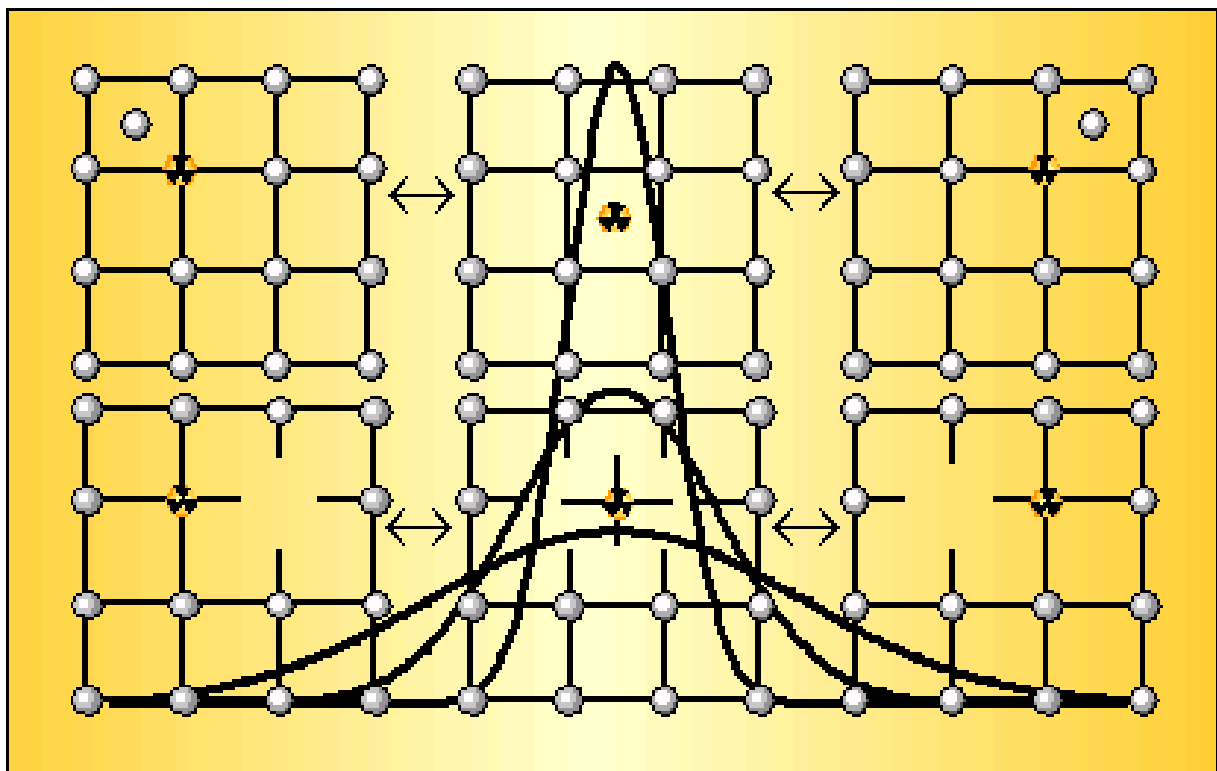

Diffusion in amorphen Vorstufen von Si-(B-)C-N-Keramiken und verwandten Materialien

Lars-Thilo Voß



**Diffusion in amorphen Vorstufen von
Si-(B-)C-N-Keramiken und
verwandten Materialien**

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

vorgelegt von

LARS-THILO VOSS

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. W. Frank
Mitberichter: Prof. Dr. F. Aldinger

Tag der mündlichen Prüfung:
19. Dezember 2002

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG, STUTTGART
UND
INSTITUT FÜR THEORETISCHE UND ANGEWANDTE PHYSIK, UNIVERSITÄT STUTTGART

STUTTGART 2002

Inhaltsangabe

1	Einleitung.....	11
2	Materialien	15
2.1	Amorpher Kohlenstoff.....	16
2.2	Amorphe Siliziumnitride	18
2.2.1	a-Si ₃ N ₄	19
2.2.2	a-Si ₄ N ₃	20
2.3	Amorphe Keramiken	22
2.3.1	a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆	23
2.3.2	a-Si ₂₉ B ₉ C ₄₁ N ₂₁	25
3	Diffusionsmechanismen.....	29
3.1	Direkter Zwischengitteratom-Mechanismus.....	30
3.2	Indirekte Diffusionsmechanismen	31
3.3	Interstitiell–substitutionelle Austauschmechanismen	32
3.3.1	Dissoziativer Mechanismus.....	33
3.3.2	Verdrängungsmechanismus	34
3.3.2.1	Versetzungsfreie Kristalle	36
3.3.2.2	Versetzungsreiche Kristalle.....	37
3.4	Fallenverzögerte Diffusion	38

4	Charakterisierung des Probenmaterials	41
4.1	Amorpher Kohlenstoff.....	41
4.2	Amorphe Siliziumnitride	42
4.3	Amorphe Keramiken	44
5	Diffusionsexperimente	45
5.1	Probenpräparationen und thermische Vorbehandlungen	45
5.2	Radiotracer-Experimente.....	47
5.2.1	Ionenimplantation	48
5.2.1.1	Implantation von radioaktivem ^{71}Ge	49
5.2.1.2	Implantation von radioaktivem ^{195}Au	50
5.2.2	Diffusionstemperungen	51
5.2.3	Tiefenprofilanalyse	52
5.3	Kurzzeit-Tracer-Methode	54
5.3.1	Diffusionsexperimente mit ^{31}Si	57
5.3.2	Diffusionsexperimente mit ^{11}C	58
6	Messergebnisse	61
6.1	Implantationsprofile.....	61
6.2	Diffusion in a-C.....	62
6.2.1	Diffusion von ^{195}Au in a-C	62
6.2.2	Diffusion von ^{71}Ge in a-C	63
6.2.3	Diffusion von ^{11}C in a-C	64
6.3	Diffusion von ^{195}Au in a- Si_3N_4	65

6.4	Diffusion in a-Si₄N₃.....	66
6.4.1	Diffusion von ¹⁹⁵Au in a-Si₄N₃	66
6.4.1.1	Im Herstellungszustand	66
6.4.1.2	Nach thermischer Vorbehandlung.....	67
6.4.2	Diffusion von ⁷¹Ge in a-Si₄N₃.....	68
6.4.2.1	Im Herstellungszustand	68
6.4.2.2	Nach thermischer Vorbehandlung.....	69
6.4.3	Diffusion von ¹¹C in a-Si₄N₃	70
6.5	Diffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁.....	71
6.5.1	Diffusion von ¹⁹⁵Au in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁	72
6.5.2	Diffusion von ⁷¹Ge in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁.....	73
6.5.2.1	Im Herstellungszustand	73
6.5.2.2	Nach thermischer Vorbehandlung.....	74
6.5.3	Diffusion von ¹¹C in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁.....	75
6.5.3.1	Im Herstellungszustand	75
6.5.3.2	Nach thermischer Vorbehandlung.....	77
6.5.4	Diffusion von ³¹Si in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁	77
6.5.4.1	Im Herstellungszustand	78
6.5.4.2	Nach thermischer Vorbehandlung.....	78
7	Interpretation	81
7.1	Diffusion in amorphem Kohlenstoff.....	82
7.2	Diffusion in amorphem Siliziumnitrid der Zusammensetzung	
Si ₃ N ₄		85
7.2.1	Diffusion von ¹⁹⁵Au in a-Si₃N₄	86
7.2.1.1	Im Herstellungszustand	86
7.2.1.2	Nach thermischer Vorbehandlung.....	88
7.2.2	Diffusion von ⁷¹Ge in a-Si₃N₄.....	90

7.3	Diffusion in amorphem Siliziumnitrid der Zusammensetzung	
	Si₄N₃	92
7.3.1	Diffusion von ¹⁹⁵Au, ⁷¹Ge und ¹¹C in a-Si₄N₃	92
7.3.1.1	Im Herstellungszustand	92
7.3.1.2	Nach thermischer Vorbehandlung	93
7.4	Diffusion in amorphen Keramiken	98
7.4.1	Diffusion in a-Si₂₈C₃₆N₃₆	98
7.4.1.1	Diffusion von ⁷¹ Ge in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆	99
7.4.1.2	Diffusion von ¹⁹⁵ Au in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆	101
7.4.1.3	Diffusion von ¹¹ C in a-Si ₂₈ C ₃₆ N ₃₆	105
7.4.2	Diffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁	107
7.4.2.1	Diffusion von ⁷¹ Ge in a-Si ₂₉ B ₉ C ₄₁ N ₂₁	108
7.4.2.2	Diffusion von ³¹ Si und ¹¹ C in a-Si ₂₉ B ₉ C ₄₁ N ₂₁	112
7.4.2.3	Diffusion von ¹⁹⁵ Au in a-Si ₂₉ B ₉ C ₄₁ N ₂	113
8	Zusammenfassung	115
9	Literatur	123
10	Tabellen	127
11	Abbildungen	139

Anhang	263
A.1 Weitere Diffusionsuntersuchungen	263
A.1.1 Diffusion von ^{195}Au in einer kristallinen borfreien Si–C–N-Keramik...	263
A.1.2 ^{11}C -Selbstdiffusion in Kohlenstoff-Nanoröhrchen	264
A.2 Fehlerbetrachtung	265
A.2.1 Messfehler	266
A.2.1.1 Diffusionstemperung	266
A.2.1.2 Radioaktivitätsbestimmung	267
A.2.1.3 Tiefenprofilanalyse.....	268
A.2.1.4 Auswirkungen auf die Diffusionskoeffizienten.....	269
A.2.2 Fehler durch Anpassungen.....	270
A.2.2.1 Fehler bei den Diffusionsprofilen.....	270
A.2.2.2 Fehler bei den Diffusionsparametern	272
A.3 Literaturverzeichnis zum Anhang	274
A.4 Tabellen im Anhang	275
A.5 Abbildungen im Anhang	278

Danksagung

Lebenslauf

English Summary

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, einen Beitrag zur Aufklärung der Fremd- und Selbstdiffusion in amorphen Materialien zu leisten, deren Bindungscharakter vorwiegend kovalenter Natur ist. Aufgrund der technischen Bedeutung von amorphen (a-) Elementhalbleitern in der Dünnschichttechnik und bei der Entwicklung neuer billiger Solarzellen haben sich derartige Untersuchungen seither vorwiegend auf a-Si und a-Ge konzentriert [1–4]. Diffusionsuntersuchungen an a-Si und a-Ge sind jedoch nur in einem beschränkten Temperaturintervall möglich, da beide Materialien bereits bei sehr niedrigen Temperaturen kristallisieren, nämlich bevor Selbstdiffusion in messbarem Umfang einsetzt. Bezüglich der Einschränkung des zur Verfügung stehenden Temperaturbereichs für Diffusionsexperimente eröffnen Keramiken, die aus kondensierten molekularen Vorstufen hergestellt werden, völlig neue Möglichkeiten. Bei diesen sog. Precursor-Keramiken handelt es sich um neue Materialien, die vorwiegend aus den Elementen Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff aufgebaut sind. Bei ihrem Herstellungsprozess durchlaufen sie einen amorphen Zwischenzustand, der bis zu sehr hohen Temperaturen (1400°C – 1600°C) thermisch stabil ist [5–15]. Sie stellen daher ein ideales Modellsystem dar, um die Diffusion in amorphen, kovalent gebunden Festkörpern zu studieren.

Keramiken waren von jeher wichtige Werkstoffe. Ihr Anwendungsgebiet ist mittlerweile äußerst vielfältig. Man findet sie in zahllosen Bereichen des täglichen Lebens z.B. als Gebrauchsgegenstände wie Waschbecken oder als Isolationskörper von Zündkerzen. Sie erobern aber zunehmend auch Bereiche, in denen extrem hohe Materialanforderungen gestellt werden. Dort kommen ihre einzigartigen Eigenschaften, wie große Härte, große Abriebfestigkeit, hohe thermische sowie chemische Beständigkeit bei niedriger spezifischer Dichte – um nur einige zu nennen –, zum Tragen. Beispiele für ihren Vormarsch in technisch und wirtschaftlich interessante Gebiete aus jüngster Zeit sind ihr zunehmender Einsatz als Trägermaterialien in der Hochleistungselektronik oder in Form von Zahn- oder Gelenkimplantaten in der Prothetik. In vielen Bereichen, in denen ihre außerordentlichen Eigenschaften erwünscht wären, ist ihr Einsatz dennoch beschränkt.

Bei herkömmlichen Keramiken ist die Formgebung während des Herstellungsprozesses aufwendig und somit teuer bzw. kann überhaupt nicht bewerkstelligt werden. Sie werden

zumeist durch Sinterverfahren hergestellt. Dabei werden kleine pulverförmige Keramikpartikel drucklos, durch Heißpressen oder heißisostatisches Pressen verdichtet. Das Zusammensintern der Körner erfolgt durch Bewegung der Atome auf mikroskopischer Skala, also durch Diffusion. Da die Korngrenzen- und Volumendiffusion, vor allem bei den kovalent gebundenen Keramiken wie SiC oder Si₃N₄, selbst bei den sehr hohen Temperaturen, bei denen sie gesintert werden, noch sehr gering sind, wird deren Sinteraktivität durch Zugabe von Sinteradditiven erhöht. Die Sinteradditive können aber einige der oben genannten positiven Materialeigenschaften negativ beeinflussen [16].

Ein Herstellungsverfahren für kovalent gebundene Keramiken, das ohne diese Sinteradditive auskommt und daher in den letzten Jahren immer interessanter wurde, ist ihre Pyrolyse aus präkeramischen Verbindungen [5,11]. Dieses Verfahren bietet, neben dem bereits erwähnten, noch weitere Vorteile. Da es auf der Pyrolyse von Polymeren beruht, kann man durch die Wahl unterschiedlicher Polymere als Edukte die Struktur und die Eigenschaften der keramischen Produkte auf molekularer Ebene beeinflussen. Das bedeutet, man kann durch die Wahl geeigneter Polymere Keramiken für bestimmte Anwendungen maßschneidern. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass ein Formgebungsschritt vor der Keramisierung recht einfach in den Herstellungsprozess integriert werden kann. Es lassen sich mit diesem Verfahren keramische Schichten, Formkörper und Faserverbundwerkstoffe herstellen. Daher besitzt es ein weites, technisch interessantes Einsatzgebiet.

Zur Herstellung von Keramiken mit Hilfe dieses Verfahrens werden in einem ersten Schritt Polymere, die vorwiegend auf den Elementen Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff basieren, thermisch vernetzt. Anschließend folgt eine Temperbehandlung, die sog. Pyrolyse. Dabei entstehen amorphe, kovalent gebundene Festkörper. Um schließlich zu dem polykristallinen Endzustand der Keramiken zu gelangen, werden diese noch einmal bei Temperaturen oberhalb der Pyrolysetemperatur ausgelagert. Die Umwandlung der thermodynamisch metastabilen, amorphen Zwischenzustände in die stabilen, kristallinen Gleichgewichtszustände geschieht diffusionskontrolliert. Untersuchungen der Selbstdiffusion in den amorphen Zwischenzuständen sind daher sowohl für das grundlegende Verständnis von Diffusionsprozessen in amorphen, kovalent gebundenen Materialien als auch für eine quantitative Beschreibung der Kinetik dieser Umwandlung von Interesse.

Oben wurde beschrieben, dass man durch die Wahl geeigneter Polymere die Eigenschaften der keramischen Produkte beeinflussen kann. Eine Zielsetzung ist, thermisch möglichst stabile Materialien herzustellen. Es zeigte sich, dass eine Beimengung

von Bor zu den Si–C–N-Keramiken wesentlich zu deren thermischer Stabilität beiträgt und zudem deren mechanische Eigenschaften verbessert. [17–21]. Die borhaltigen Keramiken sind somit technisch interessanter als die borfreien. Diffusionsuntersuchungen sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit daher an dem amorphen Zwischenzustand eines Vertreters dieser Gruppe, dem $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$, durchgeführt worden.

Röntgen- und Neutronen-Beugungsexperimente [9,10,12,15] haben gezeigt, dass es sich bei den amorphen Precursor-Keramiken keineswegs um homogene Materialien handelt. Sie bestehen vielmehr aus einem heterogenen Gemisch winziger chemisch unterschiedlich zusammengesetzter Domänen. Des Weiteren weiß man durch diese Experimente sowie durch Kernspinresonanzuntersuchungen [22], dass Auslagerungen der amorphen Keramiken nach der Pyrolyse bei Temperaturen oberhalb der Herstellungstemperatur aber unterhalb der Temperatur, bei der sie kristallisieren, zu einer Vergrößerung der Domänenstruktur führen. Diese Vergrößerung geht mit einer fortschreitenden chemischen Entmischung der Domänen einher.

