

# **Thermische Entwicklung atomarer freier Volumen und Kristallisation in Si-(B)-C-N-Precursorkeramiken**

---

Klaus Jürgen Reichle

Institut für Theoretische und Angewandte Physik  
Universität Stuttgart

2003



**Thermische Entwicklung atomarer freier Volumen  
und Kristallisation in Si-(B)-C-N  
Precursor-Keramiken**

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

vorgelegt von

**KLAUS JÜRGEN REICHLE**  
aus Neuhausen ob Eck

Hauptberichter: Prof. Dr. Hans-Eckhardt Schaefer  
Mitberichter: Prof. Dr. Fritz Aldinger

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 2003

Universität Stuttgart  
Institut für Theoretische und Angewandte Physik

2003



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Positronenzerstrahlung in Festkörpern</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen . . . . .	5
2.2	Positronlebensdauerermessung . . . . .	6
2.3	Koinzidente Messung der Dopplerverbreiterung . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Leerstellen und Leerstellenagglomerate in den binären Systemen <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math>, BN und SiC</b>	<b>15</b>
3.1	Defektuntersuchung in Siliziumnitrid . . . . .	15
3.2	Defektuntersuchungen in Bornitrid . . . . .	22
3.3	Erzeugung und Identifizierung von Gitterleerstellen auf den beiden Untergittern von Siliziumkarbid . . . . .	26
3.3.1	Leerstellen auf den einzelnen Untergittern in 6H-Siliziumkarbid – Erzeugung und Nachweis . . . . .	27
3.4	Zusammenstellung der Identifizierung von Defekten in den binären Verbindungen . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Freie Volumen in der ternären Precursor-Keramik <math>\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}</math></b>	<b>35</b>
4.1	Herstellung und Charakterisierung der $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Keramik . . . . .	36
4.2	Die Entwicklung freier Volumen in der ternären Precursor-Keramik $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ bei der Pyrolyse und nach isothermen Anlassbehandlungen bei hohen Temperaturen . . . . .	38
4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse in der $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Precursor-Keramik . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Strukturuntersuchungen zur quaternären Precursor-Keramik <math>\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2</math></b>	<b>49</b>
5.1	Die Herstellung, Temperaturbehandlungen und Charakterisierung der $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Precursor-Keramik . . . . .	51
5.2	Defektverhalten bei axialer plastischer Kompressionsverformung (Kriechen) . . . . .	59
5.3	Nanoskalige freie Volumen in der $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Precursor-Keramik und die Entwicklung nach Anlassbehandlungen . . . . .	60
5.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>77</b>

<b>7 Summary</b>	<b>79</b>
<b>Anhang</b>	<b>81</b>
A Aufbau des Positronlebensdauerspektrometers . . . . .	81
B Aufbau des Spektrometers zur koinzidenten Mes- sung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron- Zerstrahlungsquanten . . . . .	83
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>85</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>95</b>

Es ist schwer zu sagen, was unmöglich ist, denn der Traum von gestern ist das Ziel von heute und die Wirklichkeit von morgen.

---

Robert H. Goddard<sup>1</sup>

## Kapitel 1

# Einleitung

Die Precursorkeramiken gehören in die Klasse der kovalent gebundenen Keramiken. Sie werden durch Pyrolyse molekularer Vorstufen (Precursoren) hergestellt [1]. Im wesentlichen besteht die Herstellung dieser Keramiken aus vier Schritten [2]; der Synthese präkeramischer Oligomere oder Polymerisation von monomeren Einheiten, der Vernetzung dieser Precursoren zu einem zwei- oder dreidimensionalen Netzwerk, die thermische Umwandlung dieses Netzwerks in eine amorphe kovalente Keramik und schließlich die Kristallisation des amorphen Festkörpers in eine thermodynamisch stabile Phase über unterschiedliche metastabile Zwischenstufen.

Die Verwendung von Monomeren oder Polymeren als molekulare Vorstufen ermöglicht eine Einstellung physikalischer und chemischer Eigenschaften der gewünschten Keramik durch die entsprechende Gestaltung dieser Ausgangspolymere. Gegenüber herkömmlichen Pulver- oder Flüssigsinterverfahren sind bedeutend niedrigere Prozesstemperaturen notwendig, was nicht nur energetisch günstiger ist, sondern auch in der Herstellung von Verbundwerkstoffen mit Komponenten mit geringerer Temperaturstabilität neue Möglichkeiten eröffnet. Auch die vielfältigen Möglichkeiten der Formgebung, welche schon bei den leicht zu bearbeitenden Grünkörpern vor der Pyrolyse durchgeführt werden kann, zeichnet diese Keramiken aus. Weitere große Vorteile sind die chemische Homogenität und der Verzicht auf Sinterprozesse mit zusätzlichen Sinteradditiven, die die mechanische Stabilität negativ beeinflussen können.

---

<sup>1</sup>\*1882–†1945, amerik. Physiker, „Vater der modernen Raketentechnik“

Allerdings erfordert die Herstellung identischer Proben eine genaue Kontrolle der vielen Prozessparameter (Partikelgrößen des gemahlene Grünkörpers, Druck und Temperaturgradienten bei der Pyrolyse, Stöchiometrie der Polymere).

Während frühere aus molekularen Vorstufen hergestellte Keramiken auf Grund ihrer geringen keramischen Ausbeute für wirtschaftliche Anwendungen uninteressant waren, versprach die Polymerklasse der Polysilazane, die zu Keramiken aus Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff führen, die Anforderungen an den Markt zu erfüllen. So wurden von der Firma Nichimen (Japan) das Polysilazan NCP200 ( $\text{SiNC}_{1,5}\text{H}_{5,5}$ ) [3] und von der Firma Hoechst AG (Deutschland) das Polysilazan VT50 ( $\text{SiN}_{1,5}\text{C}_{2,0}\text{H}_{4,5}$ ) [4] großtechnisch produziert. Durch zusätzliches Einbinden von Bor wurde ein quaternäres System Si-B-C-N gefunden, das sich durch eine höhere thermische Stabilität als die Si-C-N Keramiken [5, 6, 7, 8] auszeichnet. Zu erwähnen sind hier die am Max-Planck-Institut für Metallforschung synthetisierten Polymere T2(1)  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NH}_3]_3\}_n$  [9] und MW33  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{SiH}\text{NH}_3]_3\}_n$  [10], da die aus diesen Vorstufen hergestellten Keramiken eine extrem hohe Stabilität bis zu  $2000^\circ\text{C}$  zeigen [5, 9, 10].

Erstaunlich ist bei diesen quaternären Keramiken die Existenz von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei hohen Temperaturen, da sich diese Verbindung bei einem Stickstoffpartialdruck von 1 bar bei  $1841^\circ\text{C}$  und beim Vorhandensein von Kohlenstoff schon ab  $1484^\circ\text{C}$  zersetzen sollte [11]. Unterschiedliche Modelle versuchen diese Stabilität zu erklären. Zum einen wird die Hochtemperaturstabilität mit einem Mindestborgehalt [12], einem möglichst kleinen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Gehalt [13] und einem optimalen Bor-Stickstoff-Verhältnis [14] in Verbindung gebracht. Durch den Einschluss von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kristalliten in turbostratische  $\text{BNC}_x$ -Schichten („Nussschalen-Modell“), die eine Absenkung des bei der Zersetzung auftretenden Stickstoffpartialdrucks bewirkt und somit der Zersetzung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entgegen wirkt, wird zusätzlich die Hochtemperaturstabilität begründet [11, 13]. Ein weiterer Effekt könnte die Reduktion der Aktivität des Kohlenstoffs durch dessen Einbindung in die turbostratischen  $\text{BNC}_x$ -Schichten sein [11, 15, 16, 17]. Eine wichtige Voraussetzung für diese Erklärungen ist die beobachtete Entmischung der Keramik in zwei amorphe Phasen, einer bereits erwähnten  $\text{BNC}_x$ -Phase und einem Netzwerk aus  $\text{Si}(\text{C},\text{N})_4$ -Tetraedern mit einer Bruttozusammensetzung entlang der  $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ -Konode.



Die charakteristischen Daten zur Struktur und zur Stabilität der Si-B-C-N-Keramik wurden mit den unterschiedlichsten Methoden gewonnen. Mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenbeugung [18, 19, 20] und der Transmissions-elektronenmikroskopie [21, 22, 23] wurden Strukturuntersuchungen durchgeführt. Berechnungen von Phasendiagrammen mit der CALPHAD-Methode [11, 17, 24, 25, 26] ergänzten diese Untersuchungen.

Die mechanischen Eigenschaften wurden anhand von Kriechexperimenten untersucht [27, 28, 29, 30, 31]. Hier zeigten sich hohe Viskositäten in der Größenordnung von  $10^{15}$  bis  $10^{16}$  MPa.s. Offenbar ist die Kriechfestigkeit der Si-B-C-N-Keramiken höher als die der unter Verwendung von Sinterhilfen herkömmlich hergestellten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keramiken. Diese hohe Kriechfestigkeit kann mit der Abnahme der Konzentration atomarer freier Volumen [32] oder allgemein mit der Abnahme der Konzentration von Defekten in Zusammenhang gebracht werden, die für den Fließprozess verantwortlich sind [33]. Bei Kriechversuchen bis zu einer Woche wurde kein stationäres Kriechen beobachtet [29, 30] im Unterschied zu vielen keramischen und metallischen Materialien [34].

Diffusionsexperimente an diesen Keramiken [35, 36] deuten auf ausgeschmirtete Leerstellen zur Erklärung des Diffusionsmechanismus hin. Auch Messungen von Dichte [30] und Porosität zeigen einen hohen Volumenanteil von Poren in bisherigen Si-B-C-N-Keramiken.

Auffällig ist letztendlich auch die hohe Oxidationsbeständigkeit der Si-B-C-N-Keramiken. Man beobachtet [30, 37] eine an der Oberfläche sich bildende  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit einigen  $\mu\text{m}$  Dicke, die passivierend für eine weitere Oxidation wirkt.

Die meisten bisher durchgeführten Untersuchungen lassen erwarten, dass freie Volumen in dieser Keramik eine wesentliche Rolle bei den Eigenschaften spielen. Mit Hilfe der Positronenzerstrahlungsspektroskopie in Festkörpern [38] können atomare freie Volumen von der Größe eines fehlenden Atoms bis zu Größen von  $1 \text{ nm}^3$  detektiert werden – ein Größenbereich, der mit herkömmlichen Porositätsmessungen nicht erfasst werden kann. Neben der Größe ist außerdem im Prinzip eine Aussage über die relative Größenverteilung der freien Volumen möglich und insbesondere ist es mit der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten möglich, über die chemische Umgebung des Zerstrahlungsortes und somit

über die Struktur der Keramik hinsichtlich der freien Volumen eine Aussage zu machen.

Zum Vergleich mit bisherigen Untersuchungen, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeitdauern durchgeführt wurden, wird in dieser Arbeit insbesondere die Entwicklung der freien Volumen nach isothermem Anlassen von 1400 °C bis 2000 °C bei Anlassdauern von 2 h bis 102 h untersucht. Parallel werden Röntgenbeugung und Dichtemessungen an diesen Proben zur Charakterisierung und Untersuchung der Kristallisation durchgeführt.

Um die Interpretation der Daten in den komplexen ternären und quaternären Keramiken zu erleichtern, sind Untersuchungen von Leerstellen und deren Agglomeraten in den binären Systemen BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC wünschenswert. Von besonderem Interesse ist dabei defektfreies, stöchiometrisches SiC, um dort gezielt Leerstellen einzuführen und zu untersuchen.

Die lohnendsten Forschungen sind diejenigen, welche, in dem sie den Denker erfreu'n, zugleich der Menschheit nützen.

---

Christian Doppler<sup>1</sup>

## Kapitel 2

# Positronenzerstrahlung in Festkörpern

Eine spezifische Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung von Festkörpern auf atomarem Niveau ist die Positronenzerstrahlungsspektroskopie [38, 39, 40]. Das Positron kann als Sonde in einen Festkörper eingebracht werden und zerstrahlt dort mit Elektronen. Durch Messung und Analyse der Positronenlebensdauer und der Energie der Zerstrahlungsquanten können Informationen über die lokale Elektronendichte am Zerstrahlungsort und über die chemische Natur der umgebenden Atome gewonnen werden. In den folgenden Abschnitten werden zunächst knapp die zum Verständnis erforderlichen Grundlagen der Positronenzerstrahlungsspektroskopie dargestellt und anschließend auf die in dieser Arbeit verwendeten unterschiedlichen Methoden näher eingegangen.

## 2.1 Grundlagen

Das Positron ist das Antiteilchen des Elektrons. Es entsteht u.a. beim radioaktiven  $\beta$ -Zerfall. Dringt das Positron in einen Festkörper ein, wird es zunächst durch Stöße auf thermische Energien innerhalb von 1–2 ps thermalisiert. Bei der anschließenden Diffusion des Positrons im defektfreien Festkörper zerstrahlt es in einem delokalisierten, freien Zustand mit einem Elektron in zwei

---

<sup>1</sup>\*1803 – †1853, österr. Physiker

511 keV- $\gamma$ -Quanten<sup>2</sup>. Falls im Festkörper Defekte wie Leerstellen oder freie Volumen vorhanden sind, kann das Positron in diesen eingefangen werden und zerstrahlt dort mit einer für den Defekt spezifischen erhöhten Lebensdauer (siehe Abschn. 2.2). Im wesentlichen findet die Zerstrahlung mit Valenzelektronen ( $\approx 95\%$ ) statt. Ein relativ kleiner Anteil von ca. 5% rührt von der Zerstrahlung mit Rumpfelektronen umgebender Atome her und ist wesentlich für die Bestimmung der chemischen Umgebung des Zerstrahlungsortes (siehe Abschnitt 2.3). In Abbildung 2.2 sind die verschiedenen Messmethoden dargestellt, die im Folgenden näher vorgestellt werden.

## 2.2 Positronlebensdauermessung

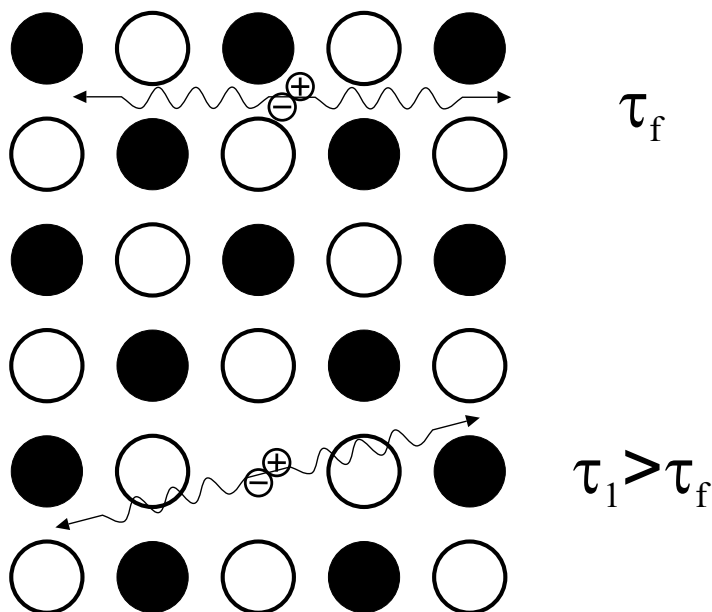
Die Positronlebensdauer

$$\tau \propto \left\{ \int \Gamma(n_-(\mathbf{r})) |\Psi_+(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \right\}^{-1} \quad (2.1)$$

ist gegeben durch den Überlapp der Positronenwellenfunktion  $\Psi_+(\mathbf{r})$  mit der durch Coulombwechselwirkung mit dem Positron erhöhten lokalen Elektronendichte  $\Gamma(n_-(\mathbf{r}))$ . Durch den Einfang der Positronen an Leerstellen oder Leerstellenagglomeraten mit geringerer lokaler Elektronendichte erhöht sich die Positronlebensdauer. Durch die Kenntnis der Abhängigkeit der freien Volumengrößen von der Positronlebensdauer (siehe Abb. 2.3) können Einzell Leerstellen und Leerstellenagglomerate bis zu einem Volumen von ca.  $1 \text{ nm}^3$  spezifisch nachgewiesen werden. Diese Abhängigkeit ändert sich von Material zu Material und kann aber auf Grund der guten Übereinstimmung von Experiment und Theorie als verstanden betrachtet werden (siehe Abb. 2.5).

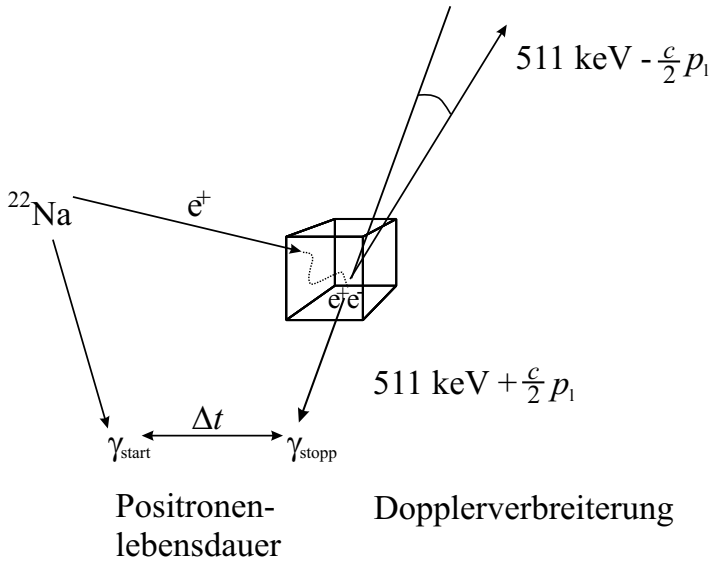
Als Positronenquelle für die vorliegenden Positronenzerstrahlungsuntersuchungen in Keramiken bei Raumtemperatur wurde eine  $^{22}\text{NaCl}$ -Lösung verwendet, die auf eine  $0,8 \mu\text{m}$  Aluminiumfolie aufgetropft und eingetrocknet wurde. Diese Quelle wurde zwischen zwei Probenhälften in einer Sandwichanordnung in ein  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzspektrometer eingebracht. Für die Messungen von Stickstoff im flüssigen Zustand wurde die  $^{22}\text{NaCl}$ -Lösung auf eine  $1,5 \mu\text{m}$

<sup>2</sup>Der Zerfall in 3  $\gamma$ -Quanten wird hier wegen der sehr viel geringeren Wahrscheinlichkeit außer acht gelassen.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Zerstrahlung des Positrons in einem ungestörten binären geordneten Kristall mit der freien Positronlebensdauer  $\tau_f$  (oben) und der Zerstrahlung in einer Leerstelle auf einem der beiden Untergitter mit einer Lebensdauer  $\tau > \tau_f$ . Mit Hilfe der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der 511 keV Positron-Elektron-Zerstrahlungslinie kann eine chemische Analyse des Zerstrahlungsortes durchgeführt und im aufgezeichneten Fall entschieden werden, auf welchem Untergitter (offene oder gefüllte Kreise) sich die Leerstelle befindet. Die atomare chemische Umgebung kann dadurch analysiert werden, dass mit der Methode der koinzidenten Dopplerverbreiterung die Impulsverteilung von Elektronen weit oberhalb des Fermiimpulses in Festkörpern untersucht werden kann. Bei diesen Elektronen handelt es sich um Rumpfelektronen, die für verschiedene Aptomsorten eine jeweils charakteristische Impulsverteilung aufweisen.

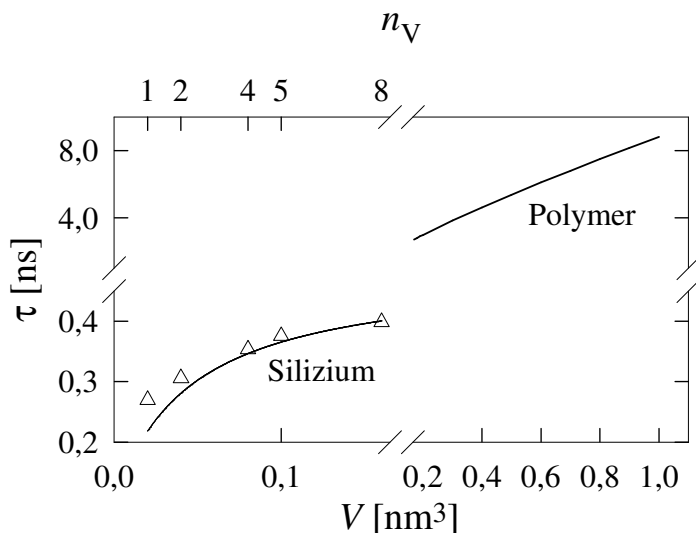
Polyethylenterephthalat-Folie, die in einem Metallrahmen eingespannt war, aufgetropft und dieser mit einer Aluminiumstange in den in einem Glasdewar befindlichen flssigen Stickstoff eingeführt. Das Messverfahren ist in Anhang A näher beschrieben. Zur Lebensdauerbestimmung verwendeten wir als Startsignal für die Zeitmessung das vom  $^{22}\text{Na}$  beim  $\beta$ -Zerfall zeitgleich mit dem



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Messmethoden der Positronenzerstrahlung. Die Positronenlebensdauer ergibt sich aus der Zeitdifferenz zwischen der Aussendung eines 1,276 MeV  $\gamma$ -Quants, das zeitgleich mit dem Positron beim radioaktiven Zerfall des  $^{22}\text{Na}$ -Isotops entsteht, und der Erzeugung der 511 keV  $\gamma$ -Quanten bei der Zerstrahlung des Positrons mit einem Elektron. Bei der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten wird die Energieverbreiterung der 511 keV Zerstrahlungslinie auf Grund des endlichen Impulses des Elektrons in Zerstrahlungsrichtung  $p_1$  bestimmt.

Positron ausgesandte 1,276 MeV  $\gamma$ -Quant. Als Stopp-Signal wurde eines der beiden 511 keV  $\gamma$ -Quanten detektiert.

Die Zeitauflösung dieses Spektrometers beträgt  $(210 \pm 20)$  ps. Die Gesamtzählraten der Koinzidenzen wurde im Bereich von  $1\text{-}4 \cdot 10^6$  gewählt, um eine angemessene Statistik für die Auswertung zu erhalten. Zur Bestimmung der Auflösung des Spektrometers wurden Messungen an reinem Silizium mit der bekannten Positronenlebensdauer von  $\tau = 219$  ps durchgeführt und mit dem Teilprogramm RESOLUTION des Programmpakets PATFIT-88 numerisch bestimmt [47, 48]. Mit dem Programm POSFIT EXTENDED [48, 49] wur-

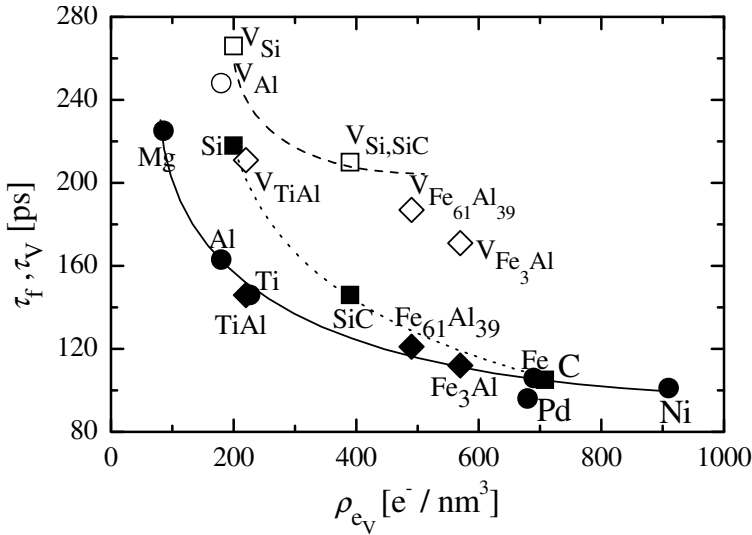


**Abbildung 2.3:** Größenbestimmung freier Volumen mit der Positronlebensdauer  $\tau$ . Berechnete ( $\Delta$  [41]) und empirisch gefundene (–, s. Gleichung 2.2, [42]) Positronlebensdauern in Agglomeraten mit  $n_V$  Leerstellen von Silizium [41] und von Orthopositronium in sphärischen Hohlräumen von Polymeren [43, 44].

den die Positronlebensdauerspektren unter Verwendung der zuvor ermittelten Auflösungsfunktion [47, 48] ausgewertet.

Zur Bestimmung der Größe freier Volumen aus der Positronlebensdauer wurde als Fallbeispiel Silizium untersucht, das durch die breite Anwendung in der Halbleiterindustrie sehr gut charakterisiert ist. Vor allem können Silizium-Proben nahezu defektfrei hergestellt werden. Durch gezielte Elektronenbestrahlung dieser Proben können sowohl Einzelleerstellen als auch Leerstellennagglomerate eingeführt werden. Durch derartige Untersuchungen kann die Korrelation zwischen der Positronlebensdauer und der Größe der freien Volumen bestimmt werden. Für diese Korrelation wurde folgende Beziehung gefunden [42]:

$$\tau = C + \frac{An_V}{B + n_V} \quad (2.2)$$



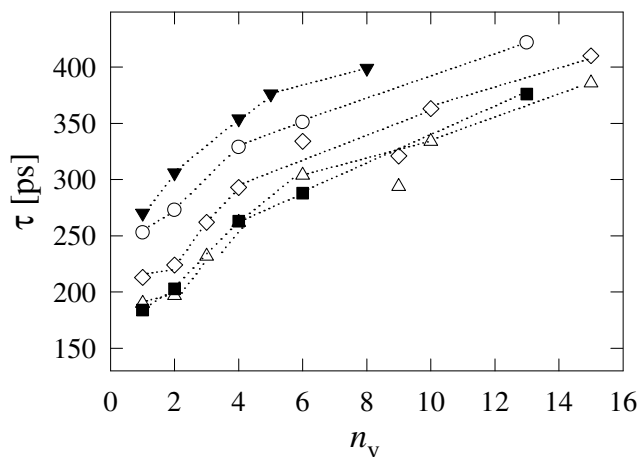
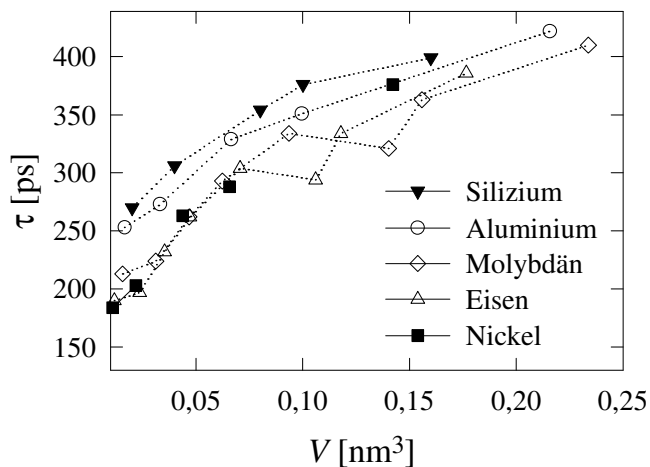
**Abbildung 2.4:** Abhängigkeit der Positronenlebensdauer von der Valenzelektronendichte im ungestörten Kristall bei der Zerstrahlung im freien Zustand (gefüllte Symbole) oder in Leerstellen (offene Symbole) für reine Metalle (○), Halbleiter (□) und intermetallische Verbindungen (◇) [45].

mit den empirisch ermittelten Konstanten  $A = 266,57$ ,  $B = 4,60$  und  $C = 218$  ps. In guter Näherung kann diese Relation auch für Si-reiche Verbindungen herangezogen werden.

Zur Abschätzung der freien Positronenlebensdauer in Festkörpern kann in erster Näherung die mittlere Valenzelektronendichte  $\rho_{eV}$  verwendet werden. Aus Daten der Positronenlebensdauern in reinen Metallen, Halbleitern und intermetallischen Verbindungen wurde eine Beziehung zwischen diesen Größen gefunden [45]. Diese ist in Abbildung 2.4 aufgetragen.

Die freie Positronenlebensdauer in Festkörpern kann theoretisch gut verstanden werden, wenn die durch die Coulomb-Korrelation erhöhte Elektronendichte um das Positron berücksichtigt wird [50, 51]. Auch Positronenlebensdauern in Leerstellen können theoretisch gut verstanden werden [46, 52, 53] (siehe Abb. 2.5).



