion von ^{195}Au in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$	39
7.9.1	Diffusion nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung bei 1200°C	39
7.9.2	Diffusion nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung bei 1350°C	40
7.10	Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$	41
8	Interpretation	43
8.1	Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$	43
8.2	Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$	48
8.3	Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$	50
8.3.1	Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$	50
8.3.2	Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$	52

6

9 Zusammenfassung 59

Literatur 63

Tabellen 65

Abbildungen 73

Self-Diffusion and Foreign-Atom Diffusion in
Amorphous $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and Si_3N_4 137

1 Einleitung und Motivation

Keramische Materialien spielen seit jeher eine wichtige Rolle als Werkstoff. Dabei sind die große Härte, das gute Thermoschockverhalten, die Abriebfestigkeit und die hohe thermische und chemische Beständigkeit bei niedriger spezifischer Dichte die wichtigsten Eigenschaften, die Keramiken für Anwendungen interessant machen. Trotz dieser Eigenschaften blieb bislang der Einsatz keramischer Materialien vergleichsweise beschränkt. Dies liegt vor allem an den Herstellungsverfahren, die den Einsatz von Keramiken in vielen Bereichen wegen der schwierigen Formgebung noch unvorteilhaft machen. Keramische Werkstoffe werden durch druckloses Verdichten unterhalb der Schmelztemperatur (Sintern), durch Heißpressen oder durch heißisostatisches Pressen von pulverförmigen keramische Partikeln hergestellt. Die Größe der Körner beträgt dabei etwa $1\ \mu\text{m}$. Bei diesen Verfahren sind oft Sinteradditive notwendig, um die Sinteraktivität zu erhöhen, da zum Beispiel in SiC- oder Si_3N_4 -Keramiken der zum Sintern notwendige Stofftransport durch Korngrenzen- oder Volumendiffusion selbst bei sehr hohen Temperaturen zu gering ist. Die Sinteradditive beeinflussen aber die Materialeigenschaften negativ durch die Bildung einer amorphen Phase zwischen den keramischen Kristallkörnern. Die Eigenschaften der Keramiken werden auch in großem Maße von Fremdpartikeln, Poren und Ausscheidungen beeinträchtigt, die — durch das Herstellungsverfahren bedingt — in das Material eingebracht werden. Eine große technologische Hemmschwelle sind die bei den Herstellungsverfahren erforderlichen hohen Temperaturen und Drücke.

Die Herstellung keramischer Materialien aus polymeren Ausgangsstoffen (sog. Precursoren) mit Hilfe der Pyrolyse [1, 2] ist ein neuentwickeltes Verfahren, das

den Einsatzbereich keramischer Werkstoffe enorm vergrößern kann. Mit diesem Verfahren lassen sich keramische Schichten, Fasern, Formkörper und Faserverbundwerkstoffe herstellen [2, 3], weil die Formgebung vor der Keramisierung stattfindet. Da dies mit den klassischen Verfahren so nicht möglich ist, kommt dem Polymer–Pyrolyse-Verfahren eine besondere Bedeutung zu. In Abbildung 1 ist der Weg vom Polymer zur Keramik schematisch dargestellt. Dieses Verfahren ermöglicht es, ausgehend von molekularen Einheiten, die Struktur und Eigenschaften der Keramik auf atomarer Ebene zu beeinflussen. Das heißt, durch die Wahl des Polymers kann man Materialien für bestimmte Anwendungen maßschneidern. Dazu werden die präkeramischen Polymere vernetzt, die aus den Elementen Silizium, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und eventuell weiteren Dotierelementen wie Titan oder Bor bestehen, bevor sie in einen amorphen kovalent gebundenen Festkörper durch Temperbehandlung (Pyrolyse) überführt werden. Bei thermischen Behandlungen oberhalb der Pyrolysetemperatur gehen diese Keramiken in den kristallinen Zustand über, wobei thermodynamisch metastabile Zwischenzustände durchlaufen werden.

Der Übergang vom amorphen Zustand in den kristallinen Gleichgewichtszustand ist mit strukturellen Umordnungen verbunden. Die dabei ablaufenden Diffusionsprozesse sind nicht bekannt. Untersuchungen der Selbstdiffusion sind daher von großer Bedeutung sowohl im Hinblick auf die Entwicklung möglichst stabiler amorpher Phasen als auch für das grundlegende Verständnis und eine quantitative Beschreibung der Kinetik. Als Modellsubstanz wurde in der vorliegenden Arbeit amorphes $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (kurz $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$) gewählt, das bei der Pyrolyse von Polyvinylsilazan entsteht.

$\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ist auch von grundlegendem wissenschaftlichen Interesse, da an diesem Material Diffusionsuntersuchungen bis hinauf zu 1400°C im amorphen

Zustand möglich sind. Somit können die Mechanismen der Selbstdiffusion in einem amorphen, kovalent gebundenen Festkörper untersucht werden. Bisher waren systematische Untersuchungen dieser Art auf die amorphen Elementhalbleiter Silizium und Germanium und deren Legierungen und vor allem auf die Diffusion von Übergangsmetallen beschränkt [4, 5]. Ein großer Nachteil dieser Materialien ist deren niedrige Kristallisationstemperatur, die z.B. bei amorphem Silizium bei etwa 600°C liegt. Bei diesen tiefen Temperaturen ist die Selbstdiffusion sehr langsam und somit ihre Messung schwierig, wenn nicht unmöglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ mit Hilfe der Radiotracer-Methode die Temperaturabhängigkeit der „Selbst“-Diffusion von ^{71}Ge nach verschiedenen thermischen Vorbehandlungen gemessen. ^{71}Ge wurde als Radiotracer gewählt, da bekannt ist, daß in kristallinem Silizium die Selbstdiffusion nahezu identisch mit der Diffusion von Germanium ist [6]. Deshalb kann man hoffen, daß auch in anderen kovalent gebundenen Materialien die Silizium-Selbstdiffusion durch die Diffusion von Germanium „simuliert“ werden kann. Das wäre deshalb besonders wichtig, da es kein Si-Radioisotop gibt, das eine für Diffusionsstudien geeignete Halbwertszeit besitzt, wohl aber Ge-Radioisotope, die diese Voraussetzung erfüllen.

In Analogie zu kristallinen Metallen und den Elementhalbleitern Si und Ge, für die die Diffusionsmechanismen bekannt sind, erwartet man, daß die Selbstdiffusion in amorphem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ über einen indirekten Diffusionsmechanismus abläuft, bei dem Eigen-Fehlstellen als Diffusionsvehikel fungieren. Dagegen erfolgt die Fremddiffusion von Metallatomen wohl über einen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus. Während die indirekte Diffusion i.a. hohe Aktivierungsenthalpien erfordert, sind für direkte Diffusion meistens vergleichsweise kleine Aktivierungsenthalpien nötig. Um die Diffusionsmechanismen in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ aufzuklären,

wurde für dieses Material diese empirische Regel überprüft, indem neben der Ge-Diffusion die Diffusion von ^{195}Au — von dem man erwartet, daß es über einen direkten Mechanismus diffundiert — gemessen wurde.

Da die Ergebnisse von Röntgen- und Neutronen-Beugungsexperimenten [7, 8] sowie Untersuchungen mittels Kernspinresonanz [9] gezeigt haben, daß $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ bereits im Herstellungszustand ein zweiphasiges System ist, das aus einer amorphen kohlenstoffreichen Phase und einer amorphen Si_3N_4 -Phase besteht, wurden zusätzlich Diffusionsuntersuchungen von Germanium und Gold in amorphem (a-) Si_3N_4 durchgeführt, um Aufschluß darüber zu erhalten, über welche der beiden Phasen die Diffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ vorwiegend erfolgt.

Für Untersuchungen der Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff gibt es keine Radioisotope geeigneter Halbwertszeit, welche sich für die herkömmliche Radiotracer-Methode eignen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein abgewandeltes Radiotracer-Verfahren entwickelt, das es erlaubt die Diffusion kurzlebiger Radiotracer-Atome (Halbwertszeit $t_{1/2} \geq 10$ min) zu untersuchen. Mit dieser Methode war es möglich, erste Untersuchungen der Diffusion von ^{11}C ($t_{1/2} = 20,38$ min) in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ durchzuführen.

Das neuentwickelte Radiotracer-Verfahren, das ausführlich in Abschnitt 6 beschrieben wird, eröffnet die Möglichkeit, die Diffusion bislang „ungeeigneter“ Radioisotope in nahezu beliebigen Materialien zu untersuchen. Dadurch wird eine Vielzahl von Fragestellungen bearbeitbar, die mit der herkömmlichen Radiotracer-Methode nicht angegangen werden konnten.

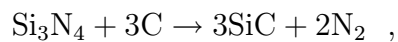
2 Strukturelle Eigenschaften von amorphem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$

Thermodynamische Berechnungen von Weiss und Mitarbeitern [10] mit Hilfe der CALPHAD-Methode im ternären System Si–C–N sagen neben der Existenz elementaren Siliziums, Kohlenstoffs und Stickstoffs die Verbindungen Si_3N_4 und SiC voraus. Über die Existenz einer stabilen Si–C–N-Phase ist nichts bekannt. In Abbildung 2 sind zwei isotherme Schnitte des Phasendiagramms Si–C–N dargestellt. Im linken Teil des Bildes sind die Verhältnisse unterhalb 1438°C dargestellt. Wichtig dabei sind die beiden Verbindungsstrecken zwischen SiC und Si_3N_4 und zwischen Kohlenstoff und Si_3N_4 . In den auf diesen Strecken liegenden Zusammensetzungen koexistieren die Substanzen, welche an den beiden Endpunkten der Strecken angegeben sind. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Material der Zusammensetzung $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ liegt auf der Verbindungsstrecke zwischen C und Si_3N_4 (offener Kreis).

Kernresonanzuntersuchungen an a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, das aus Polyvinylsilazan pyrolysiert wurde, zeigen, daß der Kohlenstoff in sp^2 -hybridisierter Form vorliegt und daß die Silizium-Atome von Stickstoff-Atomen tetraedrisch umgeben sind [9, 11]. Mit Hilfe von Neutronen- und Röntgen-Kleinwinkel-Streuexperimenten an amorphem $\text{Si}_{24}\text{C}_{43}\text{N}_{33}$ wurde festgestellt, daß die im Herstellungszustand vollständig amorphe Keramik bereits in kleine Gebiete aus amorphem Si_3N_4 und amorphem Kohlenstoff entmischt ist [7, 8]. Temperbehandlungen unterhalb 1450°C , nach denen das Material weiterhin amorph ist, führen zu einer Vergrößerung der Struktur. So haben die Si_3N_4 -Gebiete im Herstellungszustand eine Größe von etwa 0,6 nm. Nach einer zweistündigen Temperung unter Stickstoff-Atmosphäre bei 1200°C bzw. 1350°C wachsen diese auf 1,4 nm bzw. 2,2 nm an. Dabei bleibt der Volu-

menanteil an Si_3N_4 mit etwa 40 % unverändert. Die Nahordnungen des amorphen Si_3N_4 und des amorphen Kohlenstoffs entsprechen denjenigen der stabilen kristallinen Phasen. Dürr [12] hat die experimentellen Daten der Streuexperimente für eine inverse Monte-Carlo-Simulation verwendet, um damit die atomare Struktur der amorphen Keramik zu veranschaulichen. In Abbildung 3 ist das Ergebnis dieser Simulation zu sehen. Man erkennt deutlich die entmischte Struktur des Materials auf einer wenige Nanometer umfassenden Skala. Was außerdem noch auffällt, sind die in relativ großer Zahl vorhandenen freien Volumina. Raichle [13] hat mit Hilfe der Positronenannihilation den Einfluß von Temperbehandlungen auf diese freien Volumina untersucht. Dabei hat er keine signifikante Änderung der mittleren Positronenlebensdauer gefunden. Andererseits fand Dürr [12] eine geringe Zunahme der Dichte des Materials. Dies bedeutet, daß der Anteil des freien Volumens durch Temperbehandlungen reduziert wird.

Tempert man die amorphe Keramik $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ oberhalb 1400°C , so setzt Kristallisation ein. Ab 1438°C erfolgt zudem eine Zersetzung der beiden Phasen gemäß der Reaktion



d.h., man befindet sich im Pseudobinarydiagramm auf der Verbindungslinie zwischen SiC und N (Abbildung 2, rechter Teil). Da in $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ein Überschuß an Kohlenstoff vorliegt, erhält man schließlich eine polykristalline Keramik aus SiC und C. Der freiwerdende Stickstoff entweicht als Gas.

3 Diffusionsmechanismen

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die Diffusionsmechanismen in kovalent gebundenen Kristallen gegeben werden. Dabei unterscheidet man zwischen indirekten Mechanismen, bei denen die Diffusion unter Beteiligung von Eigenfehlstellen (Leerstellen oder Eigenzwischengitteratome) erfolgt, und direkten Mechanismen, an denen Eigenfehlstellen nicht beteiligt sind.

3.1 Indirekte Diffusionsmechanismen

Im thermodynamischen Gleichgewicht liegen in einem Kristall Eigenfehlstellen (Leerstellen und /oder Eigenzwischengitteratome) in einer von der Temperatur abhängigen Konzentration vor und können als Diffusionsvehikel dienen.

Beim **Leerstellenmechanismus** (Abbildung 4) diffundiert ein Eigen-Atom oder substitutionell gelöstes Fremdatom, indem es mit einer Leerstelle auf einem Nachbarplatz einen Platzwechsel durchführt. In diesem Fall ist der Tracer-Selbstdiffusionskoeffizient D^T proportional zu dem Produkt aus Leerstellen-Konzentration und Diffusionskoeffizient der Leerstellen:

$$D^T = fC_V D_V. \quad (1)$$

Dabei ist f der entsprechende Korrelationsfaktor [14], der berücksichtigt, daß Platzwechsel zwischen Leerstellen und diffundierenden Fremdatomen durch Rücksprünge teilweise rückgängig gemacht werden. Der Diffusionskoeffizient gehorcht dem Arrhenius-Gesetz

$$D^T = D_0 \exp\left(-\frac{H_V^M + H_V^F}{kT}\right) \quad (2)$$

mit dem präexponentiellen Faktor

$$D_0 = f g a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S_V^M + S_V^F}{k}\right). \quad (3)$$

Hierbei hängt der Geometriefaktor g von der Kristallstruktur und Einzelheiten des Diffusionsmechanismus ab. a_0 ist die Gitterkonstante, ν_0 die Versuchsfrequenz der Leerstelle für Diffusionssprünge, S_V^M die Wanderungsentropie und S_V^F die Bildungsentropie der Leerstellen. Die Aktivierungsenthalpie H der Diffusion setzt sich in diesem Fall additiv aus der Wanderungs- (H_V^M) und Bildungsenthalpie (H_V^F) der Leerstellen zusammen ($H = H_V^M + H_V^F$).

Zum Beispiel erfolgten die Diffusion von Arsen und Antimon in Silizium und die Selbstdiffusion in Germanium über den Leerstellenmechanismus [15].

Der **indirekte Zwischengitteratommechanismus** ist in Kristallen möglich, in denen Eigenzwischengitteratome im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Ein Eigenzwischengitteratom kann als Diffusionsvehikel für ein Eigen-Atom oder ein substitutionelles Fremdatom dienen, indem es dieses von seinem Gitterplatz verdrängt und selbst diesen Platz einnimmt. Das ins Zwischengitter gestoßene Atom verdrängt, ohne im Zwischengitter zu diffundieren, nun seinerseits ein benachbartes Atom von dessen Gitterplatz und erzeugt dadurch wieder ein Eigenzwischengitteratom (Abbildung 5). In diesem Fall hat der Tacer-Selbstdiffusionskoeffizient D^T dieselbe Gestalt wie im Falle des Leerstellenmechanismus. Allerdings treten an die Stelle der auf Leerstellen sich beziehenden Größen die entsprechenden Größen für Eigenzwischengitteratome. Beispielsweise ist der indirekte Zwischengitteratommechanismus bei der Selbstdiffusion und der Diffusion von Bor und Phosphor in Silizium realisiert [15].

3.2 Direkte Diffusionsmechanismen

Der einfachste Fall eines direkten Diffusionsmechanismus ist die Diffusion interstitiell gelöster Fremdatome in einem Kristall (Abbildung 6). Auch in diesem Fall folgt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten einem Arrhenius-Gesetz:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{H_i^M}{kT}\right). \quad (4)$$

Allerdings ist im Falle des direkten Zwischengitteratommechanismus die Diffusionsenthalpie gleich der Wanderungsenthalpie H_i^M der Zwischengitteratome. Für einen bestimmten Festkörper erfolgen deshalb direkte Diffusionsmechanismen in der Regel mit einer niedrigeren Diffusionsenthalpie als indirekte, bei denen die Diffusionsenthalpie die Summe aus Bildungs- und Wanderungsenthalpie der Diffusionsvehikel ist. Beispiele für direkte Zwischengitteratomdiffusion sind die Diffusion von Kupfer und Palladium in Silizium [15].

3.3 Diffusionsmechanismus von Gold in amorphem Silizium

Die Diffusion von Gold in amorphem Silizium erfolgt über einen direkten — dem direkten Zwischengitteratom-Mechanismus ähnlichen — Diffusionsmechanismus bei dem die Goldatome von immobilen intrinsischen Defekten vom Leerstellentyp vorübergehend eingefangen werden [4, 5]. Die einfachste dieser Gold-Fallen ist die Einfachleerstelle. Bei dieser handelt es sich um eine Stelle des amorphen kovalenten Netzwerk, an der eine der kovalenten Bindungen eines Siliziumatoms nicht abgesättigt werden kann, also ein „dangling bond“ vorliegt (Abbildung 7). Die Diffusion des Goldes wird durch sein thermisch aktiviertes Entkommen aus

solchen Fallen bzw. aus Fallen, welche durch Mehrfachleerstellen gebildet werden, kontrolliert. Die Diffusionsenthalpie setzt sich in diesem Fall additiv zusammen aus der Wanderungsenthalpie H_i^M der Goldatome und deren Bindungsenthalpie H_i^B an die Fallen.

In amorphem Silizium kennt man drei Sorten von Fallen, die sich durch ihre Bindungsenthalpien für Goldatome unterscheiden und die als seichte Fallen, Fallen mittlerer Tiefe und tiefe Fallen bezeichnet werden. Vermutlich handelt es sich bei diesen Fallen respektive um Einfachleerstellen, Doppelleerstellen und größere Leerstellenagglomerate. Gustin und Horz [4, 5] haben gezeigt, daß die tiefen Fallen in thermisch vorbehandeltem amorphen Silizium, das hinreichend hoch mit Gold dotiert ist, durch Goldatome besetzt sind, so daß die Fallen mittlerer Tiefe die Diffusion kontrollieren. Dies hat zur Folge, daß die Diffusionsenthalpie in thermisch relaxiertem amorphen Silizium von 2,7 eV durch Golddotierung auf 1,9 eV abgesenkt werden kann.

4 Herstellung und Charakterisierung des Probenmaterials

4.1 Herstellung von amorphem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$

In Abbildung 8 ist der Weg vom Polymer zur Keramik schematisch dargestellt. Das Ausgangsprodukt bei der Herstellung von amorphem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ist das kommerziell erhältliche Polymer Polyvinylsilazan.

In einem ersten Schritt wird bei ca. 200°C das Lösungsmittel Tetrahydrofuran abgezogen und das Polymer unter Abspaltung von Wasserstoff vernetzt, so daß sich ein nichtschmelzbares Netzwerk ausbildet. Das ist notwendig, da ein Aufschmelzen des Materials bei der Pyrolyse zu Reiß- und Blasenbildung führen würde. Anschließend wird das Polymer unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gemahlen und gesiebt. Das erhaltene Pulver wird bei ca. 200°C und einem Druck von 25 bar zu einem „Grünkörper“ verarbeitet. Dabei wird ausgenutzt, daß die vernetzten Polymere einen Erweichungspunkt durchlaufen und dabei plastisch formbar sind. Dieser als plastische Formgebung bezeichnete Prozeß führt dazu, daß die Keramik letztlich nur eine geringe Porosität von 5 bis 10 Volumenprozent aufweist. Der mittlere Porenradius beträgt etwa $0,8 \mu\text{m}$.

Die darauffolgende Pyrolyse bei 1050°C im Argonstrom führt zur Bildung von amorphem, kovalent gebundenem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$. Dabei spalten sich Alkyl-Gruppen ab und entweichen als Gase über die Poren, die bei der plastische Formgebung entstanden sind.

Ein Teil der Proben wurde einer weiteren thermischen Behandlung ausgesetzt. Sie wurden im Stickstoffstrom bei etwa 1 mbar 2 Stunden lang bei 1200°C bzw. bei 1350°C in einem Graphittiegel getempert.

4.2 Herstellung von amorphem Si_3N_4

Die in dieser Arbeit untersuchten amophen Si_3N_4 -Schichten wurden am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart mittels Hochfrequenz-Diodenzerstäubung hergestellt [16]. Bei diesem Verfahren kann gezielt die Zusammensetzung der Proben eingestellt werden, und der Einbau von Wasserstoff vermieden werden. In Abbildung 9 ist die verwendete Anlage schematisch dargestellt. In einer Argon-Atmosphäre wird durch ein über zwei Elektroden eingekoppeltes Wechselfeld ein Argonplasma gezündet. Ein dem Wechselfeld überlagertes statisches elektrisches Feld beschleunigt Ar^+ -Ionen aus dem Plasma auf die Kathode (Target) hin, auf der sich das Ausgangsmaterial (Silizium) befindet. Das durch den Ionenbeschuß abgetragene Target-Material gelangt zur gegenüberliegenden Anode. Zusätzlich wird in die Vakuumkammer Stickstoff eingelassen. Dieser wird dann gemeinsam mit dem Silizium als amorphes Siliziumnitrid ($\text{a-Si}_3\text{N}_4$) mit einer Schichtdicke von etwa $0,8 \mu\text{m}$ auf dem Substrat (kristallines Silizium) abgeschieden. Die Zusammensetzung der so hergestellten Schichten wurde mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie bestimmt.

4.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Das Probenmaterial wurde nach seiner Herstellung am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht.

4.3.1 Elektronenmikroskopie an α - $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$

Abbildung 10 zeigt die Beugungsaufnahme einer α - $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ -Probe im Herstellungszustand, Abbildung 11 wurde an einer bei 1350°C für 2 h getemperten α - $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ -Probe aufgenommen. Auf beiden Abbildungen sieht man die für den amorphen Zustand typischen breiten Beugungsringe.

In Abbildung 12 ist die Dunkelfeldaufnahme einer Probe im Herstellungszustand zu sehen. Man erkennt, daß die Probe aus dichten amorphen Gebieten mit linearen Abmessungen von etwa 2 bis 5 μm besteht. Diese Gebiete sind von einem porösen Rand umsäumt. Die Breite dieses Randgebietes liegt bei etwa 0,5 bis 1 μm . Nach Temperbehandlungen konnten keine Veränderungen beobachtet werden. In dem porösen Rand konnte mit Hilfe von EDX-Untersuchungen ein erhöhter Sauerstoffanteil festgestellt werden.

Betrachtet man bei etwas größerer Auflösung die dichten Gebiete (Abbildung 13), so kann man keine Inhomogenitäten erkennen. Die mit den Neutronen- und Röntgen-Beugungsuntersuchungen gefundene Phasenseparation in kleine Bereiche aus amorphem Si_3N_4 und aus einer amorphen kohlenstoffreiche Phase kann bei der im Transmissionselektronenmikroskop möglichen Vergrößerung nicht be-

obachtet werden, da diese Bereiche Abmessungen von nur wenigen Ångström haben.

4.3.2 Elektronenmikroskopie an a-Si₃N₄

Abbildung 14 zeigt das Beugungsbild einer amorphen Si₃N₄-Probe, die bei 1240°C 8 Stunden getempert wurde. Man erkennt auch hier die für den amorphen Zustand typischen breiten Ringe. Damit ist sichergestellt, daß alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Diffusionstemperungen zu keiner Kristallisation geführt haben.

4.4 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der amorphen Si₂₈C₃₆N₃₆-Keramiken wurde am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart in der Arbeitsgruppe von G. Kaiser bestimmt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Analysen nach verschiedenen thermischen Vorbehandlungen zusammengestellt. Auffallend ist der hohe Anteil an Sauerstoff, der mit steigender Vorbehandlungstemperatur abnimmt. EDX-Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (Abschnitt 4.3.1) deuten darauf hin, daß der Sauerstoff an den Oberflächen der Poren eingebaut ist. Der Wasserstoffgehalt konnte im Rahmen der Analysengenauigkeit nicht bestimmt werden, d.h., er muß kleiner als 1 Gewichts-% sein. Bestimmt man die atomaren Konzentrationen der Elemente Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff unter Vernachlässigung des Sauerstoffs, so kommt man auf folgende Werte: Silizium 28 Atomprozent, Kohlenstoff 36 Atomprozent und Stickstoff ebenfalls 36 Atomprozent. Es zeigt sich, daß sich die Zusammensetzung während den thermischen Vorbehandlungen nicht ändert.

5 Experimente zur Diffusion von ^{71}Ge und ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$

Die Diffusionsexperimente in dieser Arbeit wurden mit dem Radiotracer-Verfahren durchgeführt. Dabei wurden die Radiotracer-Atome in die Proben implantiert, um so Wechselwirkungen derselben mit der Oberflächenoxidschicht zu umgehen. Solche Wechselwirkungen wären unvermeidbar gewesen, wenn die Radiotracer-Atome, wie üblich, auf die Probenoberfläche aufgedampft worden wären. Ein Nachteil des verwendeten Verfahrens besteht darin, daß die implantierten Ionen Strahlenschäden erzeugen, die die Diffusion unter Umständen beeinflussen können.

In diesem Abschnitt werden die Experimente zur Diffusion von ^{71}Ge und ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ beschrieben. Auf die Experimente zur Kohlenstoff-Diffusion wird erst im Abschnitt 6 eingegangen, weil diese einer speziellen Versuchsdurchführung bedurften, die eigens hierfür entwickelt worden ist.

5.1 Probenpräparation

Aus $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ wurden für die Diffusionsexperimente Proben der Abmessungen $5 \times 5 \text{ mm}^2$ herausgesägt. Anschließend wurden diese Proben mit Diamantpaste der Körnungen $15 \mu\text{m}$ bis $0,25 \mu\text{m}$ auf einem Tuch poliert, bis die Oberfläche keine Kratzer mehr aufwies und spiegelnd war. Die auf ein Siliziumsubstrat aufgebrachten $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Schichten hatten bereits nach der Herstellung eine spiegelnde Oberfläche, so daß auf eine Politur verzichtet werden konnte. Sie wurden daher

nur auf die Abmessungen $5 \times 5 \text{ mm}^2$ zugesägt.

5.2 Ionenimplantation

Für die Untersuchungen der Diffusion von Gold wurde radioaktives ^{195}Au am On-line-Isotopenseparator (ISOLDE) des Europäischen Kernforschungszentrums (CERN) in Genf in die Proben implantiert. Die Implantation von radioaktivem ^{71}Ge bei den Experimenten zur Diffusion von Germanium wurde am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn durchgeführt.

5.2.1 Ionenimplantation an ISOLDE am CERN in Genf

Durch Beschuß eines flüssigen Blei-Targets mit 1 GeV-Protonen entsteht unter anderem das Quecksilberisotop ^{195}Hg , das mit einer Halbwertszeit $t_{1/2}$ von 10 h in das radioaktive Goldisotop ^{195}Au zerfällt [17].

Die ^{195}Hg -Atome werden ionisiert und in einem Linearbeschleuniger auf 60 keV beschleunigt. Nach Passieren eines Separatormagneten werden die ausgewählten ^{195}Hg -Isotope über ein Strahlrohrsystem in eine Implantationskammer gelenkt. Dort können in einem Arbeitsgang bis zu 34 Proben mit ^{195}Hg implantiert werden [18]. Bei typischen Strahlströmen von 100 pA wurden in jede Probe nur etwa 10^{11} Ionen implantiert. Das entspricht einer Implantationsdosis von etwa 10^{16} Ionen/ m^2 .

5.2.2 Ionenimplantation am Massenseparator der Universität Bonn

Um am Massenseparator des Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn ^{71}Ge zu implantieren, wurde zunächst natürliches Germanium entweder am Forschungsreaktor Geesthacht oder am Forschungsreaktor Jülich neutronenaktiviert. Dabei entsteht aus dem natürlichen Isotop ^{70}Ge das radioaktive Isotop ^{71}Ge [17].

Am Massenseparator der Universität Bonn wurde das aktivierte Germanium in einem Ofen verdampft. Der Dampf gelangt in ein Krypton-Plasma, wo die Ge-Atome ionisiert werden. Die ionisierten Ge-Ionen werden in einem elektrischen Feld auf 30 keV beschleunigt. Mit Hilfe eines Separatormagneten wird das gewünschte Isotop ausgewählt und auf die Probe gelenkt. In jede Probe wurden etwa 10^{16} ^{71}Ge -Ionen/ m^2 implantiert, was einer Radioaktivität von $0,5 \mu\text{Ci}$ entspricht.

5.3 Diffusionstemperaturen

Die isothermen Diffusionstemperaturen wurden in einem Rohrofen durchgeführt. Dazu wurden die Proben in Quarzampullen unter Vakuum (10^{-5} mbar) eingeschmolzen. Um die relativen Fehler in den Temperzeiten, die durch die Aufheizzeit entstehen, möglichst gering zu halten, wurden keine kürzeren Glühzeiten als 30 min gewählt. Die längsten Glühzeiten lagen bei mehreren Tagen. Die Diffusionstemperaturen lagen zwischen 700°C und 1300°C . Sie wurden mit einem PtRh13–Pt-Thermoelement bestimmt.

5.4 Tiefenprofilanalyse

Die Bestimmung der Implantations- und Diffusionsprofile wurde mit Hilfe der Schichtenteilung durch Ionenstrahlzerstäubung durchgeführt [19, 20]. Mit diesem Verfahren ist es möglich, eine Teilung in Schichten von wenigen Atomlagen Dicke zu erzeugen. Da amorphes $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ein halbleitendes Material ist, Aufladungen der Proben daher zu inhomogenen Abtragungen führen und dies eine Verfälschung der Diffusionsprofile nach sich zieht, wurde das von Horz [18] modifizierte Verfahren angewandt. Dabei wird ausgenutzt, daß die verwendete Plasmakammer (Abbildung 15) gleichzeitig als Quelle für Ar^+ -Ionen und Elektronen dient. Verwendet man zur Beschleunigung der Ionen anstelle einer konstanten Gleichspannung eine hochfrequente Wechselspannung, so werden während der negativen Halbwelle der Beschleunigungsspannung Ar^+ -Ionen zur Probe hin beschleunigt, wogegen während der positiven Halbwelle Elektronen auf die Probe gelangen. Dadurch werden die durch die Ar^+ -Ionen auf die Probe gebrachten Ladungen kompensiert und eine Aufladung der Probe verhindert.

Durch die beschleunigten Ar^+ -Ionen werden von der Oberfläche der Probe Atome abgetragen. Das abgetragene Material wird auf einer Folie aufgefangen. Diese wird dabei diskontinuierlich — ähnlich einem Film in einer Kamera — weitertransportiert. Zur Bestimmung der Tiefenprofile wird die Radioaktivität der einzelnen Folienabschnitte mit Hilfe eines Flüssigszintillators bestimmt. Dabei werden im Fall von ^{195}Au Konversionselektronen detektiert, die beim Übergang des angeregten Tochterkerns in seinen stabilen Grundzustand emittiert werden [17]. Im Fall des ^{71}Ge werden die beim Zerfall frei werdende β^- -Teilchen nachgewiesen [17]. Die abgetragene Höhe wird interferometrisch oder mit einem mechanischen

Höhenmesser bestimmt.