Um den Einfluss struktureller Veränderungen durch Auslagerungen auf die Diffusion in diesen Materialien zu studieren, wurden von Matics [24–26] Diffusionsuntersuchungen an einer etwas einfacher aufgebauten, borfreien Keramik ($a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$) durchgeführt. Hierzu wurden sowohl Experimente im Herstellungszustand von $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ gemacht als auch an Proben, die bei verschiedenen Temperaturen vor den Diffusionsexperimenten getempert worden waren. Dabei ergaben sich deutliche Veränderungen des Diffusionsverhaltens infolge der thermischen Vorbehandlungen. Da $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ bereits direkt nach der Herstellung aus einer amorphen Siliziumnitrid- und einer amorphen Kohlenstoffphase besteht [10,23], wurden zusätzlich Diffusionsuntersuchungen an $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ vorgenommen. Durch einen Vergleich der Ergebnisse dieser Messungen mit denjenigen, die an der borfreien Keramik durchgeführt worden waren, konnte gezeigt werden, dass die Diffusion in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ eindeutig durch die $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase kontrolliert wird [24–26].

Von der borhaltigen Keramik $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$, die für die Diffusionsuntersuchungen dieser Arbeit benutzt wurde, weiß man, dass sie ebenfalls bereits in ihrem Herstellungszustand in unterschiedliche Phasen entmischt ist [13,15]. Leider sind diese Phasen chemisch wesentlich komplizierter zusammengesetzt als die, aus denen $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ aufgebaut ist. Da die Phasen von $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ dennoch kohlenstoff- bzw. siliziumnitrid-ähnlich sind, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nur Diffusionsuntersuchungen an $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ durchgeführt, sondern auch an amorphem Kohlenstoff und amorphem Siliziumnitrid. Um der komplizierteren chemischen Natur der

siliziumnitrid-ähnlichen Phase von $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ Rechnung zu tragen, wurde zudem ein völlig neues Nitrid der Zusammensetzung Si_4N_3 mit einem gewaltigen Siliziumüberschuss gegenüber dem herkömmlichen Si_3N_4 hergestellt. Die Diffusionsexperimente an $a\text{-Si}_4\text{N}_3$ zeigten, dass die Diffusion in diesem neuen Material über einen bislang unbekanntem Diffusionsmechanismus abläuft.

Da aus Experimenten von Horz [1,2], Gustin [1,2] und Matics [24–26] bekannt war, dass thermische Vorbehandlungen die Diffusion in amorphen, kovalent gebundenen Materialien beeinflussen, wurden die Diffusionsuntersuchungen dieser Arbeit jeweils im Herstellungszustand und nach unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen der Materialien durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten mittels eines modifizierten Radiotracer-Verfahrens, bei dem die Radioisotope ^{71}Ge , ^{195}Au , ^{11}C und ^{31}Si in die Proben implantiert wurden.

Bei ^{11}C und ^{31}Si handelt es sich um Isotope, deren Halbwertszeiten ($t_{1/2} = 20,38$ min bzw. 2,6 h) sehr kurz sind. Sie sind daher bei herkömmlichen Diffusionsuntersuchungen entweder nicht (^{11}C) oder höchstens unter günstigen Voraussetzungen (^{31}Si) verwendbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine neuartige, an unserem Institut konzipierte Anlage weiterentwickelt, die es erlaubt, die Diffusion derart kurzlebiger Radioisotope zu messen. Mit ihr kann jetzt die Diffusion von Radioisotopen mit Halbwertszeiten bis hinunter zu 10 min noch systematisch untersucht werden.

Eine wissenschaftlich interessante Fragestellung, der mit Hilfe dieser neuen Anlage nachgegangen werden konnte, war die Überprüfung der Behauptung, dass ^{71}Ge geeignet ist, um die Si-Selbstdiffusion in einem siliziumhaltigen Material experimentell zu simulieren. Dass ^{71}Ge zur Simulation der Si-Diffusion geeignet sein kann, weiß man aus Selbstdiffusionsmessungen von McVay und DuCharme [27] an polykristallinem Silizium–Germanium. Diese Autoren haben gezeigt, dass Germanium und Silizium in diesem Material sehr ähnlich diffundieren. Strohm und Mitarbeiter [28,29] konnten dies für einkristalline Si–Ge-Epi-Schichten bestätigen. Ob das auch für amorphe, kovalent gebundene Keramiken gilt, wird im Laufe dieser Arbeit beantwortet.

2 Materialien

Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Diffusionsuntersuchungen – mit Ausnahme der im Anhang berichteten Diffusion von ^{195}Au in polykristallinem (c-) $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (Abschnitt A.1.1) – sind an amorphen Materialien (amorphen Keramiken, a-C, a- Si_3N_4 und a- Si_4N_3) vorgenommen worden, deren Bindungscharakter vorwiegend kovalenter Natur ist. Die besonderen Eigenschaften der kovalenten Bindungsanteile dieser Materialien haben erheblichen Einfluss auf deren Struktur. Aus früheren Untersuchungen der Diffusion von Übergangsmetallen in amorphen, kovalent gebundenen Materialien, nämlich in den Elementhalbleitern a-Si und a-Ge, ist bekannt, dass eine thermische Vorbehandlung der Proben, die zu einer Relaxation der amorphen Struktur führt, erheblichen Einfluss auf die Diffusion der Radiotracer-Atome hat [1–4]. Messungen der Temperaturabhängigkeit der ^{71}Ge -Diffusion in a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach verschiedenen thermischen Vorbehandlungen, die von Matics [24,25] durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass bei den amorphen Keramiken nicht nur die Struktur der Phasen, sondern auch deren Entmischungsgrad die Diffusion beeinflusst. In diesem Abschnitt wird daher die Struktur von amorphem Kohlenstoff und der amorphen Siliziumnitride behandelt. Des Weiteren wird die Situation der Phasenseparation der amorphen Keramiken im Herstellungszustand und nach thermischer Vorbehandlung vorgestellt. Bevor die Materialien im Einzelnen diskutiert werden, sollen jedoch einige generelle Betrachtungen über den amorphen Zustand vorausgeschickt werden.

Amorphe Festkörper sind in der Regel thermodynamisch metastabil. Bei erhöhten Temperaturen wandeln sie sich – unter Umständen, indem sie mehrere thermodynamisch ebenfalls metastabile amorphe Zwischenzustände durchlaufen – in ihren stabilen, kristallinen Zustand um. Die Temperatur, bei der diese Umwandlung geschieht, ist keine physikalisch wohldefinierte Größe. Vielmehr hängt sie von vielen unterschiedlichen Faktoren ab, z.B. von der Anlassdauer, den in den Materialien vorhandenen Verunreinigungen, welche als Kristallisationskeime dienen könnten oder sogar von den Substanzen, mit denen die amorphen Materialien in Kontakt sind. Bei Diffusionsuntersuchungen in amorphen Materialien ist es daher wichtig dafür zu sorgen, dass während der Diffusionstemperaturen keine strukturellen Veränderungen in den Proben

ablaufen. Das kann man erreichen, indem man sie thermisch vorbehandelt. Nach einer Vorbehandlung muss allerdings überprüft werden, ob die Proben noch amorph sind oder ob bereits Kristallisation eingesetzt hat. Sind sie noch amorph, ist bei den anschließenden Diffusionstemperaturen darauf zu achten, dass die Anlasstemperaturen stets unter denen der thermischen Vorbehandlung liegen. Auf diese Weise kann man weitere thermisch aktivierte Veränderungen der amorphen Struktur während der Diffusionstemperaturen ausschließen. Gerade bei kovalent gebundenen, amorphen Materialien, die bei tiefen Temperaturen hergestellt worden sind, ist diese Vorgehensweise besonders wichtig. Solche Proben besitzen zumeist noch viel strukturelle Unordnung. Durch die kovalente Natur der Bindungen wird in diesen Systemen ein hohes Maß an Ordnung angestrebt. Nicht abgesättigte, gedehnte und/oder verbogene Bindungen infolge struktureller Unordnung sind energetisch ungünstig. Kovalente, amorphe Materialien zeigen daher bereits bei für Diffusionsuntersuchungen vergleichsweise niedrigen Temperaturen starke strukturelle Veränderungen. In den amorphen Siliziumnitridverbindungen war z.B. eine starke Veränderung des Diffusionsverhaltens infolge der thermischen Vorbehandlungen zu beobachten. In a-C findet man einen solchen Einfluss auf das Diffusionsverhalten der untersuchten Radiotracer-Atome hingegen nicht. Wie das mit der Mikrostruktur dieser Materialien zusammenhängt, wird in den Abschnitten 2.1 und 2.2 diskutiert.

2.1 Amorpher Kohlenstoff

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu Diffusionsuntersuchungen verwendete amorphe Kohlenstoff war größtenteils ein käuflich erworbenes Produkt der Firma Goodfellow. Es handelte sich hierbei um pyrolytisch hergestellten Graphit, der unter dem handelsüblichen Namen Glaskohle oder Sigradur K vertrieben wird. Sein Herstellungsverfahren (Abb. 1) [30] ähnelt dem der Keramiken, das genauer in Abschnitt 2.3 beschrieben wird. Ausgehend von Kunststoffen mit aromatischem Kohlenstoffgerüst erhält man nach Formgebung und Vernetzung durch eine Festphasenpyrolyse bei 1000°C einen glasartigen Festkörper. Er besitzt eine sehr geringe Dichte von ca. 1,5 g/cm³, keine offene Porosität, hat eine gegenüber dem Graphit vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit und einen hohen elektrischen Widerstand (vgl. Datenblatt der Firma

Goodfellow). Bei Temperungen in Schutzgasatmosphäre besitzt er eine äußerst hohe thermische Stabilität; allerdings hat er bei erhöhten Temperaturen in oxidierender Atmosphäre nur eine sehr geringe Oxidationsbeständigkeit. Nach einer Hochtemperaturbehandlung bei 3000°C erhält man aus Sigradur K sog. Sigradur G. Probenmaterial dieser Art wurde freundlicherweise von Banhart vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart zur Verfügung gestellt. Die Idee bei der Verwendung von Sigradur G zu Diffusionsuntersuchungen war, dass es sich bei diesem Material um eine thermisch vorbehandelte Variante des Sigradur K handelt. Da die Vorbehandlungstemperatur mit 3000°C wesentlich höher ist als die Temperaturen der Diffusionstemperaturen ($\leq 1770^\circ\text{C}$), war sichergestellt, dass in diesem Material keine weiteren thermisch aktivierten Strukturumwandlungsprozesse während der Diffusionstemperaturen ablaufen.

Kristalliner Kohlenstoff kann bei Raumtemperatur entweder in seiner thermodynamisch stabilen Form, dem Graphit, oder in seiner metastabilen Form dem Diamant, vorliegen. Graphit besitzt eine Schichtstruktur, die aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. Das Diamantgitter besteht hingegen aus sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in einer kubischen Zinkblendestruktur angeordnet sind. Die amorphe Modifikation des Kohlenstoffs besteht aus graphitischem Kohlenstoff mit sp^2 -Bindungen. Die Kohlenstoffatome ordnen sich, wie im kristallinen Graphit, in ebenen Schichten mit hexagonaler Symmetrie an. Diese Schichten sind aber im Gegensatz zum kristallinen Graphit keineswegs über größere Bereiche regelmäßig geordnet. Sie besitzen vielmehr eine polymerähnliche Knäuelstruktur [30]. Ein Strukturmodell des Glaskohlenstoffs findet man in Abb. 2. Obwohl a-C keine offene Porosität besitzt, sind zwischen den Graphitschichten zahlreiche Hohlräume vorhanden, die zu der geringen Dichte des Materials beitragen.

Schließlich sei angemerkt, dass obiges Strukturmodell sowohl für Sigradur K als auch für das bei 3000°C ausgelagerte Sigradur G Gültigkeit besitzt. Offensichtlich ändert eine Auslagerung von Sigradur K bei einer so hohen Temperatur die Struktur der amorphen Kohlenstoffmatrix nur wenig. Das kann vermutlich auf die äußerst hohe Stabilität der sp^2 -hybridisierten C–C-Bindungen in den einzelnen Ebenen zurück geführt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der Amorphizität von a-C-Proben (Abschnitt 4.1) ergaben ebenfalls keinen Hinweis auf Unterschiede in den Strukturen von Sigradur K und Sigradur G.

2.2 Amorphe Siliziumnitride

Bei den von uns verwendeten Proben aus Siliziumnitrid handelte es sich im Gegensatz zu den a-C-Proben, die Bulk-Material waren, um ca. 1 μm dicke amorphe Schichten der Zusammensetzungen Si_3N_4 oder Si_4N_3 . Die Siliziumnitride wurden von Bilger am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart mittels eines Hochfrequenz-Kathoden-Zerstäubungsverfahrens (Abb. 3) hergestellt. Bei diesem Verfahren wird in einer Vakuumkammer ein Argonplasma durch ein hochfrequentes Wechselfeld zwischen zwei Elektroden erzeugt. Ein dem Wechselfeld überlagertes statisches elektrisches Feld beschleunigt die Ar^+ -Ionen des Plasmas zur Kathode hin. Dort befindet sich eine Siliziumscheibe als Target, von der Material abgetragen wird. Die abgetragenen Atome gelangen, nachdem sie durch Stöße mit den Ar^+ -Ionen des Plasmas thermalisiert worden sind, zur Anode und können dort auf einem heizbaren Substrat kondensieren. Um Siliziumnitrid herzustellen, wird bei diesem Prozess zusätzlich Stickstoffgas in die Vakuumkammer eingelassen. Durch Einstellung eines entsprechenden Stickstoffpartialdruckes kann man die Abscheidung von Siliziumnitriden unterschiedlicher Zusammensetzung erreichen.

Auf diese Weise wurden Schichten der Zusammensetzung Si_3N_4 und Si_4N_3 sowohl auf amorphem Kohlenstoff als auch auf kristallinem Silizium abgeschieden. Bei den Diffusionsuntersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass a-C als Substrat ungeeignet ist, da das Siliziumnitrid bei den Temperaturen von dem Substrat abplatzte. Auf dem kristallinen Siliziumsubstrat blieb es hingegen haften, wenn dieses zuvor mit Hilfe einer Ionenstrahlzerstäubung gereinigt und vor der Beschichtung gebrochen worden war.

In der Literatur ist amorphes Siliziumnitrid der Zusammensetzung Si_4N_3 bisher nicht beschrieben. Dieses Material wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu entwickelt und mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert (Abschnitt 4.2). Leider ist auf diese Weise eine genaue Bestimmung der atomaren Struktur des a- Si_4N_3 bzw. eine eventuelle Entmischung auf der Nanometerskala nicht möglich. Es sind derzeit noch Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente im Gange, um detailliertere Aussagen über die Bindungsverhältnisse und die Mikrostruktur dieses Materials zu erhalten. Was die bisherigen Untersuchungen bereits ergeben haben, wird in Abschnitt 2.2.2 vorgestellt. Im

Abschnitt 2.2.1 werden wir uns zunächst mit dem wohlbekannten amorphen Siliziumnitrid der Zusammensetzung Si_3N_4 befassen.

2.2.1 a- Si_3N_4

Kristallines Siliziumnitrid ist aufgrund seiner technischen Bedeutung als Hochleistungskeramik eine sehr gut charakterisierte Substanz. Es ist eine kovalente Verbindung mit einem ionischen Anteil von 32 % und liegt bei Raumtemperatur in seiner Tieftemperaturmodifikation, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, vor. Oberhalb von 1650°C kann es in die Hochtemperaturmodifikation, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, überführt werden. Beide Modifikationen besitzen eine topologisch ähnliche, dreidimensionale Raumnetzstruktur aus eckenverknüpften SiN_4 -Tetraedern [32]. Bei den Grundbausteinen dieser Struktur handelt es sich um Siliziumzentralatome, die tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben sind. Jedes dieser Stickstoffatome ist seinerseits wiederum trigonal planar von je drei Siliziumatomen umgeben.

Ohdomari et al. [33] schlagen für die Struktur des amorphen Siliziumnitrids ein kontinuierliches statistisches Netzwerkmodell vor, dessen Grundbausteine ebenfalls SiN_4 -Tetraeder sind. In der amorphen Struktur sind diese aber in sich leicht verzerrt, und ihre Verknüpfung über die Stickstoffecken erfolgt regellos. Diese Struktur besitzt die gleiche Nahordnung wie kristallines Siliziumnitrid aber keine Fernordnung. Ohdomari et al. [33] haben eine derartige Struktur mit Plastikbällen nachgebaut, deren radiale Dichtefunktion sowie deren Strukturfaktoren berechnet und mit experimentellen Daten der Röntgen- und Neutronenstreuung an CVD-hergestelltem a- Si_3N_4 [34] verglichen. Diese Vergleiche ergaben eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und der experimentell bestimmten Daten. Die Herstellungstemperatur des CVD-a- Si_3N_4 betrug ca. 1200°C . (Literaturwerte der Kristallisationstemperaturen von a- Si_3N_4 liegen zwischen 1300°C und 1500°C [35–37].) Im Vergleich mit den zu Diffusionszwecken in dieser Arbeit bei ca. 100°C durch Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung hergestellten Proben [38], ist diese Herstellungstemperatur sehr hoch. Man darf deshalb erwarten, dass die zu Diffusionszwecken bei tiefen Temperaturen hergestellten Proben zwar aufgrund der kovalenten Natur der Si–N-Bindungen eine sehr ähnliche Nahordnung besitzen, ihre

Fernordnung aber stärker gestört ist als diejenige der Proben, welche zu Streuexperimenten verwendet wurden [34]. Lediglich die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben, die bei 1050°C thermisch vorbehandelt wurden, dürften eine ähnliche „Fernordnung“ aufweisen wie die CVD-Proben, welche Ohdomari et al. zum Vergleich mit ihren Strukturmodellen verwendet haben.