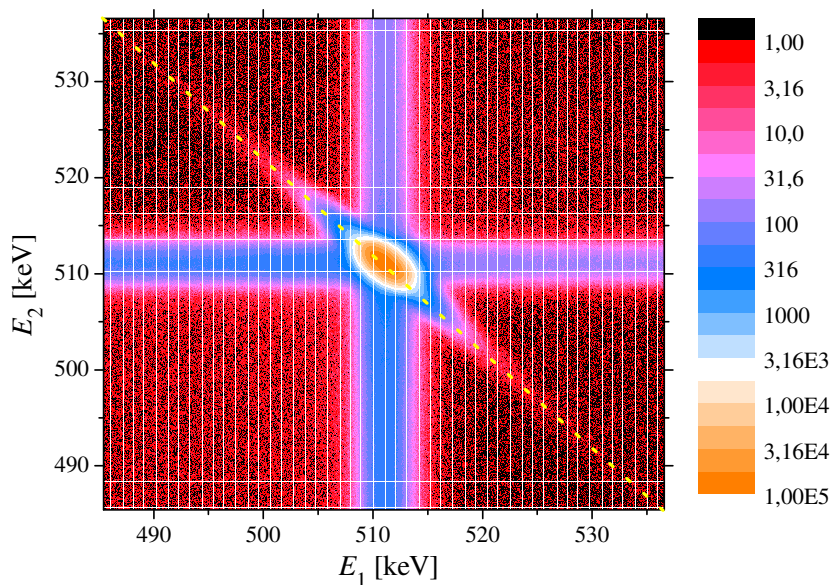


**Abbildung 2.5:** Positronlebensdauer  $\tau$  berechnet in lokaler Dichtenäherung für Leerstellenagglomerate in Metallen [46] und Silizium [41]. Oben ist die Abhängigkeit der Positronlebensdauer von der Größe der freien Volumen  $V$  aufgetragen, wobei Gitterrelaxationen um die freien Volumen nicht berücksichtigt wurden. Unten ist die Positronlebensdauer über der Anzahl der im Leerstellenagglomerat fehlenden Atome dargestellt.

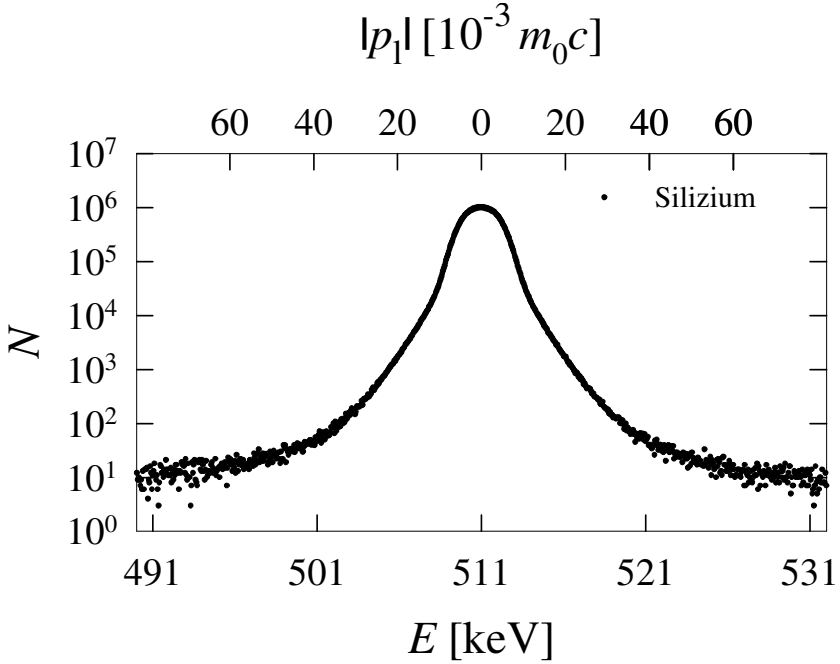
## 2.3 Koinzidente Messung der Dopplerverbreiterung

Bei der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Zerstrahlungsquanten wird die Energieabweichung von der 511 keV Zerstrahlungslinie auf Grund des endlichen Impulses des an der Zerstrahlung beteiligten Elektrons, der für Leitungs- und Valenzelektronen einer Energie von mehreren Elektronenvolt entspricht, gemessen. Dabei ist in erster Näherung der Impuls des Positrons mit thermischer Energie vernachlässigbar. Da auf Grund der Abstoung durch den positiven Kern nur ein geringer Anteil der Positronen mit Rumpfelektronen mit hohem Impuls zerstrahlt, muss das Signal-Rausch-Verhältnis der Dopplerverbreiterungsspektren effizient erhöht werden. Dies geschieht durch koinzidente Messung beider bei der Positron-Elektron-Zerstrahlung mit den Energien  $E_1$  und  $E_2$  auftretenden  $\gamma$ -Quanten [54] unter Nutzung der Energieerhaltungsbedingung  $E_1 + E_2 = 2m_0c^2$ .

Zur Auswertung der Daten wird die Anzahl koinzident gemessener Photonen mit den Energien  $E_1$  und  $E_2$  aufgetragen (siehe Abb. 2.6). Eine ausreichende Statistik wurde bei 3 bis  $5 \cdot 10^7$  Koinzidenzen erreicht. Die Auswahl der auf Grund der Energieerhaltung bei der Elektron-Positron-Zerstrahlung relevanten Ereignisse erhält man durch einen diagonalen Schnitt des Spektrums mit  $E_1 + E_2 = 1022 \text{ keV}$  mit einer Energiebreite von 1 keV [55, 56] (siehe Abb. 2.7). Durch die koinzidente Messung erreicht man eine Unterdrückung des Untergrundes und damit die Erweiterung des auswertbaren Spektrums in den Bereich  $(m_0c^2 + \Delta E) = (511 \text{ keV} + \Delta E)$  mit  $\Delta E = 5 \text{ keV}$  bis  $10 \text{ keV}$ , welcher für die Zerstrahlung der Positronen mit Rumpfelektronen charakteristisch ist, sich von Element zu Element unterscheidet und die spezifische Analyse der chemischen Umgebung des Zerstrahlungsortes ermöglicht.



**Abbildung 2.6:** Das zweidimensionale Spektrum der koinzidenten Messung der  $e^+e^-$ -Zerstrahlungsquanten in Silizium; durch einen diagonalen Schnitt (gelbe Linie) entlang  $E_1 + E_2 = 1022$  keV mit einer geringen Breite von 1 keV wird sichergestellt, dass in den so gewonnenen Dopplerspektrum (siehe Abb. 2.7) nahezu ausschließlich Positron-Elektron-Zerstrahlungsereignisse enthalten sind.



**Abbildung 2.7:** Das aus dem zweidimensionalen Spektrum der koinzidenten Messung der  $e^+e^-$ -Zerstrahlungsquanten in Silizium durch einen diagonalen Schnitt mit  $E_1 + E_2 = 1022 \text{ keV}$  und einer Breite von  $1 \text{ keV}$  für die Auswertung benutzte Dopplerspektrum.

Phantasie ist wichtiger als  
Wissen, denn Wissen ist  
begrenzt.

---

Albert Einstein<sup>1</sup>

## Kapitel 3

# Leerstellen und Leerstellenagglomerate in den binären Systemen $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN und SiC

Um ein besseres Verständnis für die hier angestrebten Untersuchungen von atomaren freien Volumen in den ternären und quaternären Keramiken des Systems Si-B-C-N mit der Positronenzerstrahlungsspektroskopie zu bekommen, wurden zunächst freie Positronenzustände sowie der Einfang von Positronen an Leerstellen in den thermodynamisch stabilen binären Verbindungen Siliziumnitrid, Bornitrid und Siliziumkarbid untersucht [57]. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Lebensdauermessungen an unterschiedlichen Modifikationen dieser Verbindungen vorgestellt. Zusätzlich wird an der hexagonalen (6H) Struktur von Siliziumkarbid beispielhaft gezeigt, wie auf den beiden Untergittern Leerstellen selektiv erzeugt und durch zusätzliche Messung der Dopplerverbreiterung der Zerstrahlungsquanten diese Leerstellen zuverlässig identifiziert werden können.

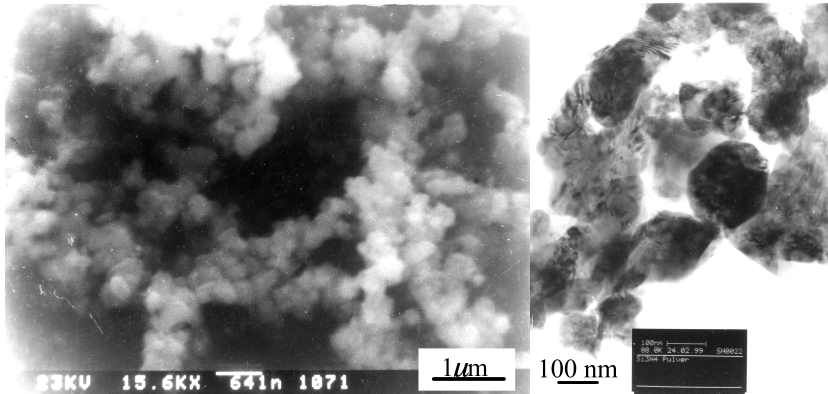
## 3.1 Defektuntersuchung in Siliziumnitrid

Die Untersuchung der Defektstruktur in Siliziumnitrid wurde an  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  und  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  Pulvern und Formkörpern durchgeführt. Die Pulverproben wurden am Pulvermetallurgischen Laboratorium des Max-Planck-Instituts für Metallforschung, Stuttgart, hergestellt. Sie wurden nassgemahlen und nasschemisch ge-

---

<sup>1</sup>\*1879 – †1955, deutscher Physiker, Nobelpreis für Physik 1921

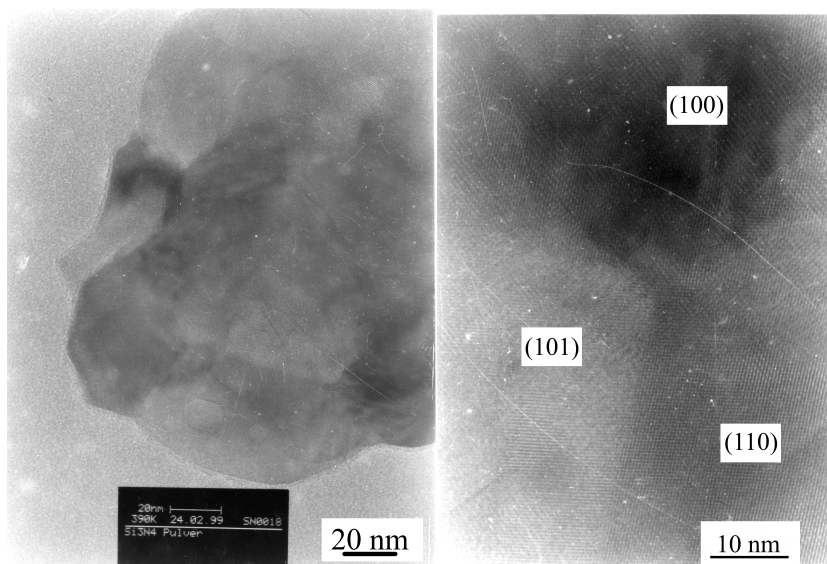
reinigt, um oxidische Ausscheidung möglichst vollständig zu beseitigen. Die chemische Analyse ergab einen Restsauerstoffgehalt von 1,05 Gew. %.



**Abbildung 3.1:** Bilder der Rasterelektronen- (links) und Transmissionselektronenmikroskopie (rechts) der  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Pulverprobe im Herstellungszustand. Sie zeigen eine schmale Verteilung der Partikelgröße um 300 nm.

Eine polykristalline, hochreine  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Formkörperprobe (Plättchen mit ca. 8 mm Durchmesser und 1 mm Dicke) wurde von Reimanis et al. [58] durch Abscheidung aus der Dampfphase (CVD) hergestellt. Diese Probe wurde uns von E. Butchereit von der Universität Tübingen zur Verfügung gestellt. Eine polykristalline  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  Formkörperprobe (Plättchen ca.  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ ) wurde vom Fraunhofer-Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe in Dresden durch heißisostatisches Pressen ( $1840^\circ\text{C}$ , 90 min, 0,1 MPa  $\text{N}_2$ , 30 MPa) mit Sinteradditiven (5 Gew. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 2,5 Gew. %  $\text{SiO}_2$ ) präpariert [59]. Trotz der relativ hohen Verunreinigung ist diese Probe auf Grund der erzielten Korngröße von  $10 \mu\text{m}$ , die bedeutend größer ist als die Diffusionslänge des thermalisierten Positrons ( $L_+ \approx 100 \text{ nm}$ ), für unsere Untersuchungen interessant.

Unter Berücksichtigung der empirischen Relation zwischen Positronlebensdauer und Valenzelektronendichte wird für fehlstellenfreies Siliziumnitrid sowohl für die  $\alpha$ - als auch für die  $\beta$ -Phase eine freie Positronlebensdauer von  $\tau_f = 148 \text{ ps}$  erwartet [57].



**Abbildung 3.2:** Bilder der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie der  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulverprobe im Herstellungszustand. Die Polykristallinität ist im linken Bild durch die Orientierungsänderung der atomaren Ebenen erkennbar. Im rechten Bild beobachtet man bei noch höherer Vergrößerung Nanokristalle mit einer Größe zwischen 40 und 100 nm.

Zur Berechnung der freien Positronlebensdauer aus den Komponenten der Positronlebensdauerspektren wurden die Ratengleichungen für der Anzahl der Positronen im freien Zustand  $n_f$  und die Anzahl in den eingefangenen Zuständen zweier unterschiedlicher Defekttypen  $n_1$  und  $n_2$  ohne Wechselwirkung der einzelnen Zustände aufgestellt:

$$\frac{dn_f}{dt} = -\frac{n_f}{\tau_f} - \sigma_1 C_1 n_f - \sigma_2 C_2 n_f \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_1} + \sigma_1 C_1 n_f \quad (3.2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2} + \sigma_2 C_2 n_f \quad (3.3)$$

Diese gelten unter den Voraussetzungen, dass sich bei  $t = 0$  alle Positronen  $n_0$  im freien Zustand befinden, eingefangene Positronen aus den Haftstellen vor ihrer Zerstrahlung nicht mehr entweichen und die spezifischen Einfangraten  $\sigma_i$  zeitunabhängig sind.

Nach Lösen dieser Differentialgleichungen erhält man für die Gesamtzerstrahlungsrate  $dn/dt$ :

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{n_f}{\tau_f} + \frac{n_1}{\tau_1} + \frac{n_2}{\tau_2} \\ &= n_0 \left[ \left( \frac{1}{\tau_f} + \frac{\sigma_1 C_1}{1 - \frac{\tau_1}{\tau_0}} + \frac{\sigma_2 C_2}{1 - \frac{\tau_2}{\tau_0}} \right) e^{-\frac{t}{\tau_0}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sigma_1 C_1}{1 - \frac{\tau_1}{\tau_0}} e^{-\frac{t}{\tau_1}} - \frac{\sigma_2 C_2}{1 - \frac{\tau_2}{\tau_0}} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right] \end{aligned} \quad (3.4)$$

mit der Residenzzeit  $\tau_0$  des Positrons

$$\tau_0 = \left[ \frac{1}{\tau_f} + \sigma_1 C_1 + \sigma_2 C_2 \right]^{-1} \quad (3.5)$$

im freien Zustand. Diese Zeit, die aus dem Positronlebensdauerspektrum entnommen werden kann, ist beim Vorliegen von Haftstellen immer kleiner als die freie Positronlebensdauer und kann bei hohen Haftstellenkonzentrationen  $C_1, C_2, \dots$  gegen Null gehen.

Durch Integration ergibt sich für die Intensitäten der einzelnen Zerstrahlungskomponenten

$$I_1 = \int_0^\infty -\frac{\sigma_1 C_1}{1 - \frac{\tau_1}{\tau_0}} e^{-\frac{t}{\tau_1}} dt = -\frac{\sigma_1 C_1}{\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0}} \quad (3.6)$$



$$I_2 = \int_0^{\infty} -\frac{\sigma_2 C_2}{1 - \frac{\tau_2}{\tau_0}} e^{-\frac{t}{\tau_2}} dt = -\frac{\sigma_2 C_2}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_0}} \quad (3.7)$$

$$I_0 = 1 - I_1 - I_2 \quad (3.8)$$

Durch Einsetzen erhält man für die freie Lebensdauer  $\tau_f$

$$\tau_f = \left( \frac{I_0}{\tau_0} + \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

Für die Zerstrahlung im freien Zustand und in nur einer Art von Haftstelle ergibt sich nach dem sogenannten Zwei-Zustands-Modell für die freie Lebensdauer  $\tau_f$ :

$$\tau_f = \left( \frac{I_0}{\tau_0} + \frac{I_1}{\tau_1} \right)^{-1} \quad (3.10)$$

In Tabelle 3.1 sind die weit höheren gemessenen Positronlebensdauern zusammen mit der aus Gleichung 3.9 bestimmten freien Positronlebensdauer zusammengestellt. Die mit Hilfe von Gleichung 3.9 berechnete freie Positronlebensdauer  $\tau_f = 230$  ps in der  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Formkörperprobe ist deutlich höher als die erwartete von 148 ps. Diese Abweichung ist auf die Einfachheit des Modells zurück zu führen, in dem ein Entkommen bereits eingefangener Positronen ausgeschlossen wurde. In den anderen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Proben zeigen die erhöhten Positronlebensdauern, dass in allen Fällen Sättigungseinfang von Positronen an leerstellenartigen Defekten unterschiedlicher Größe stattfindet.

Die in den Pulverproben gemessene Komponente  $\tau_1 \approx 200$  ps mit einer Intensität  $I_1 \approx 42\%$  kann der Zerstrahlung von Positronen in Einzelleerstellen oder Versetzungen zugeordnet werden, wenn man die Erhöhung der Positronlebensdauer mit den Ergebnissen der Positronenzerstrahlung in Silizium [42] vergleicht. Die zweite Lebensdauerkomponente  $\tau_2 = 340$  bis  $370$  ps entspricht der Positronlebensdauer in Leerstellenagglomeraten oder Nanoporen in den Kristalliten oder Grenzflächen. Die dritte Komponente  $\tau_3 = 1500$  ps mit ihrer nur sehr geringen Intensität  $I_3 \approx 1,5\%$  kann der Bildung von Ortho-Positronium in größeren freien Volumen oder an freien Oberfläche zugeordnet werden.

	$\tau_m$ [ps]	$\tau_0$ [ps]	$\tau_1$ [ps]	$\tau_2$ [ps]	$\tau_3$ [ps]	$I_0$ [%]	$I_1$ [%]	$I_2$ [%]	$I_3$ [%]	$\tau_f$ [ps]
<u>Pulver</u>										
$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (1)	314		193	356	1360		37,3	61,0	1,7	
$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (2)	312		204	375	1510		47,4	51,0	1,6	
$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	316		221	358	1560		44,0	55,0	1,0	
<u>Formkörper</u>										
$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	281	106	298	430		20,0	59,0	21,0		230
$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	290		183	319	830		25,0	74,0	1,0	

**Tabelle 3.1:** Mittlere Positronlebensdauern  $\tau_m$ , die Lebensdauerkomponenten  $\tau_i$  mit den Intensitäten  $I_i$  und die aus den Messdaten nach Gleichung 3.9 berechnete freie Positronlebensdauer  $\tau_f$  in verschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Proben. Die Messungen (2) wurden bei Raumtemperatur nach Auslagerung der Probe (1) in Argon-Atmosphäre bei 1000 °C durchgeführt. Die freie Positronlebensdauer wurde mit Hilfe des Drei-Zustands-Modells (siehe Gleichung 3.9) berechnet.

Aus Bildern der Rasterelektronenmikroskopie wurde in den Pulverproben eine schmale Verteilung der Korngröße um 300 nm gefunden. Die Analyse der Röntgenbeugungsspektren und der Aufnahme der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie ergaben eine Kristallitgröße von 40 nm bis 120 nm [57]. Diese Ergebnisse bekräftigen die Annahme der Positronenzerstrahlung in Grenzflächen, da wegen der Diffusionslänge  $L_+ \approx 100$  nm des thermalisierten Positrons in defektfreien Kristalliten das Positron jeweils zu den Grenzflächen diffundieren kann. Schließlich wurde auch beim Auslagern der Pulverproben bei  $T_a = 1000$  °C in Argonatmosphäre (1 bar) keine wesentliche Änderung der Lebensdauern beobachtet, was zusätzlich die Zerstrahlung der Positronen in Defekten in den Grenzflächen bestätigt. Untersuchungen an nanostrukturiertem Siliziumnitrid [60], das durch laserinduzierte chemische Abscheidung aus der Dampfphase (CVD) hergestellt wurde, zeigen ähnliche Ergebnisse in den Positronlebensdauermessungen, die auch dort der Zerstrahlung von Positronen in Leerstellenagglomeraten, Grenzflächen und größeren freien Volumen zugeordnet werden.

Die ähnlichen Größen der Einheitszellen und Massendichten bei den unterschiedlichen Siliziumnitridmodifikationen der Formkörperproben lassen nahezu gleiche freie Positronlebensdauern erwarten. Beide untersuchte Proben haben Körner von einigen Mikrometern bis Millimetern. Bei diesen Korngrößen findet keine Zerstrahlung außerhalb der Körner statt. Die mit CVD hergestellte  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Probe zeigt drei Lebensdauerkomponenten. Die sehr kurze Lebensdauer  $\tau_0 = 106$  ps ist auf den unvollständigen Einfang von Positronen in Defekten zurückzuführen. Die Lebensdauer  $\tau_1 = 298$  ps kann Leerstellenagglomeraten oder Versetzungsringen zugeschrieben werden, die durch das CVD-Herstellungsverfahren entstehen [58] und zu Restspannungen beitragen. Im Gegensatz zu den Pulverproben wird bei der durch CVD hergestellten  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Probe keine Positroniumbildung beobachtet. Die Komponente  $\tau_2 = 430$  ps mit der Intensität  $I_2 = 21$  % kann größeren freien Volumen im Kristallit zugeordnet werden. Dies können vor allem Risse parallel zur Basisebene sein, die durch die auftretenden Spannungen beim Abkühlen der Probe bei der Herstellung entstehen [58].

In der heißgepressten  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Probe wurde keine Zerstrahlung im freien Zustand in den Kristalliten festgestellt. Die beobachtete Lebensdauerkomponente  $\tau_1 = 183$  ps kann der Zerstrahlung in Silizium- und Stickstoffleerstellen in den Kristalliten zugeordnet werden. Dies ergibt sich aus dem Ver-

gleich mit den Defektuntersuchungen in Siliziumkarbid (siehe Kapitel 3.3) mit den fast gleichen freien Positronlebensdauern von 146 ps bzw. 148 ps, die unter Berücksichtigung der Valenzelektronendichten von Siliziumkarbid ( $\rho_{\text{ev}} = 386,39 \text{ nm}^{-1}$ ) mit Siliziumnitrid ( $\rho_{\text{ev}} = 437,06 \text{ nm}^{-1}$ ) ermittelt wurden [57]. Die zweite Lebensdauerkomponente  $\tau_2 = 319 \text{ ps}$  kann wie schon bei der  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Probe vielleicht Versetzungsringen zugeordnet werden, die auch in heißgepressten Proben beobachtet worden sind [61]. Die schwache ( $I_3 = 1\%$ ), dritte Komponente  $\tau_3 = 830 \text{ ps}$  deutet auf die Bildung von Positronium an Oberflächen und in Nanoporen hin.

## 3.2 Defektuntersuchungen in Bornitrid

Die Untersuchung von Bornitrid wurde an der hexagonalen und der kubischen Phase dieses Materials durchgeführt. Das hexagonale Bornitrid (h-BN) lieferte die Firma H. C. Stark GmbH, Berlin als Pulver. Die Korngröße lag bei  $\approx 3 \mu\text{m}$ . Die chemische Analyse ergab einen Borgehalt von 42,5 Gew.% (49,8 at%) und einen Stickstoffgehalt von 55,5 Gew.% (50,2 at%). Sowohl dieses Pulver als auch durch Heißpressen des Pulvers hergestellte Formkörper wurden untersucht. Die kubischen Bornitridproben (c-BN) wurde zum einen von DeBeers Deutschland als polykristalline Formkörper mit einer Reinheit von 99% und einer Kristallitgröße  $< 50 \mu\text{m}$  (c-BN(#1)) geliefert und zum anderen von SANDVIK<sup>1</sup> mit einer Reinheit von 98% (2% AlN, AlB<sub>2</sub> und WC), einer mittleren Korngröße von  $25 \mu\text{m}$  und einer Dichte  $\rho = 3,5 \text{ g/cm}^3$  hergestellt.

In Tabelle 3.2 sind die durch numerische Analyse der gemessenen Spektren erhaltenen Lebensdauerkomponenten und die nach dem Zwei- bzw. Dreizustandsmodell (siehe Gl. 3.9, 3.10) berechnete freie Positronlebensdauer aufgelistet.

Im Herstellungszustand ist die mittlere Positronlebensdauer  $\tau_m$  im kubischen Bornitrid ( $\tau_m \approx 180$  bis  $212 \text{ ps}$ ) niedriger als im hexagonalen ( $\tau_m \approx 343$  bis  $367 \text{ ps}$ ), was mit den Erwartungen aus relativen Betrachtungen der Elektronenvalenzdichte  $\rho_{\text{ev}}$  übereinstimmt. Diese ist für kubisches Bornitrid  $676,86 \text{ e}^-/\text{nm}^3$  oder für hexagonales Bornitrid  $442,46 \text{ e}^-/\text{nm}^3$  [57]. Die Verwendung der mittleren Valenzelektronendichte zur Berechnung von freien Po-

<sup>1</sup>über die Firma E. C. Winter & Sohn GmbH bezogen

	$\tau_m$ [ps]	$\tau_0$ [ps]	$\tau_1$ [ps]	$\tau_2$ [ps]	$\tau_3$ [ps]	$I_0$ [%]	$I_1$ [%]	$I_2$ [%]	$I_3$ [%]	$\tau_f$ [ps]
<u>Pulver</u>										
h-BN	343	175	401	990		37,0	58,0	5,0		277
h-BN*	273	157	410	1530		59,8	39,0	1,2		210 <sup>†</sup>
<u>Formkörper</u>										
h-BN	367	150	393	620		29,0	52,0	19,0		280
h-BN*	363	173	460	760		37,8	59,0	3,2		285
c-BN(#1)	211		145	316	1010		66,8	32,0	1,2	
c-BN(#2)	182		133	284	1340		72,4	27,0	0,6	

**Tabelle 3.2:** Mittlere Positronlebensdauer  $\tau_m$ , die Lebensdauerkomponenten  $\tau_i$  mit den Intensitäten  $I_i$  und die aus den Messdaten nach Gleichung 3.9 (<sup>†</sup> nach Gleichung 3.10) berechnete freie Positronlebensdauer  $\tau_f$  aus der Analyse der Positronlebensdauerspektren von hexagonalem (h-BN) und kubischem (c-BN) Bornitrid. Die markierten (\*) Proben wurden bei 1000 °C für 2 h in Argonatmosphäre (1 bar) ausgelagert.

sitronlebensdauern kann im Falle von stark anisotropen Festkörpern zu zu kleinen Werten von  $\tau_f$  führen. So wird im Falle von Graphit eine viel höhere Positronlebensdauer ( $\tau_f = 212$  ps [62]) als im Diamant ( $\tau_f = 110$  ps [62, 63]) gemessen.

Aus dem Zusammenhang der freien Positronlebensdauer und der Valenzelektronendichte (siehe Abb. 2.4) kann für kubisches Bornitrid eine freie Positronlebensdauer von ungefähr 111 ps erwartet werden [57]. Theoretische Untersuchungen [64, 65, 66] lieferten Werte für die freie Positronlebensdauern von 99–118 ps. Aus dem Vergleich der unterschiedlichen freien Positronlebensdauern in den Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Diamant auf Grund der unterschiedlichen Gitterstrukturen kann für die hexagonale Phase von Bornitrid aus dem kubischen Bornitrid mit einer ähnlichen Anisotropie der Gitterparameter  $c/a$  (siehe Tabelle 3.3) und ähnlichen Elektronendichten und atomaren Bindungen eine freie Lebensdauer von  $\tau_f = 215$  ps abgeschätzt werden. Dieselbe freie Positronlebensdauer ergibt sich aus dem Vergleich der Verhältnisse der mittleren Atomvolumen von Graphit und Diamant  $\Omega_{\text{Graphit}}/\Omega_{\text{Diamant}} = 1,55$  mit dem fast gleichen Verhältnis für h-BN und c-BN  $\Omega_{\text{h-BN}}/\Omega_{\text{c-BN}} = 1,53$ , wenn man die Abhängigkeit der freien Positronlebensdauer vom mittleren Atomvolumen in Betracht zieht.