In einzelnen Fällen wurden die Diffusionsprofile durch Präzisionsschleifen mit Diamantpaste bestimmt [21]. Nach Abtragen einer Schicht wird die abgetragene Höhe mit einem mechanischen Höhenmeßgerät bestimmt. Das abgetragene Material wird mit mit Alkohol getränkten Wattestäbchen aufgesammelt. Auch in diesem Fall wird die Radioaktivität mittels eines Flüssigszintillator bestimmt. Mit diesem Verfahren wird eine Teilung in Schichten mit Dicken von wenigen μm erreicht.

6 Experimente zur Diffusion von ^{11}C in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Da es kein Radioisotop des Kohlenstoffs mit einer für die herkömmliche Radiotracer-Methode geeigneten Halbwertszeit gibt, wurde ein Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die Diffusion kurzlebiger Radiotracer-Atome ($t_{1/2} \geq 10$ min) untersucht werden kann. Mittels dieses Verfahrens konnten erste Experimente zur Diffusion von ^{11}C ($t_{1/2}=20,38$ min) in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ durchgeführt werden.

Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, daß an ISOLDE am CERN in Genf durch den Beschuß verschiedener Targets mit hochenergetischen Protonen eine Vielzahl von Radioisotopen erzeugt werden. Durch den Beschuß eines CaO -Targets wird das Isotop ^{11}C erzeugt. Dieses wird als Kohlenstoffmonoxid-Ion auf 60 keV beschleunigt. Nach Durchlaufen des Separatormagneten gelangt der Ionenstrahl in die Diffusionsanlage (Abbildung 16). Dort werden die $^{11}\text{CO}^+$ -Molekülionen in die Probe implantiert. Die Probe ist auf einem drehbaren Probenhalter mit Hilfe zweier Keramikstäbe befestigt, so daß direkt nach der Ionenimplantation die Probe gedreht werden kann. Dann kann mit Hilfe eines rohrförmigen Heizelements, das über die Probe geschoben wird, die Probe auf die Diffusionstemperatur gebracht werden. Mit dieser Methode können Temperaturen von 1800°C erreicht werden. Die Temperatur der Probe wird mit einem direkt auf der Probe angebrachten Thermoelement gemessen. Die Heizleistung des Ofens wird mit einem PID-Regelkreis so gesteuert, daß die gewünschte Temperatur konstant gehalten wird.

Unmittelbar nach der Diffusionsglühung wird das Diffusionsprofil mittels Schichtenteilung durch Ionenstrahlzerstäubung bestimmt. Dazu wird eine kommerzielle Ionenquelle von tectra GmbH verwendet. Das abgetragene Material wird auch in diesem Fall auf verschiedenen Folienabschnitten aufgefangen. Die Abtragerate wird mit Hilfe eines Schwingquarzes bestimmt. Mit dieser Ionenquelle können Abtrageraten von etwa 25 nm/min erzielt werden, so daß bereits etwa 20 min nach Beendigung der Diffusionsglühung das Diffusionsprofil bestimmt werden kann. Dazu wird die Radioaktivität der einzelnen Schichten bestimmt. Das Kohlenstoffisotop ^{11}C zerfällt unter β^+ -Emission in das stabile ^{11}B [17]. Mit einem Geiger-Müller-Zähler werden die Zerstrahlungsquanten der Positronen mit Elektronen detektiert.

Dieses modifizierte Radiotracer-Verfahren hat einen großen Anwendungsbereich, da es für alle Radiotracer-Atome mit Halbwertszeiten anwendbar ist, die 10 min nicht unterschreiten. Dabei sind — abhängig vom zur Verfügung stehenden Strahlstrom des betreffenden Isotops — Diffusionstemperaturen mit Dauern von etwa dem Zwei- bis Dreifachen der Halbwertszeit möglich, so daß nach der darauffolgenden Schichtenteilung die Radioaktivität noch meßbar ist. Die auf diese Weise meßbaren kleinsten Diffusionslängen sind von der Größenordnung 20 nm. Dies bedeutet, daß mit dieser Methode Diffusionskoeffizienten $\geq 10^{-19}\text{m}^2/\text{s}$ bestimmt werden können.

7 Meßergebnisse

7.1 Implantationsprofile

Zunächst wurde die Verteilung der implantierten Radiotracer-Atome in ungetemperten Proben ermittelt. In den Abbildungen 17 und 18 sind die gemessenen Radiotracer-Atom-Konzentrationen für ^{71}Ge , ^{11}C und ^{195}Au in amorphem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und Si_3N_4 in willkürlichen Einheiten über der Eindringtiefe aufgetragen. Die eingezeichneten Kurven sind Anpassungen von Gauß-Funktionen an die Meßpunkte. Man sieht, daß die Implantationsprofile sehr gut durch Gauß-Verteilungen beschrieben werden können. Die aus den Anpassungen ermittelten Werte für die Tiefen x_0 der Schwerpunkte und die Streuungen σ der Verteilungen sind in den Tabelle 2 bis 4 zusammengefaßt. Die Abweichungen der Meßpunkte von den theoretischen Kurven in großen Tiefen im Falle von a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ sind darauf zurückzuführen, daß dieses Material herstellungsbedingt eine offene Porosität von etwa 8 Volumenprozent aufweist mit einem mittlerern Porenradius von $0,8 \mu\text{m}$. Bei der Implantation der Radiotracer-Isotope gelangt ein Teil derselben in Poren und dadurch in große Tiefen.

Die Diffusionsprofile wurden durch Anpassen von Lösungen der Diffusionsgleichung [22] ausgewertet, wobei die Implantationsprofile als Anfangsbedingungen verwendet wurden. Aus diesen Anpassungen können die Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

7.2 Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand

7.2.1 Diffusion unterhalb der Herstellungstemperatur (1050°C)

In den Abbildungen 19 bis 21 sind die Diffusionsprofile dargestellt, die im Temperaturbereich von 830°C bis 1030°C bei Diffusionszeiten von 9 Tagen bis 30 Minuten ermittelt wurden. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung. Die gestrichelten Kurven repräsentieren die entsprechenden Implantationsprofile. Die aus den Anpassungen an die Diffusionsprofile bestimmten Diffusionskoeffizienten (Tabelle 5) gehorchen im untersuchten Temperaturbereich dem Arrhenius-Gesetz

$$D(T) = \left(0,15_{-0,11}^{+0,46}\right) \exp\left(-\frac{(4,6 \pm 0,15) \text{ eV}}{kT}\right) \text{ m}^2/\text{s} . \quad (5)$$

Die Meßpunkte und das angepaßte Arrhenius-Gesetz zeigt Abbildung 22.

Um auszuschließen, daß bereits während den Diffusionstemperaturen unterhalb der Herstellungstemperatur (1050°C) strukturelle Veränderungen die Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ beeinflussen, wurde bei 1030°C der Diffusionskoeffizient als Funktion der Zeit untersucht. Dazu wurde der Diffusionskoeffizient bei dieser Temperatur nach drei verschieden langen Diffusionstemperaturen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 aufgetragen. Man erkennt, daß bei 1030°C der Diffusionskoeffizient von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand nicht von der Zeit abhängt.

7.2.2 Diffusion oberhalb der Herstellungstemperatur (1050°C)

Oberhalb der Herstellungstemperatur (1050°C) wurden Diffusionstemperungen bei Temperaturen bis 1300°C durchgeführt. Die dazugehörigen Diffusionsprofile sind in den Abbildungen 24 und 25 wiedergegeben. Die aus den Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung erhaltenen Diffusionskoeffizienten (Tabelle 6) sind in Abbildung 26 zusammen mit den Diffusionskoeffizienten unterhalb der Herstellungstemperatur dargestellt. Man erkennt, daß für die Diffusionskoeffizienten oberhalb der Herstellungstemperatur kein Arrhenius-Gesetz gilt. Aus diesem Grund wurde bei konstanten Temperaturen (1110°C und 1200°C) die Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die entsprechenden Diffusionsprofile sind in den Abbildungen 27 bis 29 dargestellt. Da der Diffusionskoeffizient zeitabhängig ist, liefert die Anpassung einer Lösung der Diffusionsgleichung nur einen über die Diffusionsdauer gemittelten Diffusionskoeffizienten $\langle D(t) \rangle$. Aus den zugehörigen Diffusionsdauern können jedoch durch Differenzbildung näherungsweise die momentanen Diffusionskoeffizienten errechnet werden:

$$D(t_k) = \frac{\langle D(t) \rangle_{\tau_k} \cdot \tau_k - \langle D(t) \rangle_{\tau_{k-1}} \cdot \tau_{k-1}}{\tau_k - \tau_{k-1}} ; \quad (6)$$

$$t_k = \frac{1}{2} (\tau_{k-1} + \tau_k), \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

Hierbei bedeutet τ_k die Dauer der Diffusionsglühung k (wobei $\tau_0 = 0$ ist); $D(t_k)$ ist der momentane Diffusionskoeffizient zum Zeitpunkt t_k . In Tabelle 6 sind die für 1110°C und 1200°C bestimmten Diffusionslängen und die momentanen Diffusionskoeffizienten zusammengestellt. In den Abbildungen 30 und 31 sind die Diffusionskoeffizienten bei 1110°C und 1200°C logarithmisch als Funktion der Diffusionszeit aufgetragen. Bei beiden Temperaturen beobachtet man zunächst

eine deutliche Abnahme des Diffusionskoeffizienten. Nach etwa zwei Stunden erreichen die Diffusionskoeffizienten jedoch ein vorübergehendes Maximum, bevor sie mit zunehmender Zeit weiter absinken.

7.3 Diffusion von ^{71}Ge in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$

Um den Einfluß struktureller Umwandlungen auf die Diffusion von ^{71}Ge näher zu untersuchen, wurden Experimente zur Diffusion von ^{71}Ge in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ durchgeführt. Dazu wurden Proben für jeweils zwei Stunden bei 1200°C bzw. 1350°C getempert. Nach diesen Temperungen waren die Proben noch amorph, wie mit Hilfe transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen gezeigt werden konnte (Abschnitt 4.3). Nach den thermischen Vorbehandlungen wurden mit Hilfe der Radiotracer-Methode die Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dabei wurden die Diffusionstemperaturen so gewählt, daß die Temperatur der Vorbehandlung nie überschritten wurde, um eine weitere strukturelle Umwandlung während der Diffusionstemperatur zu vermeiden.

7.3.1 Diffusion nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung bei 1200°C

Die an vorgetemperten Proben gemessenen Diffusionsprofile von ^{71}Ge sind in Abbildung 32 dargestellt. Auch hier sind die durchgezogenen Kurven Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. An die aus diesen Anpassungen ermittelten Diffusionskoeffizienten (Tabelle 7) ist in Abbildung 33 ein

Arrhenius-Gesetz angepaßt. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nach einer thermischen Vorbehandlung bei 1200°C für 2 h kann im untersuchten Temperaturbereich von 1000°C bis 1150°C mit folgendem Arrhenius-Gesetz beschrieben werden:

$$D(T) = \left(0, 25_{-0,2}^{+0,26}\right) \exp\left(-\frac{(5, 1 \pm 0, 1) \text{ eV}}{kT}\right) \text{ m}^2/\text{s} . \quad (8)$$

7.3.2 Diffusion nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung bei 1350°C

Nach einer zweistündigen Temperung bei 1350°C wurden die Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen unterhalb 1300°C bestimmt (Tabelle 7). Die zugehörigen Diffusionsprofile sind in den Abbildungen 34 und 35 dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten folgen dem Arrhenius-Gesetz

$$D(T) = \left(0, 15_{-0,14}^{+4,31}\right) \exp\left(-\frac{(5, 5 \pm 0, 3) \text{ eV}}{kT}\right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (9)$$

(Abbildung 33).

7.4 Diffusion von ^{71}Ge in a- Si_3N_4

Um Aufschluß darüber zu erhalten, welche Phase der amorphen Keramik $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ für das Diffusionsverhalten von ^{71}Ge maßgeblich ist, wurde die Diffusion von ^{71}Ge in a- Si_3N_4 untersucht. Dazu wurden Proben verwendet, die nach dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahren hergestellt worden waren. In den Abbildungen 36 und 37 sind die nach Temperungen im Temperaturbereich 1099°C

– 1303 °C bestimmten Diffusionsprofile im Vergleich mit dem Implantationsprofil dargestellt. An die Meßpunkte wurden Lösungen der Diffusionsgleichung angepaßt. Aus diesen Anpassungen läßt sich der Diffusionskoeffizient für ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bei der jeweiligen Temperatur bestimmen. In Abbildung 38 sind die so gewonnenen Diffusionskoeffizienten in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Die durchgezogene Gerade entspricht dem Arrhenius-Gesetz

$$D(T) = (0,03_{-0,4}^{+51}) \exp\left(-\frac{(5,7 \pm 0,5) \text{ eV}}{kT}\right) \text{ m}^2/\text{s} . \quad (10)$$

Aufgrund der sehr kleinen Diffusionslängen x_D (Tabelle 8) streuen die Diffusionskoeffizienten stark, so daß sich für den präexponentiellen Faktor D_0 und die Diffusionsenthalpie H relativ große Fehler ergeben.

7.5 Diffusion von ^{11}C in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand

Mit Hilfe des in Abschnitt 6 vorgestellten Verfahrens wurde die Selbstdiffusion von ^{11}C in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ untersucht. In Abbildung 39 oben ist das Profil nach einer Temperung bei 1050°C für 20 Minuten dargestellt. Zum Vergleich ist auch das Implantationsprofil wiedergegeben. Man erkennt, daß die beiden Profile im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind. Das bedeutet, der Diffusionskoeffizient von ^{11}C in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand ist bei dieser Temperatur unmeßbar klein. Da die sehr kurze Halbwertszeit des ^{11}C Diffusionszeiten, die 20 min wesentlich überschreiten, nicht zuläßt, kann der Diffusionskoeffizient lediglich abgeschätzt werden, nämlich zu $9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 1050°C. Vergleicht man diesen Wert mit

dem der Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand, so erkennt man, daß die Diffusion von Germanium bei 1050°C etwa viermal schneller ist als die von Kohlenstoff.

7.6 Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach einer 2-stündigen thermischen Vorbehandlung bei 1350°C

Wie bei den Experimenten zur Diffusion von ^{71}Ge wurde der Einfluß einer 2-stündigen thermischen Vorbehandlung bei 1350°C auf die Diffusion von ^{11}C untersucht. Zunächst wurde eine Diffusionstemperatur bei 1180°C für 40 Minuten durchgeführt. Eine meßbare Verbreiterung des ^{11}C -Konzentrationsprofils gegenüber dem Implantationsprofil konnte dabei nicht beobachtet werden (Abbildung 40, links oben). Somit kann auch in diesem Fall für den Diffusionskoeffizienten nur eine obere Grenze von $9 \cdot 10^{-20}\text{m}^2/\text{s}$ angegeben werden. Im Gegensatz dazu beobachtet man nach Diffusionstemperaturen bei 1300°C , 1308°C bzw. 1330°C eine signifikante Verbreiterung des Diffusionsprofils im Vergleich zum Implantationsprofil (Abbildung 40). Aus den Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Diffusionsprofile erhält man die Diffusionskoeffizienten bei der jeweiligen Diffusionstemperatur.

In Abbildung 41 sind die Diffusionskoeffizienten von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung zusammen mit den Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in entsprechend vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Man erkennt, daß die Diffusionskoeffizienten von ^{11}C in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1350°C , 2 h) im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen der Diffusion von ^{71}Ge übereinstimmen.

7.7 Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$

Zusätzlich zu den Messungen der Selbstdiffusion von Kohlenstoff in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ wurde bei 1050°C die ^{11}C -Diffusion auch in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ untersucht. Das zugehörige Profil ist in Abbildung 39 unten zusammen mit dem Implantationsprofil in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ abgebildet. Man erkennt auch hier, daß es zu keiner meßbaren Verbreiterung gegenüber dem Implantationsprofil gekommen ist. Das heißt, genauso wie im Fall der Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand, kann als obere Grenze für den Diffusionskoeffizient von ^{11}C in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ etwa $9 \cdot 10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$ angegeben werden.

In Tabelle 9 sind alle Diffusionskoeffizienten von ^{11}C in unterschiedlich thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ zusammengestellt. Wegen der sehr begrenzt zur Verfügung stehenden Experimentierzeit an ISOLDE am CERN konnten keine weiteren Diffusionsexperimente zur Diffusion von ^{11}C durchgeführt werden.

7.8 Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand

Die Diffusion von ^{195}Au im Herstellungszustand wurde zwischen 700°C und 1000°C untersucht. Die Diffusionsprofile sind in den Abbildungen 42 und 43 wiedergegeben. Dabei stellen die gestrichelten Kurven das Implantationsprofil dar. Die Diffusionsprofile weisen drei charakteristische Bereiche auf. Der erste

Bereich ist sehr nahe der Oberfläche im Bereich des Implantationsprofils. Daran schließt sich ein Bereich an, indem die Radiotracer-Konzentration mit zunehmender Eindringtiefe stark abnimmt und dessen Ausdehnung in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur und -zeit variiert. In noch größerer Tiefe beobachtet man schließlich einen weitgehend waagrechten Verlauf der ^{195}Au -Konzentration.

Im zweiten Bereich kann man an die Meßpunkte sehr gut eine Lösung der Diffusionsgleichung anpassen. Dies ist in den Abbildungen 42 und 43 geschehen. Die zugehörigen Diffusionskoeffizienten (Tabelle 10) sind in der Abbildung 44 in einem Arrhenius-Diagramm eingetragen. Die Anpassung eines Arrhenius-Gesetzes (durchgezogene Gerade) an die Meßpunkte ergibt

$$D(T) = \left(5_{-1}^{+3}\right) \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{(3,0 \pm 0,1) \text{ eV}}{kT}\right) \text{ m}^2/\text{s} . \quad (11)$$

Um Näheres über die einzelnen Bereiche zu erfahren, wurde bei 787 °C die Zeitabhängigkeit der Profile in den einzelnen Bereiche untersucht. Dazu wurden Temperungen von 1 h, 4 h und 8 h durchgeführt und die zugehörigen Diffusionsprofile mit Hilfe der Ionenstrahlzerstäubung bestimmt. In Abbildung 42 sind die Profile dargestellt. Für den zweiten Bereich, der durch eine Lösung der Diffusionsgleichung beschrieben werden kann, findet man einen zeitunabhängigen Diffusionskoeffizienten (Abbildung 45). Versucht man an den ersten Bereich, der im Gebiet des Implantationsprofils liegt, ebenfalls eine Lösung der Diffusionsgleichung anzupassen, so ist das durchaus möglich (Abbildung 46), d. h., man kann auch für diesen Bereich einen Diffusionskoeffizienten bestimmen. Es stellt sich allerdings heraus, daß dieser zeitabhängig ist, wie in Abbildung 47 ersichtlich ist. Außerdem erhält man aus den Anpassungen den Wert für die Anfangskonzentration $C(t = 0) = c_0$ der ^{195}Au -Atome an der Stelle x_0 . Dieser nimmt mit

zunehmender Diffusionszeit ab (Abbildung 48). Das heißt, mit zunehmender Zeit nimmt der Anteil der Gold-Atome im ersten Bereich der Profile ab.

Diese Beobachtungen zeigen, daß der Diffusion in diesem Bereich strukturelle Änderungen überlagert sind. Dies ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Implantation der ^{195}Au -Atome eine Schädigung des Materials auftritt, die dazu führen kann, daß ein Teil der ^{195}Au -Atome erschwert diffundiert. Im Laufe der Zeit heilen die Implantationsschäden aus. Dies führt dazu, daß die ^{195}Au -Atome aus dem geschädigten Bereich nun schneller ausdiffundieren können.

Die Diffusion der meisten ^{195}Au -Atome wird jedoch durch die Implantationsschäden nicht beeinflusst. Dies ist im zweiten Bereich der Diffusionsprofile der Fall, der sich über mehrere Hundert Nanometer erstreckt und, wie oben gezeigt, durch eine Lösung der Diffusionsgleichung beschrieben werden kann und keine Zeitabhängigkeit aufweist.

Um sicherzugehen, daß der in großen Tiefen gefundene nahezu waagrechte Verlauf der ^{195}Au -Konzentration kein Artefakt ist, der unter Umständen durch Verschleppen der ^{195}Au -Atome bei der Ionenstrahlzerstäubung zustande kommt, wurde an drei Proben (nach Temperung bei 715°C für zwei Stunden, bei 835°C für eine Stunde und bei 986°C für zwei Stunden) nach der Ionenstrahlzerstäubung zusätzlich der weitere Verlauf der ^{195}Au -Konzentration bis in Tiefen von einigen μm mittels Präzisionsschleifens bestimmt. Die so bestimmten Profile sind in den Abbildungen 49 bis 51 dargestellt. Mit diesem Verfahren wurde auch von der Rückseite der Proben her das Diffusionsprofil bestimmt. Auch diese Profile sind in die Abbildungen mitaufgenommen. Dabei konnte festgestellt werden, daß bereits nach der Temperung bei 715°C auf der Rückseite der Probe Radioaktivität nachgewiesen werden konnte. Bei allen drei untersuchten Proben ist ab einer Tie-

fe von etwa 20 μm die ^{195}Au -Konzentration konstant. Wenn man die Verläufe der Profile in den Abbildungen 49 bis 51 miteinander vergleicht, stellt man fest, daß die gefundenen Diffusionsprofile keine Temperaturabhängigkeit aufweisen, sondern qualitativ denselben Verlauf haben.

7.9 Diffusion von ^{195}Au in thermisch vorbehandeltem a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$

Der Einfluß struktureller Umwandlungen durch thermische Vorbehandlungen bei 1200°C und 1350°C auf die Fremddiffusion von ^{195}Au in a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ wurde — entsprechend unseren Untersuchungen im Falle der Diffusion von ^{71}Ge und ^{11}C — untersucht.

7.9.1 Diffusion nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung bei 1200°C

Die Diffusionsprofile, die nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung zwischen 930°C und 1124°C gemessen wurden, zeigen die gleichen Auffälligkeiten wie die Diffusionsprofile von ^{195}Au in a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand (Abbildungen 52 und 53). Man beobachtet wieder einen ersten Bereich, der im Gebiet des Implantationsprofils liegt und der durch die bei der Ionenimplantation erzeugten Implantationsschäden beeinflusst wird. Daran schließt sich ein zweiter Bereich an, in dem das Profil durch eine Lösung der Diffusionsgleichung sehr gut beschrieben werden kann. Die durchgezogenen Kurven in den Abbildungen 52 und 53 sind derartige Anpassungen, aus denen die Diffusionskoeffizienten bei der jeweiligen Temperatur bestimmt werden können. In Abbildung 54 sind die Diffusionskoeff-

fizienten als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Dabei fällt auf, daß die Diffusionskoeffizienten im untersuchten Temperaturbereich nicht einem einheitlichen Arrhenius-Gesetz gehorchen. Vielmehr beobachtet man zwei Temperaturbereiche, in denen der Diffusionskoeffizient jeweils einem Arrhenius-Gesetz gehorcht. Oberhalb etwa 1000°C führt die Anpassung einer Arrhenius-Gerade auf

$$D(T) = (1,4^{+3,3}_{-1,0}) \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{(2,5 \pm 0,1) \text{ eV}}{kT}\right) \text{ m}^2/\text{s} . \quad (12)$$

Im Temperaturbereich unterhalb 1000°C erhält man

$$D(T) = (3,1^{+340}_{-30,7}) \cdot 10^1 \exp\left(-\frac{(4,9 \pm 0,5) \text{ eV}}{kT}\right) \text{ m}^2/\text{s} . \quad (13)$$

7.9.2 Diffusion nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung bei 1350°C

In Abbildung 55 sind die nach 2-stündiger thermischer Vorbehandlung bei 1350°C im Temperaturbereich von 980°C bis 1080°C bestimmten Diffusionsprofile dargestellt. Die aus Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 56 als gefüllte Sterne in einer Arrhenius-Darstellung im Vergleich zu denen für die Diffusion von Gold in nichtvorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, das bei 1200°C für 2 h vorbehandelt wurde, dargestellt. Da lediglich drei Messungen in einem kleinen Temperaturintervall durchgeführt wurden, ist es nicht sinnvoll, an diese Meßwerte ein Arrhenius-Gesetz anzupassen. Anhand der Abbildung 56 sieht man allerdings, daß die gefundenen Werte oberhalb 1000°C im Rahmen der Meßgenauigkeit dem Arrhenius-Gesetz für Gold in bei 1200°C vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ gehorchen (Gleichung (12)).

7.10 Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$

Um herauszufinden, in welcher Phase von $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ die Fremddiffusion von ^{195}Au vorzugsweise stattfindet, wurde die Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ untersucht. Die hierfür zwischen 971°C und 835°C bestimmten Diffusionsprofile sind in den Abbildungen 57 bis 58 dargestellt. Auch diese Profile zeigen den bereits bei den Untersuchungen von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ gefundenen Bereich nahe der Oberfläche, der auf den Einfluß der Implantationsschäden zurückzuführen ist. Daran schließt sich ein zweiter Bereich des Konzentrationsprofils an, aus dem der Diffusionskoeffizient von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ bei der jeweiligen Temperatur bestimmt wurde (Tabelle 12). Abbildung 59 zeigt eine Arrhenius-Darstellung dieser Diffusionskoeffizienten, welche dem Arrhenius-Gesetz

$$D(T) = \left(1, 4_{-0,95}^{+2,8}\right) \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{(2,5 \pm 0,1) \text{ eV}}{kT}\right) \quad (14)$$

folgen. Einen dritten Diffusionsprofilbereich, wie er bei der ^{195}Au -Diffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ beobachtet wurde, gibt es nicht. Dies ist verständlich, da — im Gegensatz zu $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ — $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ aufgrund seiner anderen Herstellung keine Poren besitzt.

8 Interpretation

8.1 Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$

Der Diffusionskoeffizient von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ist von der thermischen Vorbehandlung des Materials abhängig. Dies läßt sich auf Änderungen der Mikrostruktur zurückführen, wie sie mit Hilfe von Röntgen- und Neutronen-Streuexperimenten beobachtet wurden. Dürr, Schempp und Mitarbeiter [7, 8, 12] haben festgestellt, daß das Material bereits im Herstellungszustand aus einem Phasengemisch aus amorphem Si_3N_4 und amorphem Kohlenstoff besteht. Zunächst sind die Bereiche des amorphen Si_3N_4 etwa 0,6 nm groß. Zweistündige thermische Vorbehandlung bei 1200°C bzw. 1350°C , wie sie auch in dieser Arbeit durchgeführt wurden, lassen die Volumenanteile der Phasendomänen unverändert — etwa 40 Volumenprozent Si_3N_4 —, aber die Größe der amorphen Si_3N_4 -Bereiche wächst auf 1,4 nm bzw. 2,2 nm an. Schempp hat die zunehmende Vergrößerung auch als Funktion der Zeit der thermischen Vorbehandlung bei fester Temperatur beobachtet. Diese spiegelt sich in der gefundenen Zeitabhängigkeit der ^{71}Ge -Diffusion bei 1110°C und 1200°C wider (Abbildungen 28 und 31). Während unterhalb der Herstellungstemperatur (1050°C) bei 1030°C der Diffusionskoeffizient keine Abhängigkeit von der Dauer der Diffusionstemperatur zeigt (Abbildung 23), nimmt der Diffusionskoeffizient oberhalb der Herstellungstemperatur mit der Zeit deutlich ab.

Untersucht man die Diffusion von ^{71}Ge in unterschiedlich thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, so nimmt der Diffusionskoeffizient bei fester Diffusionstemperatur mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur um mehrere Zehnerpotenzen ab. Dies geht aus der Arrhenius-Darstellung in Abbildung 60 her-

vor. Bei den Untersuchungen der Diffusion in unterschiedlichen Vorbehandlungszuständen wurde darauf geachtet, daß die Diffusionstemperatur die Vorbehandlungstemperatur von 1200°C bzw. 1350°C nie überschritt, um weitere strukturelle Veränderungen während der Diffusionstemperatur auszuschließen. Sowohl im Herstellungszustand als auch in den thermisch vorbehandelten Zuständen des $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ gehorchen die Diffusionskoeffizienten Arrhenius-Gesetzen (Abbildung 60). Der präexponentielle Faktor D_0 ist dabei unabhängig von der Vorbehandlungstemperatur, $(0,2 \pm 0,05) \text{ m}^2/\text{s}$. Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten bei einer festen Diffusionstemperatur mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur ist durch die Zunahme der Aktivierungsenthalpie von $4,6 \text{ eV}$ im Herstellungszustand auf $5,1 \text{ eV}$ bzw. $5,5 \text{ eV}$ in denen nach thermischer Vorbehandlung bei 1200°C bzw. 1350°C bedingt.

In Abbildung 60 sind auch die Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in amorphem Si_3N_4 bei unterschiedlichen Temperaturen eingezeichnet. Diese gehorchen einem Arrhenius-Gesetz mit dem Vorfaktor $0,03 \text{ m}^2/\text{s}$ und der Aktivierungsenthalpie $5,7 \text{ eV}$. Das Arrhenius-Diagramm in Abbildung 60 zeigt, daß sich die Arrhenius-Geraden der ^{71}Ge -Diffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ auf die für ^{71}Ge in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ zubewegen, wenn man die Vorbehandlungstemperatur des $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ erhöht. Dies deutet daraufhin, daß in vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, in dem sich die Phasentrennung und die Vergrößerung der einzelnen Bereiche voll entwickelt haben, die Diffusion von ^{71}Ge auf die amorphe Si_3N_4 -Phase beschränkt ist. Die Ursache dafür ist eine geringe Löslichkeit verbunden mit einer hohen Beweglichkeit von Germanium in amorphem Kohlenstoff. Dies wird durch zwei Beobachtungen bestätigt: (i) Die thermische Entmischung von $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, wie sie bereits beschrieben wurde, zeigt, daß Silizium aus der amorphen Kohlenstoff-Phase herausgedrängt wird. Mit großer Wahrscheinlichkeit geschieht dies auch mit dem isoelektrischen Germanium. (ii) Ergebnisse von Voß [23], der die Diffusion von implantiertem

^{71}Ge in a-C untersucht hat, zeigen, daß im Temperaturbereich von 900°C bis 1300°C nach Diffusionstemperaturen zwischen 1 h und 17 h 90% des radioaktiven ^{71}Ge aus dem a-C ausdiffundiert sind.

Der Umstand, daß sich durch die thermische Vorbehandlung des $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ die Aktivierungsenthalpie der Diffusion von ^{71}Ge erhöht, aber der präexponentielle Faktor unverändert bleibt, führt zu dem folgenden Schluß: Die strukturellen Veränderungen infolge der thermischen Vorbehandlungen erhöhen die Diffusionsbarriere, wobei sich die Natur des zugrundeliegenden Diffusionsmechanismus nicht ändert. Das heißt, unabhängig von der eingestellten Entmischung des Materials, ist die Diffusion von ^{71}Ge auf die a- Si_3N_4 -Phase beschränkt.

Weiterhin ist der große präexponentielle Faktor D_0 bemerkenswert, der mehrere Größenordnungen größer ist als die D_0 -Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten kristalliner Metalle ($10^{-5}\text{m}^2/\text{s} \leq D_0 \leq 10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$). In diesen erfolgt die Selbstdiffusion über einen einfachen Leerstellenmechanismus.