2.2.2 a-Si₄N₃

Das ungewöhnlich zusammengesetzte Nitrid Si₄N₃ wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals hergestellt und charakterisiert. Das Herstellungsverfahren war das gleiche wie bei der Herstellung von normalem Si₃N₄. Bei den a-Si₄N₃-Proben handelte es sich ebenfalls um amorphe, ca. 1 µm dicke Schichten, die mit Hilfe des Hochfrequenz-Kathodenzerstäubungsverfahrens auf kristallinem Siliziumsubstrat abgeschieden wurden. Um die andersartige Stöchiometrie dieser Proben zu erzielen, wurde beim Herstellungsprozess der Stickstoffpartialdruck in der Apparatur entsprechend herabgesetzt. Auch die Herstellungstemperatur der a-Si₄N₃-Proben betrug nur ca. 100°C und lag somit weit unter den Diffusionstemperaturen (800–1050°C). Während bei a-Si₃N₄ Diffusionsuntersuchungen im Herstellungszustand möglich waren, konnten keine brauchbaren Diffusionsdaten an a-Si₄N₃ im Herstellungszustand gewonnen werden (Abschnitt 7.3). Vermutlich liegt das daran, dass a-Si₄N₃ im Herstellungszustand nicht einmal eine richtige Nahordnung besitzt. Bei a-Si₃N₄ sorgt die kovalente Natur der Bindungen dafür, dass sich die SiN₄-Tetraeder schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen als Grundbausteine der Matrix ausbilden. Ein 78-prozentiger Siliziumüberschuss im Vergleich zur Idealzusammensetzung Si₃N₄ verhindert wohl aber bei a-Si₄N₃, dass sich diese Grundbausteine bilden können. a-Si₄N₃ besitzt daher nicht nur keine Fernordnung, sondern hat zudem eine nur sehr unvollkommene Nahordnung. Eine Temperbehandlung, wie man sie bei den Diffusionstemperaturen durchführt, hat vermutlich zur Folge, dass sich – thermisch aktiviert – zunächst eine Nahordnung ausbildet, die es dem Material erlaubt, den massiven Siliziumüberschuss in die Matrix zu integrieren. Dadurch überlagert sich aber dem Diffusionsvorgang beim Diffusionstempern von nichtvorgetempertem a-Si₄N₃ eine strukturelle Umgestaltung der amorphen Matrix.

Wie es die Natur bewerkstelligt, den Siliziumüberschuss in die $a\text{-Si}_4\text{N}_3$ -Matrix einzubauen, ist zur Zeit nicht geklärt und wird noch untersucht. Die Zusammensetzung der Proben wurde direkt nach der Herstellung durch XPS-Messungen bestimmt. Dabei ergab sich ein Verhältnis von 58,1 % Silizium zu 41,9 % Stickstoff. Die bisherige Charakterisierung der $a\text{-Si}_4\text{N}_3$ -Proben (Abschnitt 4.2) durch Transmissionselektronenmikroskopie zeigte, dass es sich bei diesen Proben um homogene, amorphe Schichten handelt, die keine Ausscheidungen enthalten, die mit Hilfe dieser Methode sichtbar sind. Auch nach einer thermischen Vorbehandlung der Proben bei 950°C für 2 h lag keinerlei Kristallisation oder Entmischung in Silizium und Si_3N_4 vor. Bei einer derart hohen Temperatur hätte das Silizium, wenn es zu einer Entmischung gekommen wäre, ohnehin bereits in kristalliner Form vorliegen müssen, da die Volumen kristallisationstemperatur von $a\text{-Si}$ bei ca. 650°C liegt [39–40]. Erst nach einer thermischen Vorbehandlung bei 1050°C für 2 h zeigten die $a\text{-Si}_4\text{N}_3$ -Proben Ansätze von Kristallisation. Der Anteil der Kristallite an der Gesamtmatrix betrug aber auch bei diesen Proben noch unter 5 %. Eine Entmischung dieser Proben war nach wie vor nicht zu beobachten. Eine Temperbehandlung bei 1240°C für 1 h führte schließlich zur Kristallisation der Proben. An dieser Stelle seien, ohne eine ausführliche Diskussion der TEM- und EDX-Daten vorwegzunehmen (Abschnitt 4.2), die für die Strukturcharakterisierung der Proben wichtigen Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst: i) Die chemische Zusammensetzung der Proben entspricht fast genau dem Verhältnis Silizium zu Stickstoff von 4 zu 3. ii) Die Proben bleiben nach Temperbehandlungen bei 1050°C für 2 h röntgenamorph und weisen nur winzige Kristallite auf, deren Volumenanteil unter 5 % liegt. Eine Entmischung des Materials in $a\text{-Si}$ und $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ konnte nicht festgestellt werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse und der Daten, die aus den Diffusionsuntersuchungen gewonnen werden konnten (Abschnitt 7.3), schlagen wir vor, dass der 78-prozentige Siliziumüberschuss in $a\text{-Si}_4\text{N}_3$ im Vergleich zu der Zusammensetzung $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ in Form von Si–Si-Hanteln anstelle der Si-Zentralatome in die SiN_4 -Tetraeder eingebaut ist. Es bleibt jedoch abzuwarten, ob dieses Bild mit den noch ausstehenden Röntgen- und Neutronenstreuendaten verträglich ist.

2.3 Amorphe Keramiken

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Strukturen einiger Phasen vorgestellt, aus denen amorphe Si-(B-)C-N-Keramiken aufgebaut sind. Dabei wurde hervorgehoben, dass eine thermische Vorbehandlung der amorphen Matrizen einen Einfluss auf deren Struktur besitzen kann, der sich in einem veränderten Diffusionsverhalten der verschiedenen Radiotracer ausdrückt. Der nun folgende Abschnitt wird sich zunächst mit dem Herstellungsverfahren der Keramiken sowie der mit der Herstellung einhergehenden Phasenseparation beschäftigen. Des Weiteren werden die Einflüsse unterschiedlicher Temperbehandlungen auf die amorphen Zustände der Keramiken vorgestellt und schließlich kurz die Kristallisationsverhalten dieser hochtemperaturstabilen Materialien diskutiert. Abschließend wird erörtert, wie sich die Kleinheit der Domänen, in die sich diese Materialien entmischen, auf die Struktur dieser Phasen auswirkt.

Sowohl die borfreie Keramik (α -Si₂₈C₃₆N₃₆) als auch die borhaltige Keramik (α -Si₂₉B₉C₄₁N₂₁) werden aus polymeren Vorstufen hergestellt. Der Weg vom Polymer zur Keramik ist in Abb. 4 schematisch skizziert. Je nachdem, ob man bei dem Herstellungsprozess zu der borfreien oder der borhaltigen amorphen Keramik gelangen will, muss man von unterschiedlichen, kommerziell erhältlichen Polymeren ausgehen. Im Falle der borfreien Keramik ist dies ein Polyvinylsilazan, kurz VT50 genannt. Die borhaltige Keramik wird dagegen auf einem Monomerweg aus dem sog. T21, einem bor-modifizierten Polymethylvinylsilazan, hergestellt. Bei beiden Keramiken beginnt der Herstellungsprozess damit, dass die Ausgangspolymere – auch Precursoren genannt – unter Abspaltung von Wasserstoff thermisch vernetzt werden. Hierbei bildet sich ein unschmelzbares Netzwerk aus. Dieses wird anschließend in Schutzgasatmosphären zermahlen und gesiebt. Abhängig vom weiteren Herstellungsverlauf werden Körner verschiedener Größe zu sog. Grünkörpern verarbeitet. Bei der borfreien Keramik werden z.B. die Grünkörper bei einer Temperatur von ca. 200°C unter einem Druck von 25 bar gepresst. Dabei wird ausgenutzt, dass die vernetzten Polymere einen Erweichungspunkt durchlaufen und dadurch plastisch verformbar werden. Auf diese Weise ist ein Formgebungsschritt in den Herstellungsprozess integriert, der zusätzlich für eine geringe Porosität der Proben sorgt. Entscheidend für die weitere Vorgehensweise ist u.a. die Größe der Körner, aus denen die Grünkörper gepresst wurden. Bei der borhaltigen Keramik wurde z.B. versucht, durch die Wahl größerer Körner ein dichteres Material herzustellen,

das mit dem Kürzel WP69 bezeichnet wird. Während man zur Herstellung des $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ normalerweise Körner $< 80 \mu\text{m}$ verwendet, wurden für WP69 Körner benutzt, deren Größen zwischen 80 und $500 \mu\text{m}$ lagen. Diesen größeren Körnern muss im nächsten Schritt, der Pyrolyse, die allen auf diese Weise produzierten Keramiken gemein ist, insofern Rechnung getragen werden, als eine langsamere Temperaturrampe zu fahren ist. So wird sicher gestellt, dass die größeren Körner während der Pyrolyse nicht durch die entweichenden Pyrolysegase wieder auseinander gesprengt werden. Nach der Pyrolyse der borfreien Keramik bei 1050°C (wegen der Temperaturrampe siehe Abb. 5) bzw. der borhaltigen Keramik bei 1400°C (wegen der Temperaturrampen für gewöhnliches $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) und WP69 siehe die Abbn. 6 und 7) erhält man amorphe, kovalent gebundene, anorganische Materialien. Durch weitere Auslagerungen bei höheren Temperaturen können diese amorphen Materialien in ihre polykristallinen Endzustände überführt werden [8,11,17,18,19,41].

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Diffusionsuntersuchungen sind im Wesentlichen an den amorphen Zwischenzuständen der Keramiken durchgeführt worden. Daher soll deren Struktur, im Folgenden nach borfreier und borhaltiger Keramik aufgeschlüsselt, genauer betrachtet werden.

2.3.1 $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$

Neutronen- und Röntgen-Kleinwinkel-Streuexperimente [9,10,12,13,23] haben gezeigt, dass $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ bereits unmittelbar nach der Pyrolyse bei 1050°C vollständig in winzige Gebiete aus $\alpha\text{-C}$ und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ phasensepariert ist. Die Größe dieser Gebiete beträgt im Herstellungszustand ca. $0,6 \text{ nm}$. Aus Kernresonanzuntersuchungen [22] weiß man, dass der Kohlenstoff in diesen Gebieten, genau wie in den amorphen Bulk-Materialien Sigradur G und Sigradur K (Abschnitt 2.1), in seiner sp^2 -hybridisierten graphitischen Form vorliegt. Eine Strukturanalyse dieser Gebiete ergab außerdem, dass die kleinen $\alpha\text{-C}$ -Domänen in der Keramik eine dem Sigradur sehr ähnliche Schichtstruktur aufweisen [15]. Die NMR-Experimente bestätigten auch, dass die Grundbausteine der Siliziumnitridphase, wie die der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Schichten (Abschnitt 2.2), SiN_4 -Tetraeder sind, die aus einem zentralen Siliziumatom bestehen, das tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben ist [42,43].

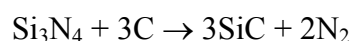
Die Strukturen der a-C- und a-Si₃N₄-Proben, an denen Diffusionsmessungen durchgeführt wurden, stimmen also sehr gut mit den Strukturen der Phasen der Keramik a-Si₂₈C₃₆N₃₆ überein.

In a-Si₂₈C₃₆N₃₆ konnte experimentell keine Si–C–N-Mischphase nachgewiesen werden. Diese Beobachtung ist in Einklang mit den Ergebnissen thermodynamischer Berechnungen, die von Weiss und Mitarbeitern [44] mit Hilfe der CALPHAD-Methode durchgeführt worden sind. Diese sagen für das ternäre System Si–C–N neben der Existenz von elementarem Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff auch die der Verbindungen Si₃N₄ und SiC voraus. In Abb. 8 sind zwei isotherme Schnitte durch das Phasendiagramm Si–C–N dargestellt. Die amorphe Keramik der speziellen Zusammensetzung Si₂₈C₃₆N₃₆ ist in diesem Phasendiagramm durch einen offenen Kreis markiert. Man sieht, dass sie unterhalb 1438°C auf der Konode zwischen C und Si₃N₄ liegt. Bei einer Si–C–N-Keramik, die auf dieser Verbindungslinie liegt, koexistieren die Substanzen, welche an den Enden der Strecke angegeben sind. Eine stabile Mischphase aus allen drei Elementen findet man somit bei dieser speziellen Zusammensetzung der Keramik nicht.

Dürr und Mitarbeiter [9,10,12,13,23] haben des Weiteren mittels der oben erwähnten Neutronen- und Röntgen-Kleinwinkel-Streuexperimente gezeigt, dass die a-Si₂₈C₃₆N₃₆-Proben bei Temperungen unterhalb von 1400°C ihren amorphen Charakter beibehalten, es aber zu einer Vergrößerung der Domänenstruktur kommt. Hierzu wurden Proben im Herstellungszustand und nach unterschiedlichen Auslagerungen in Argon-Atmosphäre, 2 h bei 1200°C bzw. 1350°C, untersucht. Dürr et al. fanden, dass die anfänglich ca. 0,6 nm großen Domänen nach einer Auslagerung bei 1200°C bzw. 1350°C auf 1,4 nm bzw. 2,2 nm angewachsen waren. Dabei wurde der Volumenanteil der jeweiligen Phasen mit ca. 40 % a-Si₃N₄ und ca. 60 % a-C durch die Auslagerungen nicht verändert.

Seine Streudaten hat Dürr [23] außerdem für eine inverse Monte-Carlo-Simulation verwendet, um die atomare Struktur des a-Si₂₈C₃₆N₃₆ zu veranschaulichen. In Abb. 9 ist das Ergebnis dieser Simulation dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass die amorphe Keramik auf der Nanometerskala in winzige Domänen entmischt ist. Außerdem fällt auf, dass a-Si₂₈C₃₆N₃₆ ein relativ locker gepacktes Material ist, dass viele kleine freie Volumina enthält.

Tempert man a-Si₂₈C₃₆N₃₆ oberhalb von 1400°C, so setzt einerseits Kristallisation ein, während andererseits ab ca. 1438°C sich das Material gemäß der Reaktion



zersetzt. Man befindet sich also im Phasendiagramm der Abb. 8 (rechter Teil) auf der Konode zwischen SiC und N. Da $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ einen Überschuss an freiem Kohlenstoff aufweist, besteht die polykristalline Keramik aus einem Gemisch aus Siliziumkarbid und Kohlenstoff. Das Siliziumnitrid wird vollständig in Siliziumkarbid umgewandelt, und der Stickstoff entweicht als Gas. Durch das Entweichen des Gases entstehen aus den ohnehin locker gepackten amorphen Proben polykristalline Schwämme [41]. Um Diffusionsuntersuchungen an solchen Proben durchführen zu können, wurde ein Teil des amorphen $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ 50 h bei 1600°C in N_2 -Atmosphäre ausgelagert. Die an diesen Proben durchgeführten Diffusionsuntersuchungen werden im Anhang vorgestellt und diskutiert.

2.3.2 $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

Die technisch interessanteren Materialien sind die borhaltigen Keramiken. Sie besitzen eine wesentlich größere Temperaturstabilität, bessere mechanische Eigenschaften und eine größere Oxidationsbeständigkeit [17–21,45]. Genau wie die borfreien Keramiken sind auch sie bereits nach ihrer Herstellung in winzige amorphe Domänen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung entmischt. Neutronen- und Röntgen-Kleinwinkel-Streuexperimente, die an diesen Materialien von Haug [15] durchgeführt worden sind, haben gezeigt, dass unmittelbar nach der Pyrolyse die Domänen eine Größe von ca. 0,6 nm haben. Allerdings beträgt die Pyrolysetemperatur bei der borhaltigen Keramik 1400°C und liegt somit um 350°C höher als die der borfreien Keramik. Auch an $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ sind Untersuchungen zum Einfluss von Temperbehandlungen auf die Domänenstruktur des amorphen Zustands durchgeführt worden [15]. Sie ergaben ein der borfreien Keramik sehr ähnliches Verhalten, dass aber immer um ca. 250°C – also ungefähr um die Differenz der Pyrolysetemperaturen von borhaltiger und borfreier Keramik – zu höheren Temperaturen hin verschoben ist. So findet man in $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ beispielsweise nach einer Temperbehandlung bei 1600°C für 2 h auf ca. 2,2 nm angewachsene Domänen. Der Vorgang der Phasenseparation in $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ ist jedoch wesentlich komplizierter als in der borfreien Keramik. Bedingt durch unterschiedliche chemische Affinitäten bilden sich etwas andere Phasen aus, was ein verändertes Diffusionsverhalten von Radiotracer-

Atomen zur Folge hat (Abschnitt 7.4). Daher sollen im Folgenden die Entmischungsvorgänge, die bei der Herstellung in diesen Proben ablaufen und zur Konstitution der einzelnen Phasen führen, genauer betrachtet werden.