Die mit dem Zwei-Zustands-Modell berechnete freie Lebensdauer in h-BN von 210 ps unter der Annahme, dass die Positronlebensdauerkomponente mit der geringen Intensität  $I_2 = 1,2\%$  vernachlässigt werden kann und nur ein Typ von Defekten vorhanden ist, stimmt relativ gut mit der abgeschätzten freien Positronlebensdauer überein. Die mit dem Drei-Zustands-Modell für die restlichen Bornitrid-Proben berechneten freien Positronlebensdauern (siehe Tab. 3.2) liegen über dem Wert von 210 ps, so dass dieses Modell die Situation wohl nicht präzise beschreibt.

	c-BN	h-BN	Diamant	Graphit
$\rho_{ev}$ [ $\text{e}^-/\text{nm}^3$ ]	676,86	442,46	704,56	453,27
$c/a$		2,66		2,72
$\Omega$ [ $10^{-3} \text{ nm}^3$ ]	5,91	9,035	5,673	8,821

**Tabelle 3.3:** Valenzelektronendichten  $\rho_{ev}$ , Anisotropiefaktor  $c/a$  und mittleres Atomvolumen  $\Omega$  in hexagonalem und kubischem Bornitrid, Graphit und Diamant.

Die im Herstellungszustand im hexagonalen Bornitrid gefundenen Residenzzeiten  $\tau_0 \approx 150$  bis  $175$  ps deuten auf den unvollständigen Einfang von Positronen an Haftstellen hin. Die zweite Positronlebensdauer  $\tau_1 \approx 393$  bis  $401$  ps kann der Zerstrahlung in freiem Volumen von ungefähr 7 bis 9 fehlenden Atomen zugeordnet werden. Die im h-BN-Pulver gefundene dritte Komponente  $\tau_2 = 990$  ps weist auf die Zerstrahlung von Positronium an Oberflächen mit einem Pick-off Prozess [38] hin. Diese dritte Komponente ist in der Formkörperprobe deutlich niedriger mit  $\tau_2 = 620$  ps mit einer allerdings hohen Intensität  $I_2 = 19\%$ . Diese kann einer Restporosität beim Sintern zugeordnet werden.

Nach dem Auslagern der hexagonalen Proben nimmt die mittlere Lebensdauer  $\tau_m$  im Pulver deutlich auf  $273$  ps ab, während sie in der Formkörperprobe nahezu unverändert ist. In der Pulverprobe nimmt die Residenzzeit der Positrons  $\tau_0$  auf  $157$  ps ab. Dies deutet, wenn eine gleichbleibende spezifische Positroneneinfangrate  $\sigma$  angenommen wird, auf die Zunahme der Defektkonzentration  $C$  hin (siehe Gl. 3.5). Die Leerstellenagglomerate von ca. 8 fehlenden Atomen werden etwas größer entsprechend dem Anstieg der Positronlebensdauer auf  $410$  ps. Sowohl die Zunahme der Defektkonzentration als auch das Wachsen vorhandener Defekte deutet darauf hin, dass leerstellenartige Defekte ausheilen und sich diese zu neuen Agglomeraten zusammenschließen bzw. sich diese Defekte an bestehende Agglomerate im Sinne der Ostwald-Reifung anlagern.

Unter der Annahme, dass diese Leerstellenagglomerate die einzigen vorhandenen Defekte noch in diesem Material sind, lässt sich mit Hilfe des Zwei-Zustand-Modells für den Einfang von Positronen eine freie Positronlebensdauer von  $\tau_f \approx 209$  ps berechnen, welche mit obiger Annahme des Einfangs zwischen den hexagonalen Schichten relativ gut übereinstimmt. Die Gesamteinfangrate  $\sigma C$  beträgt in diesem Modell  $1,57 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Geht man von einer spezifischen Positroneneinfangrate von  $5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  bis  $5 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  aus, die in Leerstellenagglomeraten 10 bis 100 mal höher sein kann als in Einzelleerstellen in Metallen [67], kann eine Konzentration  $C_V = 3 \cdot 10^{-8}$  bis  $C_V = 3 \cdot 10^{-7}$  abgeschätzt werden.

Im h-BN Formkörper nimmt die Defektkonzentration nach dem Auslagern ab, was sich in der Zunahme der Residenzzeit des Positrons  $\tau_0$  von  $150$  ps auf  $173$  ps äußert. Die zweite Lebensdauerkomponente  $\tau_1$  steigt von  $393$  ps auf  $460$  ps an, was auch hier auf das Wachsen von Leerstellenagglomeraten hindeutet. Die relative Intensität der ebenfalls ansteigenden dritten Komponente

nimmt während des Ausheilens drastisch von 19 % auf 3 % ab, was mit einem weiteren Ausheilen von Poren in diesem Material begründet werden kann.

In defektfreiem kubischem Bornitrid erwartet man die Zerstrahlung von Positronen im freien Zustand mit einer aus der Valenzelektronendichte berechneten Lebensdauer  $\tau_f = 111$  ps. Diese wird bei den Positronlebensdauermessungen nicht gefunden, was auf das Vorhandensein struktureller Leerstellen hindeutet. Auch eine kleinere Lebensdauer als die abgeschätzte freie Positronlebensdauer wurde nicht gefunden, was auf Sättigungseinfang der Positronen in diesen Defekten schließen lässt. Man findet bei den Positronlebensdauer-messungen im wesentlichen nur zwei Lebensdauern, die dritte kann auf Grund der geringen Intensität bei der Diskussion vernachlässigt werden. Die erste Lebensdauer  $\tau_1 = 133$  bis 145 ps kann dem Einfang von Positronen an Leerstellen auf dem Bor-Untergitter, die auf Grund des Ladungsübertrags im ungestörten Gitter negativ geladen sein sollten [68], zugeordnet werden. Die Lebensdauer  $\tau_2 = 284$  bis 316 ps deutet auf die Zerstrahlung in atomaren freien Volumen von 5 bis 7 fehlenden Atomen hin, die trotz des Heißpressens bei der Herstellung noch vorhanden sind.

### 3.3 Erzeugung und Identifizierung von Gitterleerstellen auf den beiden Untergittern von Siliziumkarbid

Die Defektstruktur, die für atomare Prozesse als auch elektrische Eigenschaften verantwortlich ist [69, 70, 71, 72, 73], wurde an Siliziumkarbid auf Grund der potentiellen Anwendungen in der Halbleiterindustrie schon vielfach diskutiert. In den bisher vorgestellten Untersuchungen an Siliziumnitrid und Bornitrid wurde versucht, die nach der Herstellung möglicherweise auf Grund von Abweichungen in der Stöchiometrie vorhandenen Defekte mit der Positronlebensdauer nachzuweisen. Im Folgenden stellen wir nun am Beispiel von stöchiometrischem hexagonalem 6H-SiC vor, wie mit Hilfe der Positronenzerstrahlungsspektroskopie Leerstellen auf den beiden Untergittern spezifisch nachgewiesen werden können, die zuvor in den zunächst defektfreien Kristall wahlweise auf dem Kohlenstoff- oder dem Siliziumuntergitter eingeführt wurden [74].



### 3.3.1 Leerstellen auf den einzelnen Untergittern in 6H-Siliziumkarbid – Erzeugung und Nachweis

Siliziumkarbid in der hexagonalen Struktur (6H-SiC) eignet sich für die Untersuchungen der Möglichkeiten der Bestimmung der chemischen Umgebung von Leerstellen mit der Positronenzerstrahlung besonders, weil die Atome der einzelnen Untergitter ausschließlich von Atomen des entsprechend anderen Untergitters umgeben sind (siehe Abb. 3.3). Ein weiterer wesentlicher Aspekt für die Untersuchung ist die Bildung von SiC in den in Kapiteln 4 und 5 untersuchten ternären oder quaternären Keramiken.

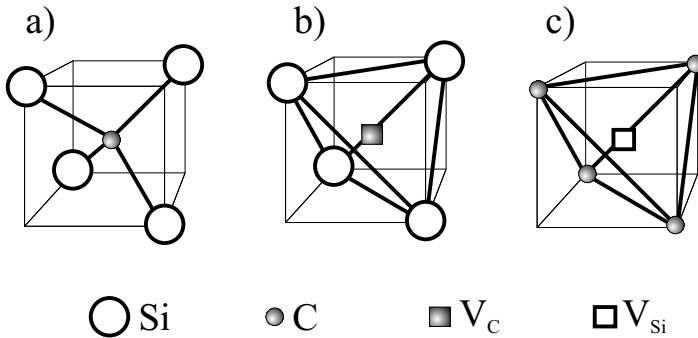
Die hier vorgestellten Messungen wurden an einkristallinen 6H-SiC Proben mit einer  $5\mu\text{m}$  dicken, epitaktisch aufgewachsenen 6H-SiC Schicht durchgeführt. Die Ergebnisse stammen hauptsächlich von der Zerstrahlung im Substrat auf Grund der mittleren Positroneneindringtiefe von  $80\mu\text{m}$ . Dieses negativ dotierte Substrat ( $1,4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  Stickstoffdotierung) wurde von der Firma Cree Inc., USA, hergestellt.

Der spezifische Nachweis von atomaren Leerstellen auf dem einen oder anderen Untergitter von Siliziumkarbid erfolgte in folgenden Schritten:

1. selektive Erzeugung von Leerstellen auf dem einen oder anderen Untergitter,
2. spezifische Nachweis der Leerstellennatur der Defekte mit der Positronlebensdauer messung,
3. Bestimmung der chemischen Umgebung dieser Leerstellen und
4. Vergleich mit theoretischen Untersuchungen [53].

#### 3.3.1.1 Die selektive Erzeugung von Leerstellen durch Elektronenbestrahlung und der Nachweis mit Positronlebensdauer messungen

Die Leerstellen wurden durch die Bestrahlung der Proben mit Elektronen unterschiedlicher Energie erzeugt. Die Elektronenbestrahlung wurde am Dynamitron Beschleuniger des Instituts für Strahlenphysik der Universität Stuttgart durchgeführt. Die Elektronendosen lagen in der Größenordnung von  $10^{23} \text{m}^{-2}$ , um die erforderliche Leerstellenkonzentration für den Einfang von Positronen zu erreichen.



**Abbildung 3.3:** Im Bild a) die nächsten Nachbarn eines Atoms im ungestörten SiC-Kristall. Die nächsten Nachbarn eines Atoms sind ausschließlich Atome des anderen Untergitters. In den Bildern b) und c) ist die Umgebung einer Kohlenstoff- ( $V_C$ ) bzw. einer Silizium-Leerstelle ( $V_{Si}$ ) dargestellt.

Die Verlagerungsschwellenenergie  $E_d$  von Silizium- oder Kohlenstoffatomen beträgt 40 eV [56]. Um Leerstellen zu erzeugen, muss diese Energie beim Stoß des Elektrons auf das Atom übertragen werden. Bei Bestrahlungen mit Elektronen von 0,23 MeV übersteigt die maximal auf den Kohlenstoff übertragene Energie  $E_t(C) = 51$  eV kaum die Verlagerungsschwellenenergie, so dass nahezu keine Leerstellen auf dem Kohlenstoffuntergitter erzeugt werden. Bei dieser Elektronenenergie ist eine Verlagerung von Siliziumatomen unmöglich. Vor und nach der 0,23 MeV-Bestrahlung beträgt die Positronlebensdauer 146 ps, die für die Zerstrahlung des delokalisierten Positrons im defektfreien Gitter erwartet wird [69] (siehe Abb. 3.4).

Nach der Bestrahlung mit Elektronen mit einer Energie  $E_e = 0,3$  MeV wurde auf Grund der maximal übertragenen Energie auf die Kohlenstoffatome  $E_t(C) = 70$  eV gegenüber der übertragenen Energie auf die Siliziumatome  $E_t(Si) = 30$  eV  $< E_d$  ausschließlich Leerstellen auf dem Kohlenstoffuntergitter erzeugt; die gemessene Positronlebensdauer von  $\tau_{V_C} = 153$  ps entspricht dem für diesen Defekt erwarteten Wert (siehe Tabelle 3.4).

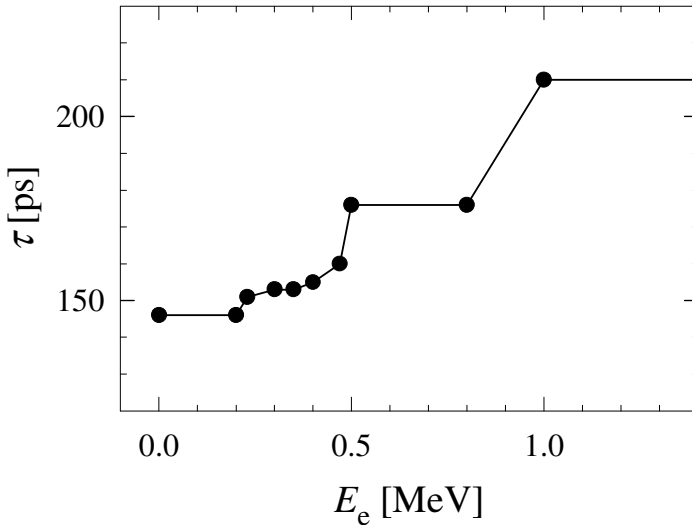
Nach der Bestrahlung mit Elektronen der Energie  $E_e = 0,5$  MeV werden hauptsächlich Si-Atome verlagert. Die Energien  $E_t$  übersteigen sowohl die

Positronenzustand	Diese Arbeit <sup>2</sup> $\tau$ [ps]	Theorie $\tau$ [ps]	Frühere Experimente $\tau$ [ps]
defektfreies SiC	146±1	141 <sup>[52]</sup> , 131 <sup>[53]</sup>	146 <sup>[69]</sup> , 144 <sup>[75]</sup> , 142 <sup>[70]</sup>
V <sub>C</sub> in SiC	153±2	153 <sup>[52]</sup> , 137 <sup>[53]</sup>	160 <sup>[76]</sup>
V <sub>Si</sub> in SiC	176±5	192 <sup>[52]</sup> , 194 <sup>[53]</sup>	260 <sup>[76]</sup>
V <sub>C</sub> – V <sub>Si</sub> in SiC		214 <sup>[52,53]</sup>	180±10 <sup>[69]</sup> , 209 <sup>[70]</sup>
V <sub>Si</sub> – V <sub>Si</sub> in SiC	210±2	196 <sup>[52]</sup>	
Diamant	130±10	90-92 <sup>[63]</sup>	110 <sup>[62]</sup> , 107 <sup>[75]</sup>
Graphit	216±2	185±6 <sup>[63]</sup>	212 <sup>[62]</sup> , 210 <sup>[77]</sup>
Silizium	219±1	221 <sup>[78]</sup>	218 <sup>[79]</sup>

**Tabelle 3.4:** Positronenlebensdauern für die Zerstrahlung in defektfreiem Siliziumkarbid, Diamant und Graphit und in Leerstellen im Vergleich zu früheren Experimenten und theoretischen Ergebnissen.

Verlagerungsschwellenenergie der Kohlenstoff- als auch der Siliziumatome, allerdings ist der Wirkungsquerschnitt für die Verlagerung der Siliziumatome ( $\sigma_d(\text{Si}) = 2,6 \cdot 10^{-27} \text{ m}^2$ ) [56] größer als von Kohlenstoffatomen ( $\sigma_d(\text{C}) = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ m}^2$ ). Die höhere spezifische Einfangrate der Siliziumleerstellen auf Grund deren negativer Ladung [80, 81] in n-dotiertem Silizium lässt einen fast ausschließlichen Einfang von Positronen in Siliziumleerstellen erwarten mit einer Positronenlebensdauer von  $\tau_{\text{V}_{\text{Si}}} = 176 \text{ ps}$ , welcher dem theoretisch vorhergesagten Wert recht nahe kommt (siehe Tabelle 3.4).

<sup>2</sup>in Zusammenarbeit mit Dr. A. A. Rempel et al. [74]



**Abbildung 3.4:** Die Abhängigkeit der gemessenen Positronlebensdauer  $\tau$  von der Energie der Elektronen bei der Bestrahlung. Die einzelnen Stufen lassen sich verschiedenen Zuständen des Positrons zuordnen: Ohne Elektronenbestrahlung der Zerstrahlung von Positronen im delokalisierten freien Zustand im defektfreien Kristall ( $\tau_f = 146$  ps) und der Zerstrahlung von Positronen durch Einfang an Leerstellen auf dem Kohlenstoff- ( $\tau_{V_C} = 153$  ps) bzw. dem Siliziumuntergitter ( $\tau_{V_{Si}} = 176$  ps) oder durch Einfang an Doppelleerstellen ( $\tau_{V_{Si-Si}} = 210$  ps).

Bei der Bestrahlung mit 1 MeV bis 2,5 MeV finden wir einen leerstellenähnlichen Defekt mit einer Positronlebensdauer von 210 ps, den wir dem Einfang von Positronen an einer Silizium-Doppelleerstelle ( $V_{Si} - V_{Si}$ ) zuschreiben.

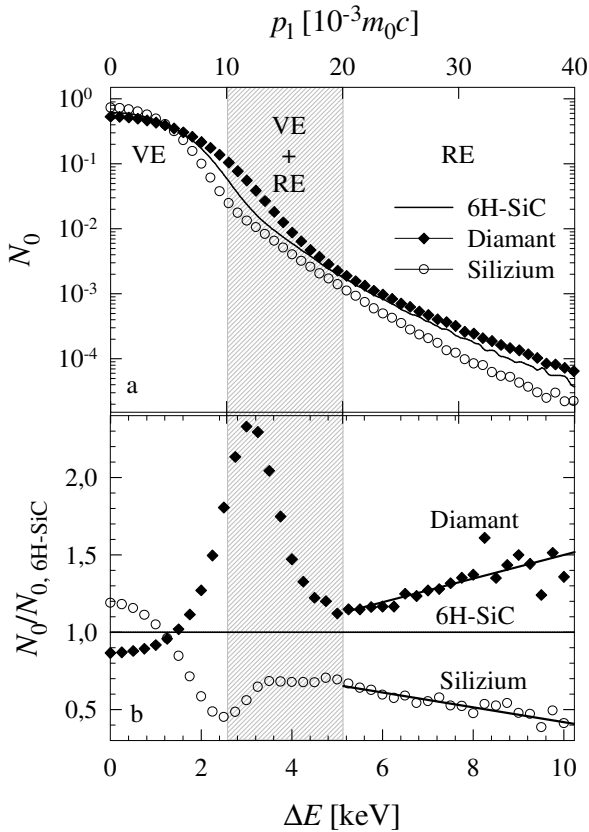
Diese Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt mit den Ergebnissen der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten verglichen.

### 3.3.1.2 Die chemische Umgebung von Leerstellen in Siliziumkarbid

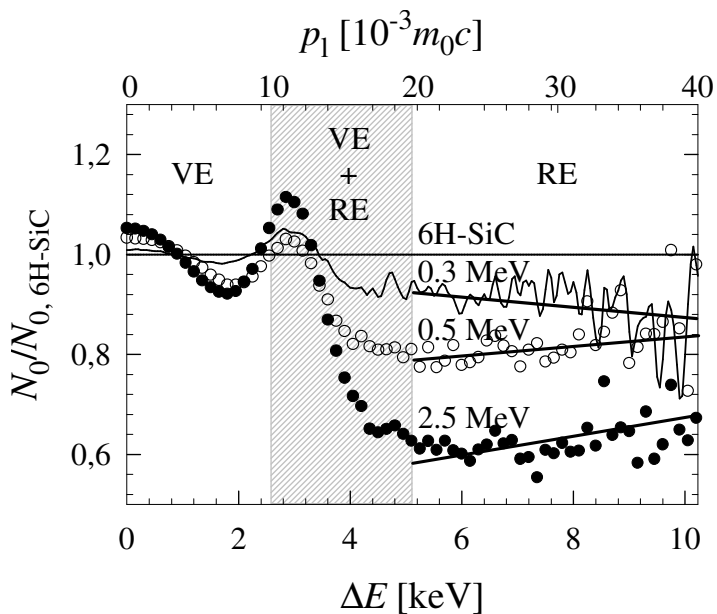
Die in Abschnitt 2.3 vorgestellte Methode zur Bestimmung der chemischen Umgebung mit Hilfe der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten im Bereich hoher Energiever-

breiterungen haben wir zur weiteren Bestimmung der Leerstellen auf den einzelnen Untergittern herangezogen. In Abb. 3.5 ist in der Quotientenauftragung der Spektren der Reinelemente im Bereich der Verbreiterung von  $5 \text{ keV} \leq \Delta E \leq 10 \text{ keV}$  deutlich der Unterschied der Steigungen zwischen Diamant, Silizium und unbestrahltem Siliziumkarbid zu sehen. Die Lage des Spektrums von defektfreiem Siliziumkarbid zwischen den Spektren von Silizium und Diamant rührt von der Zerstrahlung des Positrons im delokalisierten Zustand sowohl mit Rumpfelektronen des Siliziums als auch mit denen des Kohlenstoffs her [53].

Nach der Bestrahlung des defektfreien Siliziumkarbids mit Elektronen unterschiedlicher Energie sieht man in der Auftragung der Verhältnisspektren der koinzidenten Messung der Verbreiterung der Positron-Elektron-Zerstrahlungsquanten der bestrahlten zur unbestrahlten Siliziumkarbidprobe (siehe Abb. 3.6) deutlich eine Verschiebung sowohl in der Lage der Spektren als auch in deren Steigung. Verglichen mit den Steigungen der Verhältnisauftragung von Silizium und Diamant zur defektfreien Siliziumkarbidprobe zeigt sich, dass nach der Bestrahlung der Proben mit Elektronen der Energie von  $0,3 \text{ MeV}$  der Zerstrahlungsort ausschließlich von Siliziumatomen umgeben ist. Zusammen mit der Lage des Spektrums der  $0,3 \text{ MeV}$ -bestrahlten Probe, welche eine Verkleinerung des Zerstrahlungsanteils mit Rumpfelektronen zeigt und auf die Zerstrahlung in Leerstellen schließen lässt, und der Messung der Positronlebensdauer, welche eine Lebensdauer von  $153 \text{ ps}$  zeigt, kann dies dem Einfang und der Zerstrahlung des Positrons in Leerstellen auf dem Kohlenstoffuntergitter zugeordnet werden, die durch diese Bestrahlung selektiv auf diesem Untergitter erzeugt wurden. Bei einer Energie der Elektronen von  $0,5 \text{ MeV}$  zeigt sich eine weitere Verringerung des Zerstrahlungsanteils mit Rumpfelektronen durch eine weitere Absenkung des Verhältnisspektrums und eine Änderung der Steigung, die auf eine Kohlenstoffumgebung des Zerstrahlungsortes hindeutet und unter Berücksichtigung der gemessenen Positronlebensdauer der Zerstrahlung in Leerstellen auf dem Siliziumuntergitter zugeordnet. Die noch größere Absenkung des Verhältnisspektrums nach Bestrahlung mit Elektronen der Energie  $2,5 \text{ MeV}$  deutet auf eine weitere Vergrößerung der Leerstelle hin, in der das Positron zerstrahlt. Unter Hinzunahme der Hochimpulssteigerung der Dopplerspektroskopie liegt es nahe, dies der Zerstrahlung in einer Silizium-Doppelleerstelle  $V_{\text{Si}} - V_{\text{Si}}$  zuzuordnen.



**Abbildung 3.5:** Im oberen Teilbild sind die Spektren der koinzidenten Messung der Verbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten von defektfreiem 6H-Siliziumkarbid, Diamant und Silizium aufgetragen. Unten sind die Verhältnisspektren der Messungen an Diamant und Silizium zu defektfreiem Siliziumkarbid dargestellt. Anhand der Steigungen in der Verhältnisauftragung im Bereich von  $5 \text{ keV} \leq \Delta E \leq 10 \text{ keV}$ , die ausschließlich die Zerstrahlung mit Rumpfelektronen (RE) und keinen Valenzelektronenanteil (VE) mehr zeigt, kann eine Zerstrahlungsumgebung mit sowohl Silizium- als auch Kohlenstoffatomen angenommen werden.



**Abbildung 3.6:** Anhand der dargestellten Verhältnisauftragung der mit 0,3 MeV, 0,5 MeV und 2,5 MeV Elektronen bestrahlten SiC–Proben zur unbestrahlten SiC–Probe kann unter Berücksichtigung der in Abb. 3.5 dargestellten Messungen eindeutig die chemische Umgebung des Zerstrahlungsortes und letztendlich das Untergitter, auf welchem die Leerstelle sich befindet, festgestellt werden. Somit ist eine Analyse der durch Elektronenbestrahlung erzeugten Defekte auf den beiden Untergittern möglich.

### 3.4 Zusammenstellung der Identifizierung von Defekten in den binären Verbindungen

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Positronlebensdauermessungen und ihre Zuordnung zu Defekten von Leerstellentyp in den binären Verbindungen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN und SiC zusammengestellt.

Proben	$\tau$ [ps]	Positronenzustand
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	148	freier Zustand
	200±10	Einzelleerstellen, Versetzungen
	298	Leerstellenagglomerate, Versetzungsringe
	340-430	Leerstellenagglomerate, Nanoporen
	1300-1500	große freie Volumen, Oberflächen
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	148	freier Zustand
	183	Silizium- und Stickstoffleerstellen
	319	Versetzungsringe
	830	Nanoporen, Oberflächen
h-BN	215	freier Zustand
	390-460	Leerstellenagglomerate
	620-990	Nanoporen, Oberflächen
c-BN	100-110	freier Zustand
	284-316	Leerstellenagglomerate
6H-SiC	146	freier Zustand
	153	Kohlenstoffleerstelle
	176	Siliziumleerstelle
	210	Si-Doppelleerstelle

**Tabelle 3.5:** Zusammenstellung der Positronlebensdauern und den diesen zugeordneten Defekten. Lebensdauern, die kleiner als die freie Positronlebensdauer sind, zeigen, dass Positronen vor der Zerstrahlung nur teilweise an Leerstellen eingefangen werden.



Der Mann der Wissenschaft  
muss ständig bemüht sein, an  
seinen eigenen Wahrheiten zu  
zweifeln.

José Ortega y Gasset<sup>1</sup>

## Kapitel 4

# Freie Volumen in der ternären Precursor-Keramik $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$

Zur Herstellung der hier untersuchten borfreien ternären Keramik  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$  [82] wurde Polyvinylsilazan VT50 ( $\text{SiN}_{1,5}\text{C}_{2,0}\text{H}_{4,5}$ ) von der Firma Hoechst AG in Frankfurt geliefert. Im ternären Phasendiagramm Si-C-N befindet sich die Zusammensetzung der Keramik auf der Konode C-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (siehe Abb. 4.2).

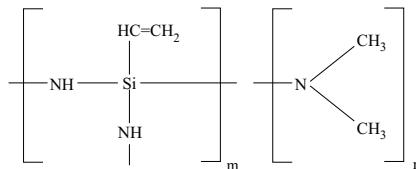
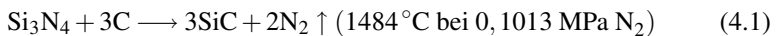
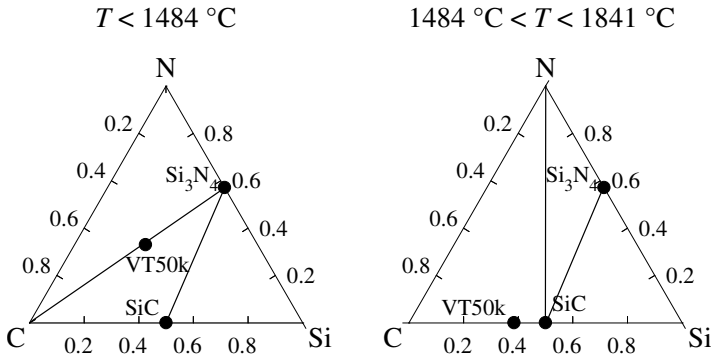


Abbildung 4.1: Struktureinheiten des VT50-Polymers [4, 83].