Es gibt verschiedene Diffusionsmechanismen, für die D_0 außerordentlich groß ist. Hierzu gehört die durch Haftstellen verzögerte Diffusion, bei der die Diffusoren an lokalen Haftstellen vorübergehend festgehalten werden. Dies führt zu Erhöhungen des präexponentiellen Faktors auf D_0/c_t und der Diffusionsenthalpie auf $H + H^B$. Für den entsprechenden Diffusionskoeffizient erhält man also

$$D(T) \approx (D_0/c_t) \exp\left(-\frac{H + H^B}{kT}\right). \quad (15)$$

Dabei bedeutet c_t die Konzentration der Haftstellen in atomaren Bruchteilen ($c_t < 1$), H die Diffusionsenthalpie in Abwesenheit von Fallen und H^B die Bindungsenthalpie der Diffusoren an die Haftstellen. Auf den ersten Blick erscheint es plausibel, daß ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ an Domänengrenzen vorübergehend festgehalten wird und dies zu dem hohen effektiven Vorfaktor D_0/c_t führt. Dieser

Mechanismus muß jedoch ausgeschlossen werden, da mit zunehmender thermischer Vorbehandlung die Domänen größer werden und dadurch die Konzentration der Domänengrenzen, die als Haftstellen wirken könnten, abnehmen muß. Dies sollte sich in einer Veränderung eines Vorfaktors D_0/c_t zeigen. Aber, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, ist dies gerade nicht der Fall.

Es gibt auch direkte, kollektive Diffusionsmechanismen, die zu ungewöhnlich hohen Werten für D_0 und H führen, wie zum Beispiel die Diffusion großer Atome in dicht gepackten amorphen Metallegierungen über thermisch aktivierte, mehrere Atome umfassende Verlagerungsketten [25].

Indirekte Diffusionsmechanismen, bei denen ausgeschmierte Leerstellen bzw. Eigenzwischengitteratome als Diffusionsvehikel dienen — wie im Falle der Selbstdiffusion in Germanium bzw. Silizium — , führen ebenfalls zu hohen Werten für D_0 und H [15]. Mit der Bezeichnung „ausgeschmiert“ ist gemeint, daß der Platz eines fehlenden Atoms (Leerstelle) bzw. eines zusätzlichen Atoms (Eigenzwischengitteratom) nicht eindeutig lokalisiert ist. Vielmehr ist die betreffende atomare Fehlstelle über einige Atomvolumina verteilt. Das bedeutet, daß eine solche ausgedehnte Fehlstelle durch viele Mikrozustände realisiert werden kann. Daraus folgt, daß seine Bildungsentropie S^F groß sein muß. Gleichzeitig besitzt eine ausgedehnte Fehlstelle eine große Anzahl möglicher Diffusionswege. Dies führt zu einer großen Wanderungsentropie S^M . Beide Entropien gehen exponentiell in den präexponentiellen Faktor des Diffusionskoeffizienten ein (Gleichung (3)), so daß dieser dadurch ungewöhnlich groß wird.

Für den Fall des Siliziums, wo ein ausgeschmiertes Eigenzwischengitteratom ein Gebiet erhöhter Dichte darstellt, hat Frank [15] aus experimentellen Daten die Summe $S^F + S^M$ auf etwa $13 k$ abgeschätzt. Nicht ganz so groß ist $S^F + S^M$

für eine ausgeschmierte Leerstelle in Germanium, welche ein Gebiet erniedrigter Dichte darstellt, das sich durch das Kristallgitter bewegt.

Man kann für die Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nicht eindeutig entscheiden, welcher Diffusionsmechanismus mit großem effektiven D_0 zugrunde liegt; dennoch sprechen die folgenden Gründe für indirekte Diffusion über ausgeschmierte Fehlstellen. Bei einem direkten, kollektiven Diffusionsmechanismus über Verlagerungsketten müßten bei einem Atomsprung die Bindungen mehrerer Atome *gleichzeitig* gebrochen werden. Dies hätte zur Folge, daß eine weit größere Aktivierungsenthalpie als die beobachteten 5 eV aufzubringen wären, da die Dissoziationsenergie für eine Si–N-Bindung schon ca 3,2 eV beträgt [26].

Die Untersuchungen zur Diffusion von ^{195}Au in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ oberhalb 1000°C und in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ ergaben für die Aktivierungsenthalpie 2,5 eV und einen präexponentiellen Faktor von $1,4 \cdot 10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$ (Abschnitte 7.9 und 7.10). Dies interpretieren wir als direkte Diffusion von interstitiellem Gold mit einer Wanderungsenthalpie H^M von 2,5 eV (Abschnitt 8.3). Im Falle des $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ spielt sich dieser Diffusionsprozeß in der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase ab. Da die Diffusionenthalpie H von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ diesen Wert um das Doppelte übersteigt, deuten wir H als eine Summe aus Bildungs- und Wanderungsenthalpie $H^F + H^M$ thermisch gebildeter Fehlstellen, die als Vehikel für die Diffusion von ^{71}Ge dienen. Das heißt, die Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ und in der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase von $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ erfolgt über ausgeschmierte atomare Eigenfehlstellen. Da $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ im Vergleich zu kristallinem Si_3N_4 eine geringere Dichte aufweist, sind ausgeschmierte Leerstellen hierfür die wahrscheinlichsten Kandidaten.

Wenn man diese Interpretation zugrunde legt, kann der gefundene Anstieg von

$H = H^F + H^M$ mit steigender Vorbehandlungstemperatur in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ einfach verstanden werden. Die Bildung und Wanderung einer ausgeschmierten Leerstelle, die sich über mehrere Atomplätze erstreckt, ist in der Nähe von Domänengrenzen am leichtesten möglich, weil dort die Struktur der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Gebiete offener ist als im Innern. Die thermischen Vorbehandlungen führen zu einer Abnahme des Volumenanteils der Domänengrenzen als Folge des Wachstums der Domänen. Dadurch wird die Bildung und Wanderung der ausgeschmierten Leerstellen erschwert, was zu einer Erhöhung der Aktivierungsenthalpie führt.

8.2 Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$

In Abbildung 41 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Arrhenius-Geraden der Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand und in thermisch vorbehandeltem (1350°C , 2 h) $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ eingezeichnet. Anhand dieser Darstellung erkennt man, daß in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1350°C , 2 h) die Diffusionskoeffizienten für ^{11}C im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen der Diffusion von ^{71}Ge übereinstimmen. In Abschnitt 8.1 haben wir für die Diffusion von ^{71}Ge eine Diffusion mittels ausgeschmierter thermischer Leerstellen in den $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Domänen vorgeschlagen, bei dem sich die Aktivierungsenthalpie aus der Summe von Wanderungs- und Bildungsenthalpie der Leerstellen zusammensetzt. Da Messungen von Voß [23] ergaben, daß der Diffusionskoeffizient von ^{11}C in amorphem Kohlenstoff bei einer Temperatur von 1770°C kleiner als $9 \cdot 10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$ ist, liegt es nahe, daß in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1350°C , 2 h) die Diffusion von ^{11}C in den $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Domänen erfolgt. Aus diesen Gründen schlagen wir vor, daß ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ — wie ^{71}Ge — mittels ausgeschmierter thermischer Leerstellen in den $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Domänen diffundiert. Dies ist insofern plau-

sibel, da sich Kohlenstoff in das amorphe Netzwerk der α - Si_3N_4 -Domänen aufgrund seiner kovalenten Bindungen substitutionell einbauen läßt. Wenn sich nun eine ausgeschmierte thermische Leerstelle einem Kohlenstoffatom im Netzwerk einer α - Si_3N_4 -Domäne nähert, so kann das Kohlenstoffatom diffundieren, indem es mittels dieser Leerstelle einen Platzwechsel vollzieht. Da an diesem Vorgang mehrere Atome der Matrix beteiligt sind, ist der Einfluß der chemischen Natur des Kohlenstoffs auf das Diffusionsverhalten relativ gering, da eine Vielzahl von Bindungen gebrochen werden muß. Entsprechendes gilt für die Diffusion eines Germaniumatoms, und daher findet man die gute Übereinstimmung der Diffusion von Kohlenstoff und Germanium in thermisch vorbehandeltem α - $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$.

Im Herstellungszustand von α - $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ konnte nach einer Diffusionstemperatur bei der Herstellungstemperatur von 1050°C keine signifikante Verbreiterung des Diffusionsprofils gegenüber dem Implantationsprofil gefunden werden. Dies wurde auch im Fall der Diffusion von ^{11}C in α - Si_3N_4 bei 1050°C beobachtet. Daher konnte in beiden Fällen für diese Temperatur lediglich eine obere Grenze für den Diffusionskoeffizienten angegeben werden. Diese liegt etwa einen Faktor vier unterhalb des Diffusionskoeffizienten von Germanium in α - $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand. Es scheint sich daher für α - $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand ein Unterschied zwischen der Diffusion von Germanium und Kohlenstoff abzuzeichnen. Da aber keine weiteren Messungen vorhanden sind und die experimentelle Meßgrenze bei $9 \cdot 10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$ keine weiteren Untersuchungen zuläßt, ist eine weitergehende Aussage über die Diffusion von Kohlenstoff im Herstellungszustand von α - $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nicht möglich.

8.3 Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$

Die Untersuchungen der Fremddiffusion von Gold in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ wurden durchgeführt, da man — in Analogie zu kristallinen kovalenten Systemen — erwartet, daß die Diffusion von Metallatomen über einen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus erfolgt. Da dieser in der Regel eine vergleichsweise kleine Aktivierungsenthalpie gegenüber indirekten Diffusionsmechanismen erfordert, bei denen Eigenfehlstellen als Diffusionsvehikel dienen, kann man daraus Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus der „Selbst“-Diffusion von ^{71}Ge ziehen. Im Fall eines direkten Diffusionsmechanismus ist die Aktivierungsenthalpie der Diffusion H durch die Wanderungsenthalpie H^{M} des diffundierenden Teilchen gegeben, während sich im Falle eines indirekten Diffusionsmechanismus die Diffusionsenthalpie aus der Summe von Wanderungs- und Bildungsenthalpie $H^{\text{M}} + H^{\text{F}}$ der beteiligten Diffusionsvehikel zusammensetzt.

8.3.1 Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$

Für die Diffusion von Gold in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ wurden eine Diffusionsenthalpie H von 2,5 eV und ein präexponentieller Faktor D_0 von $1,4 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ gefunden. Ghoshtagore [27] hat die Diffusion von Nickel in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ mit Hilfe der Radiotracer-Methode untersucht und dabei eine Diffusionsenthalpie von 2,1 eV bestimmt. Diese Aktivierungsenthalpien sind im Vergleich zu denen der Ge-Diffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ deutlich kleiner. Deshalb liegt es nahe, daß Gold und Nickel in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ über einen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus diffundieren.

Sowohl der präexponentielle Faktor für Gold, $1,4 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$, als auch der von Ghoshtagore bestimmte für Ni, $1,8 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, sind auffallend klein, da man

aufgrund theoretischer Überlegungen ein D_0 von etwa $10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ erwartet und dies auch bei der Fremddiffusion von Metallen in kristallinen Halbleitern findet [15].

Da auch bei der Diffusion von Gold in amorphem Silizium [4] und in amorphem SiO_2 [28] sehr kleine präexponentielle Faktoren gefunden wurden, kann dieses ungewöhnliche Verhalten auf die Wechselwirkung zwischen den interstitiellen Metallatomen und der amorphen, kovalenten Struktur zurückgeführt werden.

Wir vermuten, daß es in der Umgebung eines zwischen den Netzmaschen sitzenden „interstitiellen“ Metallatoms aufgrund dessen Größe und elektronischer Wechselwirkungen mit den Matrixatomen zu einer Verspannung des amorphen Netzwerkes kommt. Ein solch relativ großes Metallatom drückt die umgebenden Matrixatome nach außen, und dies führt dazu, daß die unmittelbar benachbarten „interstitiellen“ Plätze blockiert werden, so daß dort das Metallatom nicht hinspringen kann. Dies ist in kristallinen kovalenten Systemen wie Silizium und Germanium nicht der Fall, da diese ein offenes Gitter besitzen, das die erzeugte Verspannung über einem großen Bereich abbauen kann. In einer amorphen Matrix dagegen, weichen die Bindungswinkel und Längen von denen eines Kristallgitters ab, so daß die Verspannung lokal erhalten wird.

Zu einem Diffusionssprung kommt es in einem amorphen kovalenten System nur dann, wenn diese Verspannung abgebaut werden kann. Dies kann vorübergehend durch thermische Fluktuationen geschehen, die zu Verschiebungen führen, welche einem dem Metallatom benachbarten interstitiellen Platz aufweiten. In diesem Moment kann das Metallatom die Diffusionsbarriere überwinden. Da diese Möglichkeit aber nur selten auftritt, ist der präexponentielle Faktor außerordentlich klein, weil in ihn die Wahrscheinlichkeit für einen Diffusionssprung als

Wanderungsentropie eingeht. Nach den vorangegangenen Vorstellungen ist diese für „interstitielle“ Diffusion in einem amorphen, kovalent gebundenen Material negativ.

Auch bei der Diffusion kleiner Atome in amorphen *metallischen* Legierungen, z.B. von Fe in Fe-reichem amorphen Fe–Zr, beobachtet man extrem kleine D_0 -Werte [25]. Auch in diesem Fall ist dies darauf zurückzuführen, daß die diffundierenden Atome nur springen können, wenn durch thermische Fluktuationen ein freier Nachbarplatz geschaffen wird.

8.3.2 Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$

In der Arrhenius-Darstellung in Abbildung 61 sind die Diffusionskoeffizienten von Gold in unterschiedlich vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ dargestellt. Zum Vergleich ist der Diffusionskoeffizient von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ eingezeichnet. Man erkennt, daß die Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1200°C bzw. 1350°C für 2 h) oberhalb etwa 1000°C auf der Extrapolation des Arrhenius-Gesetzes der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ liegen. Das heißt, die aus dem zweiten Bereich der Diffusionsprofile von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ermittelten Diffusionskoeffizienten (Abschnitt 7.8 und 7.9) sind die des Goldes in der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase von $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$. Also diffundiert Gold in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ in der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase über einen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus.

Der zusätzliche Goldanteil, welcher zu den Profilen führt, die bis auf die Rückseite der Proben reichen (Abbildungen 49 bis 51), diffundiert entweder durch die a-C-Domänen oder entlang der inneren Oberflächen von Poren.

Unterhalb von 1000°C weichen die gemessenen Diffusionskoeffizienten von Gold

in dem bei 1200°C vorbehandeltem a-Si₂₈C₃₆N₃₆ von der Arrhenius-Geraden der Diffusionskoeffizienten von Gold in a-Si₃N₄ zu kleineren Werten hin ab. Sie folgen in diesem Temperaturbereich einem Arrhenius-Gesetz mit einem präexponentiellen Faktor von 31 m²/s und einer Aktivierungsenthalpie von 4,9 eV. In diesem Temperaturbereich diffundiert Au offensichtlich nicht interstitiell durch die a-Si₃N₄-Phase von a-Si₂₈C₃₆N₃₆. Eine Änderung des Diffusionsmechanismus in diesem Temperaturbereich aufgrund struktureller Änderungen kann ausgeschlossen werden, da die Proben bei 1200°C vorbehandelt worden waren, die Abweichung aber unterhalb 1000°C einsetzt.

Bereits in Abschnitt 8.1 wurde ein haftstellenverzögerter Diffusionsmechanismus diskutiert, der dazu führt, daß sowohl der präexponentielle Faktor als auch die Aktivierungsenthalpie außerordentlich hoch werden, wie es für ¹⁹⁵Au in bei 1200°C für 2 h thermisch vorbehandeltem a-Si₂₈C₃₆N₃₆ unterhalb 1000°C der Fall ist. Nach Koiwa [24] kann man den effektiven Diffusionskoeffizienten D_i^{eff} im Fall eines haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus folgendermaßen beschreiben:

$$D_i^{\text{eff}} = \frac{D_i}{1 + c_t \exp(H_i^{\text{B}}/kT)} = \frac{D_{i,0} \exp(-H_i^{\text{M}}/kT)}{1 + c_t \exp(H_i^{\text{B}}/kT)}. \quad (16)$$

Dabei ist D_i der interstitielle Diffusionskoeffizient der Metallatome in einer haftstellenfreien Matrix, $D_{i,0}$ der dazugehörige präexponentielle Faktor, H_i^{M} die Wanderungsenthalpie der Zwischengitteratome, H^{B} die Bindungsenergie der Goldatome an Haftstellen und c_t die Konzentration der Haftstellen in atomaren Bruchteilen ($c_t < 1$). Wenn nun das Produkt aus c_t und der Exponentialfunktion im Nenner von Gleichung (16) viel größer als 1 ist — dies ist der Fall für eine hohe Haftstellenkonzentration, eine große Bindungsenthalpie und/oder tiefe Temperaturen —, vereinfacht sich Gleichung (16) zu

$$D_i^{\text{eff}} \approx \frac{D_{i,0}}{c_t} \exp\left(-\frac{H_i^{\text{M}} + H_i^{\text{B}}}{kT}\right). \quad (17)$$

Daran wird deutlich, daß in diesem Fall für einen interstitiellen haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus sowohl der präexponentielle Faktor $D_{i,0}/c_t$ als auch die Aktivierungsenthalpie $H_i^{\text{M}} + H_i^{\text{B}}$ größer als für einen reinen interstitiellen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus sind.

Im Fall niedriger Fallkonzentration, kleiner Bindungsenthalpie und/oder hoher Temperaturen ist das Produkt aus c_t und der Exponentialfunktion im Nenner von Gleichung (16) viel kleiner als 1, so kann dieses Produkt vernachlässigt werden, und man erhält als Diffusionskoeffizienten den des reinen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus:

$$D_i^{\text{eff}} \approx D_i. \quad (18)$$

Dieses Modell kann den experimentell gefundenen Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Diffusionsmechanismus von Gold in thermisch vorbehandeltem (1200°C, 2 h) a-Si₂₈C₃₆N₃₆ qualitativ beschreiben. Wenn man jedoch nach Gleichung (17) versucht, den atomaren Bruchteil der Haftstellen zu bestimmen, indem man für $D_{i,0}$ den bei Temperaturen oberhalb 1000°C bestimmten Wert einsetzt, so erhält man für $c_t = 4,5 \cdot 10^{-10}$. Das heißt auf 10^{10} Matrix-Atome kommt eine Haftstelle. Bei einem Atomabstand von etwa 0,3 nm, hieße das, daß in einer Dimension alle 650 nm eine Haftstelle zu erwarten wäre. Die typische Diffusionslänge bei den Experimenten zur Diffusion von Gold in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ lagen dagegen bei 300 nm. Das bedeutet, daß ein Goldatom auf seinem Weg im Mittel nicht einmal auf eine Haftstelle trafe. Anhand dieser Darstellung sieht man, daß das Modell

eines haftstellenverzögerten direkten Zwischengitteratom-Mechanismus hier versagt und man nach einer anderen Deutung Ausschau halten muß.

Die Verlangsamung der Diffusion von ^{195}Au in thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Temperaturbereich unterhalb 1000°C im Vergleich zur Extrapolation des entsprechenden Diffusionskoeffizienten aus dem Temperaturbereich oberhalb 1000°C kann durch eine anziehende Wechselwirkung der Gold-Atome mit thermischen Leerstellen in der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase verstanden werden. In Abbildung 62 ist der Potentialverlauf für ein Gold-Atom in der Nähe einer ausgeschmiedeten Leerstelle schematisch dargestellt. Ein Gold-Zwischengitteratom, das sich einer Leerstelle nähert, wird sich bevorzugt im Bereich der Leerstelle aufhalten. Führt nun die thermische Leerstelle ihrerseits einen Diffusionssprung durch, so wird im Temperaturbereich unterhalb 1000°C das Gold-Atom der Leerstelle unmittelbar folgen; denn der Vergleich des Diffusionskoeffizienten der direkten Zwischengitteratom-Diffusion von Gold in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ mit der von Leerstellen — welche aus der ^{71}Ge -Diffusion in bei 1200°C vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ abgeschätzt werden kann — zeigt, daß Gold wesentlich schneller diffundiert als die Leerstellen. Folglich diffundieren die Gold-Atome effektiv so langsam wie die Leerstellen, d.h., ihre Diffusivität ist durch die Wanderung der Leerstellen kontrolliert. Die unterhalb 1000°C gefundene Diffusionsenthalpie von 4,9 eV für die Gold-Diffusion in thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1200°C , 2 h) entspricht somit der Wanderungsenthalpie der Leerstellen. Im Fall der Germanium-Diffusion im selben Vorbehandlungszustand hatten wir eine Diffusionsenthalpie von 5,1 eV gefunden, die sich aus der Summe von Wanderungs- und Bildungsenthalpie der Leerstellen zusammensetzt. Damit kann man die Bildungsenthalpie der Leerstellen zu 0,2 eV bestimmen. Dies ist ein relativ kleiner Wert, der dazu führt, daß bei 1000°C die Konzentration der thermischen Leerstellen bei ungefähr 1 At.-% liegt. Das bedeutet, daß die Konzentration der Leerstellen größer ist als die der im-

plantierten Gold-Atome, so daß jedes Gold-Atom von einer thermischen Leerstelle eingefangen und mitgeschleppt werden kann. Dies ist eine Voraussetzung dafür, daß die Diffusion nahezu aller Gold-Atome von der Wanderung der Leerstellen kontrolliert wird. Bei Temperaturen oberhalb 1000°C ist die Situation anders. Dort erfolgt die Leerstellen-Diffusion schneller als die Diffusion des interstitiellen ^{195}Au , so daß die Goldatome den Leerstellen nicht mehr folgen können. Deshalb ist oberhalb 1000°C die Gold-Diffusion nicht mehr durch die Diffusion der Leerstellen kontrolliert, sondern erfolgt über den direkten Zwischengitteratom-Mechanismus in den $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Domänen mit dem gleichen Diffusionskoeffizienten wie die ^{195}Au -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

In $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, das bei 1350°C für 2 h thermisch vorbehandelt wurde, scheint sich kein Wechsel des Arrhenius-Gesetzes bei 1000°C anzudeuten. Dort wurde bei 980°C derselbe Diffusionskoeffizient gefunden wie in reinem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Deshalb kann man davon ausgehen, daß nach Vortemperung bei 1350°C nicht mehr genügend Leerstellen vorhanden sind, um die Gold-Diffusion zu begrenzen. Das bedeutet, daß durch die thermische Vorbehandlung die Bildungsenthalpie der Leerstellen erhöht wurde. Dies ist in Übereinstimmung mit der Diffusionsenthalpie von Germanium von 5,5 eV in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, das bei 1350°C für 2 h thermisch vorbehandelt worden ist. Dieser Wert liegt um 0,3 eV über dem der Germanium-Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, das bei 1200°C für 2 h thermisch vorbehandelt wurde.

Nun bleibt noch zu klären, warum der Diffusionskoeffizient von Gold in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand im gesamten untersuchten Temperaturbereich größer als in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ist. Die Strukturuntersuchungen mit Beugungsexperimenten haben ergeben, daß sich bereits im Herstellungszustand eine Phasenseparation stattgefunden hat, und auch die Ergebnisse über die ^{71}Ge -Diffusion zeigen, daß diese von den $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Gebieten kontrolliert wird, unabhängig von der Vorbehand-

lungstemperatur und damit der Größe der Domänen (Abschnitt 8.1).

Auch im Fall der Diffusion von Gold in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand kann man davon ausgehen, daß der in den Gold-Profilen gefundene zweite Bereich von der Diffusion in den $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Gebieten herrührt. Man hat also für $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ und das bei 1200°C und 1350°C vorbehandelte $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ oberhalb 1000°C einen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus vorliegen, allerdings mit einem sehr kleinem präexponentiellem Faktor. Diesen haben wir auf lokale Verspannungen in der Umgebung eines Goldatoms in der amorphen Matrix zurückgeführt, die einen Diffusionssprung behindern (Abschnitt 8.3.1). Sind nun aber die $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Gebiete sehr klein wie im Herstellungszustand von $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, so können diese Verspannungen bereits infolge der atomaren freien Volumina an den Domänengrenzen abgebaut werden. Dies geschieht dadurch, daß das von einem interstitiell sitzenden Gold-Atom nach außen gedrückte amorphe Netzwerk in das umliegende freie Volumen relaxieren kann. So wird der dem Goldatom benachbarte interstitielle Platz nicht „zugeschoben“ und das Goldatom kann einen Diffusionssprung dorthin durchführen. Deshalb ist der präexponentielle Faktor gegenüber dem in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ (das keine Domänenstruktur besitzt) erhöht und somit auch der Diffusionskoeffizient bei einer festen Temperatur.

Dieses Modell erklärt allerdings noch nicht, warum man nicht ein Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenthalpie von 2,5 eV erwartet. Daß man vielmehr für die ^{195}Au -Diffusion in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand eine Enthalpie von 3 eV mißt, kann man im Rahmen eines haftstellenverzögerten direkten Diffusionsmechanismus verstehen, wie er bereits oben beschrieben wurde. Vorhandene strukturelle Haftstellen binden von Zeit zu Zeit die interstitiell diffundierenden Goldatome mit einer Bindungsenthalpie an sich und erhöhen so die Aktivierungsenthalpie gegenüber dem ungestörten direkten Zwischengitteratom-Mechanismus.

Zusätzlich wird auch der effektive präexponentielle Faktor gemäß Gleichung (17) erhöht. Dies ist ein weiterer Grund, weshalb sich der präexponentielle Faktor der Gold-Diffusion in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand gegenüber dem für die Gold-Diffusion in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ gefundenen präexponentiellen Faktor von $1,4 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ auf $5 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand erhöht.

9 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war, die Selbst- und Fremddiffusion in der amorphen Keramik $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ zu untersuchen. Diese Substanz ist ein typisches Zwischenprodukt bei einem neuartigen und technologisch interessanten Herstellungsverfahren keramischer Werkstoffe, der Polymer-Pyrolyse. Strukturuntersuchungen haben gezeigt, daß sich $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ bereits bei der Herstellung (Pyrolyse 1050°C) in zwei amorphe Phasen, $\alpha\text{-C}$ und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, entmischt, und bei nachfolgender Temperung bei höheren Temperaturen die Phasendomänen größer werden. Deshalb wurde die Diffusion *während* diesen strukturellen Änderungen als Funktion der Zeit gemessen. Vorallem wurden aber Diffusionsuntersuchungen sowohl im Herstellungszustand als auch an thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ durchgeführt, um so den Einfluß der Mikrostruktur auf das Diffusionsverhalten zu untersuchen.

Die Fremddiffusion von Gold wurde untersucht, um entscheiden zu können, ob die Selbstdiffusion unter Beteiligung von Eigenfehlstellen als Diffusionsvehikel erfolgt. Um Aufschluß darüber zu erhalten, welche der auftretenden Phasen die Diffusion maßgeblich kontrolliert, wurden Messungen der Selbst- und Fremddiffusion auch in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ durchgeführt, das mit Hilfe des Hochfrequenz-Diodenzerstäubungs-Verfahren auf kristallinem Silizium abgeschieden wurde.

Von grundlegendem wissenschaftlichen Interesse ist, über welche Diffusionsmechanismen die Selbstdiffusion, aber auch die Fremddiffusion, in amorphen kovalenten Systemen erfolgt. Hierzu eignen sich Untersuchungen an $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, da diese Materialien erst bei sehr hohen Temperaturen, oberhalb etwa 1400°C , kristallisieren. Deshalb konnten die Messungen der Selbstdiffusion in einem großen Temperaturbereich durchgeführt werden.

Die Diffusionsmessungen wurden mit Hilfe der Radiotracer-Methode in Verbindung mit Schichtenteilung durch Ionenstrahlzerstäubung, teilweise auch durch Präzisionsschleifen, durchgeführt. Die Selbstdiffusion von Silizium, wofür es kein Radioisotop geeigneter Halbwertszeit gibt, wurde durch die Diffusion des isoelektrischen Germaniumisotops ^{71}Ge simuliert, das am Massenseparator der Universität Bonn in die Proben implantiert wurde.

Für die Messung der Selbstdiffusion von Kohlenstoff wurde ein neues Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, die Diffusion des kurzlebigen Isotops ^{11}C (Halbwertszeit $t_{1/2}=20,38$ min) am On-line-Isotopenseparator ISOLDE am CERN in Genf zu untersuchen. Die Fremddiffusion von Gold wurde mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{195}Au untersucht, das ebenfalls an ISOLDE am CERN in Genf in die Proben implantiert wurde.

Die Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ gehorchen — unabhängig von der thermischen Vorbehandlung — Arrhenius-Gesetzen. Mit steigender Vorbehandlungstemperatur, 1200°C bzw. 1350°C , nimmt bei fester Diffusionstemperatur der ^{71}Ge -Diffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen ab. Da der präexponentielle Faktor des Diffusionskoeffizienten etwa gleich bleibt, $0,2\text{ m}^2/\text{s}$, geht damit eine Zunahme der Diffusionsenthalpie von $4,6\text{ eV}$ im Herstellungszustand auf $5,1\text{ eV}$ beziehungsweise $5,5\text{ eV}$ in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ einher. Auch für $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ gehorcht der ^{71}Ge -Diffusionskoeffizient einem Arrhenius-Gesetz (Diffusionsenthalpie $5,7\text{ eV}$, Vorfaktor $0,03\text{ m}^2/\text{s}$).

Diese Ergebnisse haben zu der Vorstellung geführt, daß in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ bereits im Herstellungszustand die Diffusion von Germanium über die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase erfolgt. Dabei dienen über mehrere Atomplätze ausgeschmierte Leerstellen als Diffusionsvehikel. Die hohe Bildungs- und Wanderungsentropie dieser ausgeschmierten Leerstellen führt zu dem außergewöhnlich hohen präexponentiellen

Faktor des Diffusionskoeffizienten. Die Bildungs- und Wanderungsenthalpie der Leerstellen hängen vom mikrostrukturellen Zustand des $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ab. In der offenen Struktur der Domänengrenzen ist die Bildung und Wanderung der ausgeschmierten Leerstellen besonders leicht möglich. Nach thermischen Vorbehandlungen wachsen die Domänen; dadurch nimmt der Volumenanteil der Domänengrenzen ab, was zu einer Erhöhung Diffusionsenthalpie führt.

Unsere Untersuchungen zur Kohlenstoffdiffusion mit dem kurzlebigen Isotop ^{11}C ($t_{1/2}=20,38$ min) haben gezeigt, daß die Diffusion von Kohlenstoff im Herstellungszustand von $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ vermutlich langsamer erfolgt als die des Germaniums. Da die Diffusionskoeffizienten für Kohlenstoff im Herstellungszustand unterhalb der experimentell bedingten Meßgrenze von etwa $9 \cdot 10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$ liegen, kann keine Aussage über die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gemacht werden. In thermisch vorbehandeltem $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1350°C , 2 h) wurden in einem Temperaturbereich von 1300°C bis 1330°C erste Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen der Germanium-Diffusion übereinstimmen. Deshalb gehen wir auch im Fall der Kohlenstoff-Diffusion von einem indirekten Diffusionsmechanismus mittels thermischer ausgeschmierter Leerstellen in den $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Domänen aus.