Um die Bildung der einzelnen Phasen während der Pyrolyse zu studieren, wurden unter anderem Festkörper-Kernresonanz-Untersuchungen und Fourier-transformierte Infrarot-(FTIR-)Spektroskopie an Proben, die unterschiedliche Temperbehandlungen erfahren haben, durchgeführt [22]. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde nicht nur an getemperten Proben nach Auslagerungen bei 200°C, 400°C, 500°C 600°C oder 1050°C gemessen, sondern auch an den Precursor-Polymeren. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass die Umwandlung der Polymere in ein amorphes präkeramisches Netzwerk während der Auslagerung bei etwa 500°C abgeschlossen ist. Danach vollzieht sich nur noch eine kontinuierliche Umwandlung in den keramischen Endzustand. Nach Auslagerung bei 1050°C besteht die amorphe Keramik im Wesentlichen aus drei Phasen: aus graphitischem, amorphem Kohlenstoff, aus Bornitrid und aus einer Si–C–N-Mischphase. Diese Mischphase besitzt $\text{SiC}_y\text{N}_{4-y}$ -Strukturelemente, bei denen $y = 1, 2$ oder 3 sein kann. In dieser Phase gibt es jedoch nur Si–C- oder Si–N-Bindungen, während C–N-Bindungen nicht gefunden wurden [22]. Nach der Pyrolyse bei 1400°C findet man in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Wesentlichen diese Phasen wieder. Eine Strukturanalyse der Proben im Herstellungszustand mittels Neutronen- und Röntgen-Kleinwinkel-Streuexperimenten zeigt, dass bei $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$, die Domänen einerseits aus Bornitrid und Kohlenstoff bestehen und andererseits aus Si–C–N-Atomen aufgebaut sind [15]. Die genaue Struktur der BN–C-Domänen ist noch unklar. Insbesondere ist derzeit noch nicht geklärt, ob diese Phase bereits im amorphen Zustand eine turbostratische Schichtstruktur besitzt, bei der sich BN- und C-Schichten abwechseln, oder Bornitrid und Kohlenstoff weitgehend getrennt von einander vorliegen. Über die Si–C–N-Phase ist bekannt, dass sie bei 1400°C nicht nur die gemischten Strukturelemente aus $\text{SiC}_y\text{N}_{4-y}$ ($y = 1, 2, 3$) aufweist, sondern in ihr bereits sehr kleine SiC-Kristallite zu finden sind.

Temperungen der $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ -Proben bei 1600°C für 2 h in N_2 -Atmosphäre, wie sie zur Untersuchung des Einflusses thermischer Vorbehandlungen auf die Diffusionseigenschaften im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, führen einerseits zu der erwähnten Vergrößerung der Domänenstruktur und andererseits zu einer weiteren Entmischung der $\text{SiC}_y\text{N}_{4-y}$ -Phase, d.h. einer Abnahme der y -Werte bei gleichzeitiger Zunahme des Anteils eingebetteten kristallinen Siliziumkarbids. Die Siliziumkarbid-Kristallite sind nach einer Temperung bei 1600°C für 2 h bereits auf ca.

5 nm angewachsen und in Röntgen-Streuexperimenten nachweisbar, während die Proben im Herstellungszustand röntgen-amorph sind. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 10 dargestellt. Die Abbildung enthält Röntgen-Streudaten, die freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Schaefer [46] am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt worden sind. Zusammengefasst bedeutet dies für die Phasenseparation der Si–C–N-Mischphase, dass – ausgehend von ihrer Zusammensetzung bei 1050°C – sie durch Temperbehandlungen bei 1400°C bzw. 1600°C zunehmend in kristallines SiC und eine Restphase übergeht, die immer weniger Kohlenstoff enthält und somit α -Si₃N₄ strukturell immer ähnlicher wird [15,41].

Der eben beschriebene Trend wird auch durch das Kristallisationsverhalten von α -Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ untermauert. Abb. 10 zeigt, dass eine Auslagerung bei 1800°C für 2 h bereits zu scharfen Maxima in der Röntgen-Streuung führt, was ein Hinweis auf zunehmende Kristallisation ist. Eine Analyse dieser Daten ergab, dass sich nicht nur SiC-Kristallite gebildet hatten, sondern auch kristallines Siliziumnitrid. Die Struktur kristalliner borhaltiger Keramiken, die aus SiC, Si₃N₄, BN und C besteht, ist auf vielfältige Weise charakterisiert worden. Unter anderem geschah dies mit Hilfe von Neutronen- und Röntgen-Kleinwinkel-Streuexperimenten sowie den bereits erwähnten Kernresonanz-Untersuchungen und FTIR-Spektroskopie-Methoden. Des Weiteren gibt es transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen an kristallisierten Proben, welche für die Strukturaufklärung sehr hilfreich sind. Ein Beispiel zeigt Abb. 11. Man sieht deutlich die Si₃N₄- und SiC-Gebiete sowie eine turbostratische Schichtstruktur, die aus Bornitrid und Kohlenstoff besteht. Vermutlich tragen diese turbostratischen Schichten wesentlich zur Hochtemperaturstabilität der kristallisierten borhaltigen Keramiken bei. Wegen der Bedeutung der BN–C-Schichten für die Hochtemperaturstabilität dieser Materialien sei auf die Literatur verwiesen [13,14,22,47].

Schließlich sei noch angesprochen, wie sich die Kleinheit der Phasendomänen und der große Anteil freien Volumens in α -Si₂₈C₃₆N₃₆ und α -Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ auf die Packungsdichte der einzelnen Phasen auswirken. Streuexperimente ergaben, dass die mittleren Abstände benachbarter Atome in den Phasen der Keramiken größer sind als für vergleichbare kristalline Materialien [15]. So misst man z.B. für die Gitterparameter der SiC-Kristallite in den borhaltigen Keramiken Werte, die um ca. 10 % größer sind als bei kristallinem Siliziumkarbid.

3 Diffusionsmechanismen

In den folgenden Abschnitten 3.1 bis 3.3 sollen einige Diffusionsmechanismen vorgestellt werden, über die die Diffusion in kovalent gebundenen kristallinen Festkörpern ablaufen kann. Die einfacheren Mechanismen untergliedert man in indirekte Mechanismen (Abschnitt 3.2), bei denen die Diffusion unter Beteiligung von Diffusionsvehikeln – solche Vehikel sind z.B. Einfach-Leerstellen oder Eigenzwischengitteratome – erfolgt, und direkte Mechanismen, bei denen die Diffusion ohne Beteiligung von Diffusionsvehikeln abläuft. Zu den direkten Mechanismen zählt z.B. der direkte Zwischengitteratom-Mechanismus (Abschnitt 3.1). In Abschnitt 3.3 werden kompliziertere, interstitiell-substitutionelle Austauschmechanismen vorgestellt. Über solche Mechanismen kann die Diffusion sog. Hybridatome erfolgen. Dabei handelt es sich um Elemente, die sowohl eine substitutionelle als auch eine interstitielle Löslichkeit besitzen. Gold diffundiert beispielsweise in kristallinem Silizium über einen solchen Mechanismus. Der Übergang von Gitterplätzen auf Zwischengitterplätze und umgekehrt erfordert die Beteiligung von Eigenfehlstellen. Je nachdem, ob es sich dabei um Leerstellen oder Eigenzwischengitteratome handelt, spricht man vom dissoziativen Mechanismus [48] oder vom Verdrängungsmechanismus [49].

Die Diffusionsmechanismen in kristallinen Festkörpern werden bei den später zu besprechenden Modellvorstellungen über die Diffusion in amorphen, kovalent gebundenen Materialien als Referenz-Mechanismen dienen. Hierbei wird sich zeigen, dass viele der Begriffe, die zur Beschreibung der Diffusion in kristallinen Materialien üblich sind, durchaus auch zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge in amorphen Materialien nützlich sein können. Allerdings muss die Bedeutung dieser Begriffe den veränderten Umständen, bedingt durch die amorphe Struktur dieser Materialien, angepasst werden. Es macht z.B. wenig Sinn, in einer offenen und ohnehin nicht perfekten amorphen Struktur von einer Leerstelle im Sinne eines fehlenden Atoms zu sprechen wie bei einer perfekten kristallinen Matrix. Vielmehr muss man sich z.B. in amorphem Silizium eine Leerstelle als eine gebrochene Netzwerkmasche vorstellen, die mit einer nichtabgesättigten Bindung und einem Gebiet lokal herabgesetzter Dichte einhergeht. Wie sich solche strukturell bedingten Defekte auf die Diffusionsprozesse in amorphen Festkörpern auswirken können, wird am

Beispiel der fallenverzögerten direkten Golddiffusion in amorphem Silizium in Abschnitt 3.4 diskutiert werden.

3.1 Direkter Zwischengitteratom-Mechanismus

Der wichtigste unter den direkten Diffusionsmechanismen ist der direkte Zwischengitteratom-Mechanismus. Bei diesem springt ein interstitiell gelöstes Fremdatom von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz (Abb. 12). Bei jedem Sprung muss es eine Potentialbarriere überwinden, die man als Wanderungsenthalpie H^M bezeichnet. Der Sprungprozess ist thermisch aktiviert und gehorcht einem Arrhenius-Gesetz:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H^M}{k_B T}\right). \quad (3.1)$$

T ist die Diffusionstemperatur, k_B die Boltzmann-Konstante. D_0 bezeichnet man als präexponentiellen Faktor, welcher wie folgt geschrieben werden kann:

$$D_0 = g a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S^M}{k_B}\right). \quad (3.2)$$

Hierbei ist g ein geometrischer Faktor, der von der Kristallstruktur und von Details des Diffusionsprozesses abhängig ist, a_0 ist der Gitterparameter, ν_0 die Anlauffrequenz des diffundierenden Teilchens gegen die Potentialbarriere und S^M die Wanderungsentropie.

Eisen [50] und Kupfer [51] diffundieren in kristallinem Silizium beispielsweise über diesen Mechanismus.

3.2 Indirekte Diffusionsmechanismen

Im Gegensatz zu direkten Diffusionsmechanismen, bei denen keine Diffusionsvehikel am Sprungprozess des diffundierenden Atoms beteiligt sind, erfolgt bei den indirekten Mechanismen die Diffusion über atomare Eigenfehlstellen. In vielen Fällen liegen diese in der im thermodynamischen Gleichgewicht vorhandenen Konzentration vor, die exponentiell von der Temperatur abhängt.

Handelt es sich bei den Diffusionsvehikeln um Leerstellen, so spricht man vom Leerstellenmechanismus. Bei diesem diffundiert eine Leerstelle thermisch aktiviert von Gitterplatz zu Gitterplatz. Trifft sie dabei auf ein substitutionell gelöstes Fremdatom bzw. – im Falle der Selbstdiffusion – auf ein (z.B. radioaktiv markiertes Tracer-) Eigenatom, so kann es zu einem Platzwechsel zwischen der Leerstelle und diesem Atom kommen (Abb. 13).

Über diesen Mechanismus laufen z.B. die Diffusion von Arsen [52] oder Antimon [52] in Silizium sowie die Selbstdiffusion in Germanium [53] ab.

Liegen im thermodynamischen Gleichgewicht Eigenzwischengitteratome vor, so kann Selbstdiffusion oder Diffusion von substitutionellen Fremdatomen über den indirekten Eigenzwischengitteratom-Mechanismus erfolgen. Hierbei findet in einem ersten Schritt ein Platzwechsel zwischen einem Eigenzwischengitteratom und einem substitutionell gelöstem Fremdatom bzw. einem Eigenatom statt. Das ins Zwischengitter gedrängte Atom verdrängt seinerseits in einem zweiten Schritt, ohne vorher im Zwischengitter diffundiert zu sein, ein benachbartes Atom von seinem Gitterplatz und erzeugt dabei wieder ein Eigenzwischengitteratom (Abb. 14).

Der indirekte Eigenzwischengitteratom-Mechanismus dominiert beispielsweise bei der Selbstdiffusion in Silizium oberhalb ca. 1000°C. Des Weiteren diffundieren die Dotieratome Bor und Phosphor in Silizium mit Hilfe dieses Mechanismus [53].

Unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen ist sowohl für den Leerstellenmechanismus als auch für den indirekten Eigenzwischengitteratom-Mechanismus der Tracer-Diffusionskoeffizient D^T proportional zu einem Korrelationsfaktor f_v , der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration der Diffusionsvehikel C_v^{eq} und dem Diffusionskoeffizienten der Diffusionsvehikel D_v :

$$D^T = f_v C_v^{\text{eq}} D_v. \quad (3.3)$$

Der Index v bezeichnet die Diffusionsvehikel. Handelt es sich dabei um Leerstellen (V), so ist $v = V$. Bei indirekter Diffusion über Eigenzwischengitteratome (I) ist dagegen $v = I$. Durch den Korrelationsfaktor f_v wird berücksichtigt, dass ein Platzwechsel mittels eines Diffusionsvehikels mit der Wahrscheinlichkeit $1-f_v$ durch einen Vehikelrücksprung rückgängig gemacht werden kann.

Der Tracer-Selbstdiffusionskoeffizient gehorcht im Falle indirekter Diffusion einem Arrhenius-Gesetz der Form:

$$D^T = D_0^T \exp\left(-\frac{H_v^F + H_v^M}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

mit

$$D_0^T = f_v g_v a_0^2 \nu_{0,v} \exp\left(\frac{S_v^F + S_v^M}{k_B}\right) \quad (3.5)$$

(g_v = geometrischer Faktor, $\nu_{0,v}$ = Anlauffrequenz der Diffusionsvehikel, H_v^F bzw. S_v^F = Bildungsenthalpie bzw. -entropie der Diffusionsvehikel, H_v^M bzw. S_v^M = Wanderungsenthalpie bzw. -entropie der Diffusionsvehikel).

3.3 Interstitiell–substitutionelle Austauschmechanismen

Sog. Hybrid-Atome können sowohl interstitiell als auch substitutionell in einen kristallinen Festkörper eingebaut werden. In vielen Fällen ist ihre thermodynamische Gleichgewichtslöslichkeit im Zwischengitter (C_i^{eq}) wesentlich kleiner als die auf Substitutionsplätzen (C_s^{eq}), d.h.,

$$C_i^{\text{eq}} \ll C_s^{\text{eq}}. \quad (3.6)$$

Umgekehrt ist in der Regel der Diffusionskoeffizient der interstitiell gelösten Atome (D_i) viel größer als der der substitutionell gelösten (D_s), d.h.,

$$D_i \gg D_s (\approx 0). \quad (3.7)$$

Der Transport von Hybrid-Atomen erfolgt also fast ausschließlich im Zwischengitter. Sind diese Bedingungen erfüllt und ist zwischen interstitiellen und substitutionellen Plätzen ein Übergang der Hybrid-Atome unter Mitwirkung von Leerstellen oder Eigen-

Zwischengitteratomen möglich (Abb. 15 bzw. 16), so können diese Hybrid-Atome über einen interstitiell–substitutionellen Austauschmechanismus diffundieren.

3.3.1 Dissoziativer Mechanismus

Der dissoziative Mechanismus wurde von Frank und Turnbull [48] vorgeschlagen, um die Diffusion von Kupfer in Germanium zu erklären. Bei diesem (auch Frank–Turnbull-Mechanismus genannten) Mechanismus werden interstitiell diffundierende Fremdatome (A_i) durch Reaktion mit Leerstellen (V) auf Substitutionsplätzen (A_s) eingebaut (Abb. 15):



Da diese Reaktion sehr schnell vonstatten geht, ist sie meistens nicht der diffusionskontrollierende Schritt. Durch den Verbrauch von Leerstellen bei der Hinreaktion (3.8) wird im Laufe der Zeit lokal eine Leerstellenuntersättigung produziert,

$$C_V < C_V^{\text{eq}}, \quad (3.9)$$

die die Rückreaktion (3.8) fördert und den weiteren Einbau von A_i -Atomen auf Substitutionsplätze bremst ($C_V =$ Leerstellenkonzentration). Wo Leerstellen erzeugt werden, wird das Gleichgewicht (3.8) zur rechten Seite hin verschoben. In einem fehlerstellenfreien Kristall sind die Oberflächen die einzigen Quellen für Leerstellen. Die Leerstelleneindiffusion von den Oberflächen ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Eindringen der Front der substitutionellen Konzentration C_s . Man spricht in diesem Fall von einer leerstellenkontrollierten Diffusion über den dissoziativen Mechanismus. Ist dagegen im Inneren eines Kristalls eine hinreichend schnelle Produktion von Leerstellen möglich, z.B. an Versetzungen, so gilt in dem ganzen Kristall:

$$C_V = C_V^{\text{eq}}. \quad (3.10)$$

Unter dieser Bedingung wird z.B. bei der Kupferdiffusion in Germanium die Geschwindigkeit der effektiven Eindiffusion des substitutionellen Kupfers durch die Eindiffusion der interstitiellen Kupferatome bestimmt. Man spricht in diesem Fall von Cu-zwischengitteratom-kontrollierter Diffusion.