Die in diesem System thermodynamisch stabilen Phasen bis Temperaturen von 1484 °C bei einem N<sub>2</sub>-Partialdruck von 0,1 MPa sind Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Graphit [25], bei höheren Temperaturen wird auf Grund des vorhandenen freien Kohlenstoffs die Reaktion [11]



<sup>1</sup>\*1883 – †1955, span. Kulturphilosoph, Soziologe u. Essayist



**Abbildung 4.2:** Isotherme Bereiche im System Si-C-N für  $T < 1484\text{ }^\circ\text{C}$  (links) und  $1484\text{ }^\circ\text{C} < T < 1841\text{ }^\circ\text{C}$  [24].

mit Freisetzung von Stickstoff erwartet.

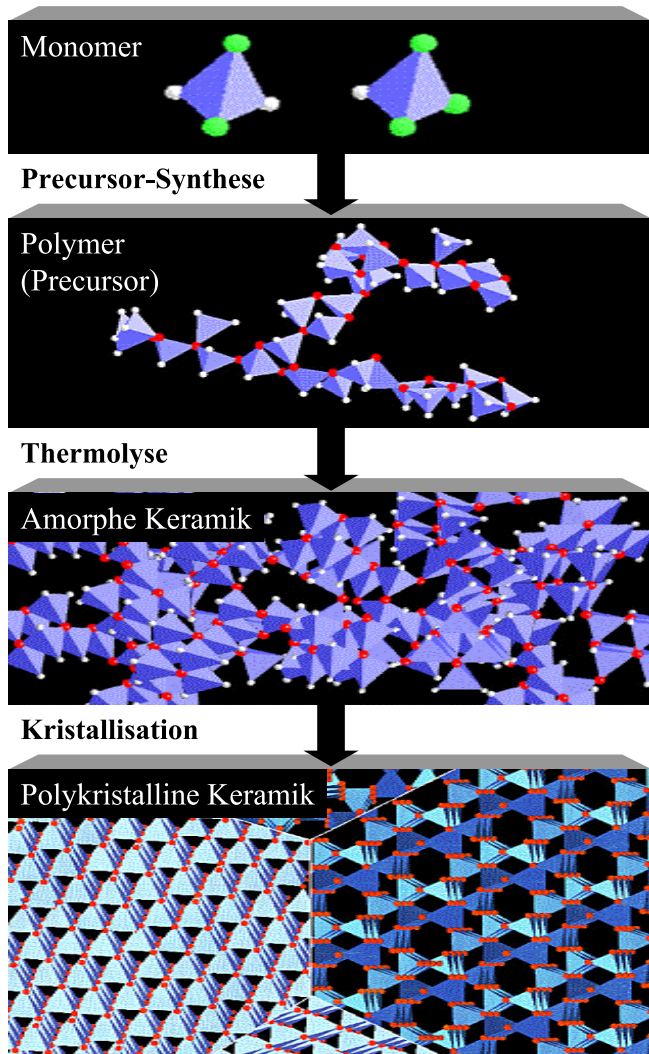
Im Folgenden wird nun mit Hilfe der Positronlebensdauerspektroskopie die Entwicklung der in diesem Material auftretenden atomaren freien Volumen unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Dichtemessungen und Röntgenbeugung diskutiert.

## 4.1 Herstellung und Charakterisierung der $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Keramik

In Abbildung 4.3 ist schematisch die Herstellung von Keramiken aus molekularen Vorstufen dargestellt. Aus monomeren Einheiten wird ein Polymer synthetisiert, das als Vorstufe (Precursor) zur Herstellung der Keramik dient. Durch Thermolyse wird dieser Precursor in eine amorphe Keramik umgewandelt, wobei die Polymere hierbei vernetzt werden und vorhandene Endgruppen wie z.B. Methylgruppen oder Wasserstoff ausgasen. Durch Anlassbehandlungen bei noch höheren Temperaturen entsteht eine polykristalline Keramik. Die Herstellung der hier untersuchten Precursor-Keramik  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$  wird im Folgenden beschrieben.

Das als 50 %-ige Lösung in Tetrahydrofuran (THF) gelieferte Polyvinylsilazan wird bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  destilliert. Das Polymer wird bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  für je eine Stun-

4.1. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$  37



**Abbildung 4.3:** Syntheschema zur Herstellung von Keramiken aus molekularen Vorstufen [1].

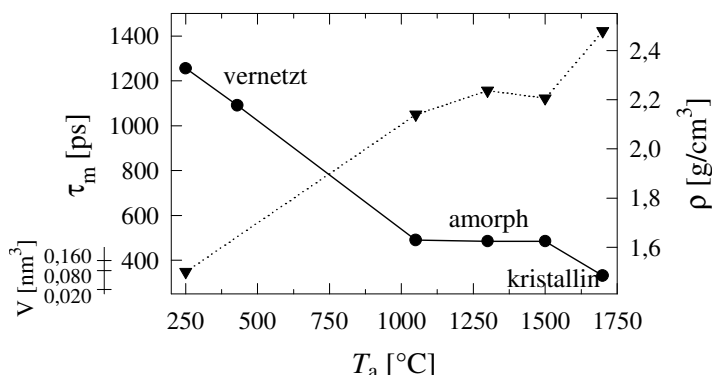
de in Argon und im Vakuum vernetzt. Nach dem Mahlen und Sieben findet die Kompaktierung bei  $150^\circ\text{C}$  für 10 min bei 25 bar statt. Der so erhaltene Grünkörper wird mit einer Heizrate von  $100\text{ K/h}$  bis  $100^\circ\text{C}$  und anschließend mit  $25\text{ K/h}$  bis  $1050^\circ\text{C}$  bei einer Haltezeit von vier Stunden pyrolysiert. Anschließend wird mit einer Rate von  $300\text{ K/h}$  das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Proben wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung und Dichtemessungen bei Raumtemperatur nach Anlassbehandlungen von  $1050^\circ\text{C}$  bis  $1700^\circ\text{C}$  bei Anlassdauern von 2 h bis 102 h charakterisiert. Die Röntgenbeugung wurde an einem Siemens D500 Diffraktometer in einer Bragg-Brentano-Geometrie mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Massendichte  $\rho = m/V$  wurde mit der Archimedes-Methode gemessen, bei der das Volumen der Probe aus dem Auftrieb in einer Flüssigkeit bestimmt wird. Als Messflüssigkeit wurde Dimethylphthalat ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ) gewählt. Diese hat sehr gute Benetzungseigenschaften, einen geringen Dampfdruck, eine hohe Dichte und ist relativ gut mit Ethanol wieder zu entfernen. Der Vorteil dieser Methode nach Archimedes besteht im Wesentlichen darin, dass die Messflüssigkeit wegen der guten Benetzung in die offenen Poren eindringt und diese bei der Dichtemessung nicht berücksichtigt werden.

## 4.2 Die Entwicklung freier Volumen in der ternären Precursor-Keramik $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ bei der Pyrolyse und nach isothermen Anlassbehandlungen bei hohen Temperaturen

Das bei  $250^\circ\text{C}$  vernetzte Polymer mit einer Massendichte  $\rho = 1,5\text{ g/cm}^3$  weist viele große Poren und freie Oberflächen auf. Dies zeigt sich in der Positronlebensdauerermessung in der hohen mittleren Lebensdauer von  $\tau_m = 1256\text{ ps}$ . In der Analyse treten die Komponenten  $\tau_1 = 106\text{ ps}$  und  $\tau_3 = 2403\text{ ps}$  mit Intensitäten von  $I_1 = 18\%$  und  $I_3 = 46\%$  auf, die auf die Bildung von Para- bzw. Ortho-Positronium hindeuten, die für die Zerstrahlung in offenen Strukturen von Polymeren typisch sind. Eine weitere Komponente  $\tau_2 = 361\text{ ps}$  deutet

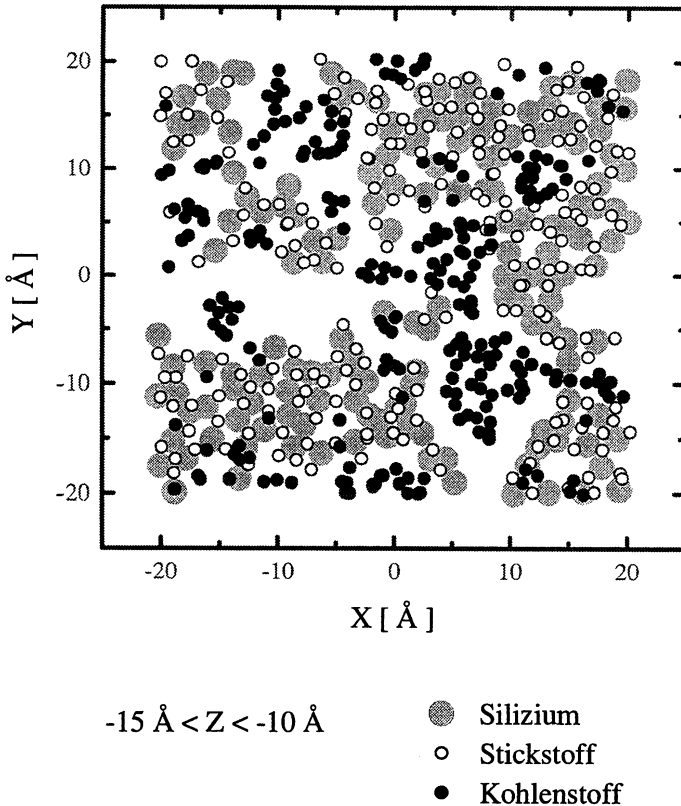
auf die Zerstrahlung in Leerstellenagglomeraten in sich bildenden Festkörperstrukturen hin. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Vernetzungsgrad zu, was gleichzeitig eine Verringerung sowohl der Anzahl als auch der Größe von freiem Volumen in der Keramik bewirkt. Dies zeigt sich in der Abnahme der mittleren Positronlebensdauer bei  $T_a = 430^\circ\text{C}$  auf  $\tau_m = 1091$  ps (siehe Abb. 4.4).



**Abbildung 4.4:** Die bei Raumtemperatur gemessene mittlere Positronlebensdauer  $\tau_m$  (●, linke Achse) und die Dichte  $\rho$  (▼, rechte Achse) bei unterschiedlichen Entwicklungsstufen: Das vernetzte Polymer bei  $250^\circ\text{C}$  und  $430^\circ\text{C}$  nach Unterbrechung der Pyrolyse, die amorphe Keramik VT50k im Plateaubereich von  $1050^\circ\text{C}$  bis  $1500^\circ\text{C}$  und die kristalline Keramik bei  $1700^\circ\text{C}$  nach isothermem Anlassen bei der Temperatur  $T_a$  für die Zeit  $t_a = 2$  h. Die Volumenskala (links unten) gibt die der Positronlebensdauer entsprechende Größe freier Volumen in Silizium an.

Bei weiterer Pyrolyse erhält man bei  $1050^\circ\text{C}$  eine Keramik, die in der Röntgenbeugung eine amorphe Struktur (siehe Abb. 4.6) zeigt.

Diese röntgenamorphe Keramik separiert in eine amorphe  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Phase und eine amorphe Graphitphase [82, 84, 85]. Das ergibt sich aus Modellierungen der Struktur, die aus Monte-Carlo-Simulationen bestimmt wurde, deren simuliertes Röntgenspektrum mit den gemessenen sehr gut übereinstimmt. Abbildung 4.5 zeigt eine senkrechte Projektion einer  $5 \text{ \AA}$  dicken Schicht dieser simulierten Struktur. Neben den separierten Siliziumnitrid- und Graphitphasen sind auch deutlich freie Volumen bis zu einer Größe von  $1 \text{ nm}$  erkennbar [84].



**Abbildung 4.5:** Senkrechte Projektion der Atompositionen einer  $5 \text{ \AA}$  dicken Schicht aus der Strukturmodellierung der ternären Keramik mit Monte-Carlo-Simulationen, deren simuliertes Röntgenspektrum mit dem gemessenen gut übereinstimmt [84].

Der Volumenanteil dieser beiden Phasen ändert sich beim Anlassen in Temperaturbereichen, in denen keine chemische Zersetzung der Keramik statt findet, nicht ([84, 86]:  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ - $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 0-16 h), allerdings vergrößert sich die Struktur durch das Wachsen der Phasengebiete. Während die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Phase relativ dicht ist, gibt es in der Kohlenstoffphase und in den Phasengrenzen Poren mit Abmessungen weniger Atomabstände. Die nahezu vollständige Amorphizität

beobachteten wir in der Röntgenbeugung bis zu einer Anlassstemperatur von  $1500^\circ\text{C}$ . Die Röntgenspektren (Abb. 4.6) zeigen in diesem Temperaturbereich keinerlei Änderungen. Bei Erhöhung der Anlassedauer von  $t_a = 2\text{h}$  auf  $102\text{h}$  ( $T_a=1500^\circ\text{C}$ , siehe Abb. 4.6 c)) tauchen scharfe Reflexe auf, die auf einzelne große Kristallite in der im wesentlichen röntgenamorphen Keramik hindeuten [87].

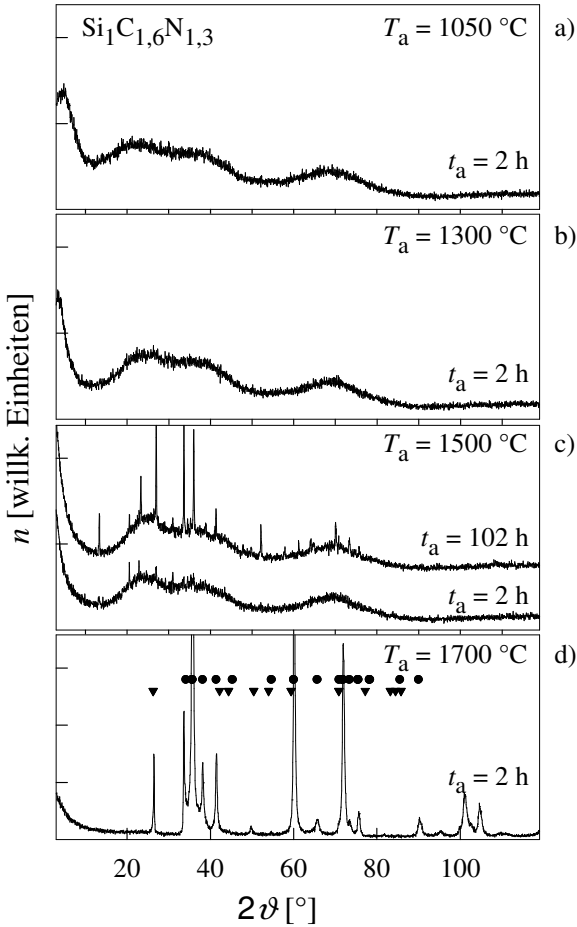
Diese Ergebnisse spiegeln sich auch in den Positronlebensdauermessungen nach Anlassen der Si-C-N-Proben bei Temperaturen von  $1050\text{-}1500^\circ\text{C}$  und Anlassedauern von  $2\text{-}102\text{h}$  wider. Trotz einer generellen Abnahme der mittleren Positronlebensdauer von der Vernetzung bis zur Kristallisation bleibt diese im Bereich zwischen  $1050^\circ\text{C}$  und  $1500^\circ\text{C}$ , in der die Keramik amorph ist, nahezu konstant bei  $(490\pm 5)\text{ps}$  (siehe Abb. 4.4). Diese ist deutlich höher als die in den binären Systemen (siehe Kap. 3) gemessenen Werte, was auf eine wenig dichte Struktur schließen läßt. Diese Konstanz zeigt sich auch in der Masendichte in diesem Material mit  $\rho = (2,2\pm 0,05)\text{g/cm}^3$  (siehe Abb. 4.7), die bedeutend kleiner ist als die der binären Verbindungen (siehe Tabelle 4.1).

Material	$\rho$ [ $\text{g/cm}^3$ ]
h-BN	2,18
c-BN	3,49
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	3,17
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	3,17
6H-SiC	3,16
Graphit	2,2

**Tabelle 4.1:** Massendichten  $\rho$  der binären Verbindungen h-BN, c-BN,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  und 6H-SiC und Graphit [88].

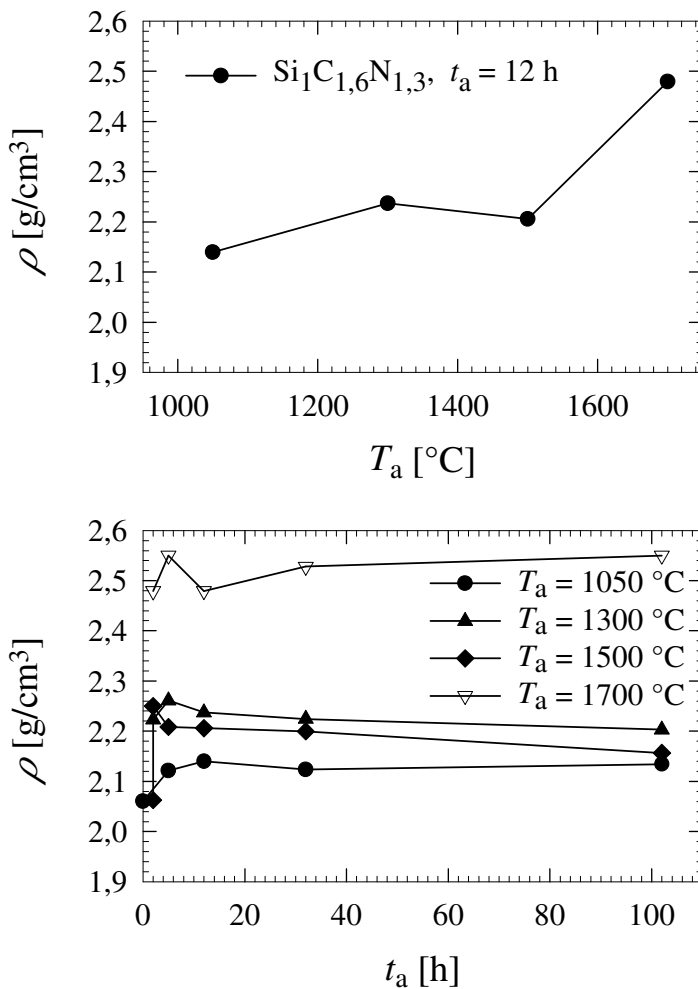
Eine Komponentenanalyse der Positronlebensdauerspektren ergibt eine dominierende Positronlebensdauer  $\tau_1 = (470\pm 20)\text{ps}$  mit einer Intensität von  $I_1 = 90\%$ , die der Zerstrahlung in Leerstellenagglomeraten mit 10-15 fehlenden Atomen (siehe Abb. 2.5) zugeordnet werden kann, und eine zweite Positronlebensdauer mit  $\tau_2$  im Bereich von  $680\text{ps}$  bis  $1350\text{ps}$ , die auf die Zerstrahlung in größeren freien Volumen oder an inneren Oberflächen hindeutet.

Zur Analyse der chemischen Umgebung des vorherrschenden Zerstrahlungsortes des Positrons wurde die Verbreiterung der Zerstrahlungslinie mit Hil-

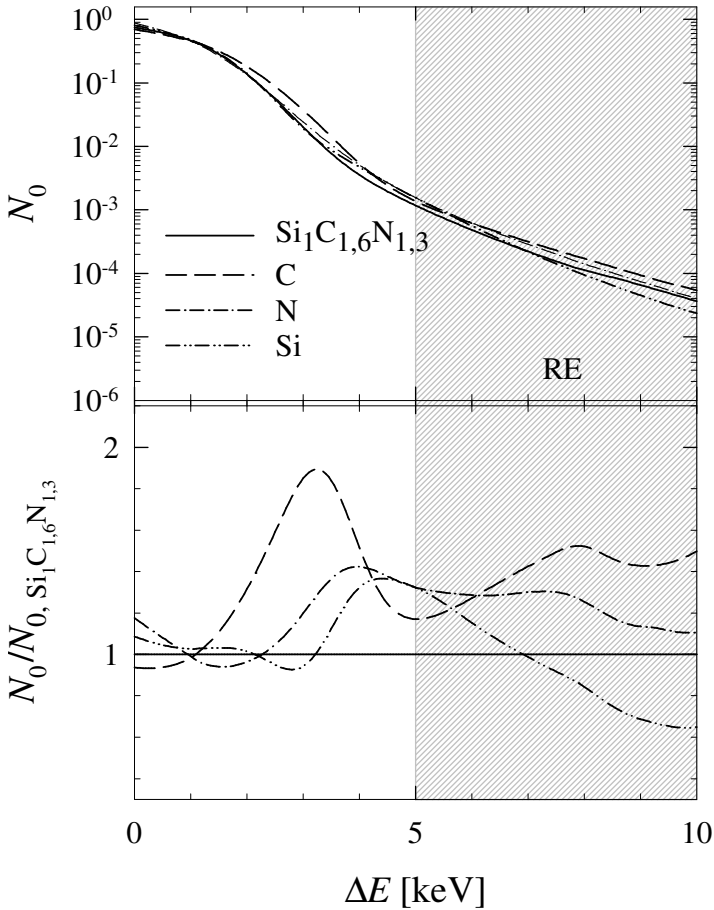


**Abbildung 4.6:** Röntgenspektren der  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ - Keramik für  $t_a = 2\text{ h}$  bei Anlass-temperaturen von  $1050^\circ\text{C}$  bis  $1700^\circ\text{C}$  und zusätzlichem Spektrum für  $T_a = 1500^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 102\text{ h}$  (Teilbild c), obere Kurve). Bis zum Einsetzen der Kristallisation bei  $T_a = 1700^\circ\text{C}$  sieht man kaum eine Veränderung. Bei Anlassdauern von  $102\text{ h}$  bei  $1500^\circ\text{C}$  (Teilbild c), obere Kurve) beobachtet man in der im wesentlichen amorphen Keramik einige wenige große Kristallite. In der bei  $1700^\circ\text{C}$  kristallisierten  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Probe können die Reflexe denen von SiC (●) und Graphit (▼) zugeordnet werden.





**Abbildung 4.7:** Änderung der Massendichte nach isochronem ( $t_a = 12$  h, oben) und isothermem (unten) Anlassen der ternären  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Keramik.

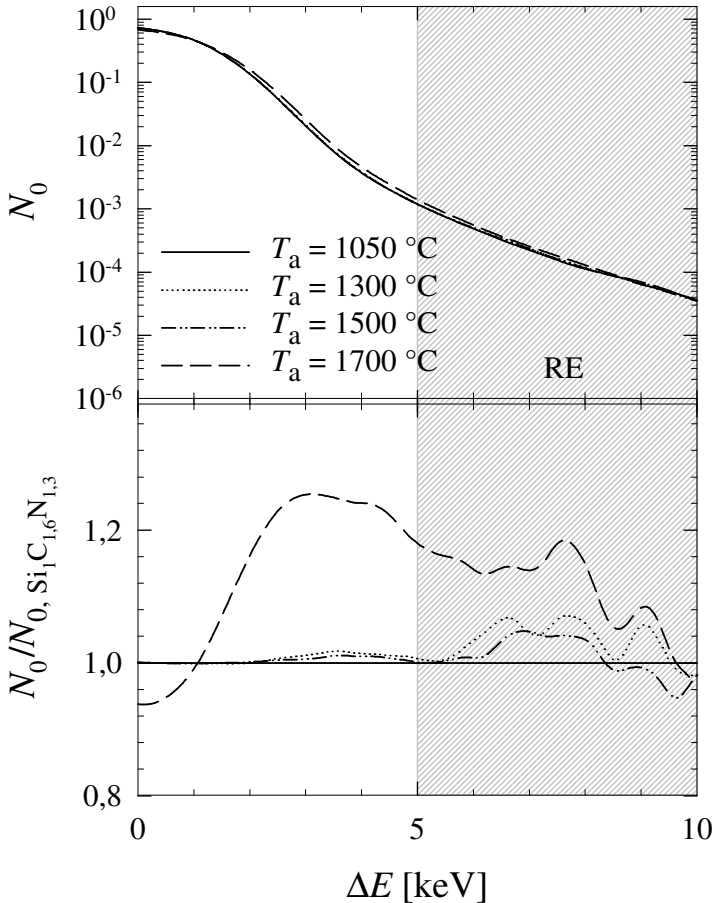


**Abbildung 4.8:** Im oberen Schaubild sind die Dopplerspektren der Reinelemente Silizium, Kohlenstoff (Graphit) und Stickstoff sowie der amorphen  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Precursor-Keramik VT50k ( $T_a = 1050^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 102\text{h}$ ) aufgetragen. Zur Analyse wurden im unteren Schaubild die Verhältniskurven der Reinelemente zur  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Precursor-Keramik aufgetragen. Der grau unterlegte Energiebereich von  $5\text{keV} < \Delta E < 10\text{keV}$ , der die Impulsverteilung der Rumpfelektronen, welche für jedes Element unterschiedlich ist, beschreibt, ist für die Analyse der chemischen Umgebung relevant.

fe der koinzidenten Messung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten an einer Probe ( $T_a = 1050^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 102\text{h}$ ) gemessen, bei der die Intensität der Hauptkomponente  $I_1 = 96\%$  beträgt. Durch eine Quotientenauftragung dieses Spektrums zu Spektren der Reinelemente Silizium, Stickstoff und Kohlenstoff (siehe Abb. 4.8) kann im Bereich  $5\text{keV} < \Delta E < 10\text{keV}$ , der für die Zerstrahlung mit Rumpfelektronen der umliegenden Atome relevant ist, durch Betrachtung der Steigungen die chemische Umgebung abgeschätzt werden. Die große Abweichung der Steigung der Quotientenkurve von Silizium von der der  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Kurve lässt Silizium in der Umgebung des Zerstrahlungsortes in  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$  als unwahrscheinlich erscheinen. Die Steigungen der Quotientenkurven von Stickstoff und Kohlenstoff, die ähnlich der in der  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$  beobachteten Steigung sind, deutet darauf hin, dass in der Umgebung der freien Volumen vornehmlich diese Elemente vorliegen. Derartige freie Volumen, die einerseits die Größe von 10-15 fehlenden Atomen haben und andererseits eine Stickstoff-Kohlenstoff-Umgebung haben, sind auch im Strukturmodell aus Monte-Carlo-Simulationen (siehe Abb. 4.5) zu erkennen. Sie befinden sich in den Grenzflächen zwischen der amorphen Kohlenstoffphase und der amorphen Siliziumnitridphase. Aus dem fehlenden Anteil der Zerstrahlung von Positronen mit Rumpfelektronen des Siliziums kann man zusätzlich schließen, dass die Siliziumnitridphase durch Stickstoffatome begrenzt ist.

Weder die Größe der freien Volumen noch deren chemische Umgebung ändern sich, solange die  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Keramik im amorphen Zustand angelassen wird. Dies ist aus der zwischen  $1050^\circ\text{C}$  und  $1500^\circ\text{C}$  nahezu gleich bleibenden mittleren Positronlebensdauer (siehe Abb. 4.4) und der sich kaum ändernden Steigung der Verhältnisspektren der Dopplerverbreiterung im Bereich  $5\text{keV} < \Delta E < 10\text{keV}$  (siehe Abb. 4.9) ersichtlich. Zudem ist in diesem Bereich die Änderung der Massendichte gering (siehe Abb. 4.7).

Beim Anlassen bei  $1700^\circ\text{C}$  zersetzt sich die  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Keramik unter Ausgasen von Stickstoff nach Gleichung 4.1 in kristallines SiC und Graphit (siehe Abb. 4.6). Die Massendichte erhöht sich trotz des Massenverlustes durch den austretenden Stickstoff auf  $\rho = 2,5\text{g/cm}^3$ , welche mit der Abnahme der freien Volumen, die in der Positronlebensdauerspektroskopie beobachtet wird, korreliert (siehe Abb. 4.4). Man beobachtet eine Abnahme der mittleren Positronlebensdauer  $\tau_m$  auf  $320\text{ps}$ , welche sich aus der Reduzierung der Zerstrahlungsintensität  $I_1$  der der Zerstrahlung in Grenzflächen zugeordneten Komponente



**Abbildung 4.9:** Im oberen Schaubild sind die Dopplerspektren der  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Proben für Anlasstemperaturen von  $1050$  °C bis  $1700$  °C aufgetragen bei einer Anlasedauer von  $t_a = 102$  h. Im unteren Schaubild sind die Verhältniskurven der  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Keramik nach verschiedenen Anlasstemperaturen zur  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Probe bei  $T_a = 1050$  °C gezeichnet.

auf  $(35 \pm 5)$  % ergibt und gleichzeitigem Auftauchen einer zweiten Lebensdauerkomponente  $\tau_2 = (230 \pm 10)$  ps mit einer Intensität  $I_2 = (65 \pm 5)$  %, die typisch

ist für die Zerstrahlung von Positronen in freien Volumen der Größe von 2-3 fehlenden Atomen.