Die Untersuchungen der Gold-Fremddiffusion in unterschiedlich vorbehandeltem $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ und in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ haben gezeigt, daß Gold in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ und oberhalb etwa 1000°C auch in der $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase des thermisch vorbehandelten (1200°C bzw. 1350°C für 2 h) $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ über einen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus diffundiert. Der entsprechende Diffusionskoeffizient D gehorcht dem Arrhenius-Gesetz $D = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/\text{s} \exp(-2,5 \text{ eV}/kT)$. Unterhalb 1000°C wurde dagegen für den Diffusionskoeffizienten von Gold in thermisch vorbehandeltem

(1200°C, 2 h) $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ das Arrhenius-Gesetz $D = 31 \text{ m}^2/\text{s} \exp(-4,9 \text{ eV}/kT)$ gemessen. Diese Abnahme der Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ wird verständlich, wenn man annimmt, daß Gold-Atome von den Leerstellen angezogen werden. Dies führt dazu, daß bei tiefen Temperaturen, wo die Diffusivität der Leerstellen kleiner ist als die des interstitiellen Goldes, die Diffusion von Gold von der Wanderung der Leerstellen kontrolliert wird, indem Gold-Atome von den Leerstellen mitgeschleppt werden. Deshalb entspricht die zugehörige Diffusionsenthalpie von 4,9 eV der Wanderungsenthalpie der Leerstellen. Durch den Vergleich mit der Germanium-Diffusion, für die wir eine Diffusionsenthalpie von 5,1 eV in diesem Vorbehandlungszustand gefunden und als Summe aus Wanderungs- und Bildungsenthalpie der Leerstellen interpretiert haben, kann man auf eine Bildungsenthalpie der Leerstellen von 0,2 eV schließen. Oberhalb 1000°C diffundieren die Leerstellen schneller als das interstitielle Gold; daher können die Gold-Atome den Leerstellen nicht mehr folgen. Deshalb beobachtet man in thermisch vorbehandeltem $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ in diesem Temperaturbereich die ungestörte Diffusion des Goldes über einen direkten Zwischengitteratom-Mechanismus in den $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Domänen.

Im Herstellungszustand von $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ dagegen beobachtet man höhere Diffusionskoeffizienten als in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$. Diese gehorchen dem Arrhenius-Gesetz $D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \exp(-3,0 \text{ eV}/kT)$. Auch in diesem Fall gehen wir davon aus, daß die Diffusion des Goldes durch die $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Domänen erfolgt, wobei strukturelle Haftstellen die interstitiell diffundierenden Gold-Atome von Zeit zu Zeit mit einer Bindungsenthalpie von 0,5 eV an sich binden. Dadurch erhält man eine gegenüber der Diffusionsenthalpie von Gold in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ erhöhte Diffusionsenthalpie in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand.

Literatur

- [1] R.Riedel, G.Passing, H.Schönfelder, R.J.Brook, *Nature* **355** (1992) 714
- [2] J.Bill, F.Aldinger, *Z.Metallk.* **87** (1996) 827
- [3] M.Peukert, T.Vaahs, M.Brück, *Adv. Mater.* **2** (1990) 398
- [4] W.Frank, W.Gustin, M.Horz, *J. Non-Cryst. Solids* **205–207** (1996) 208
- [5] M.Horz, W.Gustin, P.Scharwaechter, W.Frank, ISOLDE Collaboration, *Def. and Diff. Forum* **143–147** (1997) 729
- [6] G.L.McVay, A.R.DuCharme, *Phys.Rev. B* **9** (1974) 627
- [7] S.Schempp, Dissertation, Universität Stuttgart (1999)
- [8] J.Dürr, S.Schempp, P.Lamparter, S.Steeb, F.Aldinger, *Solid State Ionics* **101–103** (1997) 1041
- [9] J.Schuhmacher, M.Weinmann, J.Bill, F.Aldinger, K.Müller, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3913
- [10] J.Weiss, H.L.Lukas, J.Lorenz, G.Petzow, H.Krieg, *Calphad* **5** (1981) 125
- [11] J.Seitz, J.Bill, N.Egger, F.Aldinger, *J.Eur.Ceram. Soc.* **16** (1996) 885
- [12] J.Dürr, Dissertation, Universität Stuttgart (1997)
- [13] K.Raichle, persönliche Mitteilung (1999)
- [14] P.G.Shewmon, **Diffusion in Solids**, Mc Graw-Hill, New York 1963
- [15] W.Frank, *Def. and Diff. Forum* **75** (1991) 121
- [16] G.Bilger, H.Bauer, *Thin Solid Films* **119** (1984) 103

- [17] C.M.Lederer, V.S.Shirley, **Tables of Isotopes**, 7th Edition, Wiley, New York 1978
- [18] M.Horz, Dissertation, Universität Stuttgart (1997)
- [19] K.Maier, W.Schüle, Euratom Report EUR 5234 d (1974)
- [20] H.Mehrer, K.Maier, G.Hettich, H.J.Mayer, G.Rein, *J.Nucl.Mater* **69 & 70** (1978) 545
- [21] R.Blüher, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1997)
- [22] J.Crank, **The Mathematics of Diffusion**, Clarendon Press, Oxford 1956
- [23] T.Voß, persönliche Mitteilung (1999)
- [24] M.Koiwa, *Acta metall.* **30** (1982) 1069
- [25] W.Frank, *Def. and Diff. Forum* **143–147** (1997) 695
- [26] A.F.Holleman, E.Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**, 91.-100. Aufl., de Gruyter Berlin, New York 1985
- [27] R.N.Ghoshtagore, *J.Appl.Phys.* **40** (1969) 4374
- [28] D.R.Collins, D.K.Schroder, C.T. Sah, *Appl.Phys.Letters* **8** (1966) 323

Tabellen

Chemische Zusammensetzung des verwendeten Probenmaterials				
thermische Vorbehandlung	Si [At.-%]	C [At.-%]	N [At.-%]	O [At.-%]
wie hergestellt (1050°C)	28,3	36,18	35,48	(7,65)
1200°C, 2 h	28,27	36,24	35,48	(4,9)
1350°C, 2 h	28,79	35,24	35,24	(3,7)

Tabelle 1: Übersicht über die Ergebnisse der chemischen Analysen unterschiedlich thermisch vorbehandelter a-Si₂₈C₃₆N₃₆-Keramiken. Die Werte für Si, C und N wurden unter Vernachlässigung der Sauerstoff-Verunreinigung auf 100 Atomprozent normiert.

⁷¹ Ge -Implantationsprofile		
	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
⁷¹ Ge in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆	12,1 ± 0,3	31,2 ± 0,5
⁷¹ Ge in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆ (1200°C)	9,9 ± 0,3	33,7 ± 0,5
⁷¹ Ge in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆ (1350°C)	13,3 ± 0,15	28,0 ± 0,2
⁷¹ Ge in a-Si ₃ N ₄	8,4 ± 0,7	15,8 ± 0,7

Tabelle 2: Aus numerischen Anpassungen von Gauß-Funktionen an die gemessenen Implantationsprofile von ⁷¹Ge bestimmte Streuungen σ und Schwerpunkte x_0 der Verteilungen. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die 2-stündigen thermischen Vorbehandlungen der betreffenden Proben.

^{11}C -Implantationsprofile		
	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
^{11}C in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆	$35,7 \pm 0,7$	$82,7 \pm 0,8$
^{11}C in a-Si ₃ N ₄	$21,2 \pm 0,5$	$60,3 \pm 0,5$

Tabelle 3: Aus numerischen Anpassungen von Gauß-Funktionen an die gemessenen Implantationsprofile von ^{11}C bestimmte Streuungen σ und Schwerpunkte x_0 der Verteilungen.

^{195}Au -Implantationsprofile		
	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
^{195}Au in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆	$10,9 \pm 0,3$	$43,3 \pm 0,8$
^{195}Au in a-Si ₃ N ₄	$13,7 \pm 0,2$	$49,2 \pm 0,2$

Tabelle 4: Aus numerischen Anpassungen von Gauß-Funktionen an die gemessenen Implantationsprofile von ^{195}Au bestimmte Streuungen σ und Schwerpunkte x_0 der Verteilungen.

Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand unterhalb der Herstellungstemperatur (1050 °C)			
T [°C]	t [h]	x_D [nm]	D [m^2/s]
830	233,5	21	$1,0 \cdot 10^{-22}$
870	142	41	$4,7 \cdot 10^{-22}$
900	68,3	43	$1,7 \cdot 10^{-21}$
951	42	104	$7,2 \cdot 10^{-21}$
974	23,5	79	$1,8 \cdot 10^{-20}$
995	3	40	$3,9 \cdot 10^{-20}$
1030	0,5	36	$1,8 \cdot 10^{-19}$
1030	1	40,5	$1,1 \cdot 10^{-19}$
1030	3	86	$1,8 \cdot 10^{-19}$

Tabelle 5: Bei verschiedenen Temperaturen und Diffusionszeiten unterhalb der Herstellungstemperatur (1050°C) gemessene Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$.

Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand oberhalb der Herstellungstemperatur von $1050\text{ }^\circ\text{C}$			
T [$^\circ\text{C}$]	t [h]	x_D [nm]	D [m^2/s]
1074	1	66	$3,0 \cdot 10^{-19}$
1165	0,5	89	$1,1 \cdot 10^{-18}$
1195	0,5	118,6	$2,4 \cdot 10^{-18}$
1246	0,5	123	$5,3 \cdot 10^{-18}$
1298	0,5	162,9	$6,1 \cdot 10^{-18}$
T [$^\circ\text{C}$]	t_k [h]	x_D [nm]	$D_{\text{mom}}(t_k)$ [m^2/s]
1110	0	—	$2,0 \cdot 10^{-18} *$
1110	0,25	50	$3,4 \cdot 10^{-18}$
1110	0,75	85,7	$7,3 \cdot 10^{-19}$
1110	2,15	149	$4,3 \cdot 10^{-19}$
1110	9,65	234	$1,8 \cdot 10^{-19}$
T [$^\circ\text{C}$]	t_k [h]	x_D [nm]	$D_{\text{mom}}(t_k)$ [m^2/s]
1200	0	—	$1,2 \cdot 10^{-17} *$
1200	1	163	$1,9 \cdot 10^{-18}$
1200	1,33	198	$2,33 \cdot 10^{-19}$
1200	2,33	214	$1,7 \cdot 10^{-18}$
1200	3,5	218	$2,9 \cdot 10^{-19}$
1200	10	270	$2,3 \cdot 10^{-20}$

Tabelle 6: Bei verschiedenen Temperaturen und Diffusionszeiten oberhalb der Herstellungstemperatur (1050°C) gemessene Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$. Die mit *) bezeichneten D_{mom} -Werte wurden durch Extrapolation des Arrhenius-Gesetzes des Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ unterhalb der Herstellungstemperatur bestimmt.

Diffusion von ^{71}Ge in thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$			
T [°C]	t [h]	x_D [nm]	D [m ² /s]
1200°C, 2h			
999	143	39	$7,3 \cdot 10^{-22}$
1052	72,3	38,5	$5,7 \cdot 10^{-21}$
1105	68,6	144	$2,1 \cdot 10^{-20}$
1146	31,5	213	$1,0 \cdot 10^{-19}$
1350°C, 2h			
1105	72	46	$2,0 \cdot 10^{-21}$
1146	39	75	$1,0 \cdot 10^{-20}$
1186	20	68	$1,6 \cdot 10^{-20}$
1216	2	50	$8,6 \cdot 10^{-20}$
1238	2	45	$6,9 \cdot 10^{-20}$
1263	1	60	$2,5 \cdot 10^{-19}$
1303	1	97	$6,5 \cdot 10^{-19}$

Tabelle 7: Nach zweistündiger Vortemperung von $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ bei 1200°C bzw. 1350°C gemessene Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$.

Diffusion von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$			
T [°C]	t [h]	x_D [nm]	D [m ² /s]
1017	2	16,4	$9,3 \cdot 10^{-21}$
1099	235,6	15	$6 \cdot 10^{-23}$
1149	168	19,6	$1,5 \cdot 10^{-22}$
1200	16	9,5	$3,9 \cdot 10^{-22}$
1240	8	16,1	$2,3 \cdot 10^{-21}$
1264	3	21,9	$1,1 \cdot 10^{-20}$

Tabelle 8: Diffusionskoeffizienten D und Diffusionslängen x_D von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bei verschiedenen Temperaturen.

Diffusion von ^{11}C			
T [°C]	t [min]	x_D [nm]	D [m ² /s]
Diffusion von ^{11}C in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆ im Herstellungszustand			
1050	20	≤ 20	≤ 9,0 · 10 ⁻²⁰
Diffusion von ^{11}C in thermisch vorbehandeltem a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆ 1350°C , 2h			
1180	40	≤ 20	≤ 4,1 · 10 ⁻²⁰
1300	55	62	2,9 · 10 ⁻¹⁹
1308	30	57	4,6 · 10 ⁻¹⁹
1330	25	71	8,4 · 10 ⁻¹⁹
Diffusion von ^{11}C in a-Si ₃ N ₄			
1050	30	≤ 20	≤ 5,5 · 10 ⁻²⁰

Tabelle 9: Diffusionskoeffizienten D und Diffusionslängen x_D von ^{11}C in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ nach verschiedener thermischer Vorbehandlung sowie in a-Si₃N₄.

Diffusion von ^{195}Au in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆ im Herstellungszustand unterhalb der Herstellungstemperatur von 1050 °C			
T [°C]	t [h]	x_D [nm]	D [m ² /s]
715	2	*)	5,0 · 10 ⁻²⁰
787	1	82	4,7 · 10 ⁻¹⁹
787	4	161	4,5 · 10 ⁻¹⁹
787	8	231	4,7 · 10 ⁻¹⁹
835	1	178	2,2 · 10 ⁻¹⁸
880	1	303	6,4 · 10 ⁻¹⁸
926	1	550	2,1 · 10 ⁻¹⁷
986	2	749	3,9 · 10 ⁻¹⁷

Tabelle 10: Diffusionskoeffizienten D und Diffusionslängen x_D von ^{195}Au in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ im Herstellungszustand unterhalb der Herstellungstemperatur von 1050°C. (Der mit *) bezeichnete D -Wert wurde aus der Abnahme der Konzentration an der Stelle x_0 bestimmt.)

Diffusion von ^{195}Au in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$			
1200 °C, 2 h			
T [°C]	t [h]	x_D [nm]	D [m ² /s]
930	41,1	282	$1,3 \cdot 10^{-19}$
959	8	228	$4,5 \cdot 10^{-19}$
980	8	273	$6,5 \cdot 10^{-19}$
1006	1	184	$2,4 \cdot 10^{-18}$
1054	1	308	$6,6 \cdot 10^{-18}$
1104	1	465	$1,5 \cdot 10^{-17}$
1124	0,5	370	$1,9 \cdot 10^{-17}$
1350 °C, 2 h			
980	4	280	$1,3 \cdot 10^{-17}$
1020	0,66	160	$1,4 \cdot 10^{-18}$
1081	0,8	399	$3,7 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 11: Diffusionskoeffizienten D und Diffusionslängen x_D von ^{195}Au in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1200 °C, 2 h und 1350°C, 2 h).

Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$			
T [°C]	t [h]	x_D [nm]	D [m ² /s]
835	1	35	$8,5 \cdot 10^{-20}$
849	22,6	208	$1,3 \cdot 10^{-19}$
875	18,75	221	$1,8 \cdot 10^{-19}$
906	7	190	$3,5 \cdot 10^{-19}$
933	1	91	$5,7 \cdot 10^{-19}$
933	4	232	$9,3 \cdot 10^{-19}$
971	1	149	$1,5 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 12: Diffusionskoeffizienten D und Diffusionslängen x_D von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$.

Abbildungen

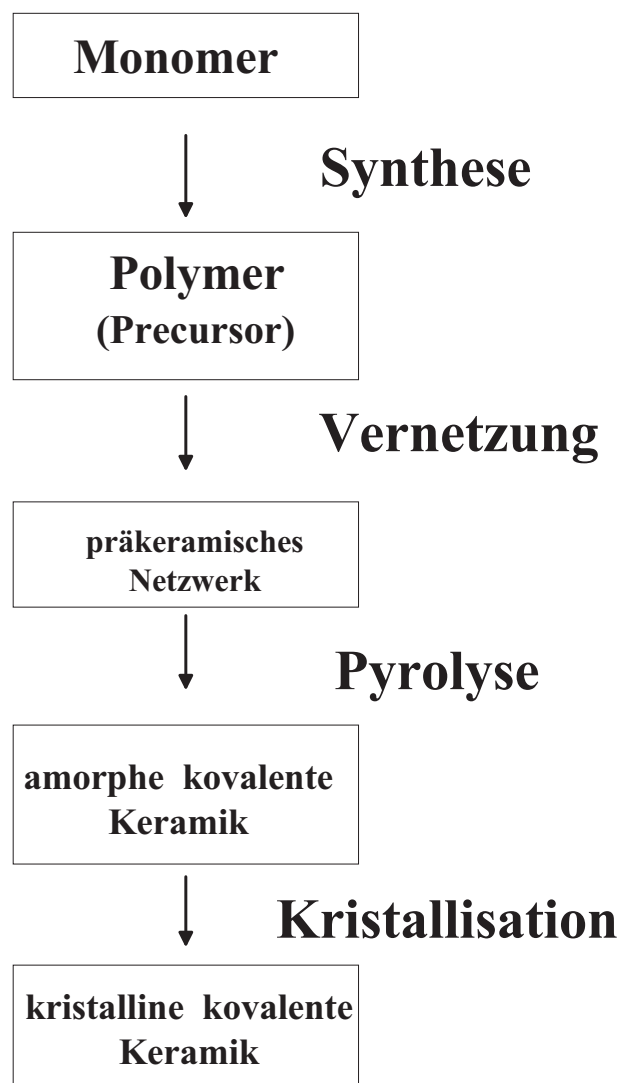


Abbildung 1: Herstellungs-Route von polymer-abgeleiteten Keramiken.

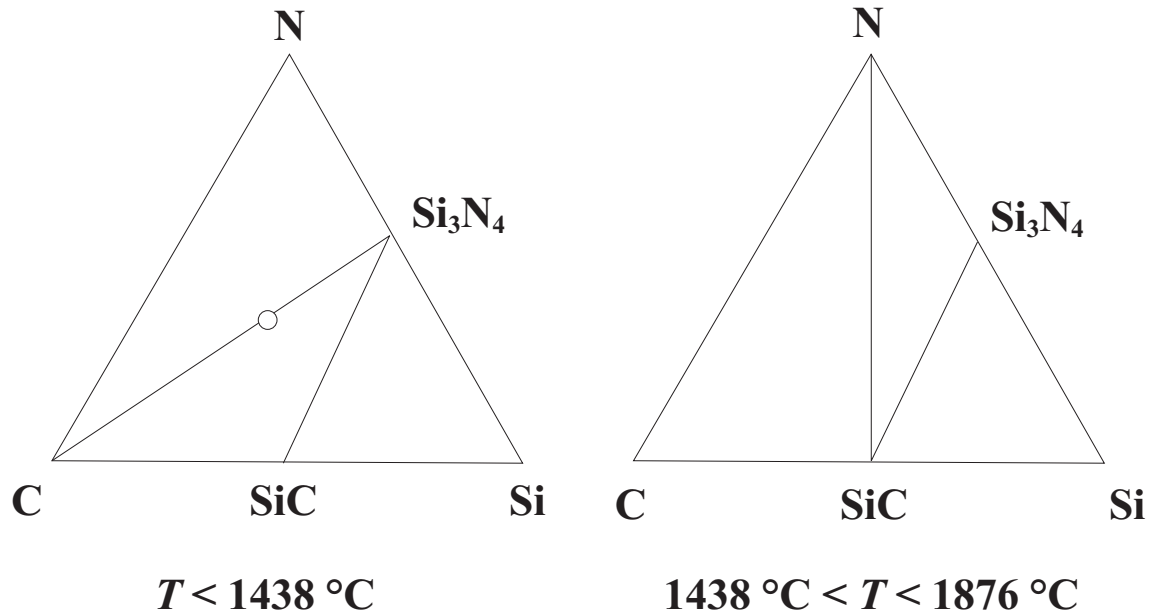


Abbildung 2: Isotherme Schnitte durch das von Weiss und Mitarbeitern [10] berechnete Phasendiagramm von Si-C-N. Der Kreis markiert das in dieser Arbeit untersuchte Material der Zusammensetzung $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$.

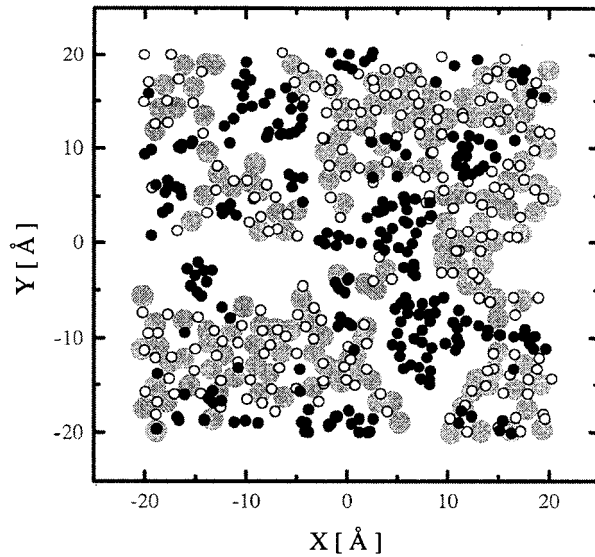


Abbildung 3: Anschauliche Darstellung der Resultate der Monte-Carlo-Simulation von Dürr [12] für eine amorphe Si-C-N-Keramik. Graue Kreise stellen Siliziumatome dar, weiße Kreise Stickstoffatome und schwarze Kreise Kohlenstoffatome.

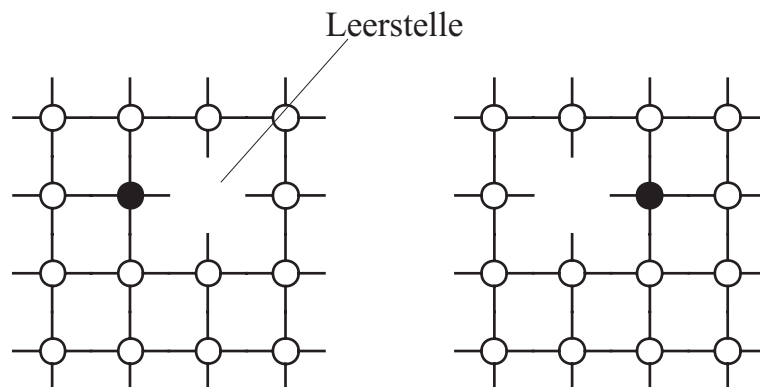


Abbildung 4: Leerstellenmechanismus: Ein markiertes Eigenatom bzw. Fremdatom (gefüllter Kreis) springt von einem Gitterplatz in eine benachbarte Leerstelle. Die Leerstelle wandert dabei in entgegengesetzter Richtung.

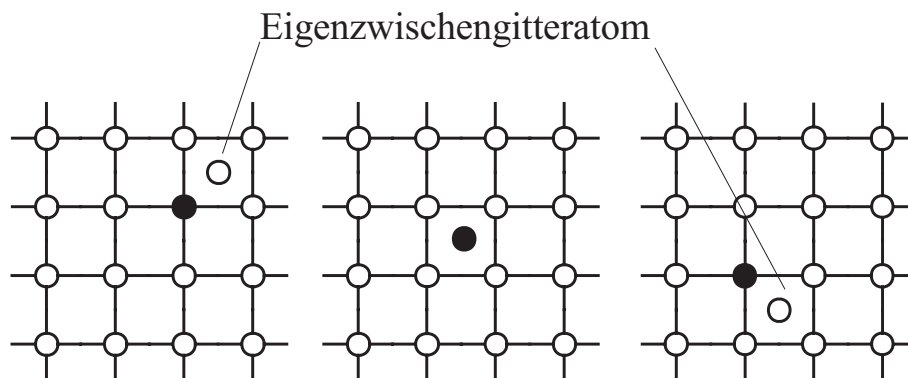


Abbildung 5: Indirekter Zwischengitteratommechanismus: Ein Eigenzwischengitteratom verdrängt ein (markiertes) Eigenatom bzw. Fremdatom (gefüllter Kreis) von seinem Gitterplatz. Dieses verdrängt dann seinerseits ein Gitteratom von seinem Platz und erzeugt dadurch wieder ein Eigenzwischengitteratom.

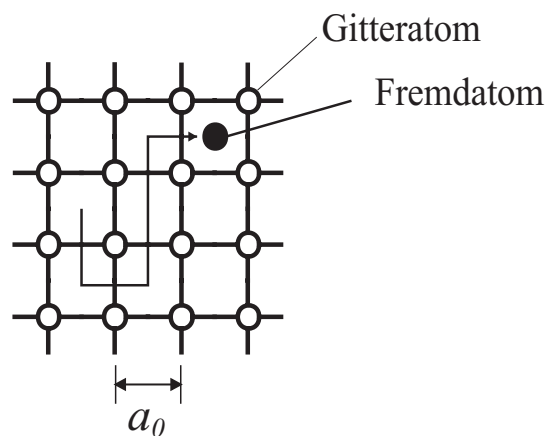


Abbildung 6: Direkter Zwischengitteratommechanismus: Ein Fremdatom springt von einem Zwischengitterplatz zum nächsten. a_0 bedeutet den Abstand benachbarter Zwischengitterplätze.

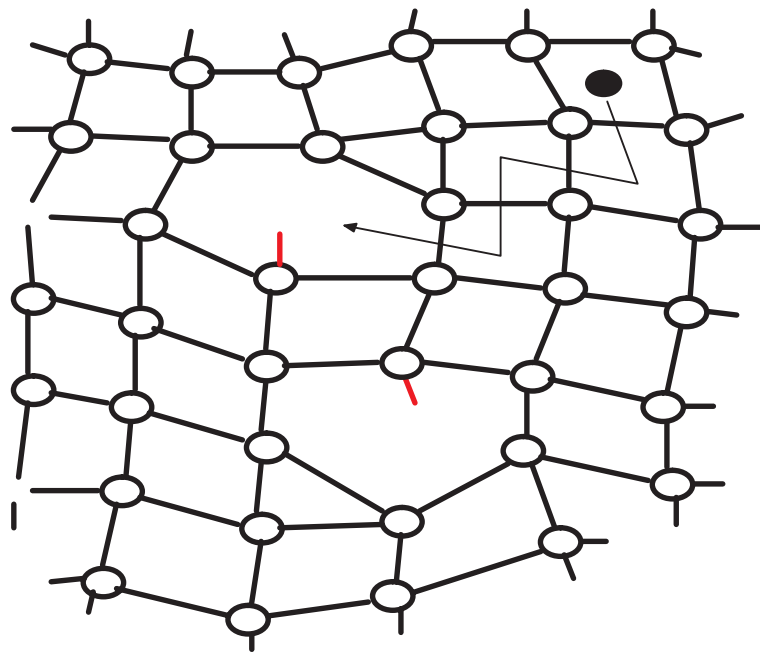


Abbildung 7: Fallenverzögerter direkter Diffusionsmechanismus: Ein Fremdatom (gefüllter Kreis) diffundiert „ interstitiell “ durch das amorphe Netzwerk, bis es an einer immobilen Fehlstelle vom Leerstellentyp (in der Abbildung an einer Einfach-leerstelle) eingefangen wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist dann das Entkommen aus dieser Falle. Die Diffusionsenthalpie setzt sich aus Wanderungsenthalpie des Fremdatoms und seiner Bindungsenthalpie an die Haftstelle zusammen.

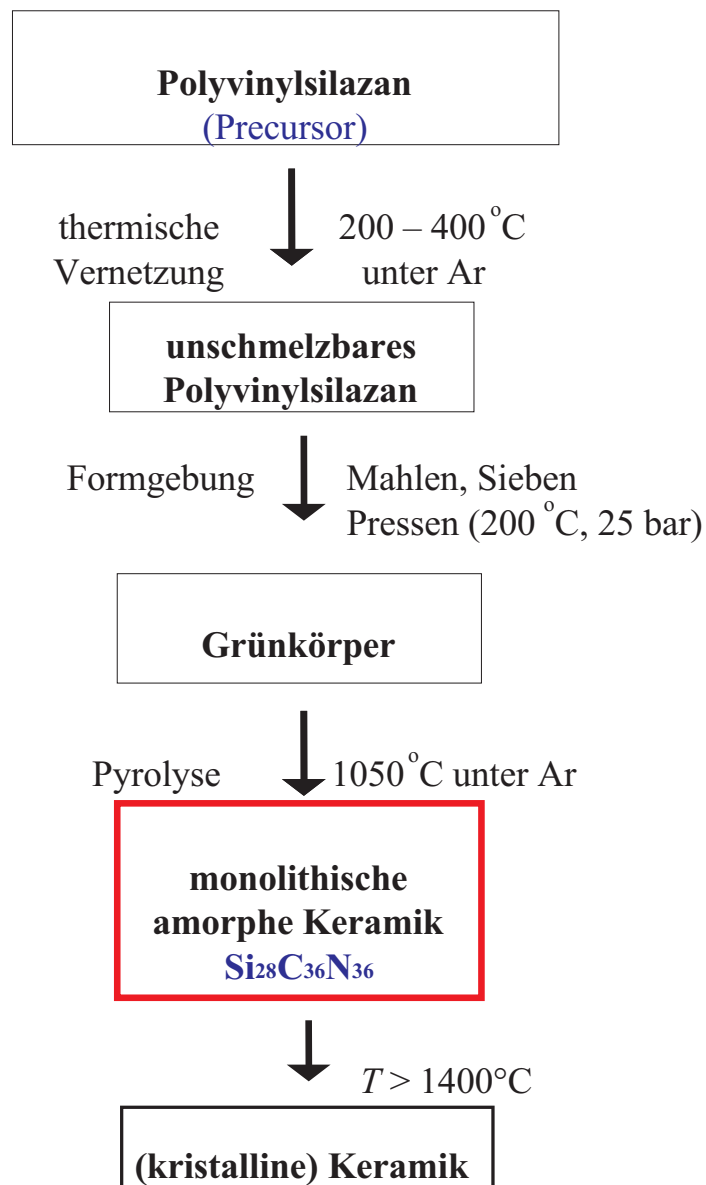


Abbildung 8: Herstellung keramischer Formkörper mit Hilfe der Polymer-Pyrolyse aus Polyvinylsilazan.

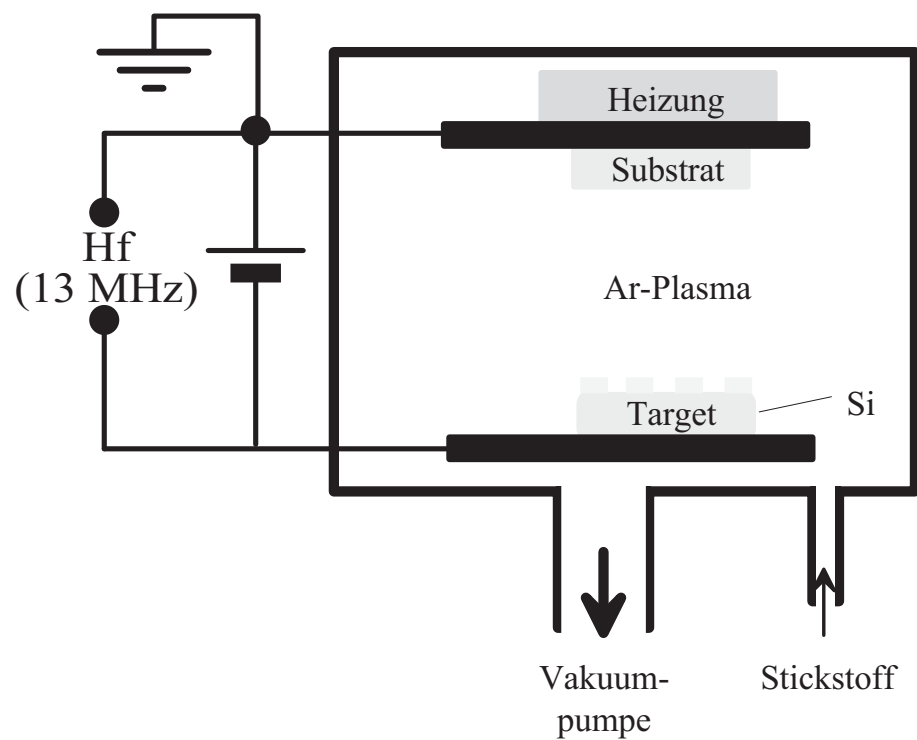


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Hochfrequenz-Diodenzerstäubungsanlage, mit der die amorphen Si_3N_4 -Schichten hergestellt wurden.