Da der dissoziative Mechanismus für die Diffusionsergebnisse in den untersuchten amorphen Materialien im Folgenden keine Rolle mehr spielen wird, sei an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet und auf die Literatur verwiesen [48, 49]. Angemerkt sei

aber, dass beim dissoziativen Mechanismus der effektive Diffusionskoeffizient für die Eindiffusion der substitutionellen Komponente sowohl im leerstellen- als auch im Cu-zwischengitteratom-kontrollierten Fall räumlich und zeitlich konstant ist. Beim gleich zu diskutierenden Verdrängungsmechanismus kann der effektive Diffusionskoeffizient dagegen orts- und zeitabhängig sein.

3.3.2 Verdrängungsmechanismus

Der Verdrängungsmechanismus (auch als Kick-Out-Mechanismus bezeichnet) wurde von Gösele, Frank und Seeger [49] eingeführt, um die Golddiffusion in kristallinem Silizium zu erklären. Bei diesem Mechanismus handelt es sich – ähnlich wie beim dissoziativen Mechanismus – um eine Kombination aus weitreichender direkter Diffusion von Au-Zwischengitteratomen und lokalen Platzwechselfvorgängen (Abb. 16). Im Gegensatz zum dissoziativen Mechanismus, bei dem Leerstellen an diesen Platzwechselfvorgängen beteiligt sind, geschehen diese beim Verdrängungsmechanismus unter Mitwirkung von Eigenzwischengitteratomen. Bei der Golddiffusion in Silizium wechseln Au-Atome zwischen der mobilen Zwischengitterkonfiguration (Au_i) und der immobilen substitutionellen Konfiguration (Au_s). Für diesen Mechanismus lautet die Austauschreaktion



Bei dieser – i.a. sehr schnell ablaufenden Austauschreaktion – werden also Eigenzwischengitteratome produziert, d.h., es bildet sich eine Übersättigung an Eigenzwischengitteratomen:

$$C_I > C_I^{eq}. \quad (3.12)$$

Wird diese Eigen-Zwischengitteratom-Übersättigung nicht durch eine zusätzliche Reaktion abgebaut, so limitiert sie den weiteren Einbau von Au-Atomen auf substitutionellen Plätzen. Nimmt man an, dass sich bezüglich der Reaktion (3.11) ein lokales Gleichgewicht momentan in der ganzen Probe einstellt, so können überall dort, wo die Eigenzwischengitteratom-Übersättigungen abgebaut werden, weitere Au-Atome auf Substitutionsplätzen eingebaut werden. In einem versetzungsfreien Kristall ist dies nur in der Nähe der Oberflächen möglich, da diese Senken für Eigenzwischengitteratome sind.

Die Ausdiffusion der Eigenzwischengitteratome zu den Oberflächen ist dann der limitierende Schritt für die effektive Eindiffusion des substitutionellen Goldes. Man spricht in diesem Fall von eigenzwischengitteratom-kontrollierter Diffusion über den Verdrängungsmechanismus.

Liegt ein Kristall mit einer hohen Versetzungsdichte vor, so kann sich die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration der Eigenzwischengitteratome schnell im ganzen Kristall einstellen, da Versetzungen Senken für Eigenzwischengitteratome sind, d.h.,

$$C_1 = C_1^{\text{eq}}. \quad (3.13)$$

In diesem Fall ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der effektiven Eindiffusion des substitutionellen Goldes die Eindiffusion der interstitiellen Au-Atome. Dieser Fall wird Au_i -kontrollierte Diffusion genannt.

Mathematisch wird der Verdrängungsmechanismus durch folgendes System gekoppelter, nichtlinearer, partieller Differentialgleichungen beschrieben:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_f C_i - k_b C_1 C_s, \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{\partial C_s}{\partial t}, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{\partial C_s}{\partial t} - \rho_1^{\text{eff}} D_1 C_1^{\text{eq}} \left(\frac{C_1}{C_1^{\text{eq}}} - 1 \right). \quad (3.16)$$

C_i ist die Konzentration des interstitiellen Goldes, C_s die des substitutionellen, k_f und k_b sind die Reaktionsraten für die Hin- bzw. Rückreaktion (3.11). ρ_1^{eff} ist die effektive Dichte innerer Senken für Eigenzwischengitteratome, z.B. die Versetzungsdichte, und t die Diffusionszeit. Im Falle eines Gleichgewichts bezüglich der Reaktion (3.11) gilt das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{C_1 C_s}{C_i} = \frac{C_1^{\text{eq}} C_s^{\text{eq}}}{C_i^{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b} = k_1, \quad (3.17)$$

wobei k_1 die Massenwirkungskonstante der Verdrängungsreaktion (3.11) ist.

Der Verdrängungsmechanismus soll noch etwas genauer betrachtet werden, da er für die Diffusion von Gold in thermisch vorbehandeltem a-Si₃N₄ eine Rolle spielt (Abschnitt 7.2.1.2). Deshalb werden in den folgenden Abschnitten die Lösungen der Diffusionsgleichungen (3.14) bis (3.16) sowie die Ausdrücke für die effektiven

Diffusionskoeffizienten D_s^{eff} von substitutionellem Gold für versetzungsfreie und versetzungsreiche Kristalle angegeben und diskutiert.

3.3.2.1 Versetzungsfreie Kristalle

Zunächst soll der Fall der Eindiffusion von Gold in eine dünne, plättchenförmige, versetzungsfreie Probe betrachtet werden, an deren Oberfläche bei $x = 0$ ein unerschöpflicher Goldvorrat vorhanden ist. Nach kurzer Zeit wird C_i seinen Gleichgewichtswert C_i^{eq} in der ganzen Probe angenommen haben, d.h.,

$$C_i = C_i^{\text{eq}}, \quad (3.18)$$

und der Einbau substitutionellen Goldes durch interstitielle Eindiffusion von Gold wird durch die Ausdiffusion der Eigenzwischengitteratome zu den beiden Oberflächen bestimmt. Dort erreicht C_i sehr schnell seinen Gleichgewichtswert, so dass auch C_s nach Gleichung (3.17) seinen Gleichgewichtswert rasch annimmt. Im Inneren des Materials bildet sich zunächst infolge der Eigenzwischengitteratom-Produktion durch die Reaktion (3.11) eine Eigenzwischengitteratom-Übersättigung,

$$C_s > C_s^{\text{eq}}, \quad (3.19)$$

aus, bevor nach längerer Diffusionszeit in der ganzen Probe alle Konzentrationen ihre Gleichgewichtswerte erreicht haben. Bevor dieser Zustand erreicht ist, misst man für den Verdrängungsmechanismus typische, außergewöhnliche Diffusionsprofile, die U-förmige Gestalt haben (Abb. 17). Für die substitutionelle Goldkonzentration in der Probenmitte ergibt sich

$$C_s^m \sim \sqrt{t}. \quad (3.20)$$

Das Gleichungssystem (3.14) bis (3.16) lässt sich mit Hilfe von (3.17) und (3.18) auf eine Diffusionsgleichung für die effektive Eindiffusion substitutionellen Goldes reduzieren,

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s^{\text{eff}} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right), \quad (3.21)$$

deren effektiver Diffusionskoeffizient

$$D_s^{\text{eff}} = \frac{D_i C_i^{\text{req}}}{C_s^{\text{req}}} \left(\frac{C_s^{\text{req}}}{C_s} \right)^2 = D_i^* \left(\frac{C_s^{\text{req}}}{C_s} \right)^2 \quad (3.22)$$

von der lokalen, momentanen Konzentration C_s abhängt. Da analytische Lösungen von (3.21) mit (3.22) nur in Grenzfällen angegeben werden können, werden Lösungen des Differentialgleichungssystems (3.14) bis (3.16) häufig mittels Simulationsprogrammen numerisch berechnet.

3.3.2.2 Versetzungsreiche Kristalle

In versetzungsreichen Kristallen werden Eigenzwischengitteratome, welche durch den Verdrängungsprozess (3.11) erzeugt werden, an den Versetzungen absorbiert. Bei hinreichend hoher Versetzungsdichte ist diese Absorption so effizient, dass im ganzen Kristall die Eigenzwischengitteratom-Konzentration stets ihren Gleichgewichtswert beibehält, d.h., es gilt (3.13). Die Einbaurrate von substitutionellem Gold wird in diesem Fall durch Eindiffusion der interstitiellen Goldatome kontrolliert. Das Gleichungssystem (3.14) bis (3.16) lässt sich daher mittels (3.13) und (3.17) auf folgende effektive Diffusionsgleichung reduzieren:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s^{\text{eff}} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right). \quad (2.33)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient des substitutionellen Goldes,

$$D_s^{\text{eff}} = \frac{D_i C_i^{\text{req}}}{C_i^{\text{req}} + C_s^{\text{req}}} \cong \frac{D_i C_i^{\text{req}}}{C_s^{\text{req}}} = D_i^*, \quad (2.34)$$

hängt – im Gegensatz zum eigenzwischengitteratom-kontrollierten Fall – nicht von C_s ab. Daher sind im versetzungsreichen Fall Verdrängungsmechanismus und dissoziativer Mechanismus nicht voneinander unterscheidbar.

3.4 Fallenverzögerte Diffusion

In diesem Abschnitt wird die Diffusion von Gold in a-Si behandelt, da dieses ein ideales Modellsystem für einen kovalent gebundenen, amorphen Festkörper darstellt. Als monoatomare Substanz besitzt a-Si eine einfache Struktur und zudem dieselbe Nahordnung wie kristallines Silizium (c-Si) [54]. Es ist deshalb nicht überraschend, dass die Golddiffusion in a-Si ähnlich wie die in c-Si abläuft, nämlich durch direkte Diffusion. a-Si besitzt jedoch eine hohe Konzentration (etwa 1 At.-% [55]) leerstellenartiger Eigenfehlstellen, an denen die diffundierenden Goldatome zeitweilig eingefangen werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Golddiffusion in a-Si ist daher das thermisch aktivierte Entkommen der Au-Atome aus diesen Fallen.

Gustin und Horz konnten drei unterschiedliche Fallentypen identifizieren [1,2,4]. Der einfachste Fallentyp (seichte Falle) wird durch „Einfach-Leerstellen“ realisiert. Was man sich darunter in einem amorphen Material vorzustellen hat, ist bereits in der Einleitung zu Abschnitt 3 diskutiert worden und soll mit Hilfe von Abbildung 18 verdeutlicht werden. Bei den anderen beiden Fallentypen handelt es sich um Fallen mittlerer Tiefe und um tiefe Fallen, welche durch „Doppel“- bzw. „Mehrfach-Leerstellen“ realisiert werden, die durch Agglomeration aus den „Einfach-Leerstellen“ entstehen und daher in geringerer Konzentration vorliegen als die seichten Fallen. Die drei Fallentypen werden durch ihre Bindungsenthalpien für Au-Atome, H_1^B , H_2^B und H_3^B , charakterisiert.

Nach Koiwa [56] lässt sich der effektive Diffusionskoeffizient $D_{\text{Au}}^{\text{eff}}$ im Falle eines haftstellenverzögerten Diffusionsmechanismus wie folgt schreiben:

$$D_{\text{Au}}^{\text{eff}} = \frac{D_{\text{Au}}}{1 + c_t \exp\left(\frac{H_t^B}{k_B T}\right)} = \frac{D_{\text{Au},0} \exp\left(\frac{-H^M}{k_B T}\right)}{1 + c_t \exp\left(\frac{H_t^B}{k_B T}\right)}. \quad (3.35)$$

D_{Au} ist der Diffusionskoeffizient der Au-Atome in (fiktivem) fallenfreiem a-Si, $D_{\text{Au},0}$ der präexponentielle Faktor von D_{Au} , H^M die Wanderungsenthalpie der Au-Atome in diesem hypothetischen Material und H_t^B die Bindungsenthalpie der Fallen für die Au-Atome. Die Konzentration der Fallen, c_t , wird in atomaren Bruchteilen angegeben. Sie liegt deshalb für reales a-Si im Bereich

$$0 < c_t < 1. \quad (3.36)$$

Bei hoher Fallenkonzentration, großer Bindungsenthalpie H_t^B und/oder tiefen Temperaturen vereinfacht sich Gleichung (3.35) zu

$$D_{\text{Au}}^{\text{eff}} \approx \frac{D_{\text{Au},0}}{c_t} \exp\left(-\frac{H^M + H_t^B}{k_B T}\right). \quad (3.37)$$

Anhand dieser Gleichung erkennt man, wie sich die Anwesenheit der Fallen auf die Diffusion auswirkt. Die gemessene Diffusionsenthalpie ($H^M + H_t^B$) setzt sich aus der Wanderungsenthalpie der Au-Atome und deren Bindungsenthalpie an die Fallen zusammen. Sie ist also im Vergleich zur Diffusion im fallenfreien Material um die Bindungsenthalpie H_t^B erhöht. Der präexponentielle Faktor bei Diffusion über einen fallenverzögerten Mechanismus ist gegenüber dem im fallenfreien Material um den Faktor $1/c_t$ erhöht.

4 Charakterisierung des Probenmaterials

Um die chemische Zusammensetzung der Proben zu bestimmen und deren Amorphizität nach der Herstellung sowie nach unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen zu prüfen, ist ein Teil des Probenmaterials mittels Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, und mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

4.1 Amorpher Kohlenstoff

Amorpher Kohlenstoff besteht, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die – wie in Graphit – in ebenen Schichten angeordnet sind. Der amorphe Charakter des Materials kommt dadurch zustande, dass diese Schichten nicht regelmäßig aufeinander gestapelt sind, sondern – verdrillt und gegeneinander verschoben – eine polymerartige Knäuelstruktur bilden. In wieweit eine solche Struktur amorph ist, wurde mittels TEM-Untersuchungen getestet. Des Weiteren war von Interesse, ob in den TEM-Untersuchungen Unterschiede zwischen dem bei ca. 1000°C hergestelltem Sigradur K und dem durch anschließendes Auslagern bei 3000°C hergestelltem Sigradur G festzustellen sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abbn. 19 bis 22 exemplarisch zusammengestellt. Die Abbn. 19 und 20 zeigen Beugungsaufnahmen von Sigradur K bzw. Sigradur G. In den Abbn. 21 und 22 sind Hellfeldaufnahmen der entsprechenden Proben zu sehen. Es fällt auf, dass man weder in den Beugungsbildern noch in den Hellfeldaufnahmen Unterschiede zwischen den beiden Modifikationen des amorphen Kohlenstoffs feststellen kann. Eine Temperbehandlung von Sigradur K bei 3000°C mit dem Ziel, Sigradur G herzustellen, führt zu keiner durch TEM-Untersuchungen feststellbaren Änderung der Struktur dieses Materials. In den

Beugungsbildern erkennt man scharfe Ringe mit einem für den amorphen Zustand typischen breiten Saum. Die scharfen Ringe selber sprechen eher für einen polykristallinen Charakter der Proben. Sie werden durch zufällig regelmäßig aufeinanderfolgende C-Ebenen in der knäuelartigen Struktur erzeugt und zeigen, dass die Nahordnung in diesen Proben der des Graphits äußerst ähnlich ist und sogar die Fernordnung der des Graphits ähnelt. Man könnte den amorphen Kohlenstoff daher auch als „sehr feinkristallin“ bezeichnen. Die Größe der „Kristallite“, die zu den scharfen Ringen in den Beugungsbildern führen, beträgt aber nur wenige Atome. Auch die Hellfeldaufnahmen spiegeln diese feinkristalline Struktur wider. Man erkennt deutlich ein fleckiges Muster. Wären die Proben homogen amorph, würde man nur eine einheitlich graue Fläche sehen.

4.2 Amorphe Siliziumnitride

Da zwei unterschiedliche „Siliziumnitride“ für die Diffusionsuntersuchungen hergestellt worden waren, ist nach deren Herstellung ihre Zusammensetzung mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie überprüft worden. Eine hierfür typische Messung ist in Abb. 23 dargestellt. Anschließend folgten TEM-Amorphizitätstests beider Materialien sowohl im Herstellungszustand als auch nach unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen. Sie waren nötig, um strukturelle Änderungen infolge der Temperbehandlungen zu überwachen und um auszuschließen, dass die Proben während der Diffusionstemperaturen kristallisierten. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Tests findet man in den Abbn. 24 bis 31.

Die Abbn. 24 bis 27 zeigen, dass alle Siliziumnitridproben im Herstellungszustand amorph waren. Man findet in den Beugungsbildern der TEM-Untersuchungen (Abbn. 24 und 25) nur die für den amorphen Zustand typischen breiten Ringe. Die Hellfeldaufnahmen (Abbn. 26 und 27) zeigen ebenfalls nur eine homogene Matrix ohne eventuelle Ausscheidungen oder Hinweise auf beginnende Kristallisation. Die leicht fleckige Struktur der Hellfeldaufnahme von α - Si_3N_4 (Abb. 26) wird durch das α -C-Substrat hervorgerufen. Ein Test, ob es zur Bildung von Ausscheidungen beim Herstellungsprozess kommt, war besonders bei den nichtstöchiometrisch zusammengesetzten α - Si_4N_3 -Proben wichtig, da nicht auszuschließen war, dass sich diese in das stöchiometrisch zusammengesetzte Nitrid α - Si_3N_4 und α -Si umwandeln. Da mit Hilfe von

Transmissionselektronenmikroskopie nur größere Ausscheidungen sichtbar gemacht werden können und eine Phasenseparation, wie sie bei den amorphen Keramiken vorliegt, bei diesen Untersuchungen nicht detektierbar ist, werden α - Si_4N_3 -Proben derzeit mittels Neutronen- und Röntgen-Kleinwinkelstreuung untersucht.