Durch den hohen Zerstrahlungsanteil von Positronen in diesen kleinen freien Volumen erhöht sich die Zerstrahlungswahrscheinlichkeit mit Rumpfelektronen der umgebenden Atome. Dies zeigt sich in einer Erhöhung der Verhältnisspektrums (siehe Abb. 4.9) im Bereich  $5 \text{ keV} < \Delta E < 10 \text{ keV}$ . In den Verhältniskurven der Dopplerverbreiterung taucht eine negative Steigung auf (siehe Abb. 4.9) ähnlich wie im Falle von reinem Silizium (siehe Abb. 4.8). Dies lässt auf erhöhte Zerstrahlung mit Rumpfelektronen von Silizium in der Umgebung der freien Volumen von 2-3 fehlenden Atomen schließen. Diese freien Volumen scheinen deshalb im wesentlichen in den Siliziumkarbidkristallen vorzuliegen.

### **4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse in der $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Precursor-Keramik**

In der ternären Precursor-Keramik  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$  ist eine deutliche Schrumpfung der freien Volumen während der Pyrolyse zu beobachten. Im Temperaturbereich von  $1050^\circ\text{C}$  bis  $1500^\circ\text{C}$  zerstrahlen die Positronen im wesentlichen in den Grenzflächen zwischen der amorphen Siliziumnitridphase und der amorphen Kohlenstoffphase in freien Volumen der Größe von 10 bis 15 fehlenden Atomen. Bei der Zersetzung der  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Keramik bei  $1700^\circ\text{C}$  findet man neben den freien Volumen in Grenzflächen einen Hauptzerstrahlungsanteil in den sich bildenden Siliziumkarbid-Kristallen in freien Volumen von 2-3 fehlenden Atomen mit siliziumreicher Umgebung.



Es ist höchste Kunst, das  
Komplizierteste einfach  
darzustellen.

---

Felix von Eckardt<sup>1</sup>

## Kapitel 5

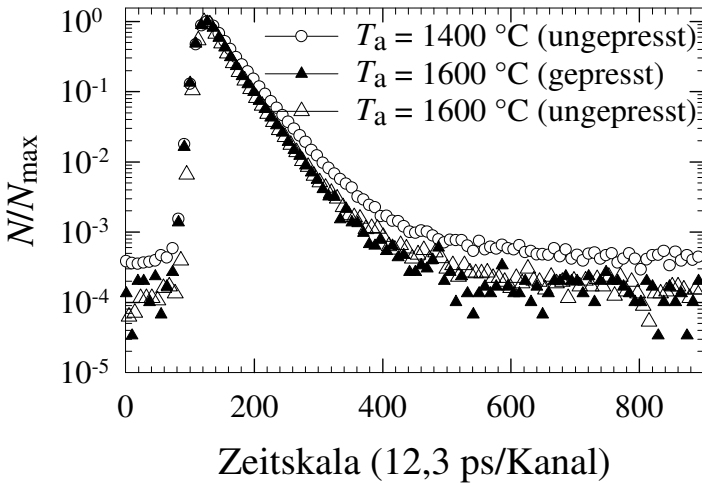
# Strukturuntersuchungen zur quaternären Precursor-Keramik $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$

Die quaternäre Precursor-Keramik mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$  [2, 89] ist auf Grund ihrer Hochtemperaturstabilität ein besonders interessantes Strukturmaterial, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Die thermogravimetrischen Untersuchungen ergaben, dass bis ca. 2000 °C nahezu kein Massenverlust beobachtet wird [2, 89] und somit diese Keramik eine außerordentliche Hochtemperaturstabilität aufweist. Die Gesamtporosität wurde anhand von Dichtemessungen auf ungefähr 22 % abgeschätzt [28]. Diese makroskopische Porosität kann durch mechanische Verdichtung auf ca. 3 % verringert werden. Diese Porositätsmessungen berücksichtigen allerdings nur die mikroskopische Porosität. Die Untersuchung nanoskaliger freier Volumen ( $< 1 \text{ nm}^3$ ) auf atomarer Basis ist mit diesen Methoden nicht zugänglich. Diese kleineren freien Volumen und atomaren Defekte sind aber zur Erklärung von Diffusionsmechanismen [35, 90] und Kriechexperimenten [28, 30] wesentlich. Sie wurden mit Hilfe der Positronenzerstrahlungsspektroskopie, die spezifisch diese nanoskaligen Defekte bezüglich ihrer Größe und ihrer chemischen Umgebung nachweisen kann, untersucht.

Mechanische Kriechexperimente [28, 30] oder Verdichtungsexperimente unter heißisostatischem Pressen wurden bei Temperaturen von 1400 °C bis 1600 °C für wenige Stunden bis zu einer Woche durchgeführt. Es stellt sich die Fra-

---

<sup>1</sup>\*1903 – †1979, Journalist und Staatssekretär



**Abbildung 5.1:** Positronlebensdauerspektren der quaternären Keramik im Herstellungszustand nach Pyrolyse ( $T_a = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 2\text{h}$ ,  $\circ$ ), nach Anlassen bei  $1600^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre ( $t_a = 4\text{h}$ ,  $0,1\text{MPa}$ ,  $\triangle$ ) und nach heißisostatischem Pressen ( $T_a = 1600^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 4\text{h}$ ,  $p = 200\text{MPa}$ ). Die Abnahme der Positronlebensdauer ist eher auf die erhöhte Anlasstemperatur als auf den ausgeübten Druck zurückzuführen.

ge, in wie weit die angelegten Drücke von 15 MPa bei Kriechexperimenten bis 200 MPa beim heißisostatischen Pressen, die angelegte Temperatur oder die Versuchsdauer einen Einfluss auf die Entwicklung der nanoskaligen freien Volumen haben.

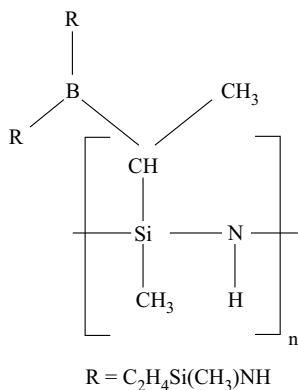
Wie sich nun in den Positronlebensdauerspektren in Abb. 5.1 zeigt, nimmt die Positronlebensdauer zwar mit der Erhöhung der Anlasstemperatur ab, es ist allerdings bei konstanter Anlasstemperatur ( $T_a = 1600^\circ\text{C}$ ) keine signifikante Änderung der Positronlebensdauer bis zu Drücken von 200 MPa nachweisbar (siehe Abb. 5.1). Auf Grund dieser Beobachtungen wurden vor allem die Abhängigkeit der Positronenzerstrahlungsspektroskopie von der Anlasstemperatur und der Anlassedauer der pyrolysierten quaternären Keramik untersucht, um unter Berücksichtigung von Röntgenbeugung und Dichtemessungen eine Aussage über die Kinetik der Entwicklung freier Volumen und über ihre chemische Umgebung machen zu können.



Im Folgenden werden die Herstellung und die Temperaturbehandlungen der Keramik vorgestellt. Anschließend wird der Einfluss axialer Drücke auf atomare freie Volumen im Kriechversuch gezeigt. Die Ergebnisse der Positronlebensdauermessungen und der koinzidenten Dopplerverbreiterungsmessungen in Abhängigkeit von den Temperbedingungen werden vorgestellt, mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung und den Dichtemessungen verglichen und abschließend diskutiert.

## 5.1 Die Herstellung, Temperaturbehandlungen und Charakterisierung der $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Precursor-Keramik

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben der Precursorkeramik  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$  wurden aus dem Polymer T2(1)<sup>1</sup> mit der chemischen Zusammensetzung  $\{\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NH}]_3\}_n$ , hergestellt.

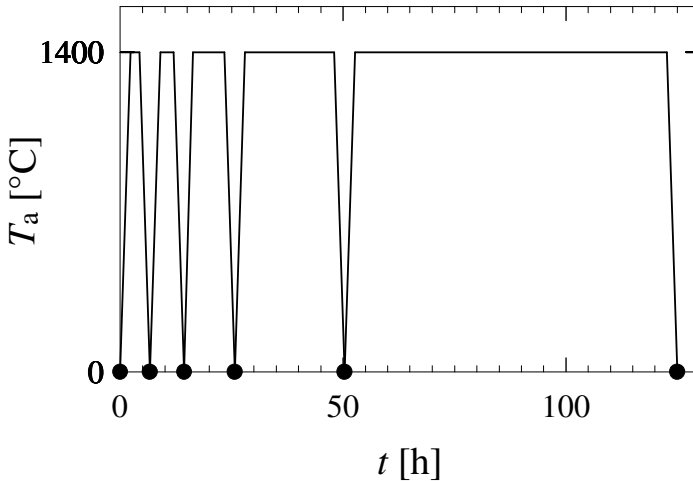


**Abbildung 5.2:** Struktureinheiten des T2(1)-Polymers [91].

Die Struktureinheit ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die Polymere wurden bei 250 °C (1 h Haltezeit) und anschließend 350 °C (5 h Haltezeit) unter Vakuum vernetzt. Das Produkt wurde gemahlen und gesiebt ( $< 80 \mu\text{m}$ ). Das Pulver wur-

<sup>1</sup>Interne Bezeichnung des Polymers vom Pulvermatellurgischen Laboratorium

de bei  $310^\circ\text{C}$ , 484 bar 10 min gepresst. Die Pyrolyse des so entstandenen Grünkörpers wurde durch Aufheizen mit  $60\text{ K/h}$  bis  $1400^\circ\text{C}$  und anschließendem Auslagern bei  $1400^\circ\text{C}$  für 2 h durchgeführt. Danach wurden die Proben mit einer Rate von  $300\text{ K/h}$  abgekühlt. Nähere Einzelheiten über die Herstellung der Polymere sind u.a. bei Weinmann et al. [89, 92] beschrieben.



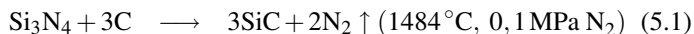
**Abbildung 5.3:** Die isotherme Behandlung der Proben beispielhaft für die Anlasstemperatur  $T_a = 1400^\circ\text{C}$ . Die Positronlebensdauer, die Röntgenbeugung und die Massendichte wurden nach Anlassen bei Raumtemperatur (●) gemessen. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen  $600\text{ K/h}$ .

Diese nach der Pyrolyse erhaltenen nahezu vollständig amorphen Proben mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$  [89] wurden bei Temperaturen  $T_a$  von  $1400^\circ\text{C}$ ,  $1600^\circ\text{C}$ ,  $1800^\circ\text{C}$  und  $2000^\circ\text{C}$  über Zeiten von 2 h, 5 h, 12 h, 32 h und 102 h, wie in Abbildung 5.3 dargestellt, unter Stickstoffatmosphäre isotherm angelassen und nach den einzelnen Glühungen bei Raumtemperatur mit Dichtemessungen (Archimedisches Prinzip), Röntgenbeugung, Positronlebensdauer und koinzidenter Messung der Dopplerverbreiterung der Positron-Elektron-Zerstrahlungsquanten charakterisiert und untersucht.

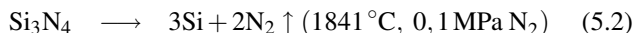
Die ermittelten Massendichten der quaternären Keramik (siehe Abb. 5.4) sind mit  $1,95\text{-}2,3\text{ g/cm}^3$  in Abhängigkeit vom Anlasszustand deutlich niedriger als die der meisten binären Systeme (siehe Tabelle 4.1). Eine Abschätzung

der Massendichte der  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik nach vollständiger Kristallisation unter der Annahme von 1 molarem Anteil h-BN, 0,25 Anteilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 2,25 Anteilen SiC und 2,05 Anteilen Graphit entsprechend der Gesamtzusammensetzung der Keramik führt zu einem Wert der Massendichte von  $2,63 \text{ g/cm}^3$ . Dieser Wert zeigt beim Vergleich mit den niedrigeren Werten der experimentellen Massendichten (siehe Abb. 5.4), dass sowohl in der anfänglich amorphen Keramik ( $\rho = 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) als auch in der vollständig kristallinen Keramik ( $\rho = 2,3 \text{ g/cm}^3$ ) beträchtliche Anteile freier Volumen vorliegen.

Im Folgenden soll nun auf die Änderung der Massendichte in Abhängigkeit von Anlasstemperatur und Anlasszeit noch etwas genauer eingegangen werden. Bis zu Anlassdauern von 12 h nimmt die Dichte mit zunehmender Anlasstemperatur zu. Während bei Anlasstemperaturen bis  $1800^\circ\text{C}$  die Dichten nahezu konstant bleiben, nimmt bei  $2000^\circ\text{C}$  die Dichte drastisch ab, was auf Massenabnahme durch die Zersetzung der Keramik insbesondere der Siliziumnitridkristalle nach den Reaktionen



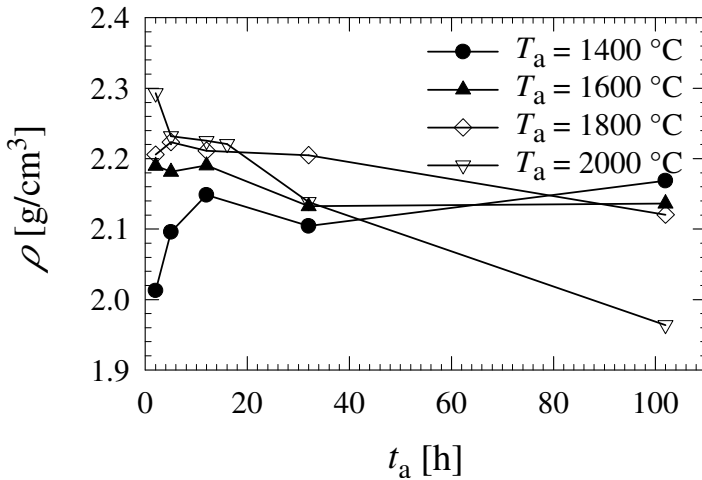
bzw.



erwartet wird [11] und auf die Zersetzung unter Stickstoffabgabe zurückzuführen ist.

Die Röntgenbeugung (siehe Abb. 5.6) zeigt deutlich die zunehmende Kristallisation der Keramik schon bei  $1400^\circ\text{C}$  und Anlassdauern von 2 h sowie mit zunehmender Anlasstemperatur. Die beobachteten Röntgenreflexe lassen sich nahezu ausschließlich Siliziumkarbid zuordnen. Mit Hilfe der Scherrer-Formel wurde aus der Breite der Röntgenreflexe (ohne Berücksichtigung von Verzerrungen) die untere Grenze der mittleren Kristallitgröße  $\langle D \rangle_{V,min}$  abgeleitet (siehe Abb. 5.5). Diese Größe bleibt bis Anlasstemperaturen von  $1600^\circ\text{C}$  nahezu konstant bei 2-5 nm. Bei höheren Temperaturen steigt sie sowohl mit zunehmender Anlasstemperatur als auch mit zunehmender Anlassdauer auf bis zu 33 nm an.

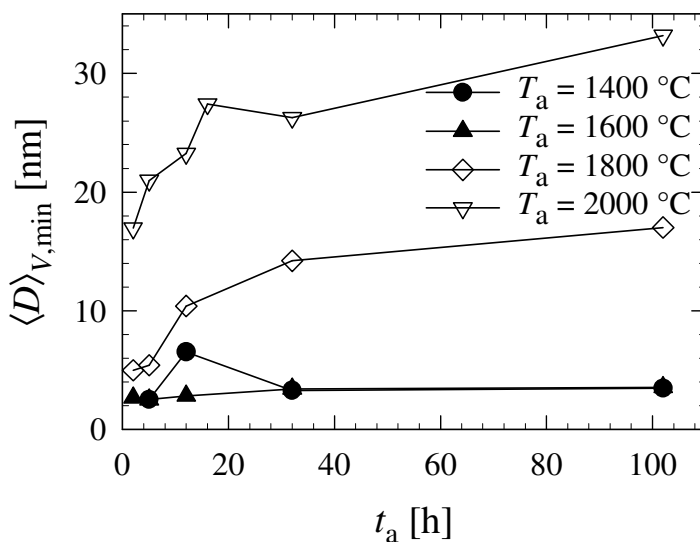
Unter zusätzlicher Berücksichtigungen von Verzerrungen nach Williamson und Hall [93] bei größeren Kristalliten (siehe Abb. 5.7), was die Zuverlässigkeit der Kristallitgrößenbestimmung im Prinzip verbessert, aber zugleich die



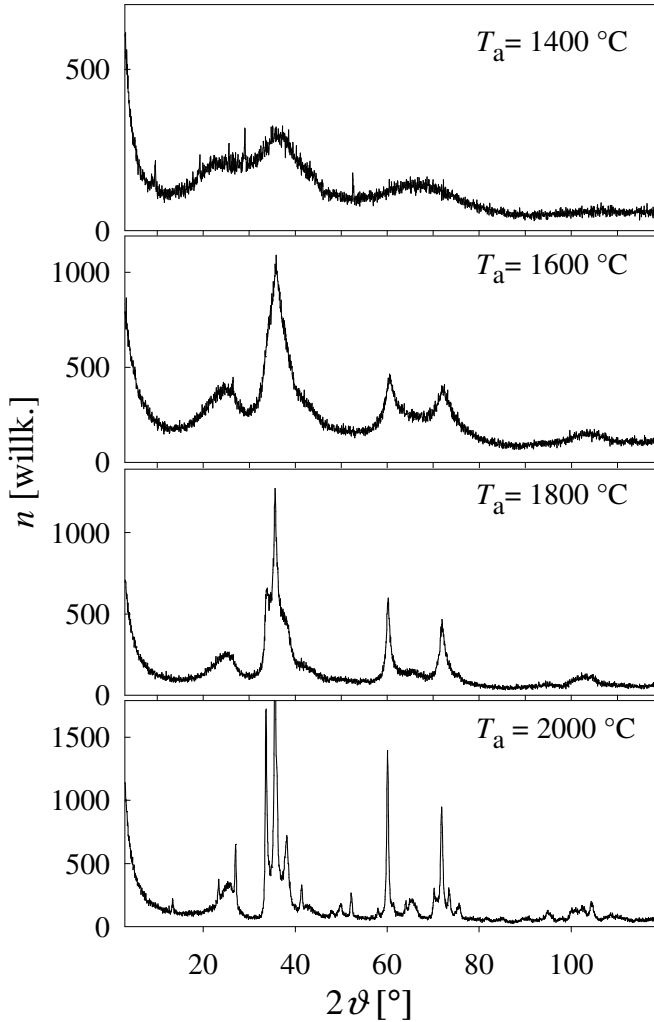
**Abbildung 5.4:** Massendichte  $\rho$  der  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik-Proben als Funktion der Anlassedauer  $t_a$  bei unterschiedlichen Anlasstemperaturen  $T_a$ . Die Dichte wurde nach dem archimedischen Prinzip ermittelt. (siehe Kap. 4.1)

Unsicherheitsgrenzen vergrößert, findet man bei  $1800^\circ\text{C}$  eine mit der Anlassedauer leicht von 35 nm auf 42 nm ansteigende mittlere Kristallitgröße  $\langle D \rangle_V$ , die ungefähr doppelt so groß ist wie die in Abb. 5.5 bestimmten Werte und die mit den mittleren Kristallitgrößen, die aus der hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie ermittelt wurden [23], gut übereinstimmt.

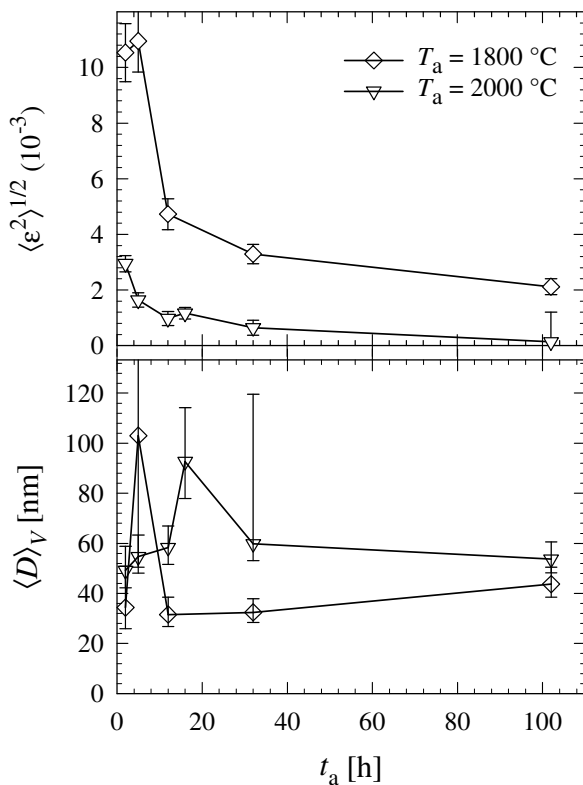
Der kristalline Anteil wurde durch eine Anpassung der theoretischen Röntgenspektren der erwarteten Einzelphasen (SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Graphit und amorpher Anteil) an das gemessene Röntgenspektrum abgeleitet. Dabei wurde aus den ermittelten Intensitätsanteilen der relative Anteil  $\eta(\text{n-SiC})$  an kristallinem SiC berechnet. Dieser Anteil (siehe Abb. 5.8) steigt beim Anlassen bei  $1400^\circ\text{C}$  über  $t_a = 102\text{ h}$  auf 30% an. Bei einer Anlasstemperatur von  $1600^\circ\text{C}$  steigt dieser Anteil mit einer Zeitkonstanten von ca. 20 h auf 100% an. Die vollständige Kristallisation wird beim Anlassen bei  $1800^\circ\text{C}$  schon bei Zeiten unterhalb 2 h erreicht.



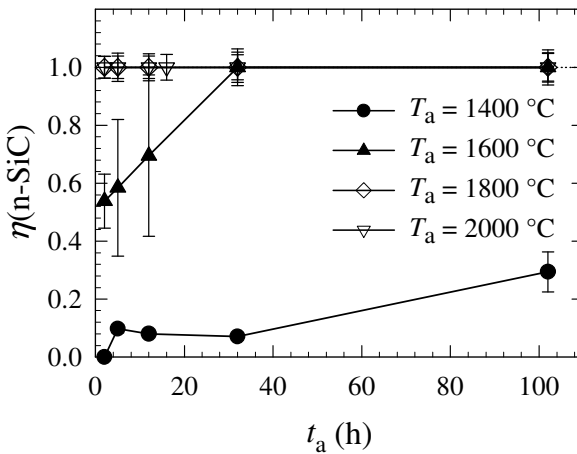
**Abbildung 5.5:** Die untere Grenze der mittleren Kristallitgröße  $\langle D \rangle_{V,min}$  der SiC-Kristallite für verschiedene Anlasstemperaturen in Abhängigkeit von der Anlassedauer  $t_a$ . Sie wurde mit Hilfe der Scherrer-Formel  $b = 0,94\lambda(\langle D \rangle_{V,min} \cos \Theta)^{-1}$  ( $b$  = Breite des Röntgenreflexes,  $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\Theta$  = Streuwinkel) aus der Halbwertsbreite des 101-Reflexes ohne Berücksichtigung von Verzerrungen der Kristallite bestimmt.



**Abbildung 5.6:** Röntgenspektren der quaternären  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik für Anlass-temperaturen von 1400-2000 °C bei einer Anlassdauer von  $t_a = 2$  h. Mit zunehmender Anlassdauer ist eine mit der Abnahme der Peakbreite korrelierte Zunahme der mittleren Kristallitgröße deutlich erkennbar.



**Abbildung 5.7:** Die unter Einbeziehung von Verzerrungen  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = b / [(2\pi)^{1/2} s]$  (oberes Teilbild;  $b$  = integrale Linienverbreiterung,  $s = 2 \sin \vartheta / \lambda$ : Betrag des Streuvektors im reziproken Raum) bestimmte mittlere Kristallitgröße  $\langle D \rangle_V$  der SiC-Kristallite gemäß Williamson und Hall [93] für die Anlasstemperaturen  $1800^\circ\text{C}$  und  $2000^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Anlassedauer  $t_a$ .



**Abbildung 5.8:** Der Anteil an nanokristallinem Siliziumkarbid bei den angegebenen Anlasstemperaturen  $T_a$  in Abhängigkeit von der Anlassdauer  $t_a$ . Berechnet wurde dieser Anteil aus den Streuintensitäten der erwarteten Einzelphasen und deren Anpassung an das gemessene Röntgenspektrum.



## 5.2 Defektverhalten bei axialer plastischer Kompressionsverformung (Kriechen)

Kriechversuche an der quaternären Keramik von Christ et al. [30] ließen vermuten, dass zum einen der angelegte Druck, der eine Verformung der Probe bewirkt, und zum anderen die druckunabhängige, thermisch aktivierte Schrumpfung durch Verschwinden freier Volumen, für das Kriechverhalten bzw. die Viskosität maßgeblich sind. Auch Baufeld et al. [28] vermuteten als Ursache für das plastische Fließen freie Volumen der Größe von 0,2 bis 2,5 nm<sup>3</sup>.

Diese freien Volumen sollen hier anhand einer ersten Messung vor und nach einem Kriechversuch diskutiert werden. Während im Falle von heißisostatischem Pressen der Si<sub>1</sub>C<sub>1,6</sub>N<sub>1,3</sub>-Keramikproben bei 200 MPa und  $T_a = 1600^\circ\text{C}$  (siehe Abb. 5.1) keinerlei Änderung in den Positronlebensdauerspektren auf Grund des angelegten Drucks zu erkennen war, ist eine Abnahme der mittleren Positronlebensdauer bei plastischer Verformung von ca. 2-5 % [30] durch axiale mechanische Druckbelastung schon bei 1400 °C deutlich erkennbar. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Positronlebensdauermessungen einer Probe im Herstellungszustand ( $T_a = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 2\text{ h}$ ) und nach einem Kriechversuch ( $T_a = 1400^\circ\text{C}$ ,  $p = 15\text{ MPa}$ ,  $t_a = 150\text{ h}$ ) aufgelistet.

Zustand	$\tau_m$ [ps]	$\tau_1$ [ps]	$\tau_2$ [ps]	$\tau_3$ [ps]	$I_1$ [%]	$I_2$ [%]	$I_3$ [%]
Herstellungszustand	421	179	440	927	11	86	3
nach Kriechversuch	388	176	414	1282	27	68	5

**Tabelle 5.1:** Mittlere Positronlebensdauern  $\tau_m$ , die Lebensdauerkomponenten  $\tau_i$  und deren Intensitäten  $I_i$  der quaternären Si<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>4,3</sub>N<sub>2</sub>-Probe im Herstellungszustand und nach einem Kriechversuch bei 15 MPa für 150 h bei 1400 °C.

Die mittlere Positronlebensdauer nimmt nach dem Kriechversuch von 421 ps auf 388 ps ab, was auf eine integrale Verringerung freien Volumens in der Probe hindeutet, ist aber immer noch deutlich größer als die in den binären Verbindungen beobachteten mittleren Positronlebensdauern. Größere freie Volumen mit einer Größe von 10-15 fehlenden Atomen (ca. 0,2 nm<sup>3</sup> in Silizium, siehe Abb. 2.5), die eine Positronlebensdauer von 440 ps zeigen, schrumpfen

leicht und werden weniger, was sich in der Abnahme der Intensität äußert. Der Anteil der in der Messung beobachteten Positronlebensdauer  $\tau_1 \approx 178$  ps, die anhand eines Vergleichs mit Siliziumkarbid (siehe Kap. 3.3) freien Volumen in der Größe von 1-2 fehlenden Atomen zugeordnet wird, nimmt deshalb zu. Die dritte Positronlebensdauerkomponente  $\tau_3$  mit kleiner Intensität (siehe Tab. 5.1), die typisch ist für die Zerstrahlung an großen freien Volumen oder inneren Oberflächen, steigt an und nimmt auch in der Intensität zu. Dies deutet auf zusätzliche größere Defekte (z.B. Risse) hin, die z. B. bei der Kriechverformung entstehen. Insgesamt scheint im Kriechversuch eine Verdichtung möglich zu sein bei allerdings dem gleichzeitigen Risiko von Rissbildung.