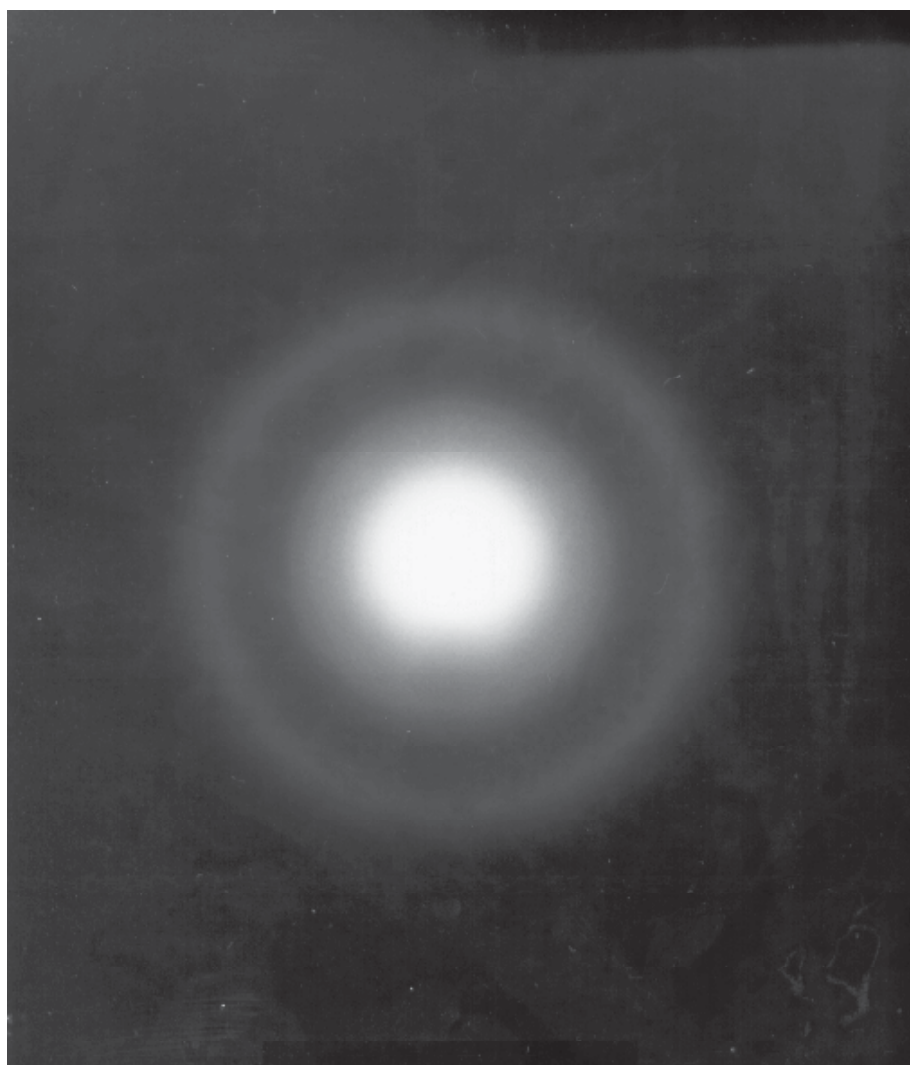


Abbildung 10: Elektronen-Beugungsaufnahme einer amorphen $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ -Probe im Herstellungszustand. Man erkennt deutlich die für den amorphen Zustand charakteristischen diffusen Beugungsringe.

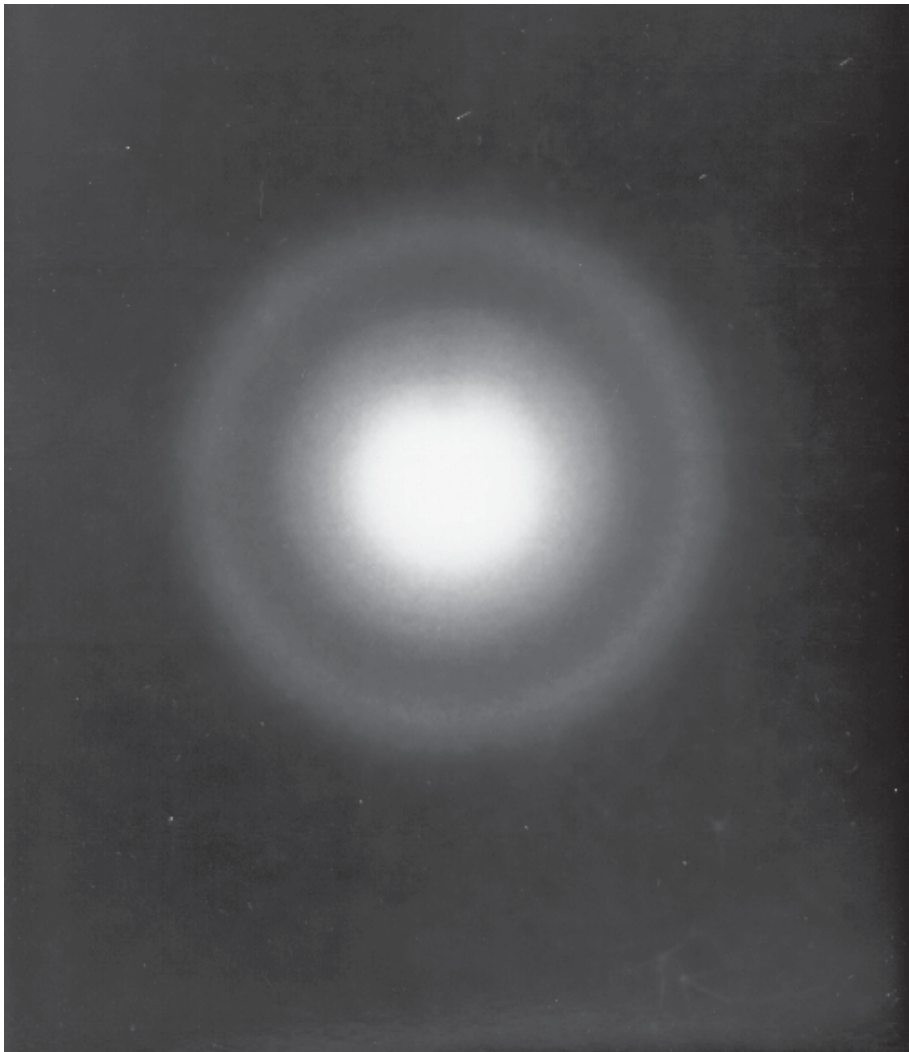
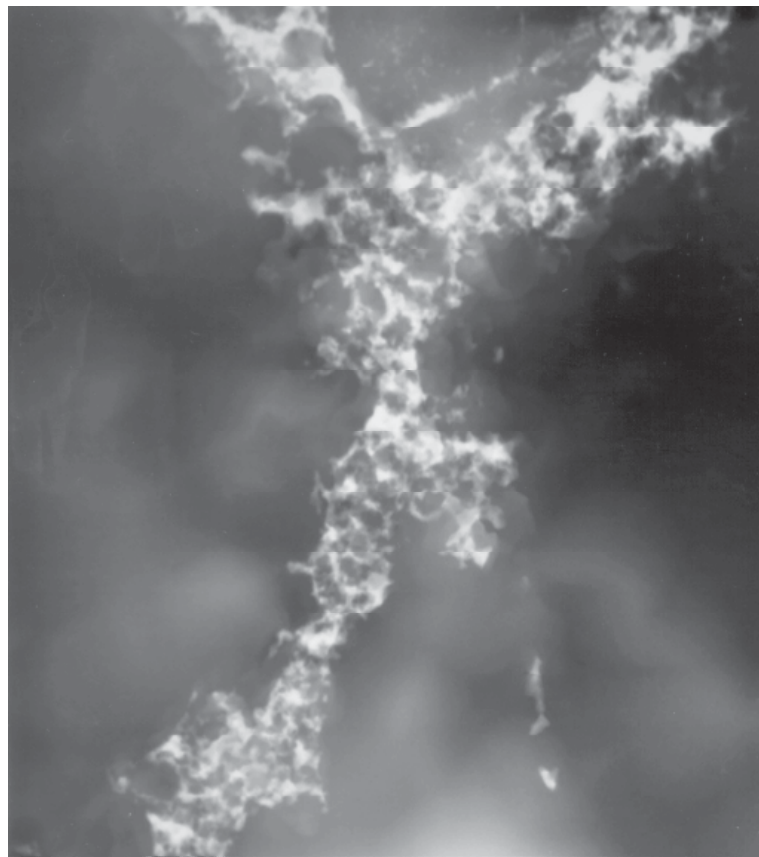


Abbildung 11: Elektronen-Beugungsaufnahme einer amorphen $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ -Probe nach einer zweistündigen Temperung bei 1350°C . Man erkennt deutlich die für den amorphen Zustand charakteristischen diffusen Beugungsringe.



500 nm 

Abbildung 12: Transmissionselektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahme einer amorphen $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ -Probe im Herstellungszustand. Man erkennt, daß das Material aus dichten amorphen Gebieten besteht, die von einem porösen Saum umgeben sind.



100 nm 

Abbildung 13: Transmissionselektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahme einer amorphen Si₂₈C₃₆N₃₆-Probe im Herstellungszustand. Man kann bei dieser Auflösung die in Neutronen- und Röntgen-Streuexperimenten gefundene Phasenseparation nicht erkennen.

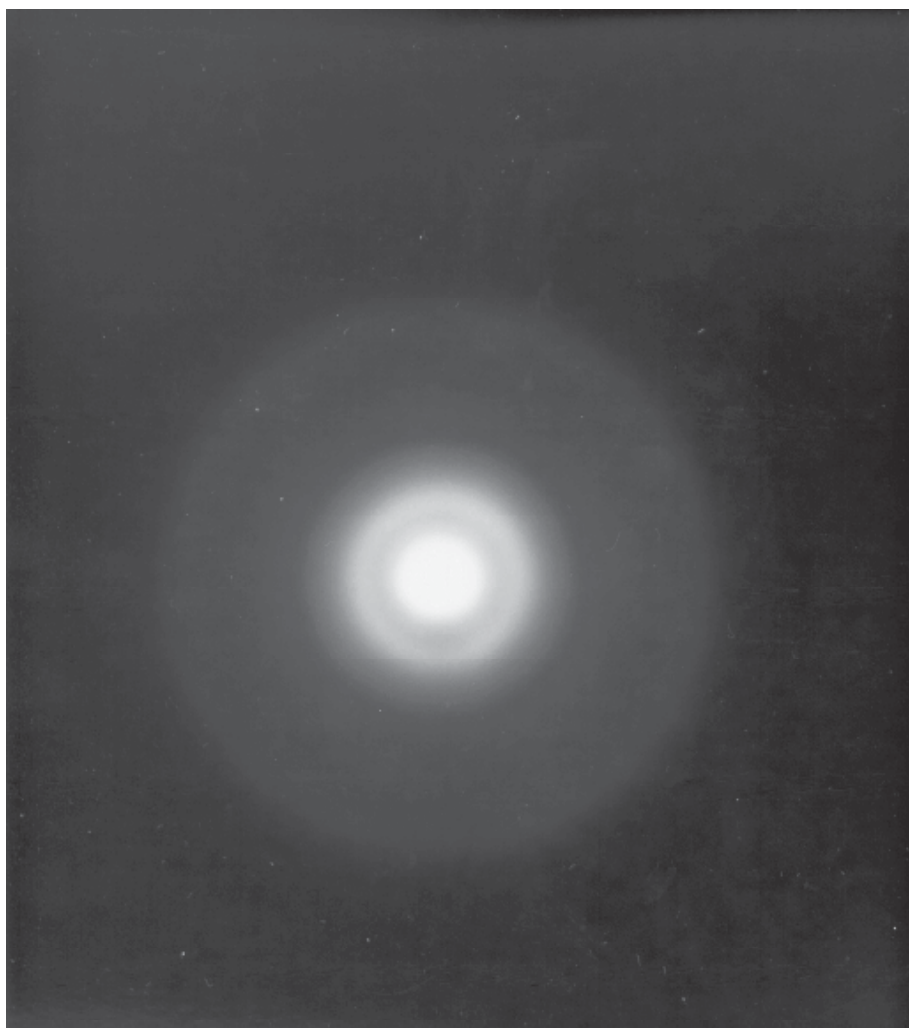


Abbildung 14: Elektronen-Beugungsaufnahme einer amorphen Si_3N_4 -Probe nach einer 8-stündigen Temperung bei 1240°C . Man erkennt deutlich die für den amorphen Zustand charakteristischen diffusen Beugungsringe.

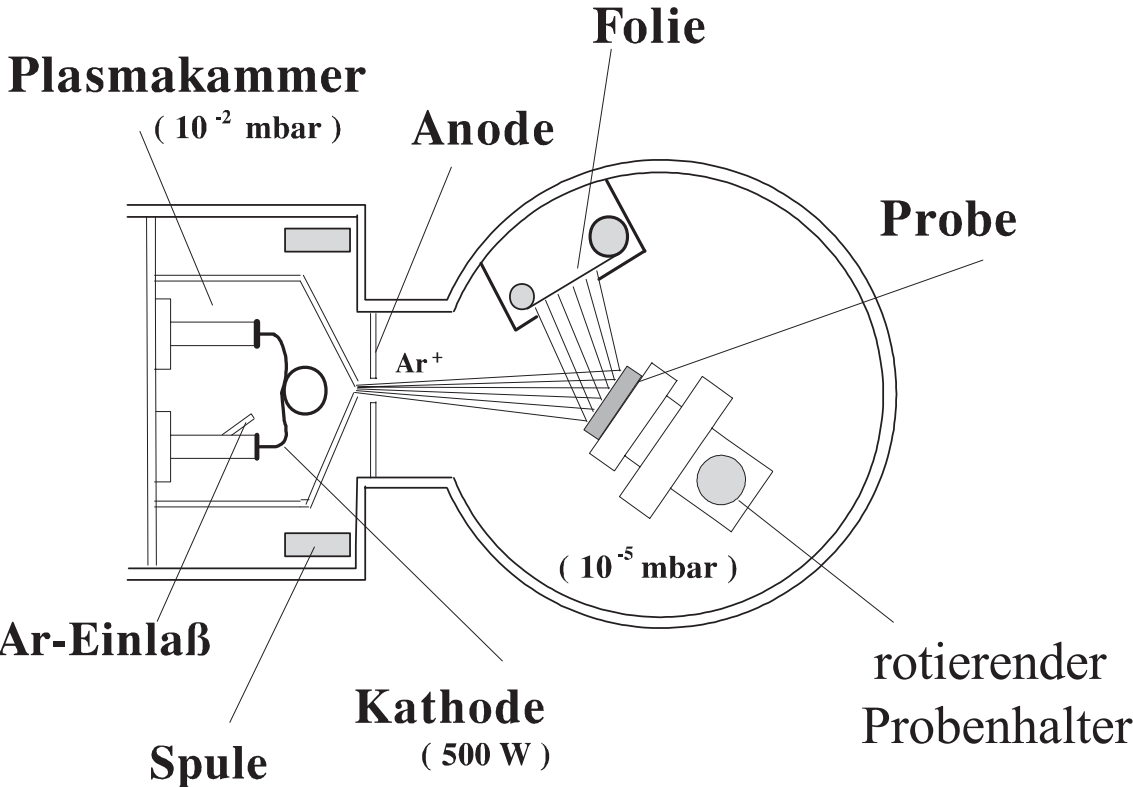


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Ionenstrahlzerstäubungsanlage.

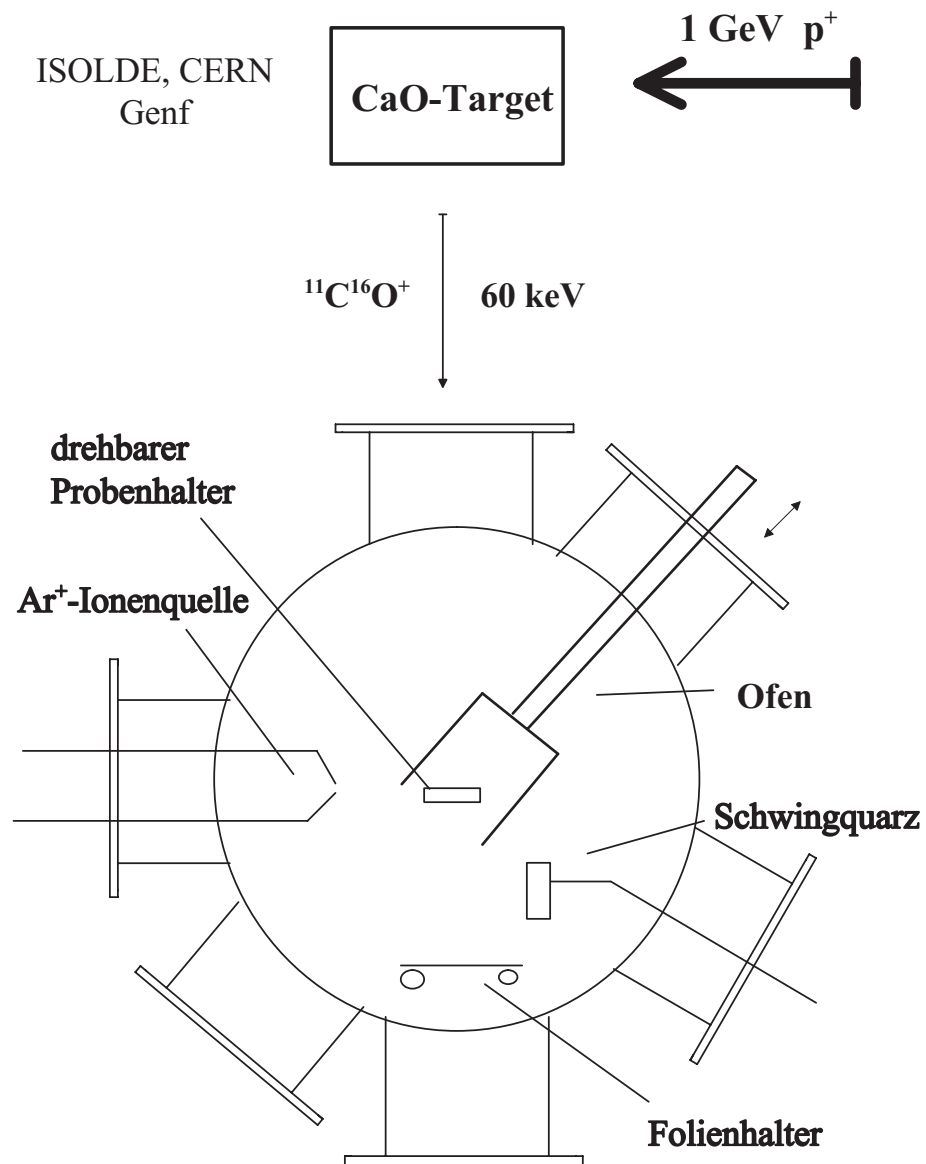


Abbildung 16: Diffusionsanlage zur Untersuchung der Diffusion implantierter kurzlebiger Radiotracer-Atome an ISOLDE am CERN in Genf.

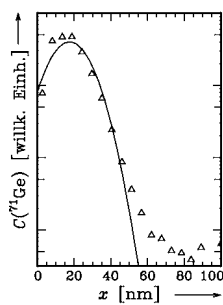
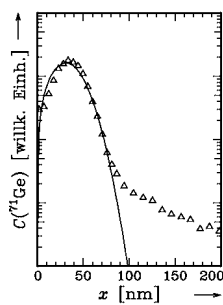
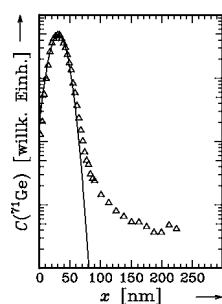


Abbildung 17: Implantationsprofile von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand (links oben), in 2 Stunden bei 1200°C vorgetempertem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (rechts oben), in 2 Stunden bei 1350°C vorgetempertem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (links unten) und in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Gauß-Verteilungen an die Meßpunkte.

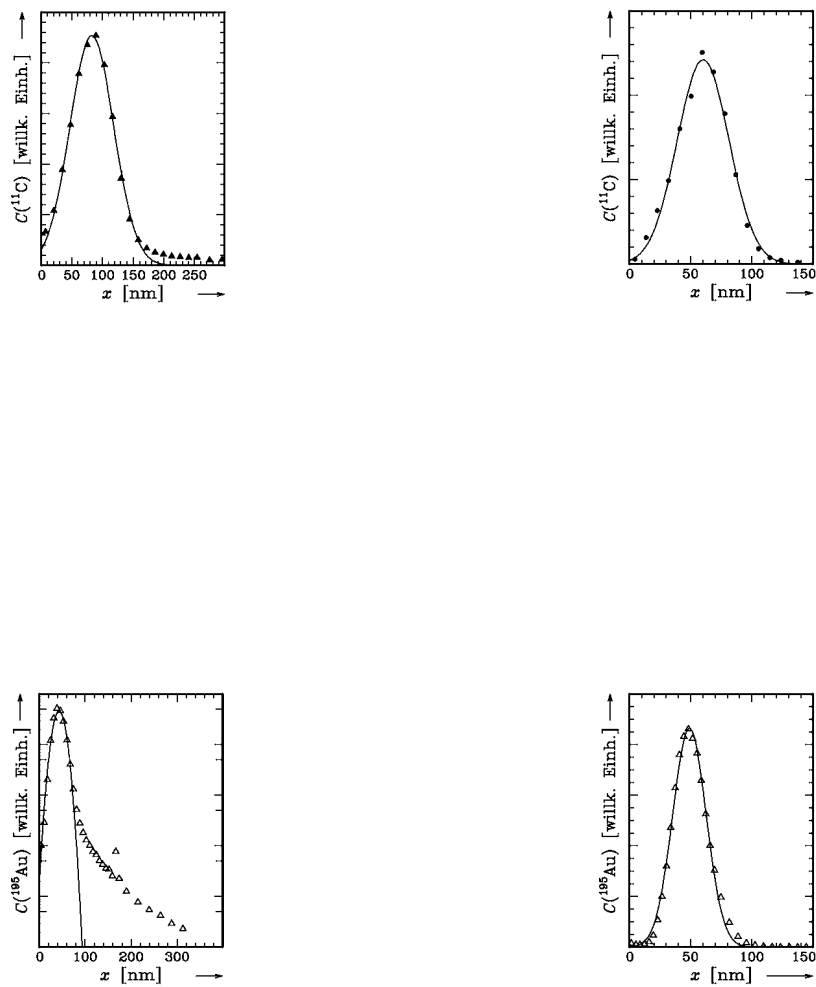


Abbildung 18: Implantationsprofile von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (links oben), von ^{11}C in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (rechts oben), von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (links unten) und von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Gauß-Verteilungen an die Meßpunkte.

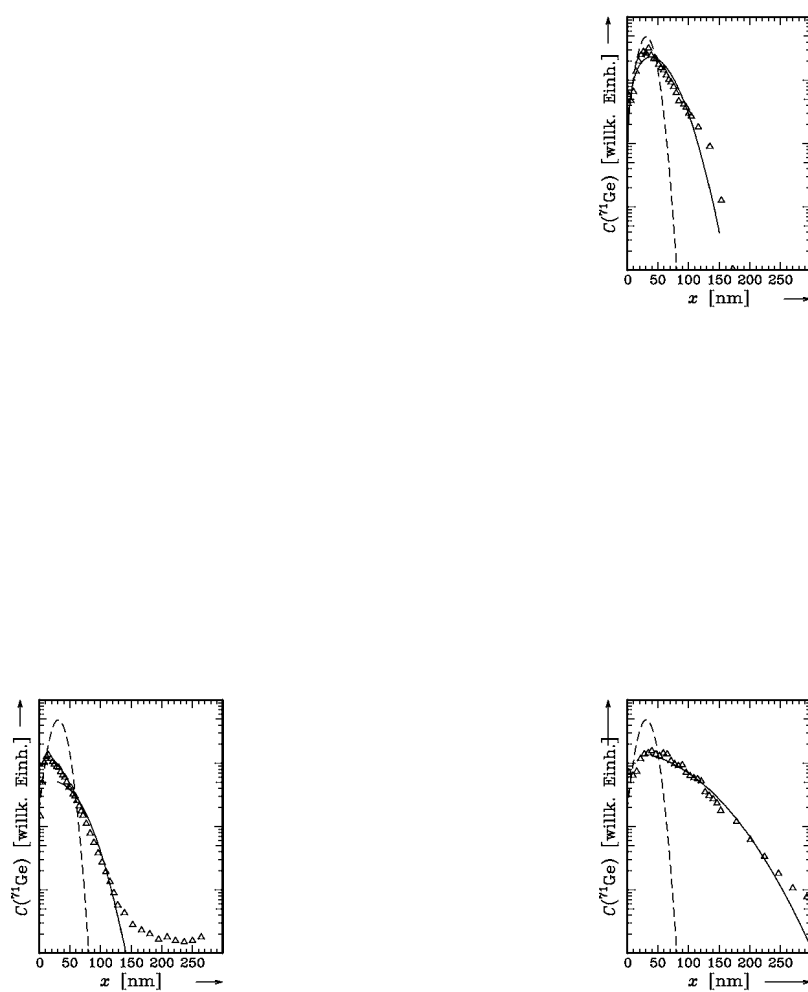


Abbildung 19: ^{71}Ge -Profile in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach Diffusionstemperaturen bei $830\text{ }^\circ\text{C}$ für 233,5 h (links oben), bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ für 68,3 h (rechts oben), bei $870\text{ }^\circ\text{C}$ für 142 h (links unten) und bei $951\text{ }^\circ\text{C}$ für 42 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven sind die an das Implantationsprofil angepaßte Gauß-Verteilung.

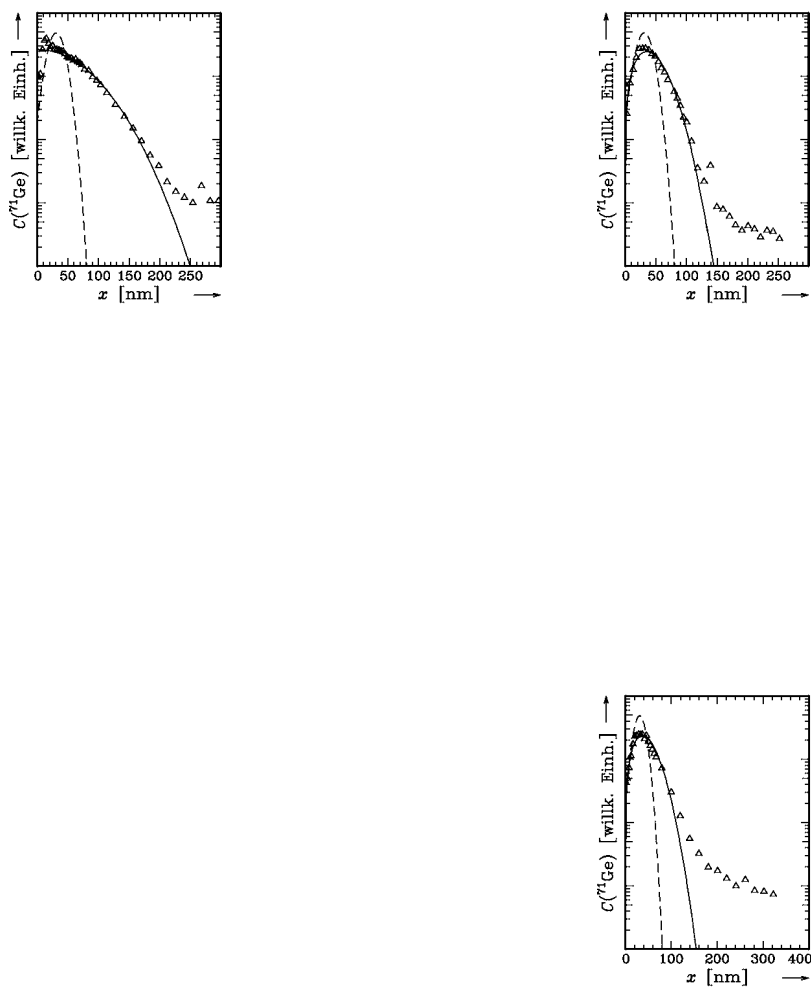


Abbildung 20: ^{71}Ge -Profile in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach Diffusionstemperaturen bei $974\text{ }^\circ\text{C}$ für 23,5 h (links oben), bei $1030\text{ }^\circ\text{C}$ für 0,5 h (rechts oben), bei $995\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h (links unten), und bei $1030\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelte Kurven sind die an das Implantationsprofil angepaßte Gauß-Verteilung.

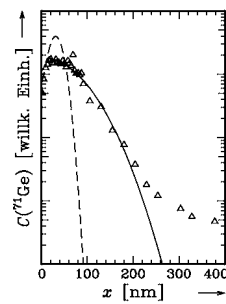


Abbildung 21: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach einer Diffusionstemperung bei $1030\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung einer Lösung der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelte Kurve ist eine Gauß-Verteilung, welche an das Implantationsprofil angepaßt wurde.

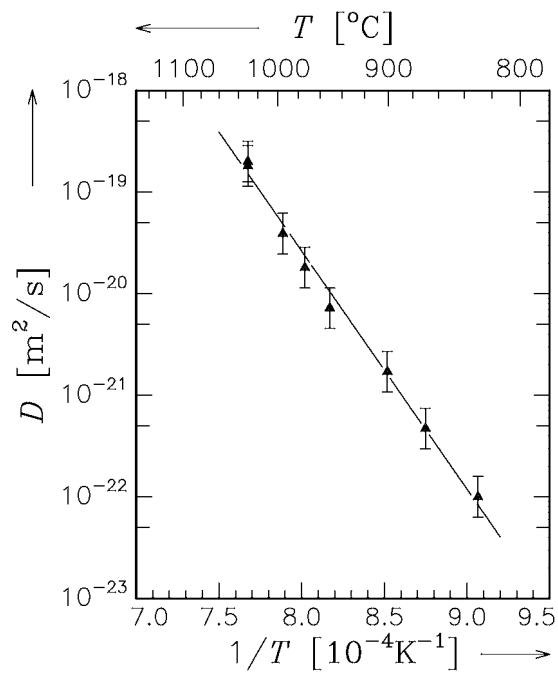


Abbildung 22: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand unterhalb 1050°C .