Messungen des Kristallisationsverhaltens dieser Materialien ergaben, dass die stöchiometrisch zusammengesetzten Proben nach Auslagerung bei 1240°C für 8 h noch amorph sind [24], wohingegen die nichtstöchiometrisch zusammengesetzten Proben bereits nach 2 stündiger Auslagerung bei 1050°C Ansätze von Kristallisation aufwiesen. Diese Kristallisationsansätze sind in den Abbn. 28 und 29 an den schmäleren Ringen und den vereinzelt auftretenden Reflexen in der Beugungsaufnahme und dem fleckigen Muster der Hellfeldaufnahme klar zu erkennen. Da die Kristallite in diesen Proben nur ca. 2 nm groß sind und ihr Anteil an der Gesamtmatrix kleiner als 10 % ist, sind diese Proben noch weitgehend amorph. Eine Auslagerung der Si_4N_3 -Proben bei 1240°C liefert ein völlig anderes Bild. Man kann in den Abbn. 30 und 31 erkennen, dass nun das Material durchkristallisiert ist und eine polykristalline Struktur aufweist.

Obige TEM-Untersuchungen wurden des Weiteren herangezogen, um eine Bestimmung der atomaren Abstände in den amorphen Siliziumnitriden durchzuführen. Das geschah durch ein Vermessen der Abstände der Ringe in den Beugungsbildern. Da es sich um amorphes Probenmaterial handelt, das breite Ringe mit einer diffusen Intensitätsverteilung in den Beugungsbildern aufweist, ist eine exakte Bestimmung dieser Abstände nicht immer leicht und mit einem relativ großen Fehler behaftet. Dennoch ist es gelungen, einige aus der Literatur bekannte zwischenatomare Abstände wiederzufinden. So weisen alle Beugungsaufnahmen des Herstellungszustands der Siliziumnitridproben einen Ring auf, der zu einem Atomabstand von $2,8 \text{ \AA}$ gehört. Vergleicht man diesen Wert mit Literaturdaten, so findet man bei Ohdomari et al. [33] Werte von $2,8$ bis $3,0 \text{ \AA}$ für die zweit-nächsten Si-Si- bzw. N-N-Nachbarabstände in α - Si_3N_4 . Des Weiteren konnte in den bei 1050°C vorbehandelten Si_4N_3 -Proben ein Atomabstand von $1,9 \text{ \AA}$ gemessen werden. Dieser Wert könnte, obwohl er hier für etwas groß ist, zu den $1,75 \text{ \AA}$ passen, die Aiyama [34] für den nächsten Si-N-Nachbarabstand angibt. Interessanterweise konnte bei den α - Si_4N_3 -Proben im Herstellungszustand noch ein weiterer Ring identifiziert werden, der zu einem Atomabstand von $1,4 \text{ \AA}$ gehört. Dieser Abstand ist aus Literaturdaten für α - Si_3N_4 nicht bekannt. Er könnte ein Hinweis auf die Existenz von Si-Si-Hanteln sein (Abschnitt 2.2.2). Auch der vergrößerte Abstand der Si-N-Bindungen nach thermischer

Vorbehandlung der α - Si_4N_3 -Proben würde zu dem von uns vorgeschlagenen Strukturmodell dieses nichtstöchiometrischen Siliziumnitrids passen. Um die Existenz solcher Hanteln weiter zu untermauern, werden derzeit Messungen der inneren Reibung in der Arbeitsgruppe Weller am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart vorgenommen.

4.3 Amorphe Keramiken

Die amorphe, borhaltige Keramik α - $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung am Pulvermetallurgischen Institut des Max-Planck-Instituts für Metallforschung in Stuttgart charakterisiert worden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Weitere Untersuchungen an den Keramiken waren nicht nötig, da sie im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Neue Precursor-Keramiken aus kondensierten, molekularen Vorstufen“ ohnehin sehr genau charakterisiert werden. Daher sei an dieser Stelle auf die Literatur zu diesem Thema verwiesen [8,11,13,14,17–19,22].

5 Diffusionsexperimente

In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Vorgehensweisen beschrieben werden, mit denen die Diffusionsprofile bestimmt worden sind. Bevor die eigentlichen Diffusionsuntersuchungen mit Hilfe von Radiotracer-Verfahren durchgeführt werden konnten, waren präparative Schritte nötig, um die Proben für derartige Experimente vorzubereiten. In Abschnitt 5.1 wird daher zunächst die Probenpräparation beschrieben. Ein Teil des Probenmaterials wurde zudem vor den eigentlichen Diffusionsexperimenten thermisch vorbehandelt, um die amorphen Materialien in einen strukturell gut definierten Zustand zu bringen und um den Einfluss dieser Temperbehandlungen auf das Diffusionsverhalten zu studieren. Die hierfür nötigen Auslagerungen sind ebenfalls in Abschnitt 5.1 beschrieben. Abschnitt 5.2 ist dem konventionellen Radiotracer-Verfahren gewidmet, während in Abschnitt 5.3 ein im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiterentwickeltes Verfahren zur Messung der Diffusion kurzlebiger Radioisotope vorgestellt wird.

5.1 Probenpräparationen und thermische Vorbehandlungen

Ideale Proben für Radiotracer-Experimente besitzen eine Fläche von mindestens $5 \times 5 \text{ mm}^2$ und – im Falle dünner Schichten – eine Mindestdicke von ca. $1 \text{ }\mu\text{m}$. Außerdem sollten sie sehr glatte Oberflächen haben, die – wenn möglich – auf Spiegelqualität poliert sind. Da die meisten der in dieser Arbeit zu Diffusionsuntersuchungen verwendeten Materialien diesen Anforderungen nach ihrer Herstellung nicht genügten, war es nötig, sie auf die gewünschte Form und Oberflächenbeschaffenheit zu bringen. Hierzu wurden aus den Bulk-Materialien, z.B. dem amorphen Kohlenstoff oder den amorphen Keramiken, zunächst Proben mit Hilfe einer Minitom-Diamantsäge der Firma Struers ausgesägt. Der kommerziell erhältliche glasartige Kohlenstoff der Firma Goodfellow wurde in Form von

1 mm dicken, $50 \times 50 \text{ mm}^2$ großen, quadratischen Platten mit glatten, spiegelnden Oberflächen geliefert. Eine anschließende Behandlung der Oberflächen nach dem Zersägen dieser Platten in ca. $7 \times 7 \text{ mm}^2$ große Proben war daher nicht nötig. Die amorphen Keramiken wurden hingegen als ca. 0,7 cm dicke Tabletten mit einem Durchmesser von ca. 2 cm vom Pulvermetallurgischen Institut des Max-Planck-Instituts für Metallforschung in Stuttgart bereitgestellt. Die Oberflächen dieser Tabletten sind leider, durch das Herstellungsverfahren der Keramiken bedingt, sehr rau und uneben. Daher wurden aus ihnen zunächst ca. 2 mm dicke $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Proben herausgesägt. Im nächsten Präparationsschritt wurden diese am Pulvermetallurgischen Institut durch Lappen auf eine einheitliche Höhe gebracht. Anschließend wurden ihre Oberflächen, so gut es ging, poliert. Das Lappen erfolgte mit Siliziumkarbidscheiben der Firma Struers (MD-Piano 120 und anschließend Allegro 6 μm Körnung); die Politur der Oberflächen ist mit Diamantpaste auf Tuch (DP-DAC) durchgeführt worden. Beginnend mit einer Diamantpastenkörnung vom 6 μm wurde diese nach jedem Politurschritt bis zu 1 μm verringert. Die offene Porosität der Keramiken von ca. 12 bis 18 % verhinderte dennoch, dass man nach dieser Prozedur geschlossene, spiegelnde Oberflächen erhält.

Die amorphen Siliziumnitride $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ besaßen nach der Herstellung bereits hinreichend gute Oberflächenqualitäten. In diesem Fall war vor der Beschichtung der kristallinen Siliziumsubstrate nur eine Zerlegung derselben in Stücke nötig, deren Größe für die Herstellung von Diffusionsproben geeignet war. Hierzu wurden handelsübliche Siliziumscheiben in ca. $7 \times 7 \text{ mm}^2$ große Substratplättchen mittels oben erwähnter Diamantsäge zersägt.

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit Diffusionsuntersuchungen an amorphen Materialien nach unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung durchgeführt worden sind, sollen die hierzu durchgeführten Temperungen kurz vorgestellt werden. Die Proben, die für die thermischen Vorbehandlungen ausgesucht worden waren, wurden nach der Herstellung und Präparation zunächst in einem Ultraschallbad in Aceton und anschließend in Alkohol gereinigt. Danach wurden die Siliziumnitride in unserem Labor, die Keramiken am Pulvermetallurgischen Institut ausgelagert.

Die Siliziumnitridproben wurden dazu in Quarzampullen eingeschlossen, die entweder auf ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert oder mit hochreinem Argon (ca. 200 mbar) gefüllt waren. Die Auslagerungen bei 1050°C bzw. 950°C wurden in einem Rohofen der Firma Gero durchgeführt, in dem Temperaturen bis 1400°C erreicht werden können. Hierzu wurde die

Temperaturrampe aus Abb. 5 gefahren, die für die Herstellung der amorphen, borfreien Keramiken gebräuchlich ist.

Die Keramiken wurden am Pulvermetallurgischen Institut bei 1600°C thermisch vorbehandelt. Dies geschah in Kohlenstoffiegeln unter Stickstoffdurchfluss. Die $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ -Proben wurden mit 10°K/min auf 1050°C geheizt, dann mit 25°K/min auf 1600°C gebracht und dort anschließend für 2 h gehalten. Danach wurden sie mit 60°K/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ -Proben zu kristallisieren, wurde dieselbe Temperaturrampe gefahren, nur dass bei 1600°C 50 h statt 2 h ausgelagert wurde.

Nach den thermischen Vorbehandlungen erfolgte eine erneute Reinigung der Proben. Dann standen diese für die Diffusionsuntersuchungen zur Verfügung.

5.2 Radiotracer-Experimente

Beim Radiotracer-Verfahren werden auf eine Probenoberfläche radioaktive Tracer-Atome aufgebracht. Dies kann bei Feststoff-Tracern durch Aufdampfen geschehen oder, im Falle wässriger Tracer-Lösungen, durch elektrolytische Abscheidung oder Auftropfen. Anschließend wird die Probe in einem Ofen getempert. Die Tracer-Atome diffundieren hierbei in die Probe ein. Um ein Diffusionsprofil zu messen, wird die Probe in Schichten geteilt, und die Radioaktivität der einzelnen Schichten bestimmt. Die Radioaktivität der Schichten ist zu deren Tracer-Atom-Konzentration proportional. Zur Schichtenteilung der Probe stehen, je nach nötiger Tiefenauflösung, verschiedene Verfahren zur Verfügung, nämlich Zersägen, Präzisions Schleifen oder Ionenstrahlzerstäubung. Misst man zudem die Schichtdicke, so kann man ein Diffusionsprofil erstellen, indem man die Konzentration der Radiotracer in den Schichten über den Probentiefen, aus denen die Schichten stammen, aufträgt.

Das klassische Radiotracer-Verfahren ist bei amorphen, kovalenten Probenmaterialien, die zudem – wie die Keramiken – keine idealen Oberflächen besitzen, nicht immer in der oben beschriebenen Form anwendbar. Es kann z.B. durch Kontakt mit bestimmten Substanzen zu einer Herabsetzung der Kristallisationstemperatur der amorphen Proben kommen (vgl. metallinduzierte Kristallisation von $a\text{-Si}$ [57,58]), oder die hohen Temperaturen, die für Selbstdiffusionsuntersuchungen in diesen Materialien nötig sind,

können zu einem Abdampfen der auf die Oberflächen aufgebrauchten Radiotracer führen. Diese Komplikationen sowie weitere unerwünschte Störungen des Diffusionsverhaltens der Radiotracer durch die Oberflächen, z.B. infolge von Oberflächenoxidschichten, können umgangen werden, wenn man das klassische Radiotracer-Verfahren dahingehend modifiziert, dass man die radioaktiven Atome nicht auf den Oberflächen der Proben deponiert, sondern sie in die Proben implantiert. Allerdings muss bei dem durch Ionenstrahlimplantation modifizierten Radiotracer-Verfahren in Kauf genommen werden, dass es bei der Implantation der Radiotracer zu einer Strahlenschädigung der Proben kommt. Der Implantationsschaden kann zu einer Herabsetzung oder Erhöhung der Diffusivität der implantierten Tracer-Atome beitragen. Es kann versucht werden, diese Beeinträchtigung durch geringe Dosen der implantierten Tracer-Atome klein zu halten. Dabei muss aber darauf geachtet werden, dass die Nachweisgrenze der Radiotracer-Konzentrationen in den einzelnen Schichten nicht unterschritten wird. Da das Radiotracer-Verfahren mit radioaktiven Tracer-Atomen arbeitet, die auch in äußerst geringen Konzentrationen noch hinreichend gut nachweisbar sind, ist es in den Diffusionsexperimenten dieser Arbeit mit Hilfe des durch Ionenstrahlimplantation modifizierten Verfahrens gelungen, einen Weg zu finden, den Implantationsschaden so gering zu halten, dass vernünftige Diffusionsmessungen möglich waren. Die Schritte, die zur Bestimmung der Diffusionsprofile mit dieser Methode nötig sind, werden in den folgenden Abschnitten im Einzelnen detaillierter vorgestellt.

5.2.1 Ionenimplantation

Als Radiotracer wurden für die Diffusionsexperimente in der vorliegenden Arbeit die langlebigen Isotope ^{195}Au und ^{71}Ge mit Halbwertszeiten, $t_{1/2}$, von 186 d bzw. 11,2 d sowie die kurzlebigen Isotope ^{31}Si und ^{11}C mit $t_{1/2} = 2,6$ h bzw. 20,38 min verwendet. Die Implantationen dieser Isotope wurden entweder am On-line-Isotopenseparator (ISOLDE) des Europäischen Kernforschungszentrums (CERN) in Genf, am Massenseparator der Universität Bonn oder am Ion-Guide-Isotopenseparator (IGISOL) der Universität Jyväskylä in Finnland durchgeführt. Da kurzlebige Isotope für Diffusionsuntersuchungen bisher nur äußerst schwer oder gar nicht verwendet werden konnten, wurde im Rahmen

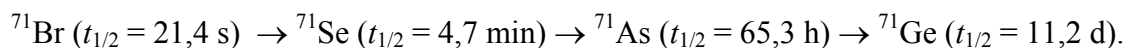
dieser Arbeit ein Verfahren, mit dessen Hilfe derartige Messungen serienmäßig durchgeführt werden können, weiter entwickelt. Ihm ist der Abschnitt 5.3 gewidmet. Die folgenden Abschnitte befassen sich aber zunächst mit den Diffusionsuntersuchungen mittels langlebiger Radiotracer-Atome.

5.2.1.1 Implantation von radioaktivem ^{71}Ge

^{71}Ge wurde entweder am Massenseparator der Universität Bonn oder an ISOLDE am CERN implantiert. In beiden Fällen betrug die Implantationsenergie der ^{71}Ge -Ionen 60 keV und die Dosis etwa 10^{12} Ionen/cm².

Für die Implantationen in Bonn wurden zunächst ca. 2 mg natürliches Germanium entweder am Forschungsreaktor Geesthacht oder am Forschungsreaktor Jülich etwa neun Tage lang neutronenaktiviert. Dabei entsteht aus dem nichtradioaktiven ^{70}Ge das radioaktive Isotop ^{71}Ge . Anschließend wird das aktivierte Germanium in den Massenseparator eingebracht, verdampft, ionisiert, massensepariert und anschließend beschleunigt. Die für die Implantationen zur Verfügung stehenden Strahlströme waren von der Größenordnung 10^7 Ionen/s bei Strahlquerschnitten zwischen 20 und 30 mm².