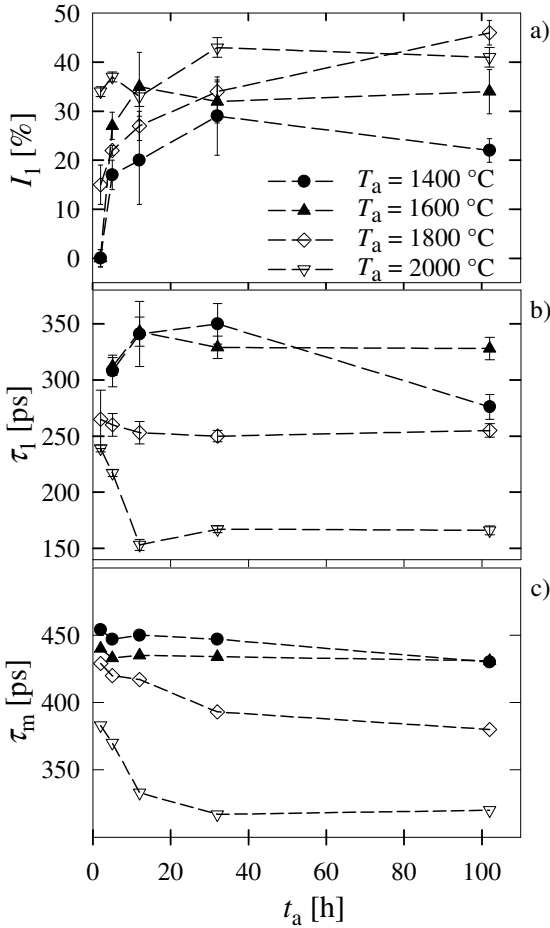
### 5.3 Nanoskalige freie Volumen in der $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Precursor-Keramik und die Entwicklung nach Anlassbehandlungen

Für die Untersuchungen von atomaren freien Volumen in Si-B-C-N-Keramiken mit der Positronenzerstrahlungsspektroskopie in Abhängigkeit von Anlasstemperatur  $T_a$  und Anlassdauer  $t_a$  wurden weitgehend amorphe Keramikproben nach Pyrolyse des Precursors bei  $1400^\circ\text{C}$  für 2 h verwendet. Aus Kernspinresonanz-Experimenten zeigt sich, dass beim vorhergehenden Tempern bei der Herstellung die Ausbildung des amorphen präkeramischen Netzwerks bei  $500^\circ\text{C}$  stattfindet [94]. Es zeigt sich auch, dass sich bei dieser Temperatur turbostratische Bornitrid-Schichten bilden, die vermutlich die hohe Temperaturstabilität der Keramik wesentlich begünstigen, und eine amorphe Matrix, die sich aus  $\text{Si}(\text{C},\text{N})_4$ -Tetraedern zusammensetzt. Bei der weiteren Pyrolyse werden bei  $1050^\circ\text{C}$  in der Keramik drei Komponenten beobachtet [94]: (i) eine amorphe Kohlenstoffphase, (ii) turbostratische BN-Schichten und (iii) eine amorphe Si-C-N-Matrix aus  $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ -Einheiten ( $x = 0, 1, 2, 3$ ). Die amorphe Kohlenstoffphase ist in die Bornitridschichten eingebaut, was die Reaktivität des freien Kohlenstoff vermutlich herabsetzt, so dass die Zersetzung von Siliziumnitrid durch diesen freien Kohlenstoff (siehe Gl. 4.1) unterdrückt und damit die Stabilität der Si-B-C-N-Keramik erhöht wird [11, 13]. Die Untersuchungen bei  $1300^\circ\text{C}$  zeigen eine vollständig röntgenamorphe Struktur der Keramik [21].

Nach Anlassen bei  $T_a = 1400^\circ\text{C}$  werden bei einer Anlassedauer von  $t_a = 2\text{ h}$  in der hauptsächlich amorphen Phase erste  $\text{SiC}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Kristallite mit einer Größe von 2 bis 5 nm und kleinem Volumenanteil gebildet [21] (siehe Abb. 5.5 und 5.6). Die in diesem Zustand der Keramik gemessene mittlere Positronlebensdauer  $\tau_m$  beträgt 454 ps (siehe Abb. 5.9 c)). Die Analyse der Spektren ergibt eine Komponente  $\tau_2 = (470 \pm 20)$  ps mit einer Intensität  $I_2 = 96\%$ ; diese Komponente wurde schon in der ternären  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Keramik gefunden und findet sich bei ziemlich allen Messungen in Zuständen, bei denen die Kristallisation noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Die Positronlebensdauer von 470 ps kann in Anlehnung an die Positronlebensdauern von Leerstellennagglomeraten in reinem Silizium (siehe Abb. 2.5) atomaren freien Volumen der Größe von ca. 15 fehlenden Atomen (Nanovoids) zugeschrieben werden. Derartige Größen von freien Volumen ergeben sich auch aus der Analyse der Röntgenbeugungsmessungen [84].

Führt man eine Analyse der atomaren Umgebung dieser Nanovoids mit der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten (siehe Abb. 5.11) durch, so wird für diese Nanovoids eine bor- und stickstoffhaltige Umgebung gefunden, welche in dieser Form nur in den turbostatischen Bornitridschichten vorhanden ist. Die im Vergleich zu hexagonalem Bornitrid höhere Positronlebensdauer kann durch Abweichungen der Struktur der Bornitridschichten von einer vollständig periodischen Struktur verursacht werden. Die zweite ermittelte Positronlebensdauer  $\tau_1 = 859$  ps mit nur 4 % Intensität deutet auf Positronenzerstrahlung an großen freien Volumen oder inneren Oberflächen hin.

Beim Anlassen bei  $1600^\circ\text{C}$  tritt eine leichte Absenkung der mittleren Lebensdauer auf 430 ps auf, was auf eine Verkleinerung der freien Volumen schließen lässt. Diese Lebensdauer bleibt während der Anlasisotherme konstant. Eine Abnahme der freien Volumen wird auch aus der beobachteten Zunahme der Zerstrahlungswahrscheinlichkeit mit Rumpfelektronen nahegelegt, die aus einer Zunahme der Intensität der Spektren der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten im Elektronen-hochimpulsbereich bei  $1400^\circ\text{C}$  oder  $1600^\circ\text{C}$  deutlich wird (siehe Abb. 5.12). Es sollte an dieser Stelle zudem darauf hingewiesen werden, dass während des Anlassens bei  $1600^\circ\text{C}$  nach ca. 40 h auch vollständige Kristallisation statt findet (siehe Abb. 5.8), allerdings bei sehr kleiner Kristallitgröße deutlich unter 10 nm.

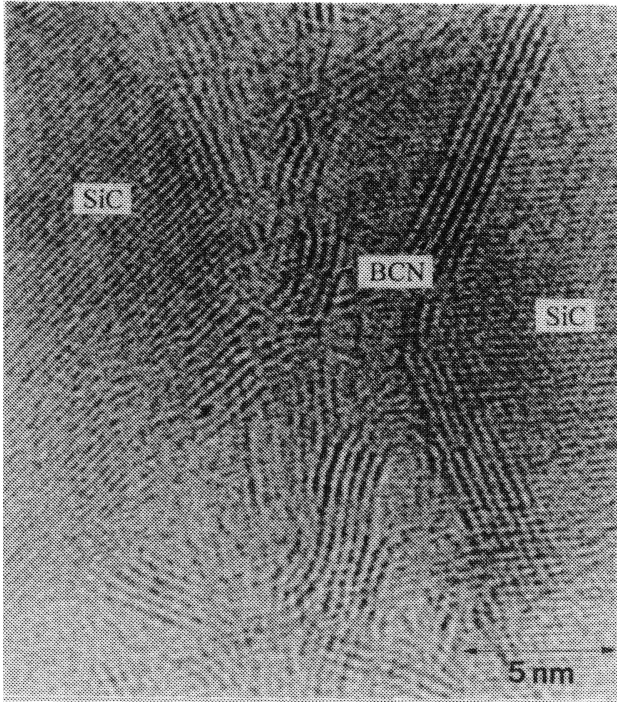


**Abbildung 5.9:** Positronlebensdauerkomponente  $\tau_1$  (b) mit der zugehörigen Intensität  $I_1$  (a) und die mittlere Positronlebensdauer  $\tau_m$  in der quaternären Keramik  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$  nach Anlassen bei  $1400^\circ\text{C}$  bis  $2000^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Anlassdauer  $t_a$ . Zusammen mit der Positronlebensdauerkomponente  $\tau_1$  (b) wird eine zweite Komponente  $\tau_2 = (470 \pm 20)$  ps mit einer Intensität  $I_2 = 1 - I_1$  bis zum Anlassen bei  $2000^\circ\text{C}$  für 5 h beobachtet. Die bei  $2000^\circ\text{C}$  ab 12 h Anlassdauer beobachtete dritte Lebensdauerkomponente  $> 640$  ps mit geringer Intensität ( $< 8\%$ ) ist nicht eingezeichnet.

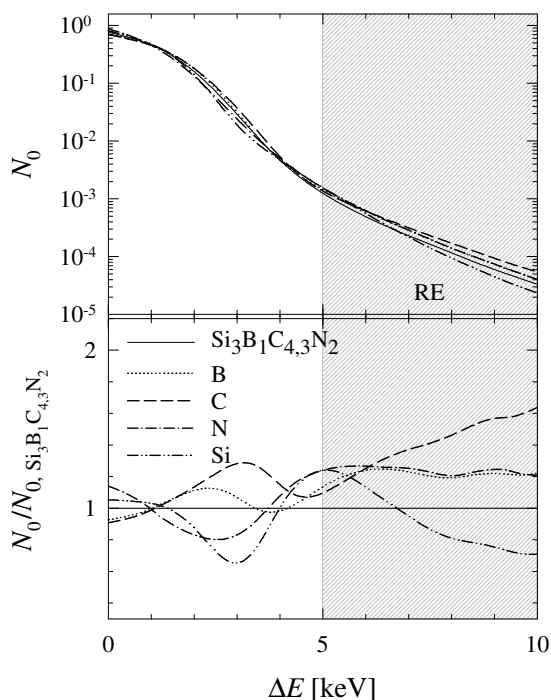
Bei Anlassen der Si-B-C-N-Pyrolysekeramik bei  $1800^\circ\text{C}$  nimmt die Kristallitgröße mit einer Zeitkonstanten von ca. 25 h deutlich zu (siehe Abb. 5.5, 5.7) und erreicht Werte von ca. 40 nm. Mit ungefähr der gleichen Zeitkonstanten nimmt die Verzerrung der bei der Bildung zunächst stark verzerrten kleinen Kristallite ab (siehe Abb. 5.7). Gleichzeitig mit dem Kristallitwachstum nimmt die mittlere Positronlebensdauer ab (siehe Abb. 5.9) und die Intensität der Dopplerverbreiterung durch Rumpfelektronen mit hohem Impuls nimmt zu. Beide Größen zeigen spezifisch an, dass mit der Vergrößerung der Kristallite atomare freie Volumen in Anzahl und Größe abnehmen. Diese freien Volumen können wohl hauptsächlich zwischen den Kristalliten in den Grenzflächen überleben. In Abbildung 5.10 sind Kristallite aus Siliziumkarbid auf einer Aufnahme der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) [15] dargestellt, welche an einer für 3 h in Stickstoffatmosphäre angelassenen  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Probe gemacht wurden. Deutlich erkennbar sind auch die zwischen den SiC-Kristalliten vorhandenen turbostratischen BNC-Schichten.

Beim Anlassen bei  $2000^\circ\text{C}$  nimmt die mittlere Positronlebensdauer mit einer Zeitkonstanten von ca. 12 h von 380 ps auf 320 ps ab (siehe Abb. 5.9). Ungefähr mit dieser Zeitkonstanten sinkt die Positronlebensdauerkomponente  $\tau_1$  (siehe Abb. 5.9) von 240 ps auf 160 ps ab. Diese kurze Lebensdauer ist charakteristisch für Einfachleerstellen  $V_C$  oder Doppelleerstellen  $V_{C-C}$  (siehe Tabelle 3.4, [52]) in Siliziumkarbid, die von Siliziumatomen umgeben sind. Derartige von Siliziumatomen umgebene Leerstellen können entstehen, wenn Stickstoff aus der Si-C-N-Matrix bei hohen Temperaturen ausgetrieben wird. Das Auftreten kleiner Positronhaftstellen der Größe von ca. einer Einzel- oder Doppelleerstelle ist auch aus dem weiter erhöhten Zerstrahlungsanteil mit Rumpfelektronen im Spektrum der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten (siehe Abb. 5.12) ersichtlich.

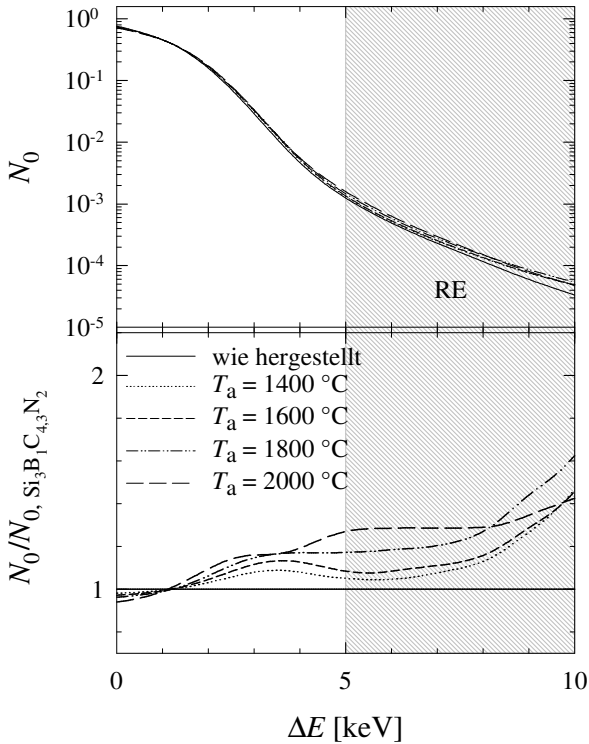
Es soll darauf hingewiesen werden, dass ab einer Anlassdauer von 12 h bei  $2000^\circ\text{C}$  eine lange Positronlebensdauerkomponente  $\tau_3 \approx 644\text{ ps} - 801\text{ ps}$  auftritt, die Leerstellenagglomeraten von ca. 20-30 fehlenden Atomen zugeordnet werden kann (siehe Abb. 2.5). Derartige Agglomerate können möglicherweise bei der Stickstoffabgabe während der Hochtemperaturzersetzung der Si-B-C-N-Keramik gebildet werden. Diese Stickstoffabgabe äußert sich in einer Abnahme der Massendichte bei den genannten Bedingungen (siehe Abb. 5.4).



**Abbildung 5.10:** Aufnahme der hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskopie der turbostratischen B-C-N-Schichten zwischen nanokristallinen SiC-Kristalliten in der bei  $1800^\circ\text{C}$  für 3 h in Stickstoff ausgelagerten  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik [15, 95].



**Abbildung 5.11:** Spektren der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Positron-Elektron-Zerstrahlungsquanten der quaternären  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik im Herstellungszustand nach Pyrolyse ( $T_a = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 2\text{h}$ ), sowie Dopplerverbreiterungsspektren der Reinelemente Silizium, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff (oberes Teilbild). Zudem sind die Verhältnisspektren der Reinelemente im Vergleich zur  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik im Herstellungszustand aufgezeichnet (unteres Bild). Die Verhältnisspektren im unteren Bildteil werden aus dem auf die Gesamtereigniszahl pro Spektrum normierten Spektren der Reinelemente durch Verhältnisbildung mit dem normierten Dopplerspektrum der  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik im Herstellungszustand gewonnen. Das Spektrum der Keramik ergibt sich dann als waagerechte Linie. Aufgetragen sind die auf die Gesamtereignisse normierten Koinzidenzzahlen (oberes Bild) bzw. die Verhältnisse der Koinzidenzzahlen (unteres Bild) über der Verschiebung  $\Delta E$  der jeweiligen Energien bezüglich der 511 keV-Zerstrahlungslinie bei ruhendem Elektron und Positron.



**Abbildung 5.12:** Die Spektren der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Positron-Elektron-Zerstrahlungsquanten der quaternären  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik im Herstellungszustand ( $T_a = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 2\text{h}$ ) und nach Anlassen bei Temperaturen von  $1400^\circ\text{C}$  bis  $2000^\circ\text{C}$  für 102 h (oben) sowie die daraus resultierenden Verhältnisspektren der angelassenen Proben zur Probe im Herstellungszustand (unten). Aufgetragen sind die auf die Gesamtenergie normierten Koinzidenzzahlen (oben) bzw. die Verhältnisse der Koinzidenzzahlen (unten) über der Verschiebung  $\Delta E$  der jeweiligen Energien bezüglich der 511 keV-Zerstrahlungslinie bei ruhendem Elektron und Positron. Der schraffierte Bereich ( $5 < \Delta E < 10\text{keV}$ ) ist charakteristisch für die Zerstrahlung von Positronen mit Rumpfelektronen von Atomen in der direkten Nachbarschaft des Zerstrahlungsortes, d.h. von Atomen in der direkten Umgebung der atomaren freien Volumen.



## 5.4 Diskussion der Ergebnisse

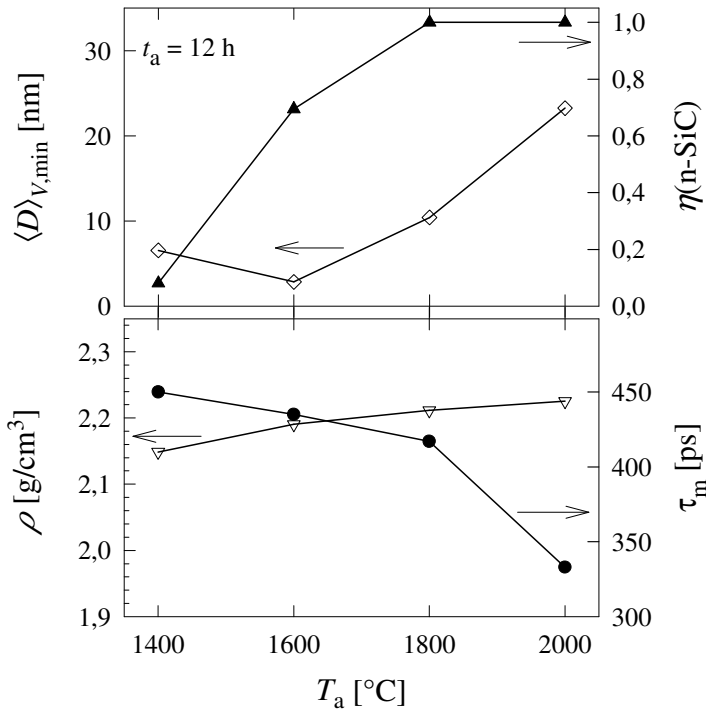
Durch Zugabe von Bor im Beispiel der quaternären Si-B-C-N-Keramik kann im Gegensatz zur ternären Keramik (Kap. 4) die Zersetzung der Keramik unter Stickstoffabgabe durch die Bildung von turbostratischen B-C-N-Schichten zu höheren Temperaturen (2000 °C) verschoben werden. Aus der hier durchgeführten Positronenzerstrahlungsspektroskopie kann nun einerseits auf die Größe sowie die chemische Umgebung freier Volumen in der Si-B-C-N-Keramik geschlossen und die Abnahme dieser Größe mit der Anlasstemperatur verfolgt werden. Zusätzlich werden mit der Beobachtung der Röntgenstreuung, der Massendichte sowie der Positronenzerstrahlungsspektroskopie in Abhängigkeit vom Anlasszustand wesentliche Beiträge zum Verständnis der Strukturentwicklung in precursorabgeleiteten  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramiken geleistet.

In der amorphen Si-B-C-N-Phase nach Pyrolyse bei 1400 °C werden freie Volumen der Größe von 15 fehlenden Atomen bzw.  $0,23 \text{ nm}^3$  in Anlehnung an die Beziehung zwischen Größe von kleinen Leerstellenagglomeraten und Positronlebensdauern in Silizium (siehe Abb. 2.5) gefunden. Dies kann der Positronlebensdauer von 470 ps entnommen werden, mit der nahezu alle Positronen in der  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik im Herstellungszustand zerstrahlen (siehe Abb. 5.9).

Diese freien Volumen in der  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik sind, wie aus der koinzidenten Dopplerverbreiterung der Zerstrahlungsquanten (siehe Abb. 5.11) geschlossen werden kann, im wesentlichen von Bor- und Stickstoffatomen umgeben, eine Situation, wie sie in den turbostratischen Schichten auftritt. Diese Lebensdauer ist viel länger als die in Kapitel 3.2 abgeschätzte freie Positronlebensdauer von 212 ps in h-BN. Dies mag davon herrühren, dass die turbostratischen Schichten im Vergleich zu kristallinem h-BN stark verzerrt sind.

Bei höheren Anlasstemperaturen findet man einen zweiten Zerstrahlungsort des Positrons mit der Lebensdauer  $\tau_1$  von 300 ps bis 350 ps (siehe Abb. 5.9). Bei Anlasstemperaturen von 1400 °C und 1600 °C kann diese Positronlebensdauer  $\tau_1$  freien Volumen der Größe zwischen 3-6 fehlenden Atomen zugeordnet werden.

Bei der Anlasstemperatur  $T_a = 1800^\circ\text{C}$  findet man, wie aus der Positronlebensdauer  $\tau_1 \approx 250 \text{ ps}$  zu schließen ist (siehe Abb. 5.9), Leerstellen der Größe



**Abbildung 5.13:** Isochrone Auftragung der unteren Grenze der mittleren SiC-Korngröße  $\langle D \rangle_{V,min}$  ( $\diamond$ ), des kristallinen Anteils an n-SiC-Kristalliten  $\eta(n-SiC)$  ( $\blacktriangle$ ), der Massendichte  $\rho$  ( $\nabla$ ) und der mittleren Positronlebensdauer  $\tau_m$  ( $\bullet$ ) in der  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik für die Anlassdauer  $t_a = 12\text{ h}$ . Gefüllte Symbole sind den rechten Achsen, offene den linken Achsen zugeordnet.

von ca. 2 fehlenden Atomen, deren Konzentrationsanteil bei nahezu konstanter Größe mit zunehmender Anlassdauer zunimmt. Beim Anlassen bei  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  nimmt die zusätzliche Lebensdauer  $\tau_1$  auf einen Wert von ca. 165 ps ab. Dieser Wert entspricht Kohlenstoffeinfach- oder -doppelleerstellen in den SiC-Kristalliten (vgl. Kap. 3) der kristallisierten Keramik. Derartige Leerstellen können möglicherweise beim Hochtemperaturnachlassen von Stickstoff aus SiC-N-Gebieten in der Keramik entstehen.

Durch mechanische Verformung durch axialen Druck (15 MPa) im Kriechversuch verringern sich die freien Volumen schon bei einer Anlasstemperatur von 1400 °C und es wird die starke Zunahme an der Zerstrahlung in Defekten mit der Größe von 1-2 fehlenden Atomen entsprechend einer Positronlebensdauer  $\tau \approx 179$  ps beobachtet. Auch findet man durch die Verformung entstehende große freie Volumen (z.B. Risse), in denen die Positronen mit hohen Lebensdauern von ca. 1 ns zerstrahlen.

Im Folgenden soll nun auf die Kinetik der Strukturänderung, die auf der Basis der hier vorgelegten Daten für das Anlassverhalten der Si-B-C-N-Precursorkeramik abgeleitet werden kann, eingegangen werden.

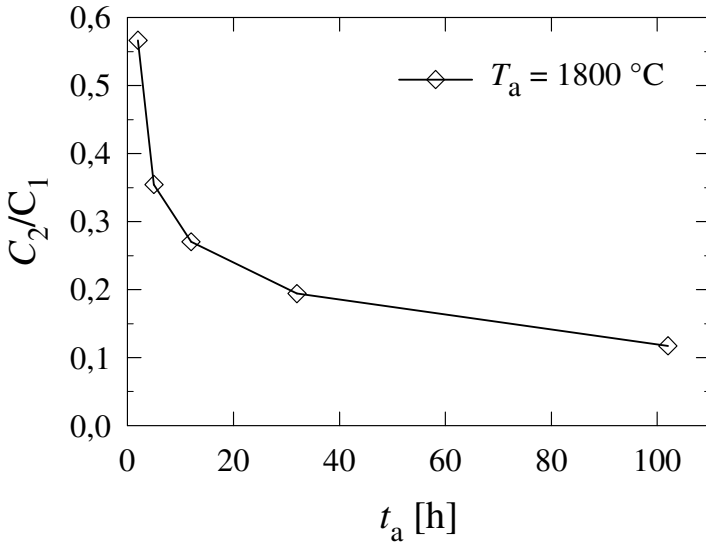
Die vollständige Kristallisation der amorphen Si-B-C-N-Keramik findet schon relativ schnell bei niedrigen Temperaturen (1600 °C) mit einer Zeitkonstanten von  $t_{e,k} \approx 10,4$  h (siehe Abb. 5.8) bei einer mittleren Kristallitgröße von 2-5 nm statt. Auch schon bei niedrigeren Temperaturen kann die Kristallisation beobachtet werden, so dass bei 1400 °C (siehe Abb. 5.8) eine Zeitkonstante  $t_{e,k} > 100$  h abgeschätzt werden kann, wogegen die vollständige Kristallisation bei 1800 °C in einer Zeit  $t_{e,k} < 2$  h (siehe Abb. 5.8) abgelaufen ist. Diese Zeitkonstanten bzw. Abschätzungen sind in dem Arrheniusdiagramm Abb. 5.17 eingezeichnet.

Wie sich herausstellt, läuft die Kinetik der Kristallisation sehr schnell bei sehr kleinen Kristallitgrößen ab. Andere Prozesse wie Kristallitwachstum (siehe Abb. 5.5), das Ausheilen von Verzerrungen (siehe Abb. 5.7) oder das Verschwinden von freien Volumen, das mit dem Absinken der Positronlebensdauer (siehe Abbn. 5.9 und 5.13) und dem Anstieg des W-Parameters (siehe Abb. 5.18) nachgewiesen wird, laufen langsamer oder bei höheren Temperaturen ab. Wir schließen daraus, dass der Prozess der vollständigen Kristallisation maßgeblich von der Keimbildung bestimmt wird.

Hohe Keimdichte und starke Hemmung des Kristallitwachstums scheinen zur Hochtemperaturstabilität der Keramik beizutragen. Für diese Stabilität sind ein Mindestgehalt an Bor <sup>2</sup> [12], ein möglichst kleiner Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gehalt [13] und ein optimales Bor-Stickstoff-Verhältnis [14] erforderlich. Vorteilhaft für die Stabilität [11, 13] ist weiterhin der Einschluss von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kristalliten in turbostratische BNC<sub>x</sub>-Schichten („Nussschalen-Modell“), was eine Absenkung des

---

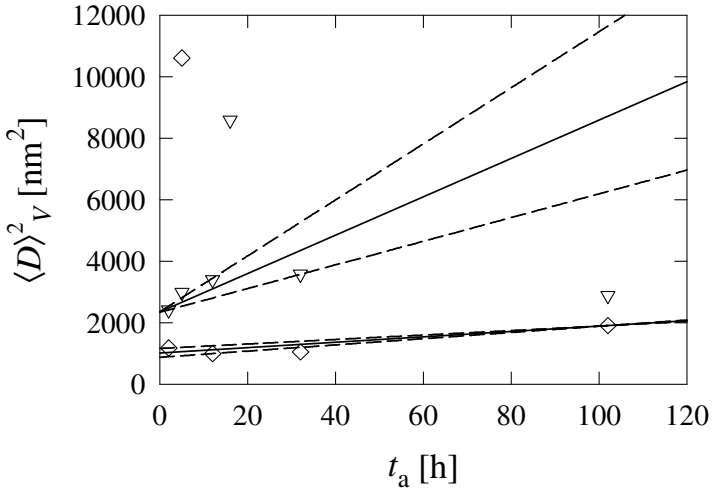
<sup>2</sup>Bei einer Erhöhung des Borgehalt von 4,1 at.% auf 9 at.% wurde die Zersetzungstemperatur von 1650 °C auf 1900 °C angehoben.



**Abbildung 5.14:** Isotherme Erholung bei  $T_a = 1800\text{ °C}$  des Verhältnisses  $C_2/C_1$  der Konzentrationen der Haftstellen in  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$  mit den Positronlebensdauerkomponenten  $\tau_1$  und  $\tau_2$ . Dieses Verhältnis wurde aus dem Verhältnis der Intensitäten  $I_2/I_1$  mit Hilfe von Gleichung 5.4 unter der Annahme berechnet, dass der Quotient der spezifischen Einfangraten  $\sigma_2/\sigma_1 = 10$  ist.