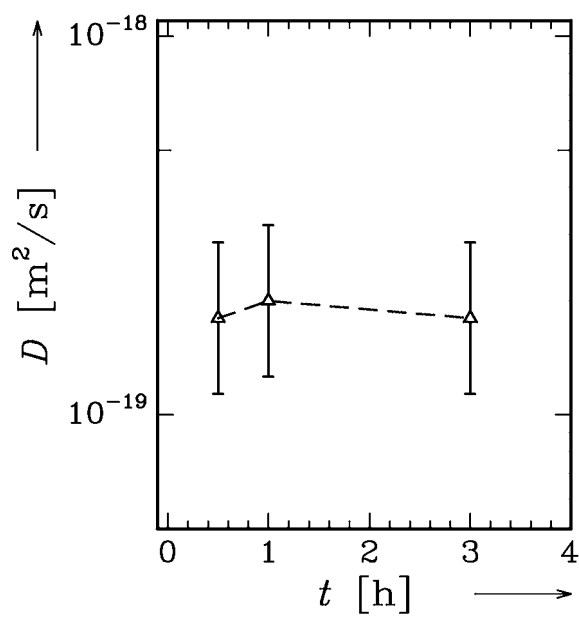


Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf des Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge bei 1030°C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand.

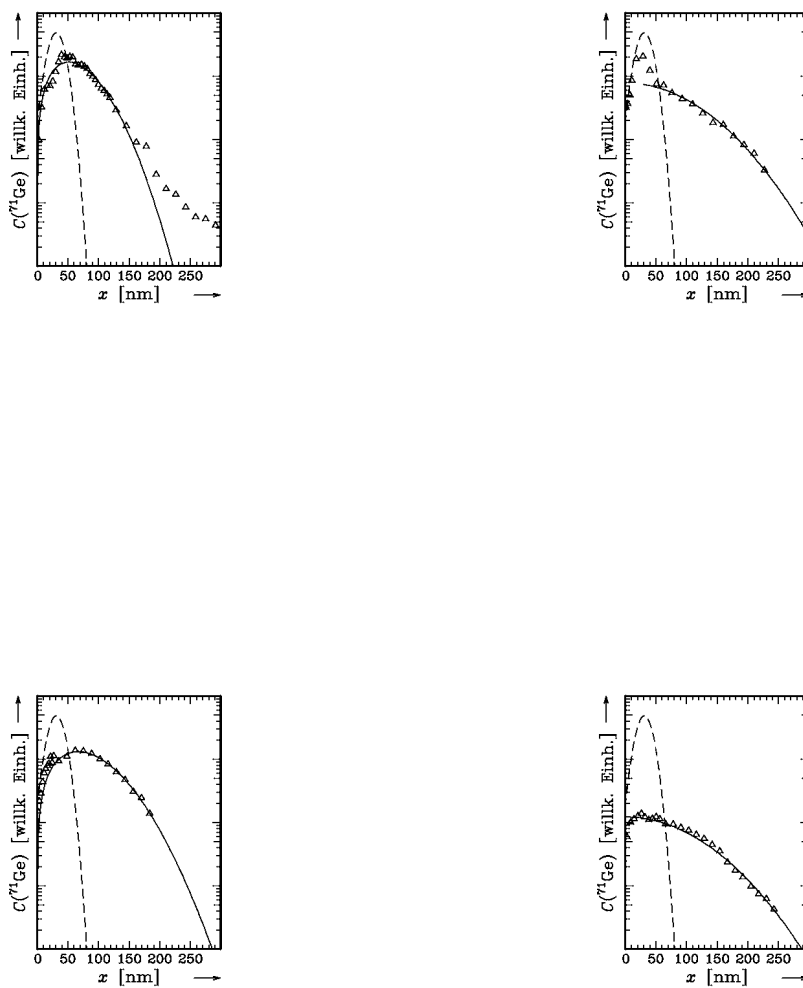


Abbildung 24: ^{71}Ge -Profile in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach Diffusionstemperaturen bei $1074\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h (links oben), bei $1195\text{ }^\circ\text{C}$ für 0,5 h (rechts oben), bei $1165\text{ }^\circ\text{C}$ für 0,5 h (links unten) und bei $1246\text{ }^\circ\text{C}$ für 0,5 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven sind die an das Implantationsprofil angepaßte Gauß-Verteilung.

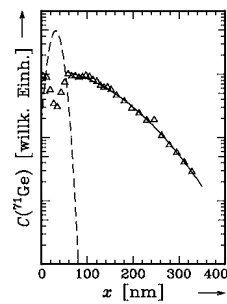


Abbildung 25: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach einer Diffusionstemperung bei $1298\text{ }^\circ\text{C}$ für 0,5 h. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung einer Lösung der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelte Kurve repräsentiert das Implantationsprofil.

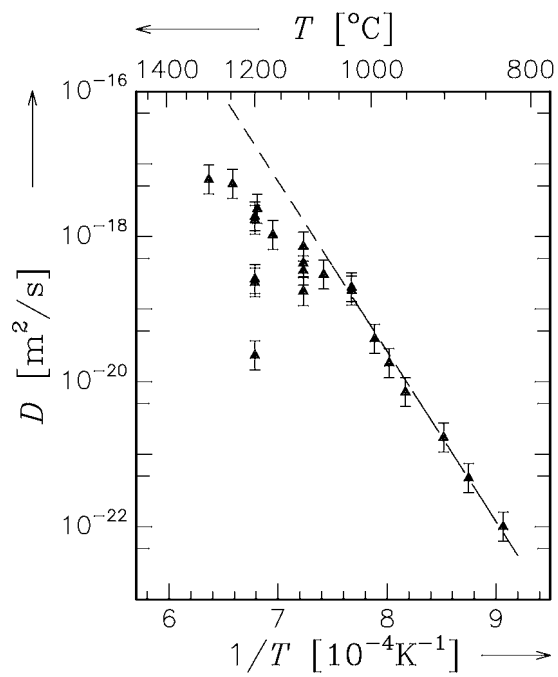


Abbildung 26: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand unterhalb und oberhalb von 1050°C . Es ist deutlich zu erkennen, daß die Diffusionskoeffizienten oberhalb 1050°C nicht durch ein Arrhenius-Gesetz beschrieben werden können.

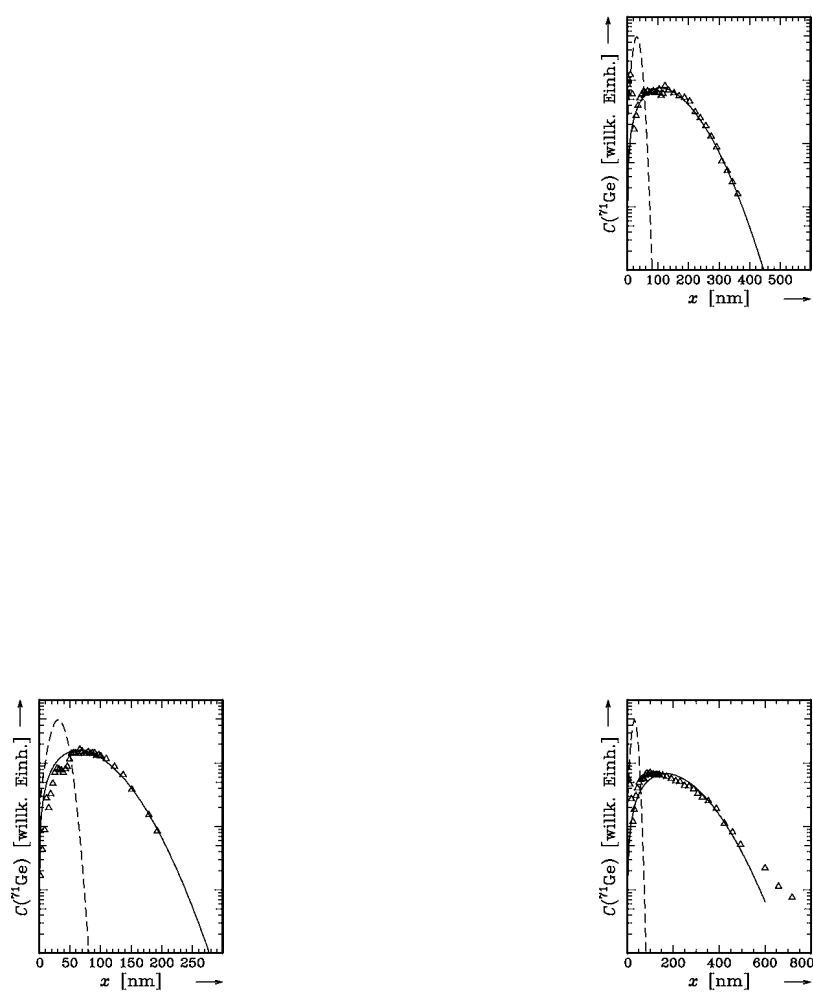


Abbildung 27: ^{71}Ge -Profile in nichtvorgetempertem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach Diffusionstemperaturen bei 1110 °C für 0,5 h (links oben), für 3,3 h (rechts oben), für 1 h (links unten) und für 16 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen einer Lösung der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

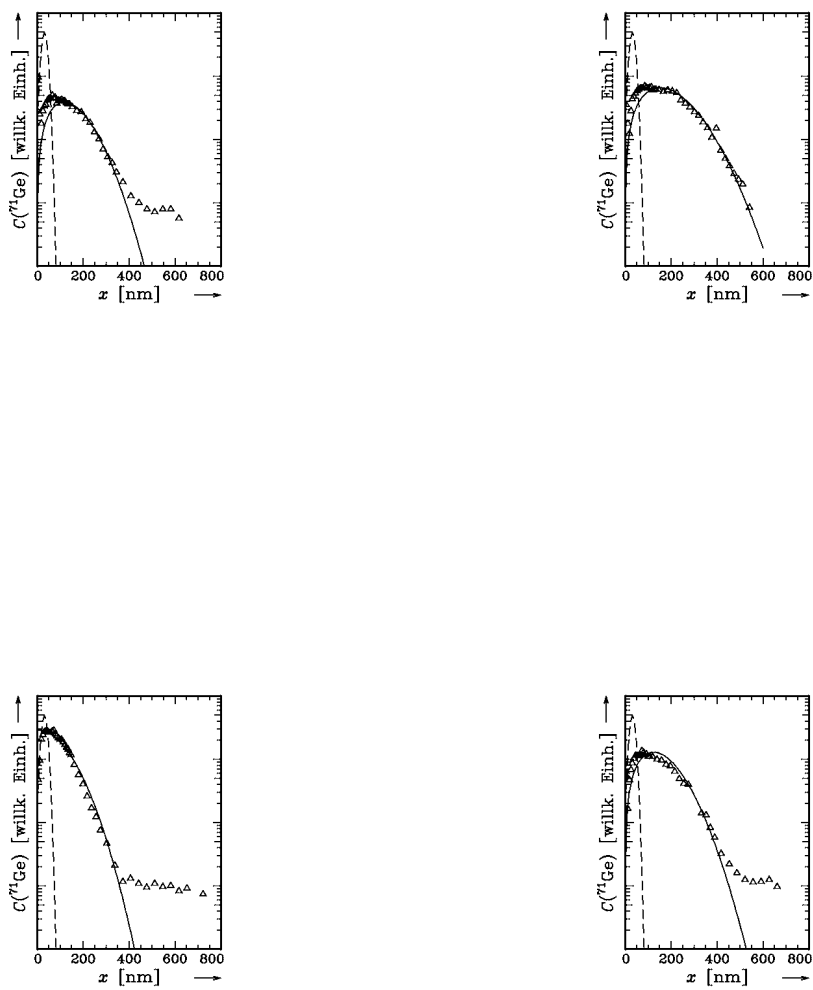


Abbildung 28: ^{71}Ge -Profile in nichtvorgetempertem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach Diffusionstemperaturen bei 1200 °C für 1,6 h (links oben), für 3 h (rechts oben), für 2 h (links unten) und für 4 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen einer Lösung der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

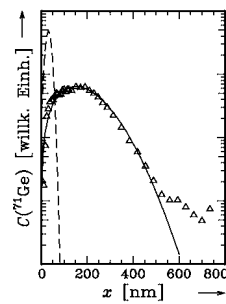


Abbildung 29: ^{71}Ge -Profil in nichtvorgetempertem a-Si₂₈C₃₆N₃₆ nach einer Diffusionstemperatur bei 1200 °C für 16 h. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung einer Lösung der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurve repräsentiert das Implantationsprofil.

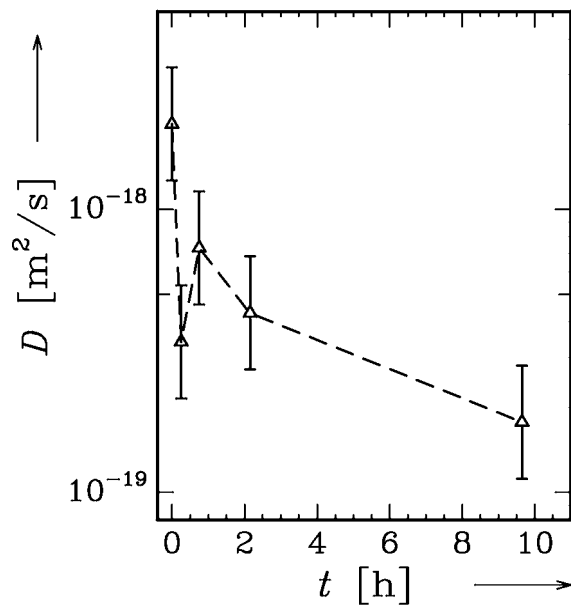


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf des Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge bei 1110°C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand.

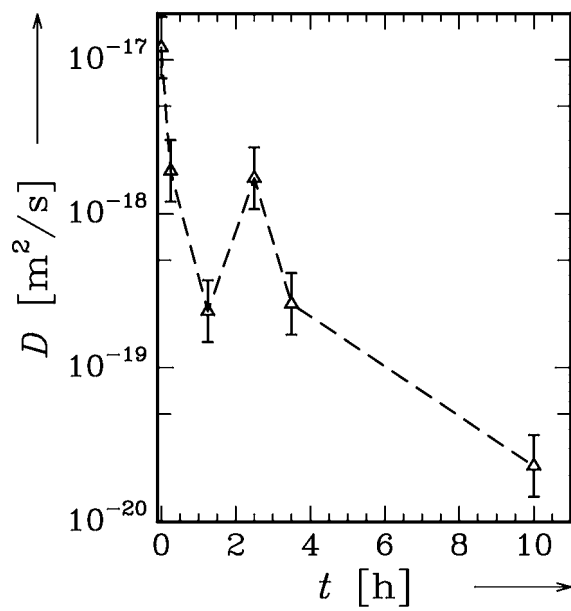


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf des Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge bei 1200°C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand.

Abbildung 32: ^{71}Ge -Profile in thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1200°C , 2 h) nach Diffusionstemperungen bei 999°C für 143 h (links oben), bei 1052°C für 72,3 h (rechts oben), bei 1105°C für 68,6 h (links unten) und bei 1164°C für 31,5 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen einer Lösung der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

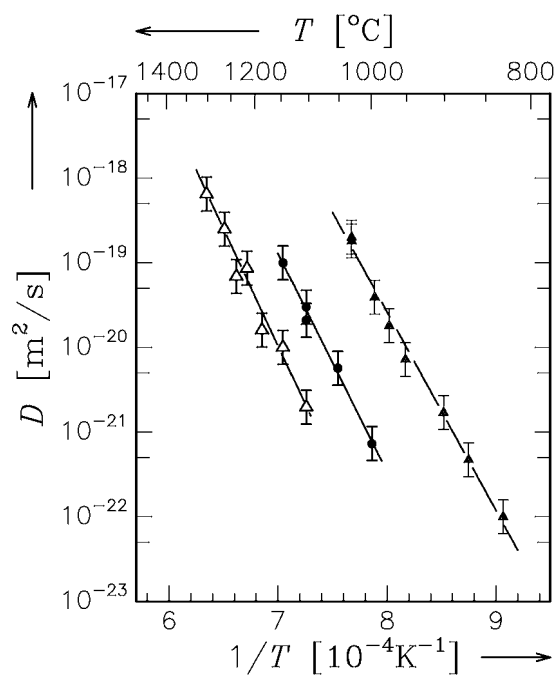


Abbildung 33: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in unterschiedlich vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (gefüllte Dreiecke: im Herstellungszustand, gefüllte Kreise: thermisch vorbehandelt bei 1200°C für 2 h, offene Dreiecke: thermisch vorbehandelt bei 1350°C für 2 h). In allen Fällen kann der Verlauf der Diffusionskoeffizienten durch ein Arrhenius-Gesetz beschrieben werden (durchgezogene Geraden).

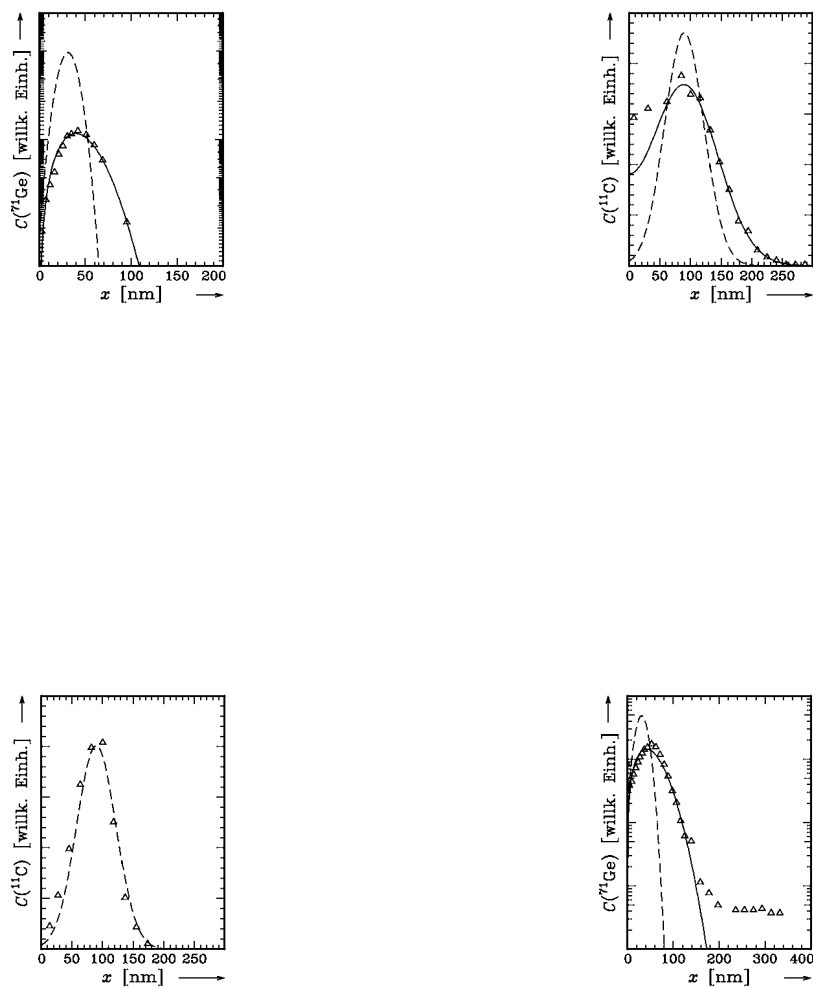


Abbildung 34: ^{71}Ge -Profile in thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1350°C , 2 h) nach Diffusionstemperaturen bei 1105°C für 72 h (links oben), bei 1146°C für 39 h (rechts oben), bei 1186°C für 20 h (links unten) und bei 1216°C für 2 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen einer Lösung der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

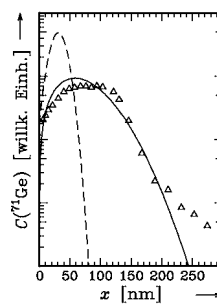


Abbildung 35: ^{71}Ge -Profile in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1350°C , 2 h) nach Diffusionstemperaturen bei 1238°C für 2 h (links oben), bei 1263°C für 1 h (rechts oben) und bei 1303°C für 1 h (links unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen einer Lösung der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

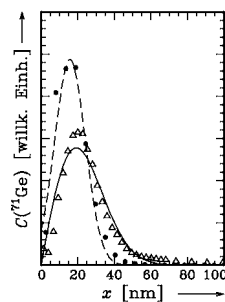
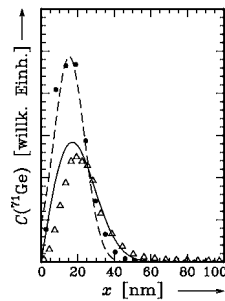


Abbildung 36: ^{71}Ge -Profile (offene Dreiecke) in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperaturen bei 1099°C für 217,6 h (oben) und bei 1149°C für 168 h (unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die ausgefüllten Kreise stellen das Implantationsprofil dar; an diese wurde eine Gauß-Funktion (gestrichelte Linie) angepasst.

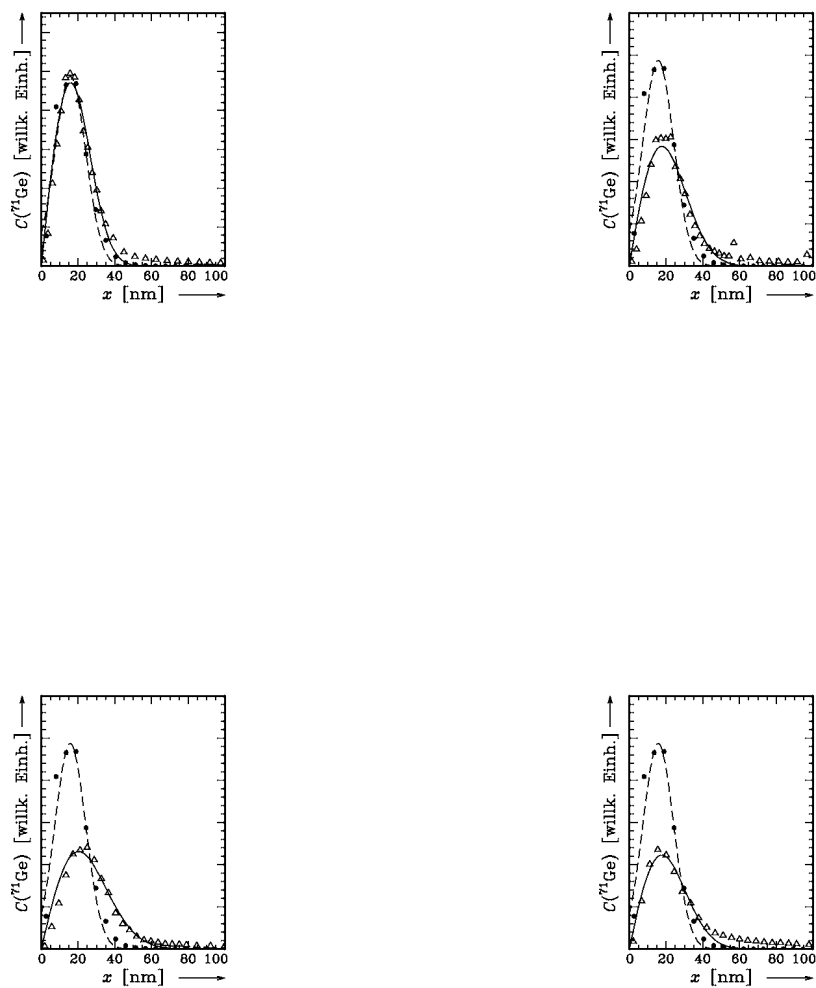


Abbildung 37: ^{71}Ge -Profile (offene Dreiecke) in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperaturen bei 1200°C für 16 h (links oben), bei 1240°C für 8 h (rechts oben), bei 1264°C für 3 h (links unten) und bei 1303°C für 5 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die ausgefüllten Kreise stellen das Implantationsprofil dar; an diese wurde eine Gauß-Funktion (gestrichelte Linie) angepasst.

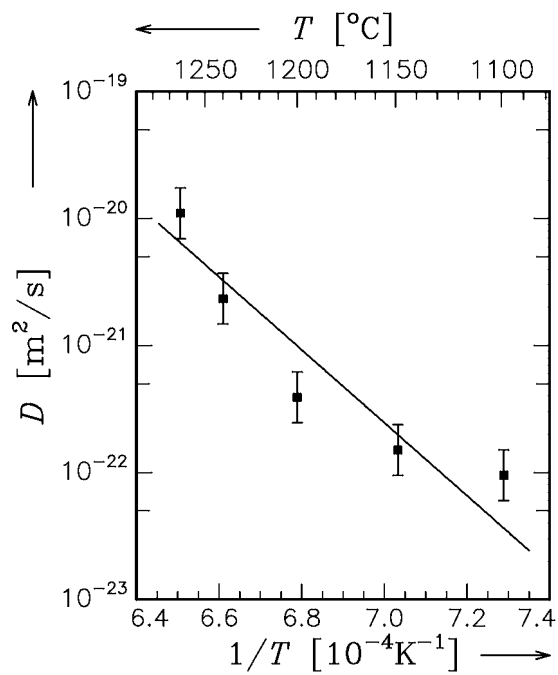


Abbildung 38: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die Gerade repräsentiert ein an die Meßpunkte angepaßtes Arrhenius-Gesetz.

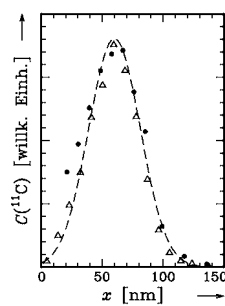


Abbildung 39: ^{11}C -Profil (offene Dreiecke) in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand nach einer Diffusionstemperatur bei 1050°C für 20 min (oben). ^{11}C -Profil (offene Dreiecke) in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach einer Diffusionstemperatur bei 1050°C für 30 min (unten). Die ausgefüllten Kreise stellen jeweils das zugehörige Implantationsprofil dar, an die eine Gauß-Funktion angepasst ist (getrichelte Kurve).



Abbildung 40: ^{11}C -Profile in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ($1350\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) nach Diffusionstemperungen bei $1180\text{ }^\circ\text{C}$ für 40 min (links oben), bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ für 55 min (rechts oben), bei $1308\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min (links unten) und bei $1330\text{ }^\circ\text{C}$ für 25 min (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven sind die an das Implantationsprofil angepaßte Gauß-Verteilung.

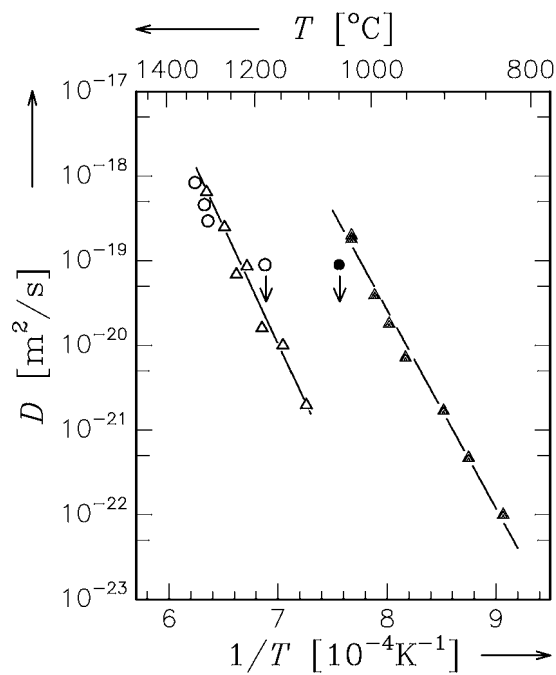


Abbildung 41: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand (gefüllter Kreis) und in thermisch vorbehandeltem (1350°C , 2 h) $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (offene Kreise). Im Vergleich dazu sind die entsprechenden Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand (gefüllte Dreiecke) und in thermisch vorbehandeltem (1350°C , 2 h) $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (offene Dreiecke) mit dargestellt.

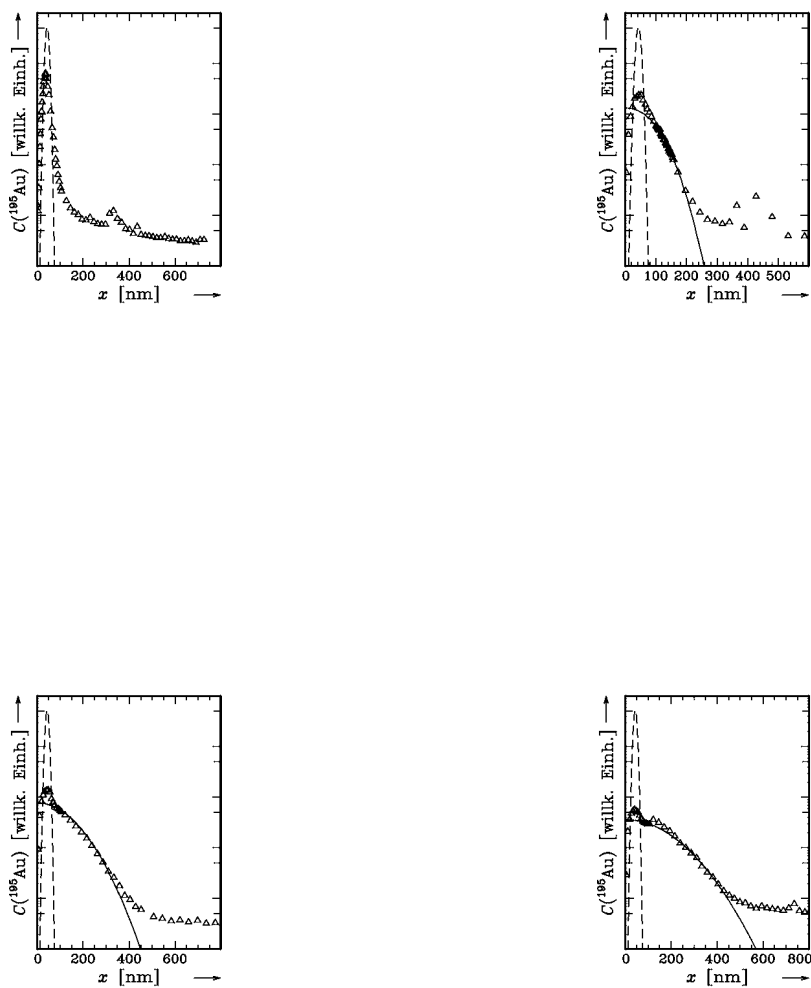


Abbildung 42: ^{195}Au -Profile in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach Diffusionstemperaturen bei 715°C für 2 h (links oben), bei 787°C für 1 h (rechts oben), bei 787°C für 4 h (links unten) und bei 787°C für 8 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil. Im Falle der Temperatur von 715°C für 2 h wurde der Diffusionskoeffizient aus der Abnahme der Konzentration an der Stelle x_0 bestimmt.