Am Europäischen Kernforschungszentrum wird das radioaktive Isotop ^{71}Ge durch den Beschuss eines ZrO- oder Nb-Folien-Targets mit 1,4 GeV-Protonen erzeugt. Durch das Protonen-Bombardement kommt es in diesen Targets zu Spallationsreaktionen, die zur Produktion vieler unterschiedlicher Radioisotope führen. Das hat zur Folge, dass man an ISOLDE alle erzeugten Isotope mit der Masse 71 und darüber hinaus auch noch solche, deren Verhältnis von Masse zu Ladung dem der einfachgeladenen Ionen der Masse 71 entspricht (z.B. zweifachgeladene Ionen der Masse 142), implantiert. Das an ISOLDE implantierte Germanium stammt aus folgender Kette schneller radioaktiver Zerfälle [59]:



Der Strahlstrom des ^{71}As ist sowohl beim Nb-Folien- als auch beim ZrO-Target mit knapp 10^9 Ionen/s – gemessen hinter einer Lochblende mit 3 mm Durchmesser, die sich bei den Implantationen an ISOLDE vor den Proben befand – mindestens eine Größenordnung größer als derjenige aller anderen Elemente obiger Kette. Daher wird vor allem ^{71}As implantiert. Um Diffusionsuntersuchungen mit ^{71}Ge machen zu können, müssen deshalb die Proben zunächst einige Tage gelagert werden, bis sich hinreichend viel Arsen in

Germanium umgewandelt hat. Weil nicht nur Mutterisotope des Germaniums sondern auch unerwünschte Verunreinigungen implantiert werden, wurden auch deren Strahlströme bestimmt. Der größte Verunreinigungs-Strahlstrom war der des Isotops ^{71m}Zn ($t_{1/2} = 3,96 \text{ h}$); er betrug knapp 10^7 Ionen/s. Aufgrund seines im Vergleich zu ^{71}As 100-mal kleineren Strahlstroms und seiner wesentlich kleineren Halbwertszeit stört jedoch ^{71m}Zn bei der Untersuchung der Diffusion von ^{71}Ge nicht.

5.2.1.2 Implantation von radioaktivem ^{195}Au

^{195}Au wurde ausschließlich am Isotopenseparator ISOLDE des Europäischen Kernforschungszentrums (CERN) in Genf implantiert. Zur Herstellung des radioaktiven Goldisotops wurde ein flüssiges Blei-Target mit einem 1,4 GeV-Protonenstrahl beschossen. Dabei entstehen unter anderem die Quecksilberisotope ^{195m}Hg und ^{195}Hg , die mit Halbwertszeiten von 41 h bzw. 10 h in das gewünschte Goldisotop ^{195}Au gemäß dem in Abb. 32 dargestellten Zerfallsschema übergehen [59]. Da bei dem Beschuss des Blei-Targets mit dem hochenergetischen Protonenstrahl diese beiden Hg-Isotope die höchsten Bildungswahrscheinlichkeiten mit der Masse 195 besitzen, werden sie vorwiegend implantiert.

Um mehrere Proben nach einander implantieren zu können, wurden diese in der eigens für diesen Zweck konstruierten Implantationskammer (Abb. 33) auf einem speziellen Probenhalter montiert. Diese Kammer erlaubt es, ohne nach jeder Implantation gelüftet werden zu müssen, bis zu 34 Proben auf einmal zu implantieren. Zudem ist eine Messung des Strahlstroms auf den Proben während der Implantation möglich. Vor den Proben befindet sich eine Lochblende mit 3 mm Durchmesser. Typische Werte des Strahlstroms lagen zwischen 80 und 250 pA. Somit betrug bei Implantationszeiten von ca. 1 bis 5 min die Dosen ca. 10^{12} Ionen/cm². Das entspricht bei ca. 10^{11} implantierten Teilchen pro Probe einer Aktivität von ungefähr 1 μC .

5.2.2 Diffusionstemperaturen

Nach den Implantationen wurden die Proben erneut in einem Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Anschließend wurden die isothermen Diffusionstemperaturen in einem konventionellen Rohrofen der Firma Gero oder einem miniaturisierten Bornitrid-Rohrofen der Firma Tectra durchgeführt. Für die Diffusionstemperaturen im konventionellen Ofen wurden die Proben in Quarzglasampullen eingeschmolzen. Abhängig von der Temperatur, bei der die Auslagerung stattfinden sollte, wurde die Ampulle unter Vakuum (ca. 10^{-5} mbar) oder in Schutzgasatmosphäre (Ar oder N_2) bei einem Druck von ca. 200 mbar abgeschmolzen. Bei Temperaturen oberhalb etwa 1100°C mussten die Proben unter Schutzgas ausgelagert werden, da sonst die Quarzampullen bei diesen Temperaturen erweichen und kollabieren. Die Quarzglasampullen wurden bei den Temperaturen auf einem Keramikschiß gelagert, das auf zwei langen Keramikstäben ruht und mittels eines Schlittens, der den ganzen Aufbau trug, in der Mitte des heißen Rohrofens positioniert. Die Temperaturmessung geschah durch ein Typ-S-Thermoelement (Pt-PtRh10%), das in einem der Keramikstäbe enthalten ist. Um die Fehler, die durch langsames Aufheizen der Ampullen bei den Temperzeiten entstehen, klein zu halten, wurden in dem konventionellen Rohrofen Diffusionstemperaturen unter 30 min vermieden. Die längsten Diffusionstemperaturen dauerten einige Tage. Die Diffusionstemperaturen der Temperungen, die in diesem Ofen durchgeführt wurden, lagen zwischen 500°C und 1300°C . Temperungen oberhalb 1300°C mit Temperdauern unter 30 min wurden in einem auf sehr hohe Temperaturen und kurze Aufheizzeiten ausgelegten Miniaturofen durchgeführt. Dieser Ofen, der eigentlich für die Anlage zur Messung der Diffusion von kurzlebigen Radioisotopen beschafft worden war (Abschnitt 5.3), wurde hierzu in eine Vakuumkammer eingebaut. So waren Diffusionstemperaturen in einem Vakuum von 10^{-8} mbar zwischen 1300°C und 1367°C bei Temperdauern zwischen 10 min und 40 min möglich. Diese Messungen waren zugleich ein Test der Zuverlässigkeit des Miniaturofens sowie der Temperaturmessung und -regelung für die Diffusionsexperimente mit kurzlebigen Isotopen. Die Temperaturmessungen wurden bei diesen Experimenten durch ein Typ-C-Thermoelement (Wo5%Re-Wo26%Re) vorgenommen.

5.2.3 Tiefenprofilanalyse

Die Schichtenteilung der Proben zur Bestimmung der Implantations- und Diffusionsprofile wurde mit Hilfe von Ionenstrahlzerstäubung durchgeführt. Dieses Verfahren ist besonders geeignet bei Diffusionslängen der Radiotracer-Atome unter 1 μm . Es erlaubt eine Teilung der Proben in Schichten, die nur wenige Nanometer dick sind. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Anlagen verwendet, die sich im Wesentlichen durch die Art der Ionen, die für die Schichtenteilung benutzt werden, sowie deren Erzeugung und Beschleunigung in Richtung der Probenoberflächen unterscheiden.

In der in Abb. 34 schematisch dargestellten Anlage wird die Schichtenteilung mittels Argonionen durchgeführt. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen, einem Vakuumrezipienten, der über ein Plattenventil mit einem Diffusionspumpstand verbunden ist, und einem Plasmatron, in dem ein Argonplasma brennt. Das Plasma wird durch Elektronen erzeugt, die durch Glühemission aus einer Wolframkathode austreten und in einem elektrischen Feld zwischen Kathode und Zwischenanode beschleunigt werden. Durch eine Potentialdifferenz zwischen Zwischenanode und Anode und durch den Druckunterschied in den beiden Kammern gelangen die Ar^+ -Ionen in die Arbeitskammer. Dort werden sie durch eine Hochspannung, die an den Proben angelegt ist, zu deren Oberflächen hin beschleunigt.

Die in Abb. 35 wiedergegebene Anlage wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt und in Betrieb genommen. Bei ihr kann die Schichtenteilung entweder mit dem Arbeitsgas Argon oder mit vorher in einem Filter getrockneter Raumluft durchgeführt werden. Sie besteht aus einem Vakuumrezipienten, der über ein Plattenventil mit einer Turbomolekularpumpe verbunden ist. Das Plasmatron ist bei dieser neuen Anlage durch eine kommerzielle Ionenquelle der Firma Tectra ersetzt. Das Plasma in dieser Ionenquelle wird durch Einkopplung von Mikrowellen in einen kleinen Bornitridtiegel erzeugt, in den das Arbeitsgas geleitet wird. Die Beschleunigung der Ionen in Richtung Probenoberfläche wird durch eine Gitteroptik bewerkstelligt, die aus drei Hochspannungsgittern besteht. Die Proben befinden sich auf Erdpotential. Ein Filament hinter der Gitteroptik, aus dem Elektronen emittiert werden können, ermöglicht eine Strahlneutralisierung, die eine Schichtenteilung mit neutralen Atomen erlaubt. Mit dieser neuen Anlage ist es gelungen, sowohl die Homogenität der Abtragung als auch die

maximal erzielbaren Abtrageraten im Vergleich zu der in Abb. 34 dargestellten Anlage wesentlich zu verbessern.

Für die Ionenstrahlzerstäubungen werden die Proben in beiden Anlagen auf drehbare, gekühlte Kupferprobenhalter leitend aufgeklebt. So wird eine unerwünschte Aufheizung und Aufladung der Proben während der Schichtenteilung verhindert. Das bei der Schichtenteilung der Proben abgetragene Material wird in beiden Anlagen auf Filmen aufgefangen, die in gleichen Zeitintervallen, ähnlich einem Film in einer Kamera, weitertransportiert werden können.

Zur Bestimmung der Abtrageraten wurden auf den Probenoberflächen kleine Bereiche mit C-Leit abgedeckt. Diese Masken wurden nach der Schichtenteilung wieder entfernt. Auf diese Weise wurden die Bereiche unter den Abdeckungen nicht abgetragen, d.h., sie wurden in ihrer ursprünglichen Höhe erhalten. Dadurch bildeten sich auf den Probenoberflächen kleine Stufen. Bei Stufenhöhen kleiner 1000 nm konnten die Stufen mit Hilfe eines optischen Profilometers interferometrisch ausgemessen werden. Zur Ausmessung von Stufen mit mehr als 1000 nm wurde ein mechanisches Höhenmessgerät verwendet. Das war möglich, da die Proben glatte, auf Spiegelqualität polierte Oberflächen besaßen (Abschnitt 5.1). Bei den Keramiken, deren Oberflächenqualität nicht immer den Anforderungen dieser Messungen genügte, war es nur in Einzelfällen möglich, die Abtrageraten exakt zu bestimmen. Daher wurde ein Trick angewandt, der es erlaubte, bei allen Keramikproben die Abtrageraten zu bestimmen: Während der Schichtenteilungen wurde immer ein kleines Stückchen kristallines Silizium neben die Keramiken geklebt. Da die Oberflächenqualität von handelsüblichen Siliziumscheiben ausgezeichnet ist, kann deren Abtragerate immer sehr genau bestimmt werden. Anhand von Keramikproben, bei denen eine exakte Ausmessung der Stufenhöhen nach der Schichtenteilung möglich war, ist es gelungen, die Abtrageraten der Keramiken auf die des Siliziums zu eichen. So war es möglich, auch bei Keramikproben, bei denen die Stufenhöhen nicht messbar waren, durch den ermittelten Eichfaktor (2,1 im Falle von $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$) und die Bestimmung der Stufenhöhen auf den Siliziumstücken die Abtrageraten der Keramiken zu berechnen.

Um schließlich die Tiefenprofile zu bestimmen, wurde die Radioaktivität der einzelnen Folienabschnitte mit Hilfe eines Flüssigszintillationszählers bestimmt. Dieser detektierte beim Zerfall des ^{71}Ge vorwiegend Auger-Elektronen. ^{71}Ge zerfällt durch Elektroneneinfang direkt in den Grundzustand von ^{71}Ga . Bei diesem Zerfall werden keine γ -Quanten emittiert; die nachweisbare radioaktive Strahlung stammt nur aus Abregungen der Elektronenhülle des ^{71}Ga [59]. Das Zerfallsschema von ^{195}Au findet man in Abb. 32.

Die beim Zerfall von ^{195}Au im Flüssigszintillationszähler detektierten Elektronen stammen aus einem Sekundärprozess. Sie werden infolge von Compton-Streuung der emittierten γ -Quanten an den Molekülen des Flüssigszintillators gebildet.

5.3 Kurzzeit-Tracer-Methode

Da die Diffusionsuntersuchungen mit Hilfe von Radiotracer-Verfahren mit radioaktiven Isotopen durchgeführt wurden, waren diese Experimente an gewisse Rahmenbedingungen gebunden. Hierzu gehört beispielsweise die Handhabbarkeit frisch implantierter Proben, deren tolerierbare Radioaktivität eine Obergrenze für die Implantationsdosis festlegt. Die Nachweisempfindlichkeit der Detektoren legt andererseits die untere Messgrenze fest. Daher muss bei diesem Verfahren ein Weg gefunden werden, der es erlaubt, möglichst lange an den Proben zu messen, ohne so viel Radioaktivität implantieren zu müssen, dass die Proben nicht mehr gehandhabt werden können oder sie durch den Implantationsschaden zu stark geschädigt werden. Zumeist liegt die Grenze der sinnvoll nutzbaren Radioaktivität pro Probe je nach Tracer-Sorte zwischen 1 und 2 μC , was einer Gesamtzahl implantierter radioaktiver Atome zwischen 10^9 und 10^{12} entspricht. Aus diesen Werten ergeben sich die Zeitspannen, in denen an den Proben, begrenzt durch die Halbwertszeiten der Isotope, Diffusionsuntersuchungen durchgeführt werden können. Bei den obigen Radioaktivitäten müssen die Diffusionsexperimente während einer Zeit von etwa 5 bis 6 Halbwertszeiten nach der Implantation durchgeführt werden. Diese Messzeiten sind für Messungen mit langlebigen Isotopen, z.B. ^{195}Au ($t_{1/2} = 186$ d), leicht einhaltbar und stellen somit kein prinzipielles Problem dar. Schon bei dem noch relativ langlebigen Isotop ^{71}Ge ($t_{1/2} = 11,2$ d) wird aber die Messdauer bei den Diffusionsuntersuchungen auf ca. 60 Tage begrenzt. In diesem Fall sind bereits nicht mehr „beliebig“ lange Diffusionstemperaturen möglich, die gewöhnlich die meiste Zeit bei den Diffusionsexperimenten ausmachen. Bei dem Radiotracer-Verfahren, bei dem die Tracer-Atome implantiert werden, benötigt man für die Messung und Auswertung einen halben bis ganzen Tag. Da man durch die an den Beschleunigern zur Verfügung stehenden Implantationszeiten und Strahlströme eingeschränkt ist und zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten diese bei mindestens vier bis fünf

Temperaturen gemessen werden müssen, ergibt sich als untere Grenze der Halbwertszeiten der Radiotracer, mit denen noch sinnvoll gearbeitet werden kann, ca. 1 Tag. Bei niedrigeren Halbwertszeiten ist eine „Serienproduktion von Diffusionsdaten“ mit Hilfe dieses Verfahrens kaum möglich. Leider besitzen viele Radiotracer-Atome, die von großem technischem und wissenschaftlichem Interesse sind, kürzere Halbwertszeiten. Hierzu gehören z.B. das in der Halbleitertechnik interessante Radioisotop ^{31}Si , dessen Halbwertszeit nur 2,6 h beträgt, oder ^{11}C ($t_{1/2} = 20,38$ min), dessen Diffusion in organischen Stoffen von großer Bedeutung ist. Da in der vorliegenden Arbeit ein Hauptaugenmerk auf der Selbstdiffusion in amorphen Keramiken lag, die auf den Elementen Si, C und N basieren, war es nötig, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, die Diffusion dieser Elemente zuverlässig und serienmäßig zu messen. Dieses Verfahren soll im Folgenden vorgestellt werden.