Stickstoffpartialdrucks bewirkt und somit der Zersetzung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entgegen wirkt. Weiterhin kann die Einbindung des Kohlenstoffs in die turbostratischen  $\text{BNC}_x$ -Schichten zu einer Reduktion der Kohlenstoffaktivität [11, 15, 16, 17] und somit zu einer erhöhten Temperaturstabilität der Keramik führen. Sowohl das Nusschalenmodell als auch die verminderte Aktivität des Kohlenstoffs können verantwortlich sein für das späte Einsetzen des Kristallitwachstums. In beiden Modellen ist es durchaus vorstellbar, dass in den von den turbostratischen Borcarbonitrid-Schichten umschlossenen Si-C-N-Phasen eine Keimbildung zur Kristallisation durchaus möglich ist, ein weiteres Wachstum allerdings erst bei hohen Temperaturen erfolgen kann.

Wie in der vorliegenden Arbeit beobachtet, findet in der Si-B-C-N-Keramik Kristallitwachstum auf einer Zeitskala von Stunden erst bei hohen Temperaturen, nämlich  $1800\text{ °C}$  statt (siehe Abb. 5.13). In Abb. 5.15 sind die mittleren



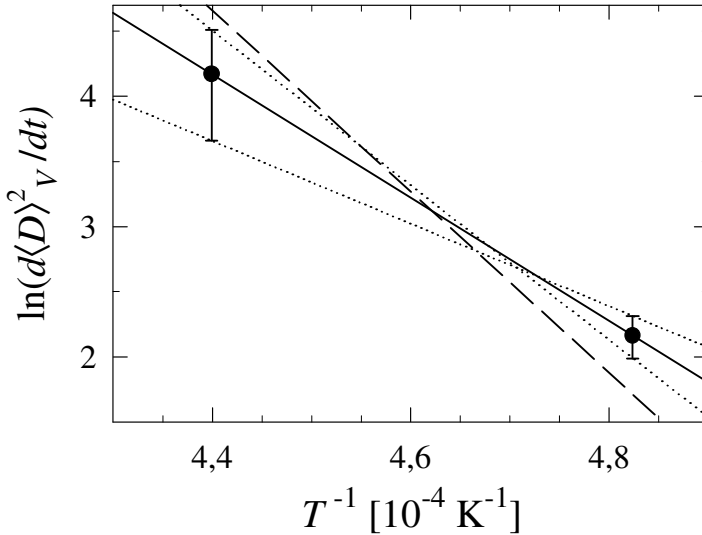
**Abbildung 5.15:** Isotherme Entwicklung der quadratischen mittleren Korngröße  $\langle D \rangle_V$  (—) für die beiden Anlasstemperaturen  $T_a = 1800^\circ\text{C}$  (◇) und  $T_a = 2000^\circ\text{C}$  (▽). Die gestrichelten Linien (---) geben eine Abschätzung der Unsicherheiten an.

Kristallitgrößen  $\langle D \rangle_V$  aus einer Hall-Williamson-Darstellung [93] der Röntgenreflexe von Si-B-C-N unter Berücksichtigung der Verzerrungen  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  dargestellt. Aus der Beschleunigung des Kristallitwachstums bei höheren Temperaturen kann eine Aktivierungsenergie für das Kristallitwachstum abgeleitet werden.

Für das Kornwachstum wurde von Feltham [96] für Metalle das parabolische Wachstumsgesetz

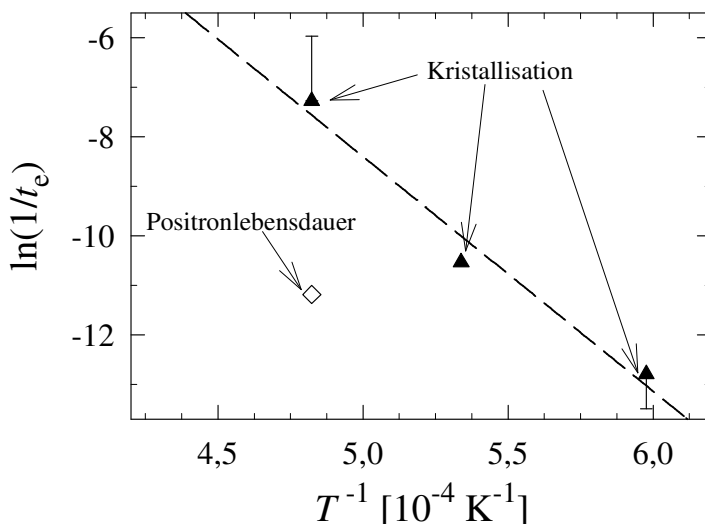
$$D^n - D_0^n = t \cdot K_0 \exp\left(-\frac{H^G}{k_B T}\right), \quad K_0 = \frac{a\Omega\gamma_{KG}}{h} \quad (5.3)$$

für den Mittelwert  $D$  der Größenverteilung erhalten.  $H^G$  bezeichnet hierbei die Aktivierungsenthalpie für die Grenzflächenwanderung,  $n$  den Wachstums-exponenten und  $D_0$  die Korngröße für  $t = 0$ . Der Faktor  $K_0$  ist durch die Gitterkonstante  $a$ , das atomare Volumen  $\Omega$ , die Korngrenzenenergie  $\gamma_{KG}$  und das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  gegeben.



**Abbildung 5.16:** Arrheniusauftragung der Zeitableitung der quadratischen mittleren Kristallitgröße. Die durchgezogene Linie gibt die wahrscheinlichsten Werte, die gepunkteten Linien die Unsicherheitsgrenzen an. Die gestrichelte Linie gibt die lineare Anpassung der Daten unter Berücksichtigung von theoretischen Werten für  $K_0$  aus der Korngrenzenergie von Gold an. Nach Gleichung 5.3 [96] für parabolisches Kristallitwachstum ergibt sich aus den experimentell ermittelten Daten die Aktivierungsenthalpie  $H^G = (3,9 \pm 1,2) \text{ eV}$ .

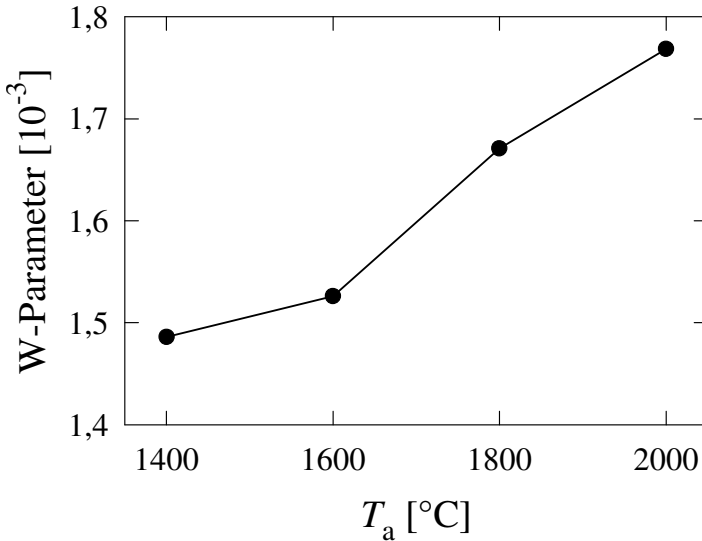
Aus der Arrheniusauftragung der Daten in Abb. 5.16 lassen sich unter der Annahme von idealem Kornwachstum ( $n = 2$ ) formal die Aktivierungsenergie  $H^G = (3,9 \pm 1,2) \text{ eV}$  und der Vorfaktor  $K_0 = 2 \cdot 10^{-11 \pm 3} \text{ m}^2/\text{s}$  bestimmen. Die hieraus berechnete Korngrenzenergie  $\gamma_{\text{KG}} = 3 \cdot 10^{-6 \pm 3} \text{ J}/\text{m}^2$  ist deutlich niedriger als die in reinen Metallen (z.B. Gold:  $\gamma_{\text{KG}} = 0,33 \text{ J}/\text{m}^2$ , [97]). Zieht man den mit der Korngrenzenergie für Gold theoretisch berechneten Wert  $K_0 = 6,06 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie aus Abb. 5.16 (gestrichelte Linie) hinzu, erhält man einen Wert von  $6,0 \text{ eV}$ . Diese geringe Korngrenzenergie  $\gamma_{\text{KG}} = 3 \cdot 10^{-6 \pm 3} \text{ J}/\text{m}^2$  deutet auch hier wiederum auf eine starke Hemmung des Kornwachstums hin. Als Grundprozess für die Bewegung von Korngrenzen wird in reinen Metallen der sogenannte Shuffle-Prozess betrachtet [98], bei dem einzelne Atome über die Grenzfläche trans-



**Abbildung 5.17:** Arrheniusauftragung der Zeitskala von der Abnahme der mittleren Positronlebensdauer  $t_{e,\tau}$  und der Zeitskala der Kristallisation  $t_{e,k}$ . Die Zeitskalen wurden aus den Abbildungen 5.8 und 5.9 unter der Annahme einer exponentiellen Zu- bzw. Abnahme der jeweiligen Größen bestimmt.

portiert werden. Diese Sprungprozesse laufen mit weit geringeren Aktivierungsenergien als die Volumendiffusion ab. Der Wert der Aktivierungsenergie  $H^G = (3,9 \pm 1,2) \text{ eV}$  für die Korngrenzenwanderung abgeleitet nach Gleichung 5.3 ist auch für die vorliegende Keramik kleiner als die nach Anlassen für 2 h für die Selbstdiffusion von Silizium (4,2 eV [90]), Kohlenstoff (4,2 eV [90]) oder Stickstoff (7 eV [36]) wahrscheinlich für Grenzflächen zwischen amorpher und kristalliner Phase gemessenen Aktivierungsenergien.

Aus den oben ausgeführten Betrachtungen zu  $K_0$  wird allerdings deutlich, dass das Modell des idealen Kornwachstums von Feltham [96] für die hier untersuchte Precursor-Keramik in seiner Anwendbarkeit hier begrenzt ist. Schon das Vorhandensein mehrerer Phasen, insbesondere die das Kristallitwachstum hemmenden turbostratischen  $\text{BNC}_x$ -Schichten, unterscheidet die Proben wesentlich von Metallen. Die kovalente Bindungen in dieser Keramik verglichen



**Abbildung 5.18:** W-Parameter der Messungen der koinzidenten Doppelverbreiterung der Zerstrahlungsquanten an  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$  in Abhängigkeit der Anlasstemperatur bei  $t_a = 102h$ . Der W-Parameter beschreibt den Zerstrahlungsanteil von Positronen mit Rumpfelektronen relativ zu den Gesamtzerstrahlungseignissen und ist der Quotient aus den Zerstrahlungseignissen im Bereich  $5\text{keV} \leq \Delta E \leq 10\text{keV}$  und den Gesamtkoinzidenzen. Man erkennt ein drastisches Ansteigen des Zerstrahlungsanteils mit Rumpfelektronen erst ab  $1800^\circ\text{C}$ , welches mit der aus den Positronlebensdauermessungen erhaltenen Absenkung der Größe freier Volumen korreliert.

mit den metallische Bindungen können zusätzlich das Kristallitwachstum beeinflussen.

Ein Schrumpfen der atomaren freien Volumen bei Anlasstemperaturen ab  $1800^\circ\text{C}$  wird aus der Abnahme der mittleren Positronlebensdauer  $\tau_m$  im isothermen Erholungsexperiment (siehe Abb. 5.9) sowie bei der isochronen Erholung (siehe Abb. 5.13) deutlich. Eine Analyse der Erholungsmessungen der mittleren Positronlebensdauer  $\tau_m$  ist nun deshalb schwierig, weil diese Größe einerseits integrale Information über verschiedenartige Größen freier Volumen und desweiteren einen nichtlinearen Zusammenhang mit den Konzentrationen der freien Volumen unterschiedlicher Größe enthält. Eine detailliertere Analy-



se von freien Volumen und ihrer Konzentrationen ist nun über die Zerlegung der Lebensdauerkomponenten nach Einzelkomponenten möglich (siehe Kap. 5.3).

Im Modell mit zwei unterschiedlichen Haftstellen für Positronen (siehe Kap. 3.1, z.B. zwei unterschiedlich großen freien Volumen mit den Positronlebensdauern  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , kann aus dem gemessenen Verhältnis

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\sigma_2 C_2}{\sigma_1 C_1}. \quad (5.4)$$

der Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$  eine Aussage über das Verhältnis der Haftstellenkonzentrationen gemacht werden. Die Beschränkung auf zwei Positronlebensdauerkomponenten ist z.B. im Falle der isothermen Erholung der Si-B-C-N-Precursorkeramik bei 1800 °C (siehe Abb. 5.9) gerechtfertigt, weil dort in der Positronlebensdauerermessung zwei Komponenten mit den von der Anlasszeit nahezu unabhängigen Lebensdauern  $\tau_1 \approx 250$  ps und  $\tau_2 = 470$  ps beobachtet werden. Aus der Änderung der Intensitäten  $I_1$  und  $I_2 = 1 - I_1$  und einer Annahme  $\sigma_2/\sigma_1 = 10$  für die spezifischen Positroneneinfangraten kann die zeitliche Änderung  $C_2/C_1$  des Verhältnisses der Konzentrationen der beiden Arten von freien Volumen (siehe Abb. 5.14) angegeben werden. Auf Grund der Abnahme der mittleren Positronlebensdauer  $\tau_m$  (siehe Abb. 5.9) und der Zunahme des W-Parameters (siehe Abb. 5.18) mit der Anlasszeit kann man davon ausgehen, dass die Abnahme von  $C_2/C_1$  (siehe Abb. 5.14) durch das Ausheilen von großen freien Volumen mit ca. 15 fehlenden Atomen (Nanovoids) in diesem Temperaturbereich verursacht wird.

Für den Ausheilprozess von  $I_2/I_1 \propto C_2/C_1$  in Abb. 5.14 kann man bei der Annahme eines exponentiellen Verlaufs eine Zeitkonstante von  $t_e \approx 30$  h entnehmen, die in Abb. 5.17 eingetragen ist. Daraus wird ersichtlich, dass das Ausheilen von Nanovoids weit oberhalb derjenigen Temperatur stattfindet, bei der vollständige Kristallisation beobachtet wird (siehe Abb. 5.17). Ein Vergleich der kinetischen Daten in den Abbildungen 5.5, 5.7 und 5.14 ergibt, dass das Ausheilen der Nanovoids eng mit dem Wachstum der Kristallite und dem Abbau von Verzerrungen verbunden ist.



Aufgabe der Naturwissenschaft ist es nicht nur, die Erfahrung zu erweitern, sondern in diese Erfahrung eine Ordnung zu bringen.

---

Nils Bohr<sup>1</sup>

## Kapitel 6

# Zusammenfassung

Nichtoxidkeramiken auf der Basis von organischen Precursoren weisen günstige Potenziale als zukünftige Hochleistungskeramiken auf. In der vorliegenden Arbeit werden nanoskalige freie Volumen, deren chemische Umgebung sowie deren Entwicklung bei Anlassbehandlungen in Precursorkeramiken des Systems Si-B-C-N mit den spezifischen Methoden der Positronenzerstrahlungsspektroskopie analysiert. Diese freien Volumen sind für Diffusionsprozesse, Festkörperreaktionen oder mechanische Verhalten dieser Keramiken von wesentlicher Bedeutung.

Zum besseren Verständnis von freien Volumen in ternären und quaternären Precursor-Keramiken des Si-B-C-N-Systems wurden zunächst in den binären Keramiken Siliziumkarbid, Siliziumnitrid und Bornitrid dieses Systems die Struktur von Einzelleerstellen und freien Volumen (Leerstellenagglomerate bis zur Größe von ca.  $1 \text{ nm}^3$ ) charakterisiert. Im Falle von Siliziumkarbid konnten durch Elektronenbestrahlung Leerstellen selektiv auf dem Kohlenstoff- oder dem Siliziumuntergitter eingeführt und spezifisch mit der Positronlebensdauerspektroskopie und der koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Positron-Elektron-Zerstrahlungslinie identifiziert werden.

In der ternären  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ -Keramik ergaben Messungen der Positronenzerstrahlung mit zusätzlichen Messungen von Dichte und Röntgenbeugung, dass während der Pyrolyse die Größe der freien Volumen drastisch abnimmt und sich im amorphen Bereich ( $1050^\circ\text{C}$ - $1500^\circ\text{C}$ ) mit den beiden Phasen Silizium-

---

<sup>1</sup>\*1885 – †1962, dänischer Physiker, Nobelpreis für Physik 1922

nitrid und Kohlenstoff praktisch nicht ändert. Die Kristallisation bei 1700 °C ist mit einer drastischen Reduzierung der freien Volumen mit gleichzeitiger Zunahme der Massendichte verbunden.

In der quaternären  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$ -Keramik, bei der durch Zugabe von Bor die Zersetzungstemperatur auf ca. 2000 °C angehoben werden kann, ergaben die Messungen der Positronenzerstrahlung und der Dichte, und die Röntgenbeugung, dass im Herstellungszustand die Positronen im wesentlichen in den vorhandenen turbostratischen Borcarbonitrid-Schichten eingefangen werden und mit einer für freie Volumen von ca. 15 fehlenden Atomen typischen Lebensdauer zerstrahlen. Bei 1400 °C bilden sich erste SiC-Kristallite. Die vollständige Kristallisation erfolgt bei 1600 °C mit einer Zeitkonstanten von ca. 10 h und wird wohl durch die Keimbildung bestimmt. Erst bei höheren Temperaturen, nämlich ab 1800 °C wachsen die Kristallite auf mittlere Durchmesser von ca. 50 nm auf einer Zeitskala von 20-30 h beim gleichzeitigen Abbau der Verzerrungen. Zudem verschwinden Nanovoids, die sich wohl zwischen den Kristalliten befinden. Für das Kristallitwachstum wird eine Aktivierungsenergie von ca. 3,9 eV abgeleitet und zusammen mit Daten aus Diffusionsexperimenten diskutiert.

Überall dort, wo die  
Wissenschaft neue  
Erkenntnisse gewinnt, schafft  
sie grundsätzlich auch neue  
Macht.

---

Carl Friedrich von  
Weizsäcker<sup>1</sup>

## Kapitel 7

# Summary

Non-oxide ceramics derived from organic precursors show high potentials for high-performance ceramics. In the present work nanoscale free volumes, their chemical environment as well as their development after annealing experiments are analysed in precursor-ceramics of the system Si-B-C-N with the specific techniques of positron annihilation spectroscopy. These free volumes are highly relevant for diffusion processes, solid state reactions or the mechanical properties of these ceramics.

For better understanding of the free volumes in ternary and quaternary precursor-ceramics in the system Si-B-C-N the structure of single vacancies and free volumes (vacancy agglomerates of the size of up to  $1 \text{ nm}^3$ ) were characterized in the binary ceramics silicon carbide, silicon nitride and boron nitride. In the case of silicon carbide vacancies could be introduced selectively by electron irradiation on the carbon sublattice or on the silicon sublattice and were specifically identified by positron lifetime measurements and the coincident measurement of the Doppler broadening of the electron positron annihilation line.

In the ternary ceramic  $\text{Si}_1\text{C}_{1,6}\text{N}_{1,3}$  measurements of the positron annihilation together with results from measurements of the mass density and from x-ray diffraction show a substantial decrease of the size of the free volumes during pyrolyzation. In the amorphous state with the phases of amorphous silicon nitride and amorphous carbon the size of the free volumes is unchanged with

---

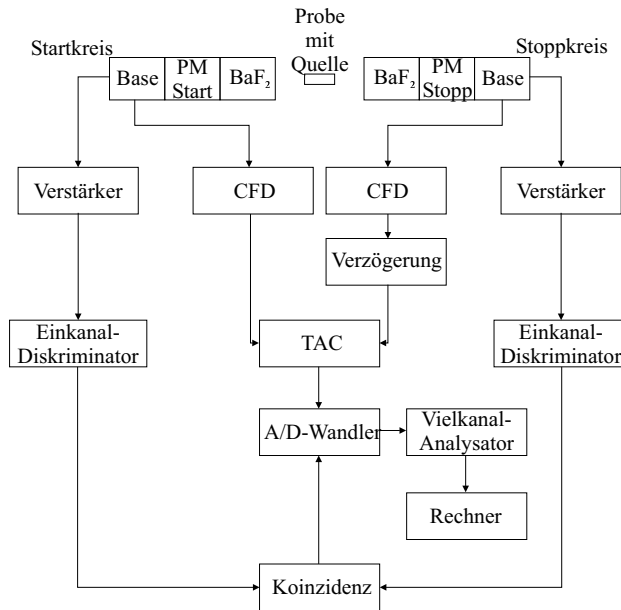
<sup>1</sup>\*1912, deutscher Physiker und Philosoph

the annealing temperature (1050 °C-1500 °C). The crystallization at 1700 °C is combined with a drastic decrease of the free volume concomitant with an increase of the mass density.

In the quaternary  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4,3}\text{N}_2$  ceramics the decomposition temperature is increase to 2000 °C due to boron doping. The measurements of the positron annihilation, of the mass density and of x-ray diffraction show that in the as-prepared amorphous ceramics the positrons were mainly trapped in the B-C-N turbostratic layers and annihilated with a positron lifetime which is typical for free volumes of the size of about 15 missing atoms. Crystallization slowly starts at 1400 °C. Complete crystallization by the nucleation of small crystallites with sizes less than 8 nm occurs at 1600 °C with a time constant of about 10 h. At 1800 °C substantial grain growth up to grain sizes of 50 nm and the vanishing of strains is observed concomitant with the disappearance of nano-voids which are located between the grains on a time scale of 20 h to 30 h. The activation enthalpy as determined from the studies of the crystal growth exhibits a value of about 3.9 eV which is discussed together with diffusion data.

# Anhang

## A Aufbau des Positronlebensdauerspektrometers



**Abbildung A.1:** Der schematische Aufbau des  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzspektrometers zur Messung der Positronlebensdauer

Zur Bestimmung der Positronlebensdauern wurde in sogenanntes fast-slow  $\gamma\gamma$ -Positronlebensdauerspektrometer verwendet [38]. Bei diesem wird in einem schnellen Messkreis die Zeitdifferenz zwischen den eintreffenden  $\gamma$ -Quanten gemessen, während in einem langsamen Kreis die Energieselektion vorgenommen wird, mit welcher letztendlich gültige Ereignisse in der Zeitmessung selektiert werden. Sowohl das von der verwendeten  $^{22}\text{Na}$ -Quelle emittierte  $1,276\text{ MeV}\gamma$ -Quant, das zeitgleich mit der Erzeugung des Positrons ausgesandt wird und als Start-Signal für die Zeitmessung dient, als auch das  $511\text{ keV}$  Elektron-Positron-Zerstrahlungsquant, welches als Stopp-Signal verwendet wird, werden mit  $\text{BaF}_2$ -Szintillatorkristallen detektiert. Die Detektoren und die Probe werden kollinear angeordnet. Zur Vermeidung von „Pile-Up“-

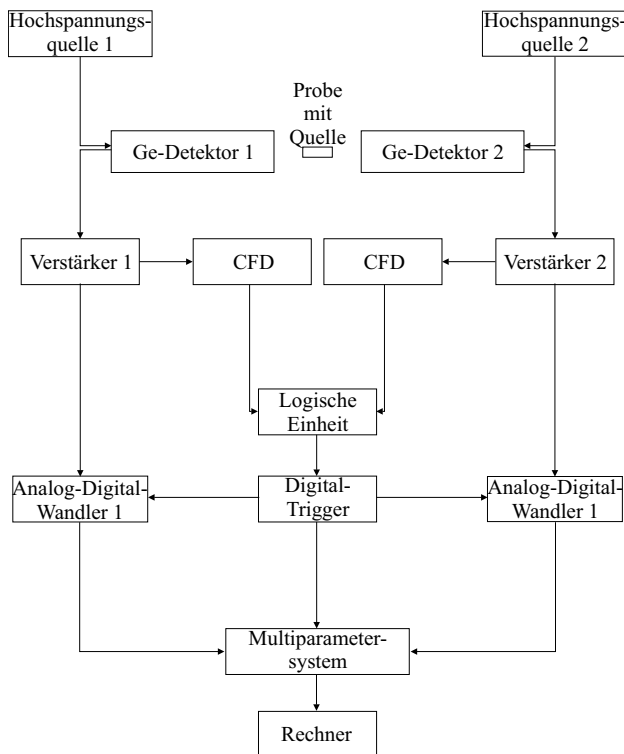
Ereignissen [99] wurde die Probe nicht radial zentriert zwischen den Szintillatoren eingebaut. Mit den in Tabelle A.1 aufgelisteten verwendeten Geräte wurde eine Halbwertsbreite der Auflösungsfunktion von  $(210 \pm 20)$  ps erreicht. Neuere Spektrometer erreichen mittlerweile eine Halbwertsbreite von 139 ps [100].

Bezeichnung	Gerät
BaF <sub>2</sub> -Szintillatoren	BaF <sub>2</sub> -Kristalle $\phi = 20$ mm, $h = 20$ mm
Photomultiplier (PM)	Philips XP2020/Q
Base	Philips S563
Verstärker	Ortec 474
Constant fraction discriminator (CFD)	Ortec 935 QUAD CFD
Verzögerung	Ortec 425A
Time-to-amplitude converter (TAC)	Ortec 567
Einkanaldiskriminator	Ortec 551
Hochspannungsquelle	Ortec 456 (0-3 kV)
Analog-Digital-Wandler (A/D-Wandler)	FAST ADC 8077
Koinzidenz	Ortec 414A

**Tabelle A.1:** Liste der verwendeten Geräte des  $\gamma\gamma$ -Koinzidenzspektrometers zur Bestimmung der Positronlebensdauer



## B Aufbau des Spektrometers zur koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten



**Abbildung B.2:** Der schematische Aufbau des Spektrometers zur koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der  $e^+e^-$ -Zerstrahlungsquanten

Zur koinzidenten Messung der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten mit hoher Energieauslösung wurde die in Abb. B.2 schematisch dargestellte Messanordnung mit den in Tabelle B.2 aufgelisteten Geräten verwendet [101]. Zur Detektion der Zerstrahlungsquanten wurden

zwei Reinstgermaniumdetektoren, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden und Energieauflösungen von 1,237 und 1,218 keV bei  $E = 511$  keV haben, verwendet. Diese wurden kollinear mit der Probe angeordnet. Wie schon beim Positronlebensdauerspektrometer wurde die Energiedetektion der Zerstrahlungsquanten über einen langsamen Ausgang und die zur Koinzidenzbestimmung benötigten Signale über einen schnellen Ausgang verarbeitet. Zur Aufnahme der Messdaten wurde ein FAST-ComTec Multiparameter-System eingesetzt [102]. Damit wird die zeitliche Korrelation zweier Signale softwaremäßig bestimmt. Zusammen mit der im Aufbau verwendeten Koinzidenzschaltung der Geräte konnte eine Zeitauflösung  $< 1 \mu\text{s}$  erreicht werden. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis beträgt mit dieser Messanordnung  $10 \cdot 10^5$ , für die Energieauflösung des Spektrometers ergibt sich ein Wert von 0,89 keV [101], die aus der Eichung anhand der beiden scharfen  $\gamma$ -Linien bei 497 und 610 keV des  $^{103}\text{Ru}$  ermittelt wurde.