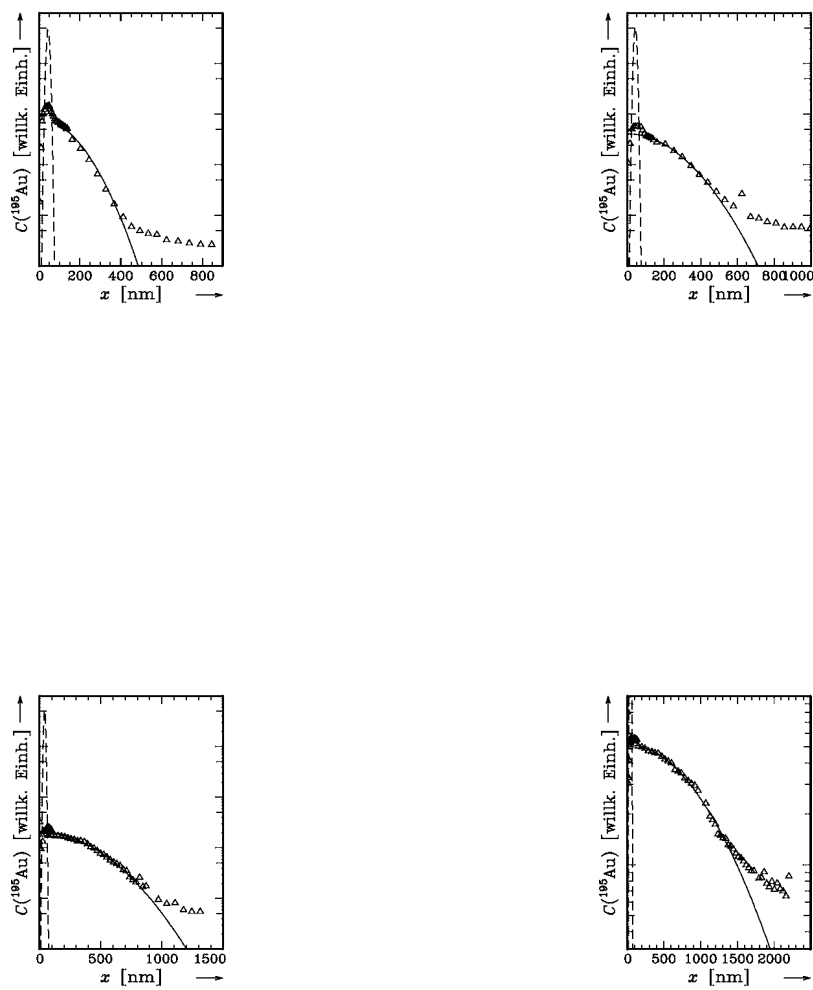


Abbildung 43: ^{195}Au -Profile in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach Diffusionstemperaturen bei 835°C für 1 h (links oben), bei 880°C für 1 h (rechts oben), bei 926°C für 1 h (links unten) und bei 986°C für 2 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

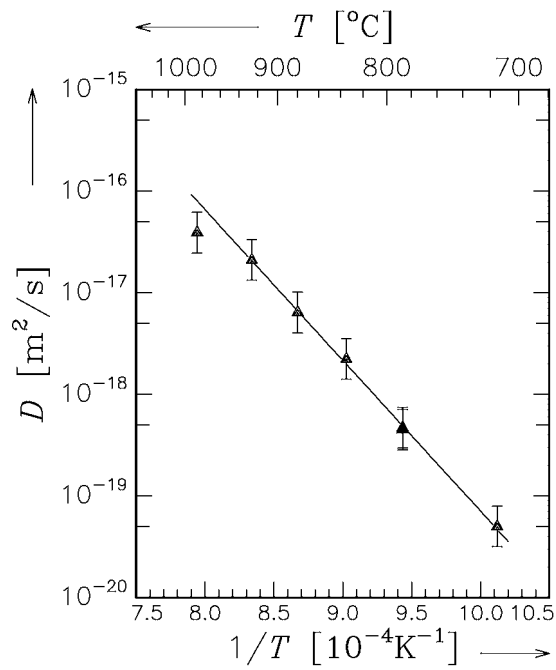


Abbildung 44: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand.

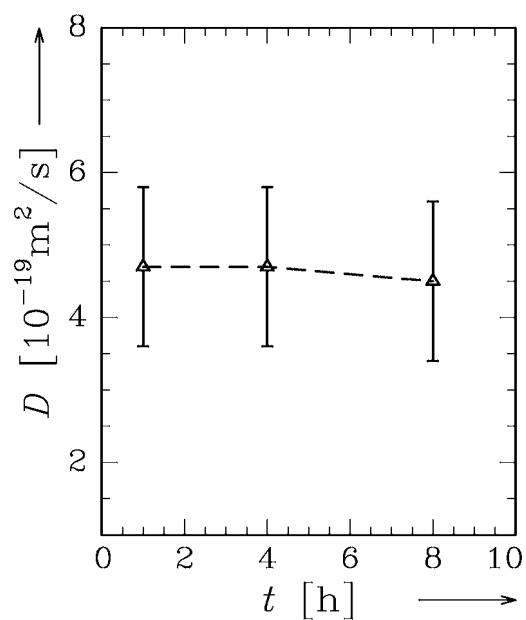


Abbildung 45: Zeitlicher Verlauf des Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand bei 787°C . Die Diffusionskoeffizienten wurden aus der Anpassung von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Diffusionsprofile im zweiten Bereich bestimmt.

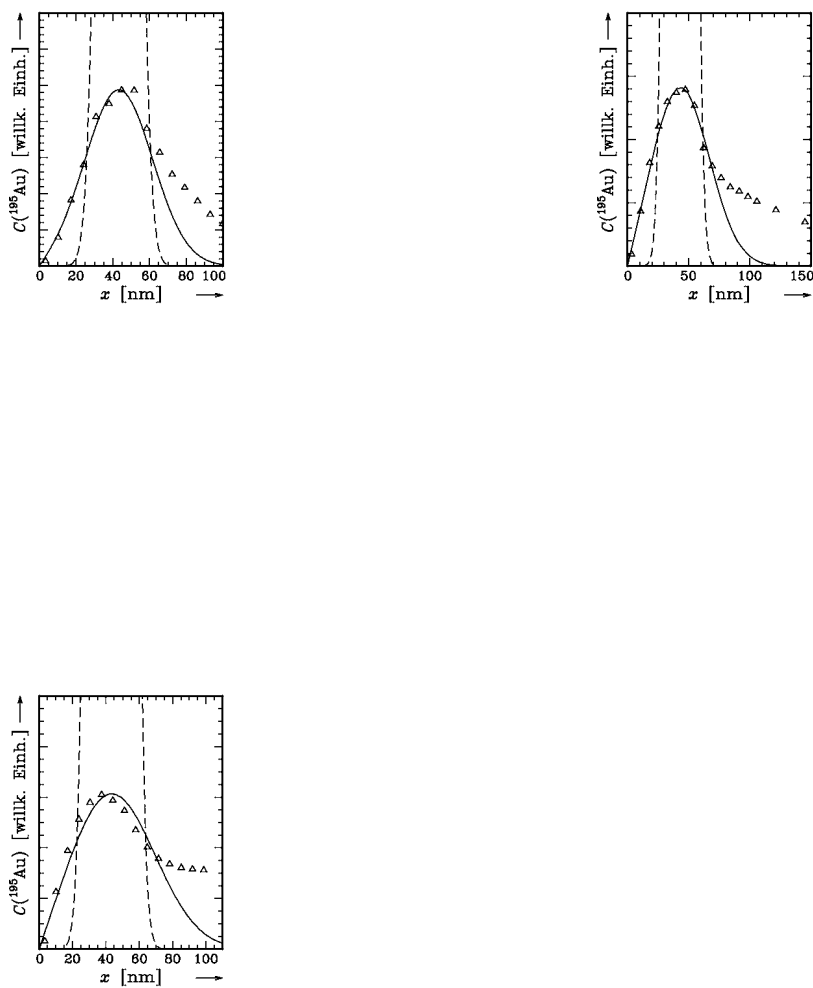


Abbildung 46: Darstellung des ersten Bereichs der nach Temperungen bei 787°C erhaltenen Diffusionsprofile von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand, und zwar für 787°C und 1 h (links oben), 787°C und 4 h (rechts oben) und für 787°C und 8 h (unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

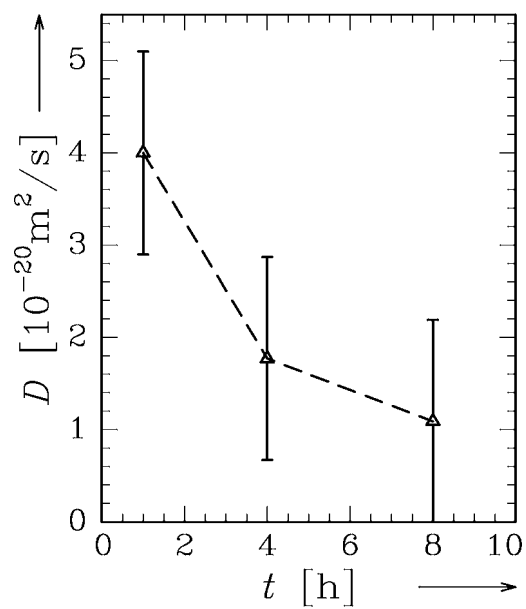


Abbildung 47: Zeitlicher Verlauf des aus dem ersten Bereich der Diffusionsprofile bestimmten Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au bei 787°C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand.

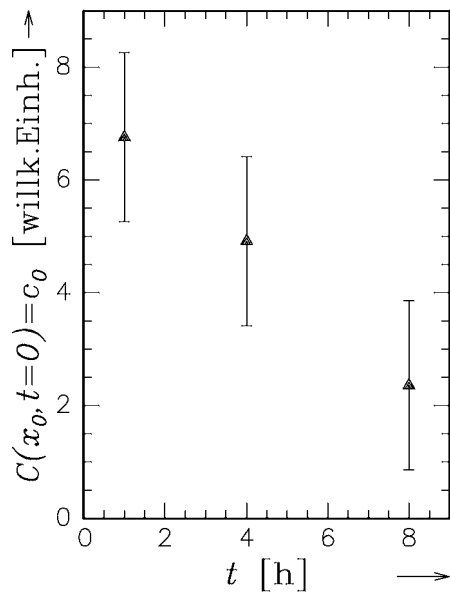


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf der aus dem ersten Bereich der ^{195}Au -Profile bei 787°C bestimmten ^{195}Au -Anfangskonzentration c_0 an der Stelle x_0 .

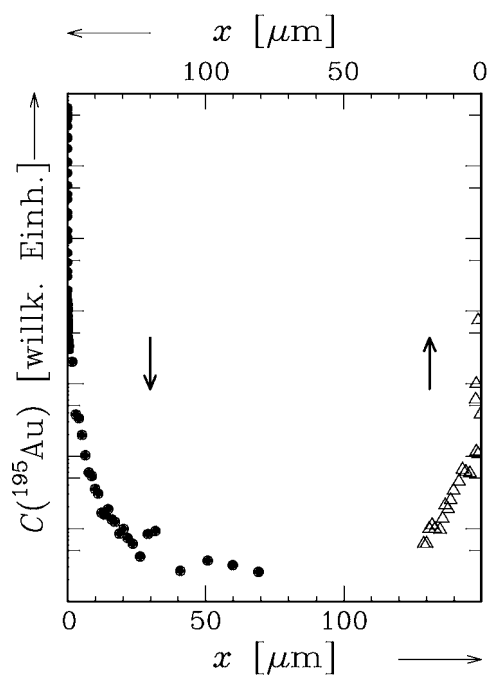


Abbildung 49: ^{195}Au -Profil in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach einer Diffusionstemperatur bei 715°C für 2 h. Die Schichtenteilung wurde mit Hilfe Präzisionsschleifens durchgeführt. Das Diffusionsprofil wurde zusätzlich auf der Rückseite der Probe bestimmt.

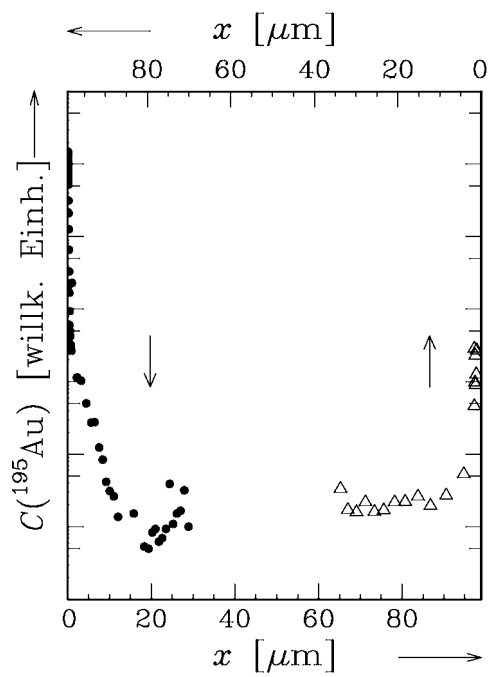


Abbildung 50: ^{195}Au -Profil in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach einer Diffusionstemperatur bei 835°C für 1 h. Die Schichtenteilung wurde mit Hilfe Präzisionsschleifens durchgeführt. Das Diffusionsprofil wurde zusätzlich auf der Rückseite der Probe bestimmt.

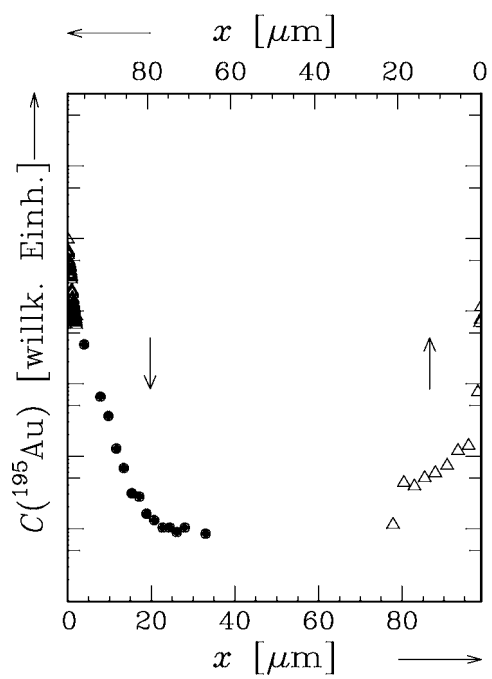


Abbildung 51: ^{195}Au -Profil in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach einer Diffusionstemperatur bei 986°C für 2 h. Die Schichtenteilung wurde mit Hilfe Präzisionsschleifens durchgeführt. Das Diffusionsprofil wurde zusätzlich auf der Rückseite der Probe bestimmt.

Abbildung 52: ^{195}Au -Profile in thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1200°C , 2 h) nach Diffusionstemperungen bei 980°C für 8 h (links oben), bei 1006°C für 1 h (rechts oben), bei 1054°C für 1 h (links unten) und bei 1104°C für 1 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

Abbildung 53: ^{195}Au -Profile in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1200°C , 2 h) nach Diffusionstemperungen bei 1124°C für 0,5 h (links oben), bei 959°C für 8 h (rechts oben) und bei 930°C für 41,1 h (links unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

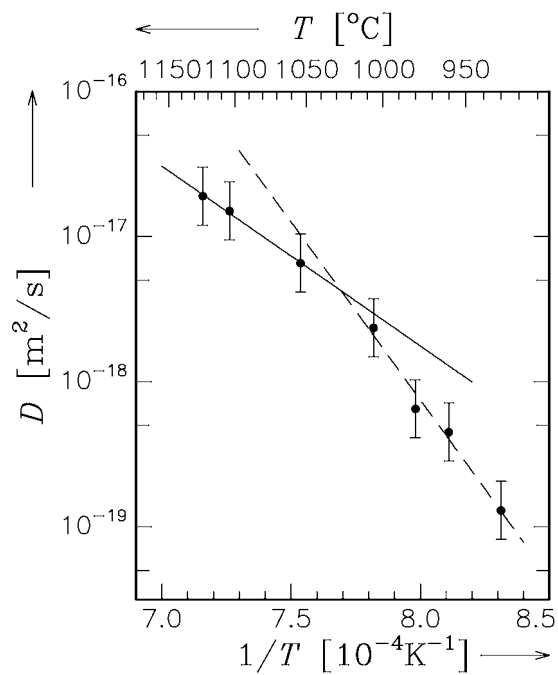


Abbildung 54: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1200°C , 2 h). Der Diffusionskoeffizient kann nicht durch ein einheitliches Arrhenius-Gesetz beschrieben werden. Oberhalb 1000°C gehorcht der Diffusionskoeffizient der Gleichung (12), unterhalb der Gleichung (13).

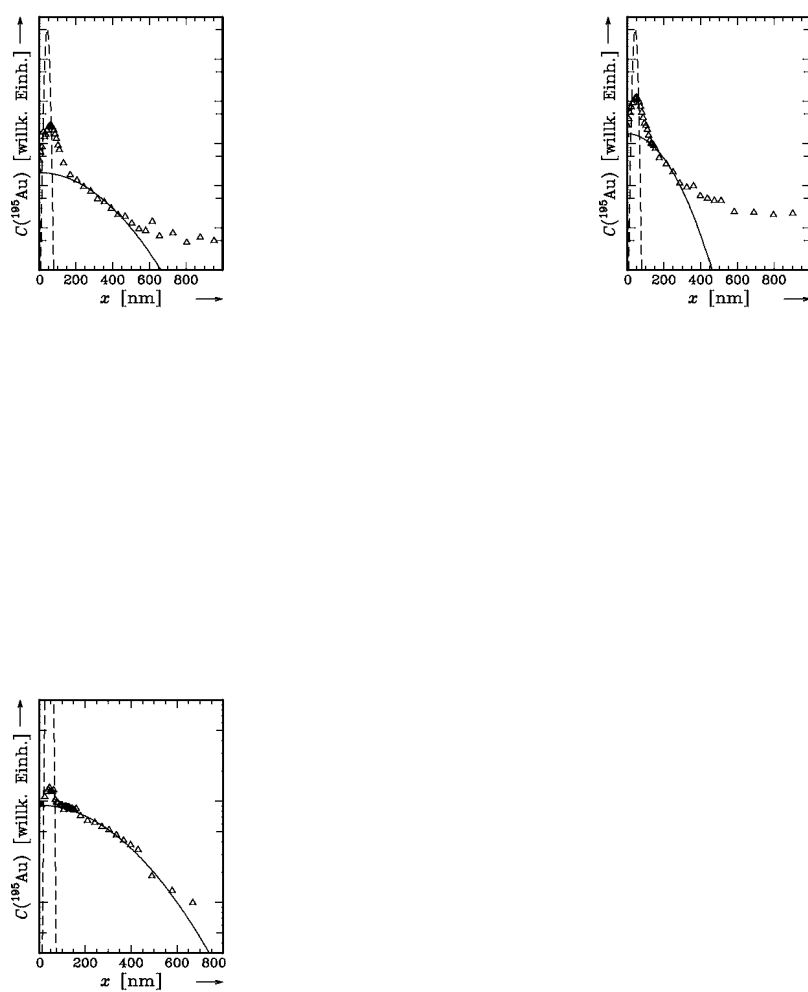


Abbildung 55: ^{195}Au -Profile in thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1350°C , 2 h) nach Diffusionstemperaturen bei 980°C für 4 h (links oben), bei 1020°C für 0,66 h (rechts oben) und bei 1081°C für 0,8 h (links unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

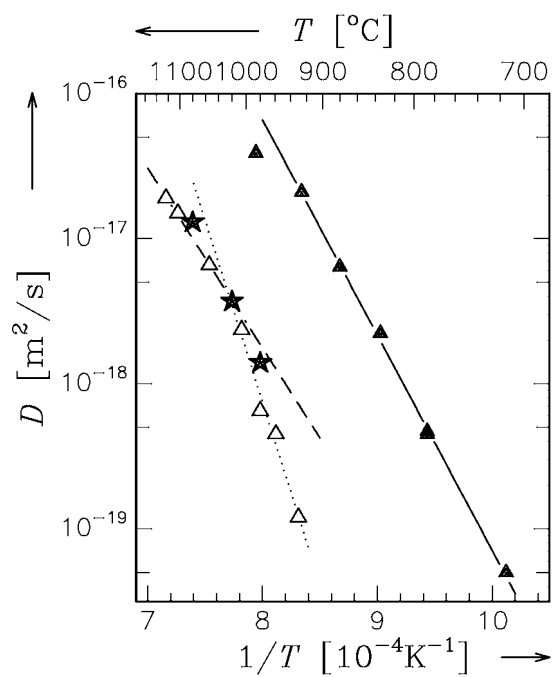


Abbildung 56: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (1350°C , 2 h). Die Meßpunkte sind als gefüllte Sterne dargestellt. Zum Vergleich sind die Daten der Gold-Diffusion in unvorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (gefüllte Dreiecke) und in bei 1200°C vorgetempertem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (offene Dreiecke) eingetragen.

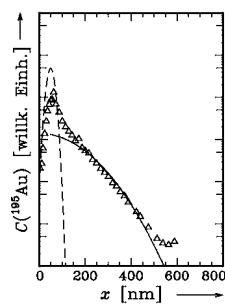
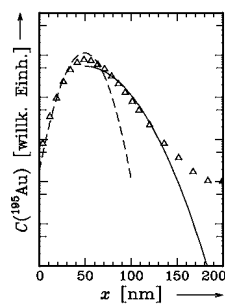


Abbildung 57: ^{195}Au -Profile in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperaturen bei 835°C für 1 h (links oben), bei 849°C für 22,6 h (rechts oben), bei 875°C für 18,75 h (links unten) und bei 906°C für 7 h (rechts unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

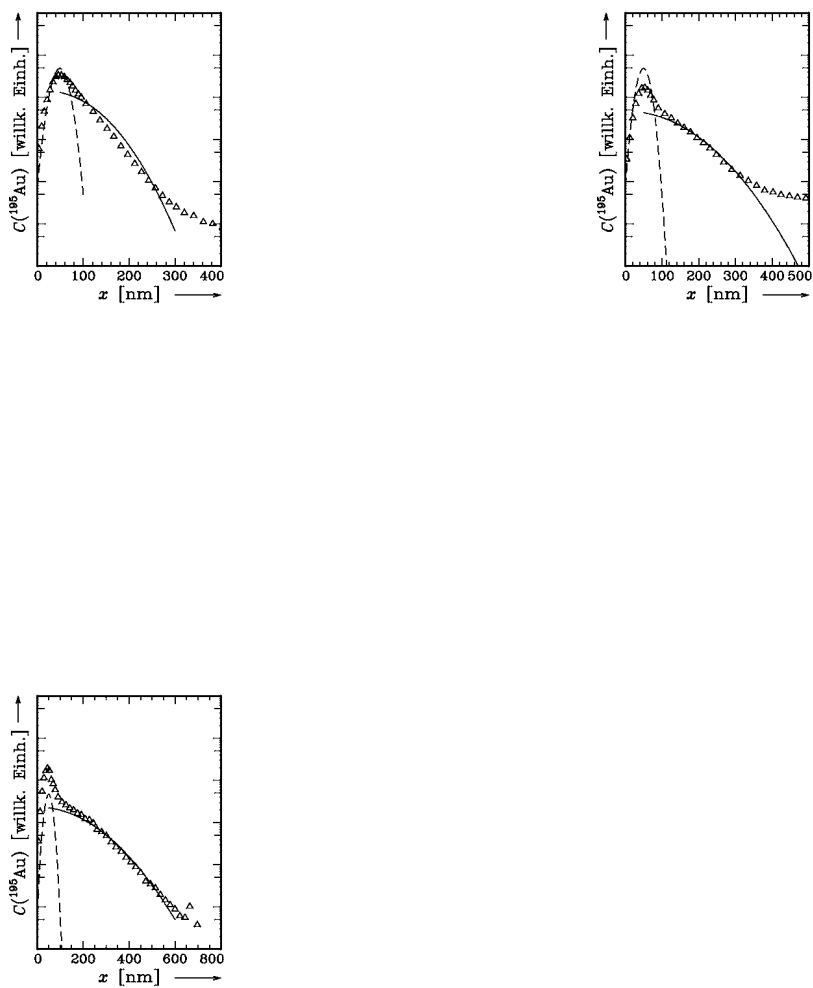


Abbildung 58: ^{195}Au -Profile in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperaturen bei 933°C für 1 h (links oben), bei 933°C für 4 h (rechts oben) und bei 971°C für 1 h (unten). Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven repräsentieren das Implantationsprofil.

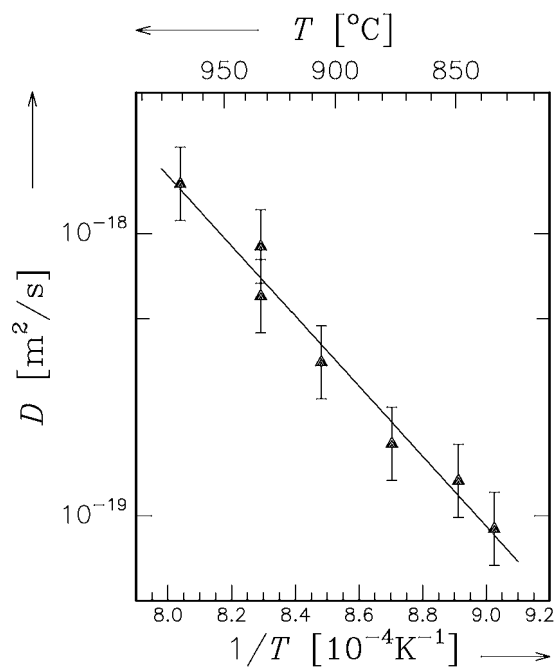


Abbildung 59: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

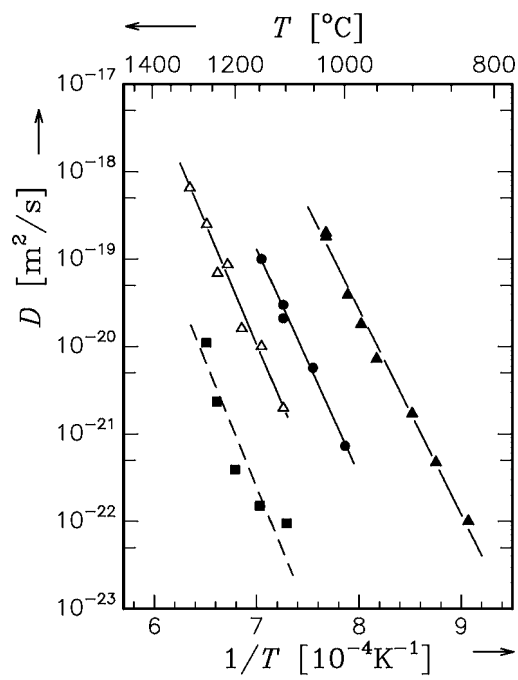


Abbildung 60: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in amorphem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand (gefüllte Dreiecke) und nach 2-stündigen Vortemperungen (gefüllte Kreise: 1200°C , offene Dreiecke: 1350°C) sowie in amorphem Si_3N_4 (gefüllte Quadrate).

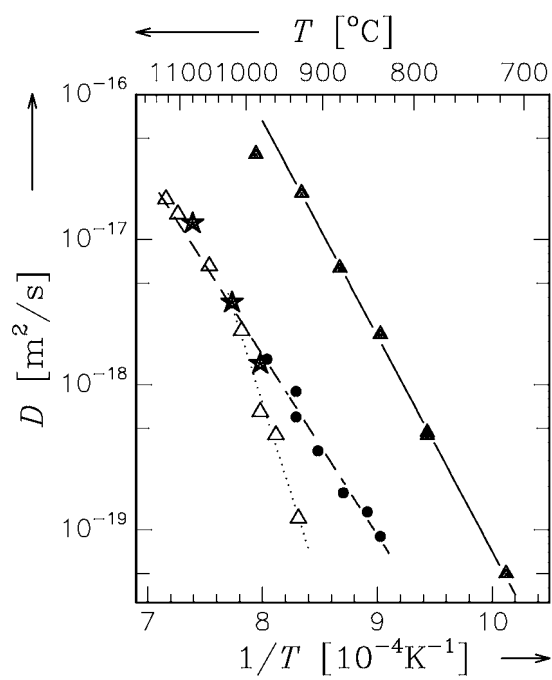


Abbildung 61: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in amorphem $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand (gefüllte Dreiecke) und nach 2-stündigen Vortemperungen (offene Dreiecke: 1200 $^{\circ}\text{C}$, gefüllte Sterne: 1350 $^{\circ}\text{C}$) sowie in amorphem Si_3N_4 (gefüllte Kreise).



Zentrum einer ausgeschmierten Leerstelle

Abbildung 62: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs eines Goldatoms in der Nähe einer Leerstelle in thermisch vorbehandeltem $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$.

Danksagung

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich danken:

Prof. Dr. W.Frank, der meine Arbeit mit ständigem Interesse und tatkräftiger Unterstützung bei der Deutung der Ergebnisse gefördert hat,

Prof. Dr. F.Aldinger für die Übernahme des Mitberichts,

Prof. Dr. H.R.Trebin und Prof. Dr. H.Kronmüller für die Aufnahme an das Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart und an das Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart,

Dr. Peter Scharwaechter, der meine Arbeit mit großem Engagement und Begeisterung unterstützt hat,

Dr. J. Bill, Dr. J.Seitz, U.Haug und Prof. Dr. F.Aldinger vom Pulvermetallurgischen Laboratorium des Max-Planck-Instituts für Metallforschung in Stuttgart, die mich mit ausreichendem Probenmaterial versorgt und in die Geheimnisse der Polymer-Pyrolyse eingeweiht haben,

Reinhard Mager, dem es nie zuviel wurde, die Proben auf die richtige Form zu bringen,

Frau Schäfer und Frau Carle, die mich beim Polieren der Proben tatkräftig unterstützt haben,

Sabine Katz, die für mich die thermischen Vorbehandlungen der Proben durchgeführt hat,

Dr. Gerhard Bilger für die Herstellung und Charakterisierung der amorphen Si_3N_4 -Schichten,

Dr. K.Freitag, C.Noll, Joern Bartels und Monika Risse, die immer hilfsbereit und sehr sorgfältig die Ionenimplantationen am Massenseparator des Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn durchgeführt haben und mich dort stets herzlich empfangen haben,

Dr. Angela Burchard, Dr. Marc Dietrich und Dr. Thomas Nilsson, die die zahlreichen Experimente an ISOLDE am CERN unterstützt haben,

Herrn Wiederoder, Herrn Schäfer und den Lehrlingen der mechanischen Werkstatt für die Unterstützung bei der Planung und die Anfertigung vieler Teile für die experimentellen Aufbauten,

den Glasbläsern Herrn August, Herrn Hientz und Herrn Quack für viele abgeschmolzene Quarzampullen,

Marion Kelsch, die zahlreiche Aufnahmen im Elektronenmikroskop für mich erstellt hat,

Herrn Kaiser, der die chemische Analyse der Proben durchgeführt hat,

Herrn Keppler, Frau Hammer und Frau Didschies, die mit ihren Höhenmessern zahlreiche Sputter-Stufen ausgemessen haben,

Dr. Stefan Schempp und Dr. Johannes Dürr für viele Diskussionen und Hinweise,

den ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern der Diffusionsgruppe Dr. Michael Horz, Dr. Herbert Neuendorf, Dr. Roland Fischer, Thomas Schuler, Renate Blüher, Petra Schaaff, Thilo Voß, Andreas Strohm und Isabelle Schmich.

Lebenslauf

Stefan Matics

3.Mai 1971	geboren in Göppingen
1977 – 1981	Grundschule Reichenbach u.R.
1981 – 1990	Rechberg-Gymnasium Donzdorf
Mai 1990	Abitur
1990 – 1996	Studium der Physik an der Universität Stuttgart Diplomarbeit am Institut für Theoretische und Angewandte Physik mit dem Thema: <i>Experimentelle Untersuchungen der Diffusion implantierter Tracer-Atome in amorphen Festkörpern</i>
Oktober 1996	Diplom
Jan. 1997 – Mai 2000	Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart und am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart
seit Juni 2000	Carl Zeiss Oberkochen

Self-Diffusion and Foreign-Atom Diffusion in Amorphous $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and Si_3N_4

Introduction

A challenge in the development of advanced materials is the production of covalent ceramics from polymeric precursors [1]. This production route comprises three major steps: (i) Thermal cross-linking of the polymers, which results in preceramic networks. (ii) Transformation of these organic networks into inorganic amorphous covalent ceramics by pyrolysis. (iii) Crystallization, which leads to the final, thermodynamically stable ceramics via intermediate metastable phases.