Bezeichnung	Gerät
Hochspannungsquelle 1	Ortec 459 5 kV BIAS supply
Hochspannungsquelle 2	Ortec 659 5 kV BIAS supply
Ge-Detektor 1	Ortec GMX-20200 HPGe
Ge-Detektor 2	Ortec GMX-23200 HPGe
Verstärker 1 bzw. 2	Tennelec 205 A linear amplifier
Analog-Digital-Wandler 1	Silena ADC 7423UHS
Analog-Digital-Wandler 2	Canberra Fast ADC 8077
Logische Einheit	LeCroy 365AL 4-fold logic unit
Digital-Trigger	SIN DT104 digital trigger
Constant fraction discriminator (CFD)	Ortec 935 QUAD CFD

**Tabelle B.2:** Liste der verwendeten Geräte des Dopplerspektrometers

# Literaturverzeichnis

- [1] F. Aldinger, A. Greiner und M. Weinmann. *Vom Molekül zur Keramik*. PdN-Ch. **48**(3), 15–24 (1999).
- [2] J. Bill und F. Aldinger. *Precursor-Derived Covalent Ceramics*. Adv. Mater. **7**, 775–787 (1995).
- [3] D. Seyferth und G. H. Wiseman. *High-yield synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC ceramic materials by pyrolysis of a novel polyorganosilazane*. J. Am. Ceram. Soc. **67**(7), 132–133 (1984).
- [4] T. Gerdau, H.-J. Kleiner, M. Peuckert, M. Brück und F. Aldinger. *Polymer Hydridochlorsilazane und Verfahren zu ihrer Herstellung*. Deutsches Patent **DE3733727A1** (1989).
- [5] M. Jansen, H. P. Baldus und O. Wagner. *Siliciumbornitridkeramik und Vorläuferverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung*. Deutsches Patent **DE4107108A1** (1992).
- [6] H. P. Baldus, O. Wagner und M. Jansen. *Synthesis of Advanced Ceramics in the Systems Si-B-N and Si-B-N-C employing Novel Precursor Compounds*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **271**, 821–826 (1992).
- [7] H. P. Baldus und M. Jansen. *Moderne Hochleistungskeramiken - amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern*. Angew. Chem. **109**, 338–354 (1997).
- [8] H. P. Baldus und M. Jansen. *Moderne Hochleistungskeramiken - amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **36**, 328–343 (1997).
- [9] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dreßler, L. M. Ruwisch, J. Bill und F. Aldinger. *A Novel Silicoboron Carbonitride Ceramic with Ultra-High Thermal Stability*. Nature **382**, 796–798 (1996).
- [10] F. Aldinger, M. Weinmann und J. Bill. *Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics*. Pure & Appl. Chem. **70**(2), 439–448 (1998).
- [11] H.-J. Seifert, H.-L. Lukas und F. Aldinger. *Development of Si-B-C-N Ceramics Supported by Phase Diagrams and Thermochemistry*. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys. **102**(9), 1309–1313 (1998).

- [12] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill und F. Aldinger. *Correlation of Boron Content and High Temperature Stability in Si-B-C-N Ceramics*. J. Europ. Ceram. Soc. **20**, 2655–2659 (2000).
- [13] T. W. Kamphowe. *Neue siliciumorganische Precursoren für hochtemperaturbeständige keramische Faserverbundwerkstoffe*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1999).
- [14] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill und F. Aldinger. *Correlation of Boron Content and High Temperature Stability in Si-B-C-N Ceramics II*. J. Europ. Ceram. Soc. **21**, 2171–2177 (2001).
- [15] A. Jalowiecki, J. Bill, F. Aldinger und J. Mayer. *Interface characterization of nanosized B-doped Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC ceramics*. Compos. A, Appl. Sci. Manuf. **27A**(9), 717–721 (1996).
- [16] M. Weinmann, H. J. Seifert und F. Aldinger. *Boron-containing Non-Oxide Ceramics from Organometallic Polymers: Synthesis, Thermolysis and the Influence of Boron on Materials thermal Stability*. The Royal Society of Chemistry (2000).
- [17] H. J. Seifert, J. Peng, J. Golczewski und F. Aldinger. *Phase Equilibria of Precursor-Derived Si-(B)-C-N Ceramics*. Appl. Organometal. Chem **15**, 794–808 (2001).
- [18] H. Uhlig, M. Frieß, J. Duerr, R. Bellissent, H.-P. Lamparter, F. Aldinger und S. Steeb. *A diffraction study of amorphous Si<sub>0.40</sub>C<sub>0.24</sub>N<sub>0.36</sub>*. Z. Naturforsch. **51A**(12), 1179–1184 (1996).
- [19] J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb und F. Aldinger. *An X-Ray and Neutron Scattering Investigation of Precursor Derived Si<sub>24</sub>C<sub>43</sub>N<sub>33</sub> Ceramics*. J. Non-Cryst. Solids **232-234**, 155–161 (1998).
- [20] S. Schempp, J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill und F. Aldinger. *Study of the Atomic Structure and Phase Separation in Amorphous Si-C-N Ceramics by X-Ray and Neutron Diffraction*. Z. Naturforsch. **53a**(3-4), 127–133 (1998).
- [21] Y. Cai, A. Zimmermann, S. Prinz, A. Zern, F. Phillipp und F. Aldinger. *Nucleation Phenomena of Nano-Crystallites in as-Pyrolysed Si-B-C-N Ceramics*. Scr. Mat. **45**, 1301–1306 (2001).

- [22] Y. Cai, S. Prinz, A. Zimmermann, A. Zern, W. Sigle, M. Rühle und F. Aldinger. *Electron Diffraction Study of the Local Atomic Arrangement of as-Pyrolysed Si-B-C-N Ceramics*. *Scr. Mat.* **47**, 7–11 (2002).
- [23] A. Zern, J. Mayer, N. Janakiraman, M. Weinmann, J. Bill und M. Rühle. *Quantitative EFTEM Study of Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics*. *J. Europ. Ceram. Soc.* **22**, 1621–1629 (2002).
- [24] H. J. Seifert und F. Aldinger. *Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics - Process and Phase Studies*. Symposium on International Joint Ceramics Superplasticity: New Properties from Atomic Level Processing, Japan Science and Technology Corporation, Tokyo, Japan, S. 8–15 (1999).
- [25] H. J. Seifert, J. Peng, H. L. Lukas und F. Aldinger. *Phase Equilibria and Thermal Analysis of Si-C-N Ceramics*. *J. All. Comp.* **320**, 251–261 (2001).
- [26] J. Peng. *Thermochemistry and Constitution of Precursor-Derived Si-(B)-C-N Ceramics*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2002).
- [27] L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.-J. Kleebe und R. Raj. *Newtonian Viscosity of Amorphous Silicon Carbonitride at High Temperature*. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**(5), 1349–1352 (1998).
- [28] B. Baufeld, H. Gu, J. Bill, F. Wakai und F. Aldinger. *High Temperature Deformation of Precursor-Derived Amorphous Si-B-C-N Ceramics*. *J. Europ. Ceram. Soc.* **19**, 2797–2814 (1999).
- [29] G. Thurn, J. Canel, J. Bill und F. Aldinger. *Compression Creep Behaviour of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics*. *J. Europ. Ceram. Soc.* **19**, 2317–2323 (1999).
- [30] M. Christ, G. Thurn, M. Weinmann, J. Bill und F. Aldinger. *High-Temperature Mechanical Properties of Si-B-C-N-Precursor-Derived Amorphous Ceramics and the Applicability of Deformation Models Developed for Metallic Glasses*. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(12), 3025–3032 (2000).
- [31] A. Bauer, M. Christ, A. Zimmermann und F. Aldinger. *Fracture Toughness of Amorphous Precursor-Derived Ceramics in the Silicon-Carbon-Nitrogen System*. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(10), 2203–2207 (2001).

- [32] M. H. Cohen und D. Turnbull. *Molecular transport in liquids and glasses*. J. Chem. Phys. **31**, 1164–1169 (1959).
- [33] F. Spaepen. *Defects in Amorphous Metals*, Kapitel 2, S. 133–174. North-Holland, Amsterdam (1981).
- [34] C. T. Bodur. *Effects of heat treatments on the creep properties of a hot pressed silicon nitride ceramic*. J. Mater. Sci. **30**(6), 1511–1515 (1995).
- [35] S. Matics und W. F. J. Frank. *Diffusion of  $^{71}\text{Ge}$  in the Amorphous Ceramic  $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$* . J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 830–834 (2000).
- [36] H. Schmidt, G. Borchardt, S. Weber, S. Scherrer, H. Baumann, A. Müller und J. Bill. *Self-diffusion studies of  $^{15}\text{N}$  in amorphous  $\text{Si}_3\text{BC}_{4.3}\text{N}_2$  ceramics with ion implantation and secondary ion mass spectrometry*. J. Appl. Phys. **88**(4), 1827–1830 (2000).
- [37] E. Butchereit und K. G. Nickel. *Oxidation Behaviour of Precursor Derived Ceramics in the System Si-(B)-C-N*. Key Eng. Mater. **175-176**, 69–78 (2000).
- [38] P. Hautojärvi. *Positrons in Solids*. Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [39] R. Krause-Rehberg und H. S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors, Defect Studies*. Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [40] M. J. Puska und R. M. Nieminen. *Theory of Positons in Solids and Solid Surfaces*. Rev. Mod. Phys. **66**(3), 841–897 (1994).
- [41] M. J. Puska und C. Corbel. *Positron States in Si and GaAs*. Phys. Rev. B **38**(14), 9874–9880 (1988).
- [42] G. Amarendra, R. Rajaraman, G. Venugopal, K. G. M. Nair, B. Viswanathan, R. Suzuki, T. Ohdaira und T. Mikado. *Identification of Open-Volume Defects in Disordered and Amorphized Si: A Depth-Resolved Positron Annihilation Study*. Phys. Rev. B **63**, 224112/1–6 (2001).
- [43] Y. C. Jean. *Free-Volume Properties of Polymers Probed by Positron Annihilation Spectroscopy*. Mater. Sci. Forum **105-110**, 309–316 (1992).
- [44] Y. C. Jean. *Positron Annihilation in Polymers*. Mater. Sci. Forum **175-178**, 59–70 (1995).

- [45] F. Baier und H.-E. Schaefer. *Atomic Vacancies in Quasicrystals: Positron Annihilation Spectroscopy and Time-Differential Dilatometry*. Phys. Rev. B **66**(6), 064208/1–6 (2002).
- [46] M. J. Puska und R. M. Nieminen. *Defect Spectroscopy with Positrons: A General Computational Method*. J. Phys. F **13**(2), 333–346 (1983).
- [47] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen und D. J. Pedersen. *Program „System for Analysing Positron Lifetime Spectra and Angular Correlation Curves“*. Comput. Phys. Commun. **23**, 307–335 (1981).
- [48] P. Kirkegaard, N. J. Pedersen und M. Eldrup. *Patfit-88: A Data-Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers* (1989).
- [49] P. Kirkegaard und M. Eldrup. *Positron Extended - New Version of a Program for Analyzing Positron Lifetime Spectra*. Comput. Phys. Commun. **7**, 401–409 (1974).
- [50] J. Arponen und E. Pajanne. *Electron Liquid in Collective Description. III. Positron Annihilation*. Ann. Phys. (N.Y.) **121**(1-2), 343–89 (1979).
- [51] M. J. Puska, S. Mäkinen, M. Manninen und R. M. Nieminen. *Screening of Positrons in Semiconductors and Insulators*. Phys. Rev. B **39**(11), 7666–7679 (1989).
- [52] G. Brauer, W. Anwand, E.-M. Nicht, J. Kuriplach, M. Sob, N. Wagner, P. G. Coleman, M. J. Puska und T. Korhonen. *Evaluation of some Basic Positron-Related Characteristics of SiC*. Phys. Rev. B **54**(4), 2512–2517 (1996).
- [53] T. E. M. Staab, L. M. Torpo, M. J. Puska und R. M. Nieminen. *Calculated Positron Annihilation Parameters for Defects in SiC*. Mater. Sci. Forum **353-356**, 533–536 (2001).
- [54] A. C. Kruseman, H. Schut, A. van Veen, P. E. Mijnarends, M. Clement und J. M. M. de Nijs. *Positron Beam Analysis of Semiconductor Materials Using a Two-Detector Doppler Broadening Coincidence System*. Appl. Surf. Sci. **116**, 192–197 (1997).
- [55] K. G. Lynn und A. G. Goland. *Observation of High Momentum Tails of Positron-Annihilation Lineshapes*. Solid State Commun. **18**, 1549–1552 (1976).

- [56] H. Inui, H. Mori und H. Fujita. *Electron-Irradiation-Induced Crystalline to Amorphous Transition in  $\alpha$ -SiC Single Crystals*. Philos. Mag. B **61**(1), 107–124 (1990).
- [57] B. R. Rao. *Determination of the Atomistic Free Volumes in Non-Oxide and Precursor Derived Ceramics*. Diplomarbeit, Indian Institute of Technology, Kharagpur, Indien (1999).
- [58] I. E. Reimanis, H. Suematsu, J. J. Petrovic und T. E. Mitchell. *Mechanical Properties of Single-Crystal  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*. J. Am. Ceram. Soc. **79**(8), 2065–2075 (1996).
- [59] C. Schubert. private Mitteilung.
- [60] T. Wang, L. Zhang, C. Mo, J. Hu und C. Xie. *A Study of Defects in Nanostructured Amorphous Silicon Nitride*. Phys. Status Solidi A **139**(2), 303–307 (1993).
- [61] C.-M. Wang, F. L. Riley, F. Castro und I. Iturriza. *Dislocation Loops in Alpha-Silicon Nitride*. J. Am. Ceram. Soc. **76**(8), 2136–2138 (1993).
- [62] H.-E. Schaefer, M. Forster, R. Würschum, W. Krätschmer und D. R. Huffman. *Positrons as Probes in C<sub>60</sub> Fullerites*. Phys. Rev. B **45**(20), 12164–12166 (1992).
- [63] M. J. Puska und R. M. Nieminen. *Positron States in Fullerites and Other Carbon Phases*. J. Phys. Cond. Mat. **4**(10), L149–L156 (1992).
- [64] B. K. Panda, G. Brauer, W. Skorupa und J. Kuriplach. *Positron energy levels in semiconductors*. Phys. Rev. B **61**(23), 15848–15853 (2000).
- [65] N. Bouarissa. *High pressure dependence of positron states in zinc-blende boron nitride*. Mater. Sci. Eng. B **94**, 54–61 (2002).
- [66] H. Siethoff. *Relationship Between Positron Bulk Lifetime and Atomic Volume of Tetrahedrally Coordinated Semiconductors*. Phys. Status Solidi B **205**, R3–R4 (1998).
- [67] H.-E. Schaefer. *Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation*. Phys. Status Solidi A **102**, 47–65 (1987).
- [68] V. A. Gubanov, Z. W. Lu, B. M. Klein und C. Y. Fong. *Electronic Structure of Defects and Impurities in III-V Nitrides: Vacancies in Cubic Boron Nitride*. Phys. Rev. B **53**(8), 4377–4385 (1996).



- [69] A. A. Rempel und H.-E. Schaefer. *Irradiation-Induced Atomic Defects in SiC Studied by Positron Annihilation*. Appl. Phys. A **61**(1), 51–53 (1995).
- [70] A. Polity, S. Huth und M. Lausmann. *Defect Characterization in Electron-Irradiated 6H-SiC by Positron Annihilation*. Phys. Rev. B **59**(16), 10603–10606 (1999).
- [71] E. Sörman, N. T. Son, W. M. Chen, O. Kordina, C. Hallin, und E. Janzén. *Silicon Vacancy Related Defect in 4H and 6H SiC*. Phys. Rev. B **61**(4), 2613–2620 (2000).
- [72] A. Kawasuso, F. Redmann, R. Krause-Rehberg, T. Frank, M. Weidner, G. Pensl, P. Sperr und H. Itoh. *Vacancies and Deep Levels in Electron-Irradiated 6H SiC Epilayers Studied by Positron Annihilation and Deep Level Transient Spectroscopy*. J. Appl. Phys. **90**(7), 3377–3382 (2001).
- [73] C. C. Ling, C. D. Beling und S. Fung. *Isochronal Annealing Studies of N-Type 6H-SiC with Positron Lifetime Spectroscopy*. Phys. Rev. B **62**(12), 8016–8022 (2000).
- [74] A. A. Rempel, W. Sprengel, K. Blaurock, K. J. Reichle, J. Major und H.-E. Schaefer. *Identification of Lattice Vacancies on the Two Sublattices of SiC*. Phys. Rev. Lett. **89**(18), 185501/1–4 (2002).
- [75] S. Dannefaer, W. Puff und D. Kerr. *Positron Line-Shape Parameters and Lifetimes for Semiconductors: Systematics and Temperature Effects*. Phys. Rev. B **55**(4), 2182–2187 (1997).
- [76] S. Dannefaer, D. Craigen und D. Kerr. *Carbon and Silicon Vacancies in Electron-Irradiated 6H-SiC*. Phys. Rev. B **51**(3), 1928–1930 (1995).
- [77] Z. Tang, M. Hasegawa, T. Shimamura, Y. Nagai, T. Chiba, Y. Kawazoe, M. Takenaka, E. Kuramoto und T. Iwata. *Stable Vacancy Clusters in Neutron-Irradiated Graphite: Evidence for Aggregations with a Magic Number*. Phys. Rev. Lett. **82**(12), 2532–2535 (1999).
- [78] M. Hakala, M. J. Puska und R. M. Nieminen. *Momentum Distributions of Electron-Positron Pairs Annihilating at Vacancy Clusters in Si*. Phys. Rev. B **57**(13), 7621–7627 (1998).

- [79] R. Würschum, W. Bauer, K. Maier, A. Seeger und H.-E. Schaefer. *Defects in Semiconductors After Electron Irradiation or in High-Temperature Thermal Equilibrium, as Studied by Positron Annihilation*. J. Phys. Cond. Mat. **1**, SA33–48 (1989).
- [80] T. Wimbauer, B. K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann und H. Overhof. *Negatively Charged Si Vacancy in 4H SiC: A Comparison Between Theory and Experiment*. Phys. Rev. B **56**(12), 7384–7388 (1997).
- [81] A. Zywietz, J. Furthmüller und F. Bechstedt. *Vacancies in SiC: Influence of Jahn-Teller Distortions, Spin Effects, and Crystal Structure*. Phys. Rev. B **59**(23), 15166–15180 (1999).
- [82] J. Seitz. *Polymer-Pyrolyse-Keramik auf Si/C/N-Basis: Herstellung von Formkörpern, Strukturuntersuchungen und Tribologische Eigenschaften*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1996).
- [83] T. Vaahs, H.-J. Kleiner, M. Peuckert, M. Brück und F. Aldinger. *Poly-silazane, Verfahren zu ihrer Herstellung, aus ihnen herstellbare Siliziumnitrid enthaltende keramische Materialien, sowie deren Herstellung*. Europäisches Patent **EP0315907** (1989).
- [84] J. Dürr. *Struktur von amorphen Siliziumcarbonitrid-Keramiken mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuuntersuchungen und Isotopensubstitution*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1997).
- [85] J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Dürr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowicki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Mayer und F. Aldinger. *Structure Analysis and Properties of Si-C-N Ceramics Derived from Polysilazanes*. Phys. Status Solidi A **166**, 269–296 (1998).
- [86] S. Schempp. *Untersuchung des Relaxationsverhaltens amorpher Si-C-N Keramiken bei thermischer Behandlung mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1999).
- [87] K. Reimann. private Mitteilung.
- [88] D. R. Lide, Herausgeber. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Band 78. CRC Press, New York (1997).

- [89] M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H. J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill und F. Aldinger. *Synthesis and Thermal Behavior of Novel Si-B-C-N Ceramic Precursors*. Chem. Mater. **12**(3), 623–632 (2000).
- [90] L.-T. Voss. *Diffusion in amorphen Vorstufen von Si-(B-)C-N-Keramiken und verwandten Materialien*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2002).
- [91] M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, F. Aldinger, J. Schuhmacher und K. Müller. *Boron-containing polysilylcarbodi-imides: a new class of molecular precursors for Si-B-C-N ceramics*. J. Organomet. Chem. **541**(1-2), 345–353 (1997).
- [92] M. Weinmann, T. W. Kamphowe, J. Schuhmacher, K. Müller und F. Aldinger. *Design of Polymeric Si-B-C-N Ceramic Precursors for Application in Fiber-Reinforced Composite Materials*. Chem. Mater. **12**, 2112–2122 (2000).
- [93] G. K. Williamson und W. H. Hall. *X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram*. Acta Metall. **1**, 22–31 (1953).
- [94] J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger und K. Müller. *Solid-State NMR and FT IR Studies of the Preparation of Si-B-C-N Ceramics from Boron-Modified Polysilazanes*. Appl. Organometal. Chem **15**, 809–819 (2001).
- [95] A. Jalowiecki. *Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der Entmischung und der Kristallisation einphasiger, amorpher Polymer-Pyrolyse-Keramiken*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1997).
- [96] P. Feltham. *Grain Growth in Metals*. Acta Metall. **5**, 97–105 (1957).
- [97] L. E. Murr. *Interfacial phenomena in metals and alloys*. Reading, Mass.: Addison-Wesley (1975).
- [98] R. W. Balluffi und J. W. Cahn. *Mechanism for diffusion induced grain boundary migration*. Acta Metall. **29**, 493–500 (1981).
- [99] M. Forster. *Untersuchung atomarer Leerstellen in Metalloxiden mit der Positronenzerstrahlung*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1991).

- [100] F. Bečvář, J. Čížek, L. Lešták, I. Novotný, I. Procházka und F. Šebesta. *A High-Resolution BaF<sub>2</sub> Positron-Lifetime Spectrometer and Experience with its Long-Term Exploitation*. Nucl. Instrum. & Methods A **443**(2-3), 557–577 (2000).
- [101] K. Blaurock. *Untersuchung der Elektronenimpulsverteilung in Festkörpern mit Positronen*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2001).
- [102] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, S. Eichler und F. Börner. *Doppler Broadening Spectroscopy Using the FAST-ComTec Two-Dimensional Coincidence System: A Case Study*. Appl. Surf. Sci. **149**, 110–115 (1999).

# Symbolverzeichnis

$\gamma_{\text{KG}}$	Korngrenzenenergie
$\Gamma(n_-(\mathbf{r}))$	lokale Elektronendichte
$\Delta E$	Energieverschiebung gegenüber der 511 keV-Zerstrahlungslinie
$\langle \varepsilon^2 \rangle$	mittlere quadratische Verzerrung
$\eta$	kristalliner Anteil
$\vartheta$	Streuwinkel (Pulverdiffraktometrie)
$\lambda$	Wellenlänge
$\rho$	Massendichte
$\rho_{\text{eV}}$	Valenzelektronendichte
$\sigma$	spezifische Positroneneinfangrate
$\sigma_i$	spezifische Positroneneinfangrate der Haftstelle mit der Positronlebensdauer $\tau_i$
$\sigma_{\text{d}}$	Wirkungsquerschnitt
$\tau$	Positronlebensdauer
$\tau_0$	Residenzzeit des Positrons
$\tau_{\text{f}}$	freie Positronlebensdauer
$\tau_{\text{m}}$	mittlere Positronlebensdauer
$\tau_i$	$i$ -te Positronlebensdauerkomponente
$\tau_{\text{VC}}$	Positronlebensdauer in einer Kohlenstoffleerstelle
$\tau_{\text{VSi}}$	Positronlebensdauer in einer Siliziumleerstelle
$\Psi_+(\mathbf{r})$	Positronwellenfunktion
$\Omega$	atomares Volumen
$a$	Gitterkonstante
$b$	Breite des Röntgenreflexes
$c_{\text{V}}$	Leerstellenkonzentration
$C$	Leerstellenkonzentration
$C_i$	Konzentration der Haftstellen mit der Positronlebensdauer $\tau_i$
$c$	Lichtgeschwindigkeit 299792458 m/s
$D$	Durchmesser
$D$	Mittelwert der Korngrößenverteilung

$D_0$	Mittelwert der Korngrößenverteilung für $t = 0$
$\langle D \rangle_{V,min}$	untere Grenze der mittleren Kristallitgröße
$\langle D \rangle_V$	mittlere Kristallitgröße
$e^+$	Positron
$e^-$	Elektron
$E_i$	Energie des Quants, welches im $i$ -ten Detektor registriert wurde
$E_d$	Verlagerungsschwellenenergie
$E_e$	Elektronenenergie
$E_t$	Maximale beim Stoß übertragene Energie
$h$	Plancksches Wirkungsquantum $4,13566727(16) \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$
$H^G$	Aktivierungsenthalpie für Korngrenzenwanderung
$I_i$	Intensität der $i$ -ten Lebensdauerkomponente
$k_B$	Boltzmann-Konstante $8,617342(15) \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$
$K_0$	prexponentieller Faktor $K_0 = \frac{a\Omega\gamma_{KG}}{h}$
$L_+$	Diffusionslänge des thermalisierten Positrons
$m$	Masse
$m_0$	Ruhemasse des Elektrons
$n$	Zählrate
$n_f$	Anzahl der Positronen im freien Zustand
$n_i$	Anzahl der eingefangenen Positronen in einer Haftstelle mit der Positronlebensdauer $\tau_i$
$n_V$	Anzahl fehlender Atome in Leerstellen und Leerstellenagglomeraten
$N_0$	Flächennormierte Zählrate
$N_{0,x}$	Flächennormierte Zählrate der Probe $x$
$p_l$	Elektronenimpulskomponente in Zerstrahlungsrichtung
RE	Rumpfelektronen
$s$	Betrag des Streuvektors im reziproken Raum
$t_a$	Anlassdauer
$t_{e,k}$	Zeitkonstante der Kristallisation
$t_{e,\tau}$	Zeitkonstante der mittleren Lebensdauer

$T$	Temperatur
$T_a$	Anlasstemperatur
T2(1)	Polymer zur Herstellung der quaternären Keramik (Max-Planck-Institut Stuttgart, Pulvermetallurgisches Laboratorium)
T2(1)k	aus dem Polymer T2(1) hergestellte Keramik
VE	Valenzelektronen
$V_{Si}$	Leerstelle auf dem Siliziumuntergitter
$V_C$	Leerstelle auf dem Kohlenstoffuntergitter
$V$	Volumen
VT50	Handelsname des Polymers zur Herstellung der ternären Keramik (Fa. Hoechst AG)
VT50k	aus dem Polymer VT50 hergestellte Keramik

## Danksagung

Ich danke

meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben.

Prof. Dr. Hans-Eckhardt Schaefer für die Betreuung dieser Arbeit und für viele Ideen, die dieser Arbeit die Richtung gewiesen haben.

Prof. Dr. Fritz Aldinger für die Übernahme des Mitberichtes.

Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin für die freundliche Aufnahme am Institut.

Dr. Wolfgang Sprengel für zahlreiche wissenschaftliche Hinweise und Diskussionen, die zahlreichen nichtwissenschaftlichen Gespräche, die das alltägliche Forscherleben erfrischten und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Andrej A. Rempel und Dr. Klaus Reimann für die Unterstützung bei den Röntgenmessungen und die zahlreichen Diskussionen.

Dr. Martin Christ, Dr. Jérôme Canel, Dr. Anita Müller, Peter Gerstel, Dr. Joachim Bill, Pulvermetallurgisches Laboratorium, Max-Planck-Institut für Metallforschung, für die vielen Proben, die sie für die Experimente hergestellt und zur Verfügung gestellt haben.

Dr. E. Butchereit, Universität Tübingen für die Siliziumnitridproben, die sie uns zur Verfügung stellte.

Prof. Dr. Helmut Wühl und Dr. Walter Fietz, Institut für Technische Physik, Forschungszentrum für Technik und Umwelt, Karlsruhe für die Ausleihe zweier Diamanten zur Messung der Positronenzerstrahlung an dieser teuren Kohlenstoffmodifikation.

Rainer Schuster für die Hilfe bei den Dichtemessungen.

Dr. Falko Baier für die unterhaltsamen Gespräche über nicht nur wissenschaftliche Fragestellungen.

Prof. Dr. Roland Würschum (inzwischen TU Graz), Dr. Markus A. Müller und Eduard Shapiro für die Einführung ins Leben am ITAP und in die Positronenforschung, insbesondere auch die Unterstützung beim Lösen der anfänglichen Problemen mit dem Positronlebensdauerspektrometer.



Kay Blaurock für die Unterstützung bei der koinzidenten Messung der Doppolverbreiterung der Elektron-Positron-Zerstrahlungsquanten.

unseren Sekretärinnen Dorothee Stammler, Bettina Rank, Olga Mantovantelli, Beate Hammer, Johanna Miller, Elke Banhart, Simone Blümlein und Ulrike Mergenthaler für die Hilfe bei der Erledigung der verwaltungstechnischen Angelegenheiten.

Dr. Thilo Voss, Dr. Andreas Strohm und Dr. Michael Reichenstein für die zahlreichen Gespräche auf den Fluren des NWZ II.

Günther Wiederoder, Michael Schäfer und der mechanischen Werkstatt für ihre Arbeiten und Anfertigungen diverser Sonderkonstruktionen.

Longin Raschke und Prof. Dr. Ulrich Kneißl mit seinen Mitarbeitern für die Unterstützung der Elektronenbestrahlungsexperimente.

den Mitglieder der Arbeitsgruppe Schaefer und Trebin für die zahlreichen, zum Teil nicht sehr ernsthaften Unterhaltungen in der Kaffeerrunde.

Marcus Keller für die mühevollen Arbeit des Korrekturlesens.

Marianne Sessler, meinen Geschwistern und Freunden, die geduldig so manche Laune von mir ertragen mussten und mich immer wieder daran erinnerten, dass es ein Leben außerhalb der Wissenschaft gibt.