This thesis deals with an Si–C–N-based ceramic of the chemical composition $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$. The amorphous ceramic $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, which is produced from polysilazane by pyrolysis at 1050°C , consists of two amorphous phases, a- Si_3N_4 and a-c, whose volume fractions and domain sizes are approximately equal. The only structural change during a subsequent thermal 2-hour anneal at 1200°C or 1350°C is an increase of the domain sizes from about 0.6 nm in the as-produced state (State 1) to about 1.4 nm (State 2) or 2.2 nm (State 3), respectively [2]. Both this domain coarsening and the transition from the intermediate amorphous states to the final crystalline state are diffusion-controlled. Therefore, the understanding of self-diffusion in a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and in its phases and the knowledge of the corresponding diffusion coefficients are of both scientific and technological importance.

From the view-point of basic research, an important objective is the understanding of the diffusion mechanisms operating in amorphous covalent solids. System-

matic investigations aiming at this understanding have so far been restricted to amorphous elemental semiconductors, namely a-Si and a-Ge, and to a-Si-Ge alloys [3,4]. A great disadvantage of these materials is their fairly low temperatures of crystallization. For instance, a-Si crystallizes at about 630°C. At these temperatures, self-diffusion in amorphous elemental semiconductors is unmeasurably small. As a result, diffusion studies in these substances had to be confined to fast metal diffusers such as Ag or Au. This problem does not exist for a-Si₂₈C₃₆N₃₆, in which crystallization sets in at about 1400°C. This makes a-Si₂₈C₃₆N₃₆ and other amorphous ceramics excellent candidates for investigating diffusion in amorphous covalently bonded solids.

Since the most reliable method for measuring diffusivities in solids is the radiotracer technique and since the only available Si radioisotope, ³¹Si, possesses a half-life $t_{1/2}$ of only 2.6 h, ⁷¹Ge with a half-life $t_{1/2}$ of 11 d is much more appropriate and therefore was chosen as a substitute diffuser to simulate Si self-diffusion in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ and a-Si₃N₄. This was done, since it is well known that Si can be replaced by Ge in diffusion studies of covalently bonded solids. For instance, this was demonstrated convincingly by McVay and DuCharme [5] by comparing the diffusion of ⁷¹Ge in Si to Si self-diffusion.

As the only radioisotopes of carbon and nitrogen suitable for radiotracer studies are the very short-lived ¹¹C ($t_{1/2} = 20.38$ min) and ¹³N ($t_{1/2} = 9.96$ min), a novel facility has been constructed which enables us to perform in-situ measurements quasi-on-line at the on-line isotope separator (ISOLDE) of the European Nuclear Research Centre (CERN) in Geneva. First results have been obtained for the diffusion of ¹¹C in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ and a-Si₃N₄.

In contrast to the expectation that, in analogy to crystalline semiconductors, self-

diffusion in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ may occur via indirect diffusion mechanisms involving thermal-equilibrium defects, it was tentatively presumed that metal atoms undergo interstitial-like direct diffusion through the meshes of the Si–C–N network. To check this prediction, measurements of the diffusion of gold in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and $a\text{-Si}_3\text{N}_4$, using ^{195}Au ($t_{1/2}=186$ d) as radiotracer atoms, have been carried out.

Experiments

Diffusion experiments with ^{71}Ge and ^{195}Au

At the isotope separator of the Institut für Strahlen-und Kernphysik at Bonn University or at ISOLDE at CERN in Geneva, 10^{16} radioactive ^{71}Ge or ^{195}Au atoms/ m^2 were implanted into $5 \times 5 \times 1$ mm³ square platelets of $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ with an energy of 30 keV or 60 keV to a depth of about 30 nm, respectively. Prior to implantation, the specimens were either in their as-produced state (State 1) or had been pre-annealed for 2 h at 1200°C (State 2) or 1350°C (State 3). For comparison, samples of sputter-deposited amorphous Si_3N_4 ($a\text{-Si}_3\text{N}_4$) were exposed to the same implantation treatment.

After implantation the specimens were isothermally diffusion-annealed in a vacuum of 10^{-5} mbar at temperatures ranging from 715°C to 1300°C. The durations of the diffusion anneals were 30 min to 9 d.

The implantation profile or diffusion profile of a specimen was measured along the depth coordinate x perpendicular to the implanted surface $x=0$. This was done by serial sectioning of the specimen by means of Ar^+ -beam sputtering [6] and

sectionwise recording of the radioactivity of the removed material. From these data the ^{71}Ge - or ^{195}Au -concentration profile $C(x)$ can be constructed.

Diffusion experiments with ^{11}C

For diffusion experiments with the extremely short-lived radioisotope ^{11}C a new facility has been built up (Fig. 1). This was used to investigate carbon diffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and $\text{a-Si}_3\text{N}_4$. The technique requires a 60 keV- $^{11}\text{C}^{16}\text{O}^+$ beam which, for ^{11}C implantation, is led from the ISOLDE target onto the specimen. For in-situ diffusion annealing, the specimen is heated in a tube furnace. The diffusion temperatures lay between 1050°C and 1330°C. Due to the short half-life of ^{11}C durations of annealing of 20 min to 55 min only have been applied. Finally, in-situ specimen sectioning is done by means of an Ar^+ -beam source at the high sputtering rate of about 25 nm/min. The amount of sputtered-off material that is collected on the foil segments is determined by a quartz resonator. By sectionwise counting the amount of removed radioisotopes, the ^{11}C -concentration profiles were constructed.

Results and Interpretation

Diffusion of ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and $\text{a-Si}_3\text{N}_4$

The curves fitted to the concentration profiles determined by experiment were Gaussian distributions for the implantation profiles, and numerical solutions of the diffusion equation for the diffusion profiles. In the numerical fitting of the diffusion profiles, the implantation profiles served as initial conditions. The spe-

cimen surface was considered to perfectly absorb the diffusing ^{71}Ge -atoms, since in this way the best fits were achieved. From such fits the diffusion coefficients of ^{71}Ge , D , were found as a function of both the diffusion temperature and the pre-annealing temperature.

In the measurements of the diffusion coefficients presented in Fig. 2 the diffusion temperatures exceeded neither the production temperature (1050°C) of the as-produced $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ specimens nor the pre-annealing temperature (1200°C or 1350°C) of the pre-annealed $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ specimens. Thus it was avoided that thermally induced microstructural changes took place during diffusion annealing. As a consequence, the dependence of D on the diffusion temperature was separated from its dependence on the pre-annealing temperature.

Fig. 2 shows the diffusion coefficient D of ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ as a function of the reciprocal of the diffusion temperature T for State-1 $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (filled triangles) and for pre-annealed specimens (State-2 $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$: filled circles, State-3 $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$: open triangles). For comparison, diffusivities of ^{71}Ge in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (filled squares) are included. In all cases, the diffusion coefficients depend on the diffusion temperature according to Arrhenius laws,

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (19)$$

(k = Boltzmann's constant). For $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ the pre-exponential factor D_0 is $(0.2 \pm 0.05)\text{m}^2/\text{s}$, irrespective of whether and how the specimens were thermally pretreated. The prefactor for $\text{a-Si}_3\text{N}_4$, $D_0 = 0.03\text{m}^2/\text{s}$, is only significantly smaller in respect of the considerable scatter of the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ data. Hence, the decrease of the ^{71}Ge diffusivity at a given diffusion temperature from as-produced via 1200°C -pre-annealed and 1350°C -pre-annealed $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ to $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ arises from an increase of the diffusion enthalpy H from 4.6 eV via 5.1 eV and 5.5 eV to 5.7

eV. So the influence of pre-annealing on the ^{71}Ge diffusivity in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (Fig. 2) is due to thermally induced changes of the microstructure. These have been investigated by means of X-ray and neutron scattering [2,7]. It was found that already in its as-produced state $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ has undergone a decomposition into two amorphous phases, $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ and a-C , of approximately equal volume fractions and an average size of the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ domains of 0.6 nm. Subsequent 2 h anneals at 1200°C or 1350°C leave the volume fractions unchanged, but make the domain sizes grow to 1.4 nm or 2.2 nm, respectively. This is the scenario in which an interpretation of the ^{71}Ge diffusion results has to be embedded.

From Fig. 2 one realizes that the Arrhenius lines for the ^{71}Ge diffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ move towards that for ^{71}Ge in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ if the pre-annealing temperature is raised. This implies that in well-annealed $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, where phase separation and domain coarsening have fully developed, ^{71}Ge diffusion is restricted to the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ phase. The reason for this is a low solubility combined with a high mobility of Ge in a-C , which is confirmed by the following observations: (i) The thermal decomposition of $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ described above shows that Si is expelled from the a-C phase, and, with a great likelihood, the same happens to its substitute Ge. (ii) Diffusion annealing of ^{71}Ge -implanted a-C in the temperature regime 900°C – 1300°C for 1 h to 17 h drives out 90% of the ^{71}Ge radiotracers.

Returning to ^{71}Ge diffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, from the fact that pre-annealing alters the diffusion enthalpy but not the pre-exponential factor of the diffusion coefficient the following conclusion may be drawn: The microstructural evolution continuously enhances the diffusion barriers (see below) without changing the nature of the diffusion mechanism. This means, irrespective of the progression of decomposition, ^{71}Ge diffusion is confined to the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ phase.

Another point to be considered is the large value of D_0 , which exceeds the D_0 values of self-diffusion coefficients for crystalline metals ($10^{-5}\text{m}^2/\text{s} \leq D_0 \leq 10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$) by several orders of magnitude. There are various diffusion mechanisms for which D_0 is extraordinarily large: (a) Temporary immobilization of diffusers by local trapping gives rise to an enhancement of both the pre-exponential factor (from D_0 in the trap-free case to D_0/C_t) and the diffusion enthalpy (from the migration enthalpy H^M in the trap-free case to $H^M + H^B$), where C_t and H^B are the atomic fraction (<1) of the traps and the trap-diffuser binding enthalpy, respectively [8]. (b) Some direct (i.e. not intrinsic-defect-mediated) mechanisms of collective diffusion, e.g., diffusion via thermally activated displacement chains as occurring for big atoms in densely packed metallic glasses, lead to unusually large values of D_0 and large values of H [9]. (c) Finally, indirect diffusion mediated by smeared-out vacancies or self-interstitials like in crystalline Ge or Si, respectively, would show up by large values of D_0 and H [10].

At first sight, one may think of the possibility that ^{71}Ge is temporarily trapped at the domain boundaries and this mechanism of type (a) gives rise to a large effective pre-exponential factor D_0/C_t . One reason why this mechanism must be excluded is that growth of the domains during pre-annealing should be reflected in a change of C_t and thus of the pre-exponential factor, which is at variance with the experimental finding.

A decision between the remaining mechanisms (b) and (c) cannot be made in an unambiguous way, though mechanism (c) is favoured because of the following reasons: (i) Mechanism (b) is unlikely since the propagation of thermally activated displacement chains in a covalent structure would require a simultaneous breaking of a large number of bonds and thus an extremely high activation enthalpy. (ii) Investigations of the diffusion of ^{195}Au in a- Si_3N_4 and in a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ pre-annealed

at 1200°C for 2 h yielded the same D_0 value and the same activation enthalpy of 2.5 eV (see below). This was tentatively interpreted in terms of direct diffusion of interstitial gold atoms with a migration enthalpy of 2.5 eV, which in the case of a-Si₂₈C₃₆N₃₆ takes place in the a-Si₃N₄ phase. Since the diffusion enthalpy H of ⁷¹Ge in (the) a-Si₃N₄ (phase) exceeds this value by about a factor of 2, it is tempting to interpret H as the sum of the formation enthalpy H_V^F and the migration enthalpy H_V^M of thermal-equilibrium defects serving as vehicles for the ⁷¹Ge diffusion. The subscript “V“ indicates that the defects are believed to be vacancies rather than self-interstitials. The reason for this is that, having accepted this indirect-diffusion view, the equilibrium defects must be smeared out in order to account for the large D_0 of ⁷¹Ge diffusion. Because of the lower density of a-Si₃N₄ in comparison to crystalline Si₃N₄, smeared-out vacancies are the natural candidates for the dominating thermal defects in a-Si₃N₄.

Within the framework of the precedingly described mechanism of type (c) for the diffusion of ⁷¹Ge in a-Si₂₈C₃₆N₃₆, the increase of $H = H_V^F + H_V^M$ as a result of pre-annealing is readily understood. Formation and migration of smeared-out vacancies are easiest in the vicinity of the boundaries of the a-Si₃N₄ domains where the structure is more open than in the domain interior. The pre-annealing-induced increase of H thus reflects the decrease of the volume fraction of the domain boundaries as a result of domain growth.

Diffusion of ¹¹C in a-Si₂₈C₃₆N₃₆

Fig. 3 shows the diffusion coefficients of ¹¹C in State-1 and Sate-3 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ in comparison to those of ⁷¹Ge. Due to the short half-life of ¹¹C, the measurement of diffusion coefficients lower than 10⁻¹⁹m²/s is not possible. As a consequence, only

an upper limit of the diffusion coefficient at 1050°C of ^{11}C in State-1 $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ can be given. According to this, at 1050°C the diffusion of ^{11}C must to be at least four times lower than that of ^{71}Ge .

In State-3 $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, within the experimental error, the diffusion coefficients of ^{11}C are equal to those of ^{71}Ge . So we conclude that, like ^{71}Ge , carbon diffuses in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ by an indirect diffusion mechanism involving smeared-out vacancies and is restricted to the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ domains.

Diffusion of ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and $\text{a-Si}_3\text{N}_4$

In Fig. 4 the diffusion coefficients of ^{195}Au in States 1 (filled triangles), 2 (filled circles), and 3 (open triangles) of $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (filled squares) are displayed in an Arrhenius diagram as a function of the diffusion temperature. At least within limited temperature regimes, the diffusion coefficients obey Arrhenius laws (equation 1). The corresponding pre-exponential factors, D_0 , and the diffusion enthalpies, H are compiled in Table 1, except for State-3 $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, for which, owing to the small number of data measured on this material, the determination of Arrhenius parameters would not be meaningful. As in the diffusion studies of ^{71}Ge and ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, in the measurements of the diffusion coefficients of ^{195}Au in State 1 and State 2 or 3 of $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ the temperatures of diffusion annealing never exceeded the production temperature (1050°C) and the pre-annealing temperature (1200°C or 1350°C), respectively.

Material (State, T -regime)	D_0 [m ² /s]	H [eV]
a-Si ₃ N ₄	1.4 x 10 ⁻⁸	2.5
a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆ (State 1)	5 x 10 ⁻⁵	3.0
a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆ (State 2, $\geq 1000^\circ\text{C}$)	1.4 x 10 ⁻⁸	2.5
a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆ (State 2, $\leq 1000^\circ\text{C}$)	31	4.9

Table 1: Pre-exponential factors of the diffusion coefficients, D_0 , and diffusion enthalpies, H , of ¹⁹⁵Au in amorphous Si₃N₄ and amorphous Si₂₈C₃₆N₃₆.

a-Si₃N₄. As expected for metal-atom diffusion in a covalently bonded solid, the comparatively small H -value (see above) suggests that ¹⁹⁵Au diffuses in a-Si₃N₄ by a direct interstitial-like mechanism. The D_0 -value, which in comparison to metals is extremely small, is characteristic of direct single-atom diffusion in amorphous solids and well-known from the self-diffusion of small atoms in loosely packed metallic glasses (e.g., Fe in Fe-rich Fe–Zr glasses) [9]. The reason for such a small D_0 -value is that, in contrast to crystals where well-defined vacant neighbouring sites exist, in an amorphous solid a single atom can only jump onto a neighbouring site when in the course of a collective thermal fluctuation this becomes temporarily vacant.

State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ for $T \geq 1000^\circ\text{C}$. Above about 1000°C, the diffusion coefficients for ¹⁹⁵Au in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ precisely obey the Arrhenius law found for ¹⁹⁵Au in a-Si₃N₄ (Fig. 4 and Table 1). From this we conclude that in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ the diffusion of ¹⁹⁵Au is confined to the a-Si₃N₄ domains and takes place by a direct interstitial mechanism. Whether the few ¹⁹⁵Au-diffusivities measured on State-3 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ may be interpreted in the same way cannot be

decided.

State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ for T ≤ 1000° C. It is obvious from Fig. 4 and Table 1 that below about 1000°C the diffusion mechanism of ¹⁹⁵Au in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ differs radically from that above this temperature. In searching for a diffusion mechanism that leads to a slowing down of the diffusivities of ¹⁹⁵Au in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ at low temperatures in comparison to its diffusivity in a-Si₃N₄, it is of interest that the diffusivity of ⁷¹Ge in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ obeys an Arrhenius law ($D_0 = 0.25 \text{ m}^2/\text{s}$, $H = 5.1 \text{ eV}$, see above) which is similar to but not identical with that of the low-temperature ¹⁹⁵Au-diffusivity in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ (last line in Table 1).

It was proposed that the diffusion of ⁷¹Ge in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ is restricted to the a-Si₃N₄ domains and mediated by smeared-out vacancies. It becomes gradually slower from State 1 via States 2 and 3, and is slowest in a-Si₃N₄. This behaviour is ascribed to an increase of H_V^F and H_V^M as a result of the densification of the a-Si₃N₄ phase with increasing domain size. In accordance with this picture we suggest that in the a-Si₃N₄ domains of State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ the thermal concentration of smeared-out vacancies is still so high that in an ¹⁹⁵Au diffusion experiment the overwhelming majority of the ¹⁹⁵Au-interstitials is captured and dragged along with vacancies, i.e., the diffusivity of ¹⁹⁵Au is slowed down to $D \sim \exp(-H_V^M/kT) = \exp(-4.9\text{eV}/kT)$. (The accuracy of the D_0 -values for the ⁷¹Ge diffusion and the below-1000°C ¹⁹⁵Au-diffusion in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ is not good enough to base conclusions on them.) This dragging mechanism only works in the temperature regime in which the jump frequency of the ¹⁹⁵Au-interstitials exceeds that of the vacancies. This prerequisite is no longer fulfilled above 1000°C, where the drag-controlled ¹⁹⁵Au-diffusivity in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ reaches the interstitial ¹⁹⁵Au-diffusivity in a-Si₃N₄.

In a-Si₃N₄ a retardation of the diffusivity of ¹⁹⁵Au-atoms by dragging them along with vacancies does not occur since, in contrast to what is true for the a-Si₃N₄ phase of either state of a-Si₂₈C₃₆N₃₆, in a-Si₃N₄ H_V^F is too large and thus the vacancy concentration too low for capturing an essential fraction of the ¹⁹⁵Au-interstitials.

The dragging along of ¹⁹⁵Au-atoms with vacancies in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ below 1000°C requires an extremely high concentration of vacancies in the a-Si₃N₄ domains of this material. This requirement is in self-consistent accordance with the estimate of 0.2 eV for H_V^F obtained by subtracting the activation enthalpy of drag-retarded ¹⁹⁵Au-diffusion ($H_V^M \simeq 4.9$ eV) from that of ⁷¹Ge diffusion in State-2 a-Si₂₈C₃₆N₃₆ ($H_V^F + H_V^M \simeq 5.1$ eV). Clearly this estimate is quite crude since it neglects the difference between the binding enthalpies of ⁷¹Ge and ¹⁹⁵Au to vacancies as well as correlation effects.

State-1 a-Si₂₈C₃₆N₃₆. The diffusivity of ¹⁹⁵Au in State 1 of a-Si₂₈C₃₆N₃₆ ($D_0 = 5 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$, $H = 3.0$ eV) is considerably higher than in State 2 or 3, or in a-Si₃N₄ (Fig. 4). In spite of this, it is interpreted in terms of direct interstitial-like diffusion in the a-Si₃N₄ domains.

The reason why the ¹⁹⁵Au-diffusivity in State 1 is higher than in the high-temperature regime of State 2 or in a-Si₃N₄ is presumed to be due to two competing effects: (i) Owing to their smallness, the a-Si₃N₄ domains in State 1 can relax into the domain boundaries and therefore possess a more open structure than the domains in State 2. As a consequence, the rate at which fluctuations temporarily produce vacant neighbouring sites around an ¹⁹⁵Au-atom onto which this may jump and thus the pre-exponential factor D_0 of the ¹⁹⁵Au-diffusivity are larger, whereas the migration enthalpy of ¹⁹⁵Au, H_V^M , is smaller than in the

high-temperature regime of State 2 or in a-Si₃N₄. (ii) The enhancement of the ¹⁹⁵Au-diffusivity resulting from (i) is partially compensated by temporary trapping of ¹⁹⁵Au-atoms, presumably at special sites in the domain boundaries. Though trapping leads to an additional increase of the pre-exponential factor to D_0/C_t ($= 5 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$), where C_t (<1) is the atomic fraction of traps, this is overcompensated by a D -decrease arising from an increase of the diffusion enthalpy [8]. Combination of the effects (i) and (ii) accounts for the finding that in State 1 of a-Si₂₈C₃₆N₃₆ the ¹⁹⁵Au-diffusivity is higher by more than an order of magnitude than in a-Si₃N₄, due to an increase of D_0 and in spite of a net increase of H .

References

- [1] J.Bill, F.Aldinger, Z.Metallk. **87** (1996) 827
- [2] S.Schempp, Dissertation, Universität Stuttgart (1999)
- [3] W.Frank, W.Gustin, M.Horz, J. Non-Cryst. Solids **205–207** (1996) 208
- [4] M.Horz, W.Gustin, P.Scharwaechter, W.Frank, ISOLDE Collaboration, Def. and Diff. Forum **143–147** (1997) 729
- [5] G.L.McVay, A.R.DuCharme, Phys.Rev. B **9** (1974) 627
- [6] K.Maier, W.Schüle, Euratom Report EUR 5234 d (1974)
- [7] J.Dürr, S.Schempp, P.Lamparter, S.Steeb, F.Aldinger, Solid State Ionics **101–103** (1997) 1041
- [8] M.Koiwa, Acta metall. **30** (1982) 1069
- [9] W.Frank, Def. and Diff. Forum **143–147** (1997) 695
- [10] W.Frank, Def. and Diff. Forum **75** (1991) 121

Figures

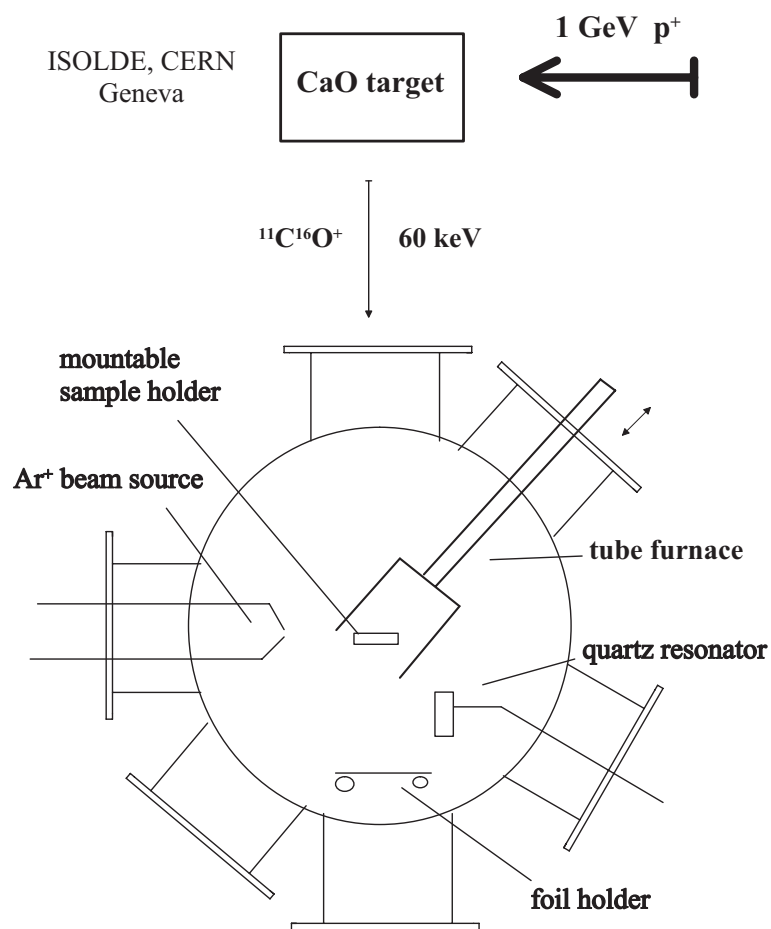


Fig. 1. Facility for prompt in-situ diffusion measurements of short-lived radioisotopes after their implantation at ISOLDE.

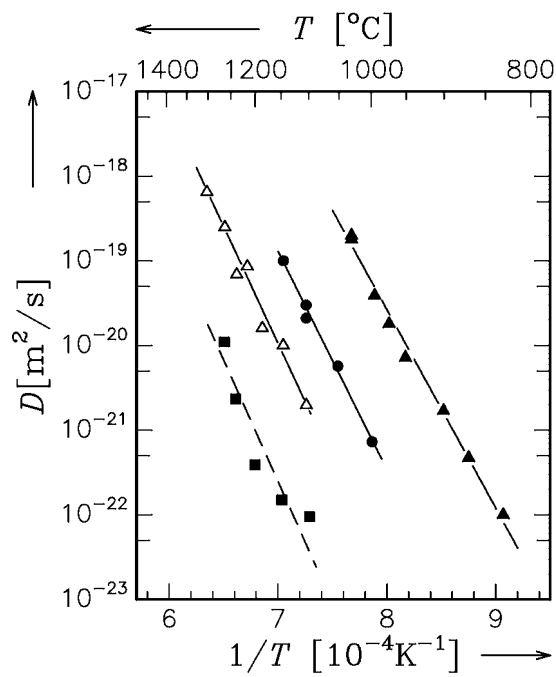


Fig. 2. Arrhenius presentations of the diffusion coefficients of ^{71}Ge in as-produced (filled triangles) and in 2 h-pre-annealed (filled circles: 1200 $^{\circ}\text{C}$, open triangles: 1350 $^{\circ}\text{C}$) amorphous $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ as well as in sputter-deposited amorphous Si_3N_4 (filled squares).

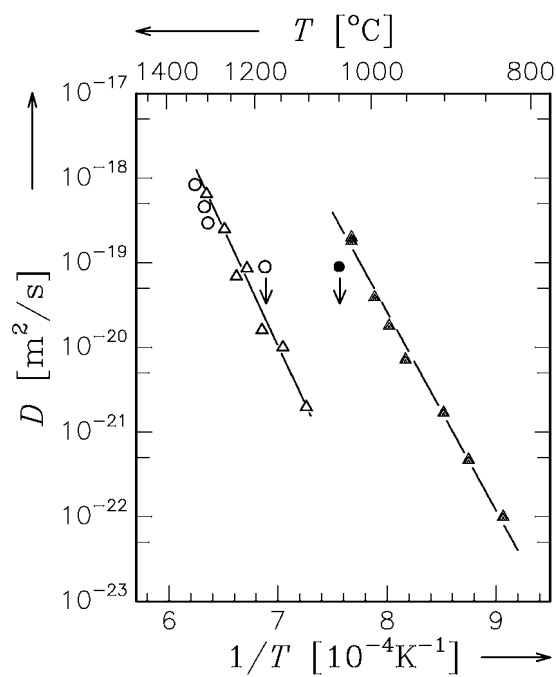


Fig. 3. Arrhenius presentations of the diffusion coefficients of ^{11}C in as-produced amorphous $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (filled circle) and in amorphous $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ pre-annealed at 1350°C for 2 h (open circles). For comparison the diffusivities of ^{71}Ge are displayed too (filled triangles: as produced a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, open triangles: a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ pre-annealed at 1350°C for 2 h).

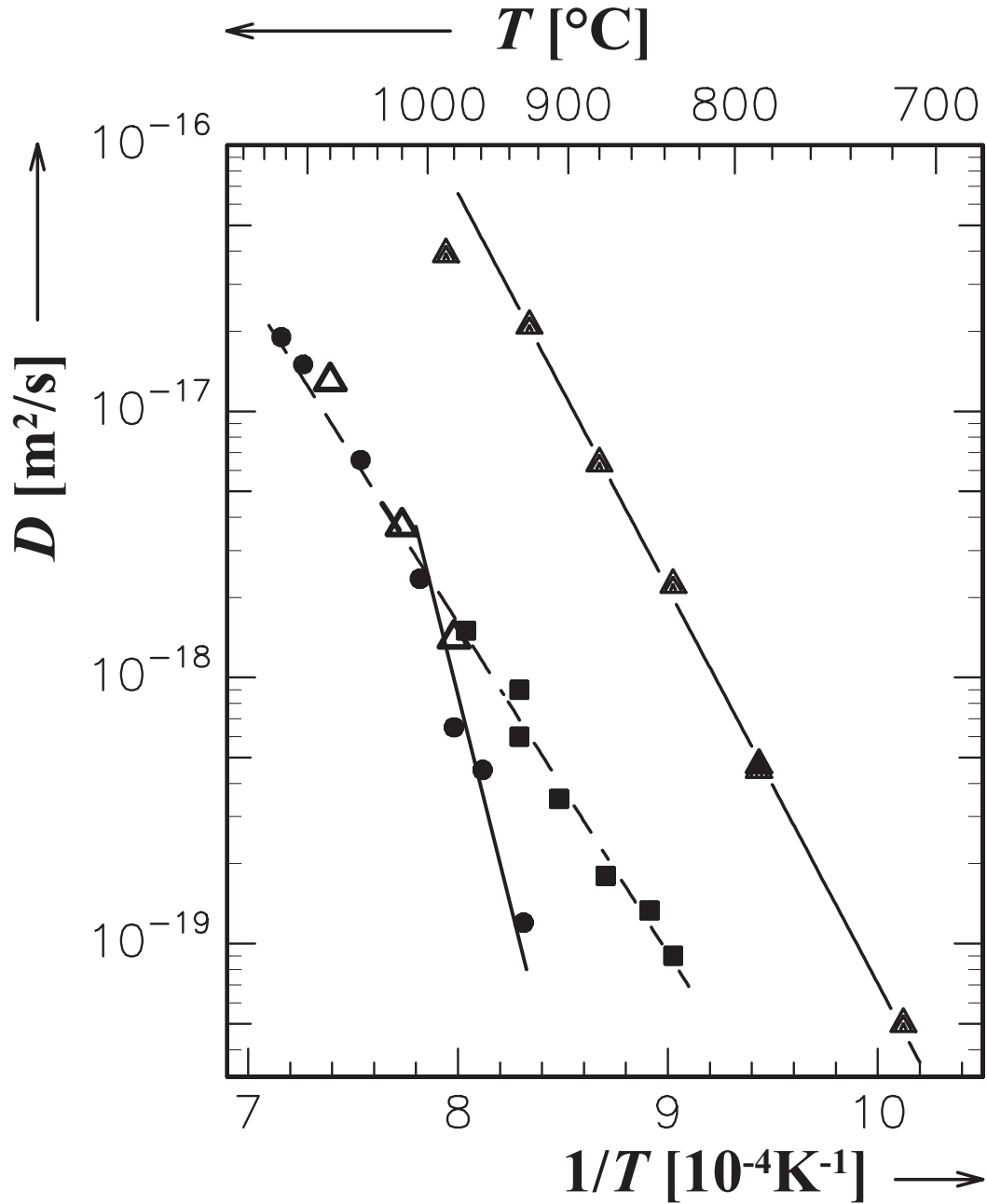


Fig. 4. Arrhenius presentations of the diffusion coefficients of ^{195}Au in as-produced (filled triangles), 2 h-pre-annealed (filled circles: 1200°C, open triangles: 1350°C) amorphous $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ as well as in sputter-deposited amorphous Si_3N_4 (filled squares).