Die Vorgehensweise bei dem Verfahren zur Messung der Diffusion kurzlebiger Radiotracer ist im Prinzip genau dieselbe wie beim oben beschriebenen, durch Ionenimplantation modifizierten, konventionellen Radiotracer-Verfahren. Auch bei dem neuen Verfahren werden die Radiotracer-Atome in die Proben implantiert. Danach folgen die Diffusionstemperaturen der Proben, und anschließend wird eine Tiefenprofilanalyse mittels Ionenstrahlzerstäubung und Messung der Radioaktivität durchgeführt. Um Diffusionsuntersuchungen mit Radiotracern, deren Halbwertszeiten in der Größenordnung einiger Minuten liegen, möglich zu machen, werden bei dem neuen Verfahren Implantation, Diffusionstemperung und Schichtenteilung in der gleichen Vakuumkammer in situ vorgenommen. Hierzu wurden die zu Diffusionsuntersuchungen nötigen Geräte miniaturisiert und in diese transportable Vakuumkammer eingebaut (Abb. 36). Diese ist so konzipiert, dass man sie direkt an das Strahlrohr eines Beschleunigers anflanschen kann und alle für Diffusionsuntersuchungen nötigen Schritte – außer der Messung der Radioaktivität – on-line und in situ durchgeführt werden können. Die Proben werden hierzu auf einem drehbaren Probenhalter montiert, der im Wesentlichen aus zwei hochtemperaturfesten, hohlen Aluminiumoxid-Keramikstäben besteht, die an einem Ende eine Nut besitzen, welche die Proben aufnehmen kann. Bei der Konstruktion des Probenhalters musste darauf geachtet werden, dass er die hohen Temperaturen aushält und eine möglichst geringe Masse sowie eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzt, um wenig Wärme bei den Diffusionstemperaturen aus dem kleinen Ofen abzutransportieren. Außerdem musste er Temperaturmessungen bei den Diffusionstemperaturen und Messungen der Strahlströme während der Implantationen ermöglichen. Hierzu wurde ein

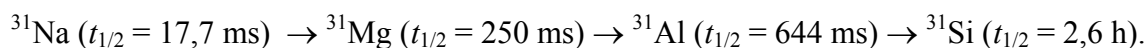
Typ-C-Thermoelement durch die Keramikstäbe hindurchgefädelt, so dass eine Temperaturmessung direkt am Ort der Proben vorgenommen werden kann. Wenn man das Thermoelement an die Proben andrückt, kann es auch gleichzeitig zur Messung des Strahlstroms bei der Implantation verwendet werden. Die größte Herausforderung stellte die Miniaturisierung des Ofens dar. Zunächst wurde versucht, die Proben durch Licht zu heizen, ähnlich dem Prinzip in einem Spiegelofen [24]. Leider stellte sich heraus, dass die Regelung der Lampen nicht zuverlässig war und die maximale Temperatur, die erreicht werden konnte, auch nur ca. 1100°C betrug. Daher wurde ein Bornitrid-Rohrfen von der Firma Tectra erworben, der mit 11,4 cm Länge und einem Durchmesser von 26 mm klein genug ist, um in die Vakuumkammer zu passen. Dieser Ofen erlaubt Temperaturen bis 1800°C bei Aufheizraten von bis zu 500K/min. Derart hohe Aufheizraten waren eine weitere Voraussetzung, Zeit bei den Diffusionsexperimenten zu sparen. Um möglichst hohe Temperaturen zu erreichen und den Temperaturgradienten in dem kleinen Ofen dabei so gering wie möglich zu halten, wurde der Ofen mit mehreren Lagen Tantalfolie umwickelt. Durch diesen Hitzeschild war es möglich, eine Temperaturhomogenität von ca. 10 K/cm zu erzielen. Für die Schichtenteilung konnte die Ionenquelle der Firma Tectra, die bereits in Abschnitt 5.2.3 beschrieben wurde, benutzt werden. Wie man in Abb. 36 sieht, wird auch bei dem neuen Messverfahren das bei der Schichtenteilung abgetragene Material auf Folien aufgefangen. Die Messung der Radioaktivität der einzelnen Folienabschnitte geschieht derzeit allerdings noch außerhalb der Vakuumkammer. Hier ist noch eine Verbesserung der Anlage durch den Einbau eines Detektors in die Vakuumkammer möglich. Da dieser aber aufgrund der extremen Temperaturen, die während der Diffusionstemperaturen in der Anlage herrschen, gut gekühlt werden muss, ist es noch nicht gelungen, diese Aufgabe konstruktiv zu lösen.

Bevor die Diffusionsexperimente mit den Isotopen ^{31}Si und ^{11}C vorgestellt werden, sei die bisherige Messgrenze dieser Anlage kurz diskutiert. Nach Optimierung aller Prozessschritte ist es sogar gelungen, ein Diffusionsprofil des extrem kurzlebigen Radioisotops ^{29}Al mit einer Halbwertszeit von 6,6 min in einem Stück Tantalfolie zu messen. Systematische Diffusionsuntersuchungen sind mit derart kurzlebigen Radioisotopen allerdings nur möglich, wenn ihre Diffusionskoeffizienten größer als $10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ sind [60].

5.3.1 Diffusionsexperimente mit ^{31}Si

^{31}Si wurde sowohl am Massenseparator (ISOLDE) des Europäischen Kernforschungszentrums (CERN) als auch an IGISOL der Universität Jyväskylä in Finnland implantiert.

Die ^{31}Si -Ionen wurden an ISOLDE durch den Beschuss eines Urankarbid-Targets mit einem 1,4 GeV-Protonenstrahl erzeugt. Durch den Beschuss des Targets kommt es zu einer Spallationsreaktion des Urans, bei der unter anderem Isotope der Masse 31 gebildet werden. ^{31}Si mit einer Halbwertszeit von 2,6 h ist das langlebigste Tochterisotop einer Kette von Zerfällen kurzlebiger Mutterisotope [59]:



Alle diese Isotope werden gleichzeitig implantiert, zudem „Verunreinigungen“ durch andere einfach geladene Isotope der Masse 31, z.B. ^{31}P oder ^{31}S , sowie andere mehrfach geladene Ionen mit einem Ladungs-zu-Massen-Verhältnis, das dem der einfach geladenen Ionen der Masse 31 entspricht. Eine Bestimmung der Strahlströme der gewünschten Isotope im Vergleich zu den Verunreinigungen ergab, dass die Strahlströme von Phosphor und Schwefel mindestens um einen Faktor 10 kleiner waren. Diese Verunreinigungen dürfen daher bei den Diffusionsexperimenten vernachlässigt werden. Probleme bereiten hingegen dreifach geladene ^{93}Y -Ionen, deren Strahlstrom in der gleichen Größenordnung wie der des vorwiegend implantierten ^{31}Al lag. Mehrfache Trimmung der Ionenquelle sowie der Strahlführung des Beschleunigers machten es schließlich möglich, die Ionisationseffizienz des Yttriums so weit zu reduzieren, dass die Intensität seines dreifach geladenen Zustands um mehrere Größenordnungen herabgesetzt werden konnte. Nach diesen Trimmungen wurde der Strahlstrom der Ionen der Masse 31 auf den Proben bestimmt. Er betrug 10^4 Ionen/s bei einem Strahlquerschnitt von ca. 25 mm^2 . Die ungefähr zweistündigen Implantationen der Proben erfolgten bei diesem Strahlstrom sowie bei einer Energie von 60 keV und einem Druck von 10^{-6} mbar.

An IGISOL ist das Verfahren zur Herstellung von ^{31}Si ein völlig anderes. Hier wird ein $0,5 \text{ mg/cm}^2$ dickes und 98 % mit isotonenreinem ^{30}Si angereichertes Target, das durch Ionenstrahlzerstäubung auf einer dünnen Havar-Folie abgeschieden wurden, mit 19 MeV-Deuteronen beschossen. Dadurch kommt es zu einer $^{30}\text{Si}(d,p)^{31}\text{Si}$ -Reaktion. Das dabei entstehende ^{31}Si wird durch den bei der Kernreaktion erhaltenen Impuls aus dem Target herausgeschleudert und dann mit Hilfe eines Heliumgasstroms in eine Ionenquelle

transportiert. Nach der Ionisation erfolgt die Massenseparation und die Beschleunigung auf 37 bis 40 keV. Auf diese Weise können an IGISOL hochreine ^{31}Si -Strahlen erzeugt werden. Allerdings werden nicht die Strahlströme erreicht, die an ISOLDE zur Verfügung stehen. An IGISOL wurden die Proben mit einem Strahlstrom von 10^3 Ionen/s bei einem Druck von ca. 10^{-5} mbar ungefähr 3 h lang implantiert. Die sich dabei akkumulierende Radioaktivität war gerade noch ausreichend, um Diffusionsuntersuchungen durchzuführen.

^{31}Si ist vor allem ein β^- -Emitter. Es zerfällt unter Emission von Elektronen mit einer maximalen Energie von 1,48 MeV in das Phosphorisotop ^{31}P [59]. Da dieser Zerfall nur zu 0,07 % unter Aussendung von 1,26 MeV- γ -Quanten vonstatten geht, waren die in unserem Labor zur Verfügung stehenden Detektoren zur Messung der ^{31}Si -Aktivität ungeeignet. Für die Messung der β^- -Strahlung wurde ein Si-Sperrschichtzähler vom Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Stuttgart bereitgestellt, mit dessen Hilfe die Diffusionsexperimente trotz der geringen Aktivitäten, die an IGISOL erhältlich waren, durchgeführt werden konnten.

5.3.2 Diffusionsexperimente mit ^{11}C

Die Diffusionsexperimente mit ^{11}C sind ausschließlich am Europäischen Kernforschungszentrum in Genf durchgeführt worden. An ISOLDE werden Radioisotope durch den bereits mehrfach beschriebenen 1,4 GeV-Protonen-Beschuss von Targets und die daraus resultierenden Spallationsreaktionen erzeugt. Zur Produktion von ^{11}C sind CaO- oder TiO-Targets beschossen worden. Bei der Verwendung dieser Targets wird allerdings vorwiegend das Molekülion $[^{11}\text{C}^{16}\text{O}]^+$ erzeugt. Daher fanden die Implantationen auf der Masse 27 mit einer Energie von 60 keV statt. Diese Molekülionen dissoziieren beim Auftreffen auf die Probenoberflächen. Jedes der Bruchstücke besitzt dabei den seiner Masse entsprechenden Bruchteil der Implantationsenergie. Die ^{11}C -Ionen wurden somit mit einer Energie von ca. 24,4 keV ($\approx 11/27$ von 60 keV) implantiert. Der Druck während der Implantationen betrug etwa 10^{-6} mbar, und die Strahlströme lagen zwischen 10^4 und 10^5 Ionen/s. Insgesamt wurden pro Probe zwischen 10^7 und 10^9 radioaktive Teilchen implantiert.

^{11}C ist ein β^+ -Strahler, der in das stabile Borisotop ^{11}B zerfällt. Die 511 keV- γ -Quanten, die in einem Sekundärprozess bei der Zerstrahlung der emittierten Positronen erzeugt werden, dienen zur Bestimmung der Radioaktivität. Sie wurden mit Hilfe eines Germaniumdetektors gemessen [59].

6 Messergebnisse

Im Folgenden sollen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Messergebnisse vorgestellt werden. Zunächst werden die nach den Implantationen gemessenen Radiotracer-Verteilungen (Implantationsprofile) diskutiert. Dann werden wir uns mit den Verteilungen der Radiotracer-Atome nach den Diffusionstemperaturen (Diffusionsprofile) beschäftigen. Dabei stellt sich heraus, dass die Schädigung der Materialien, die durch die Ionenstrahlimplantation verursacht wird, bei fast allen Diffusionsprofilen eine Rolle spielt. Dies ist insofern bemerkenswert, da es sich bei den Proben um amorphe Materialien handelte und man deshalb hätte vermuten können, dass die Implantationsschäden in diesen ungeordneten Systemen keine große Rolle spielen. Offensichtlich ist dies nicht der Fall. Im Gegenteil sieht es danach aus, dass in kristallinen, kovalent gebundenen Materialien (z.B. c-Si, c-Ge, c-SiGe) Implantationsschäden schneller ausheilen als in amorphen Proben. Die Implantationsschäden sind in fast allen Diffusionsprofilen dieser Arbeit als Maximum der Radiotracer-Verteilung am Ort des ursprünglichen Implantationsmaximums zu erkennen. Dieses Maximum rührt daher, dass in dem geschädigten Gebiet ein Teil der Radiotracer-Atome durch die Implantationsschäden festgehalten wird, während der Rest der Tracer-Atome ungehindert in größere Tiefen der Proben diffundieren kann.

6.1 Implantationsprofile

Zunächst wurden die Verteilungen der implantierten Radiotracer-Atome in nichtdiffusionsgetemperten Proben ermittelt. Diese Implantationsprofile findet man in den Abbn. 37 bis 53. Dabei handelt es sich im Einzelnen um die Implantationsprofile der Radiotracer-Atome ^{195}Au , ^{71}Ge , ^{11}C und ^{31}Si in a-C, den Siliziumnitriden a-Si₃N₄ und a-Si₄N₃ sowie der borhaltigen Keramik a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁, und zwar sowohl im Herstellungszustand als auch nach thermischer Vorbehandlung. Aufgetragen sind die

Konzentrationen der Radiotracer-Atome in willkürlichen Einheiten über der Eindringtiefe. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Gauß-Kurven an die Messpunkte. Offensichtlich werden die Implantationsprofile in der Regel durch Gauß-Verteilungen gut beschrieben. Aus den Anpassungen können die Schwerpunkte x_0 und die Streuungen σ der Gauß-Verteilungen gewonnen werden (Tabellen 2 bis 5), die später für die Ermittlung der Diffusionslängen wichtig sind. Sie gehen als Anfangsbedingungen in die Lösungen der Diffusionsgleichung ein, die zur Auswertung der Diffusionsprofile an diese angepasst wurden [61].

Nur im Falle der borhaltigen Keramik kommt es in größeren Tiefen zu signifikanten Abweichungen von den Gauß-Verteilungen. Wir nehmen an, dass diese Abweichungen dadurch zustande kommen, dass ein Teil der Radiotracer-Atome bei den Implantationen entlang von Poren in größere Probentiefen geschossen wird. Die offene Porosität der α - $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ -Keramik beträgt nämlich 12 bis 18 Prozent; die Poren haben Radien von ca. $1\mu\text{m}$.

6.2 Diffusion in a-C

Aus den Diffusionsprofilen von ^{195}Au , ^{71}Ge und ^{11}C in a-C konnten keine Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Während die Selbstdiffusion des Kohlenstoffs bei den uns zugänglichen Temperaturen noch zu langsam ist (Abschnitt 6.2.3) und daher mit Hilfe der neuen Anlage zur Messung der Diffusion kurzlebiger Radiotracer nicht bestimmt werden konnte, zeigten ^{195}Au und ^{71}Ge außergewöhnliche Diffusionsverhalten (Abschnitte 6.2.1 und 6.2.2). Zwischen Sigradur G und Sigradur K wird nicht unterschieden, da diese beiden Modifikationen keine qualitativen Unterschiede im Diffusionsverhalten der untersuchten Radiotracer-Atome aufwiesen.

6.2.1 Diffusion von ^{195}Au in a-C

Die Diffusion von ^{195}Au wurde in a-C im Temperaturbereich 833°C – 1245°C bei Diffusionsdauern zwischen 1 h und 22 h gemessen. Die zu diesen Experimenten

gehörenden Diffusionsprofile sind in den Abbn. 54 bis 60 zusammengestellt. Da an die Messdaten dieser Diffusionsprofile keine Lösung der Diffusionsgleichung angepasst werden konnte, wurde an die meisten Profile eine Gauß-Kurve angepasst. Die für die Gauß-Verteilungen charakteristischen Werte x_0 und σ , die sich aus diesen Anpassungen ergaben, sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

In Abb. 61 werden die interessantesten Diffusionsprofile, die im Temperaturintervall 833°C–908°C gemessen worden sind, mit einander verglichen. Anhand dieses Diagramms kann man erkennen, dass mit zunehmender Temperatur und Temperdauer das Maximum der Radiotracer-Verteilung immer weiter in Richtung der Probenoberfläche wandert, durch welche die ^{195}Au -Atome implantiert worden waren. Nach Auslagerungen bei 1100°C oder darüber (Abbn. 59 und 60) waren die Radiotracer-Atome sogar größtenteils aus den Proben herausdiffundiert. Die bei diesen Temperaturen aus den Proben ausgetretene Radioaktivität konnte durch eine Messung der Radioaktivität der Quarzampullen, in denen die Proben ausgelagert worden waren, bestimmt werden. Es ergab sich ein Verhältnis von den Radioaktivitäten in den Ampullen zu denen in den radioaktivsten Schichten der Diffusionsprofile von ca. 10^4 . Dennoch wurde bei allen getemperten Proben eine gewisse Rest-Radioaktivität nach Ionenstrahlzerstäubung und anschließender Reinigung der Oberflächen gefunden, die bei den nichtgetemperten Proben, an denen die Implantationsprofile gemessen wurden, nicht festgestellt werden konnte. Diese Rest-Radioaktivität weist darauf hin, dass ein Teil der Radiotracer-Atome in die Proben hineindiffundiert ist.

6.2.2 Diffusion von ^{71}Ge in a-C

^{71}Ge zeigt in a-C ein ganz ähnliches Diffusionsverhalten wie ^{195}Au . ^{71}Ge -Diffusionsexperimente wurden zwischen 531°C und 1248°C bei Temperdauern von 1 h bis 65 h 20 min durchgeführt. Die dabei erhaltenen Diffusionsprofile sind in den Abbn. 62 bis 71 wiedergegeben. Auch an diese Diffusionsprofile wurden größtenteils Gauß-Kurven angepasst, da ein Anpassen von Lösungen der Diffusionsgleichung nicht möglich war. Die Werte für x_0 und σ , die sich aus diesen Anpassungen ergaben, sind in Tabelle 7 zusammengestellt. In Abb. 72 sind einige ^{71}Ge -Diffusionsprofile in einem Diagramm

zusammengefasst. Man sieht die Ausdiffusion von ^{71}Ge aus den a-C-Proben in dem Temperaturintervall 700°C – 1027°C . Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je höher die Anlasstemperatur und je länger die Anlassedauer ist. Man erkennt, genau wie bei der Ausdiffusion des Goldes (Abb. 61), wie das Maximum der Radiotracer-Verteilung in Richtung der Probenoberfläche wandert.

Auch bei diesen Experimenten wurden nach den Diffusionstemperaturen die Radioaktivitäten der Quarzampullen, in denen die a-C-Proben ausgelagert worden waren, gemessen. Es zeigte sich, dass nach Temperungen unterhalb 850°C so gut wie keine Radioaktivität in den Ampullen nachweisbar war (< 500 Impulse pro min). Nach Temperungen oberhalb 850°C ergab sich hingegen ein völlig anderes Bild. In einzelnen Ampullen (Temperung bei 1027°C für 16 h 56 min) wurden bis zu 111000 Impulse pro min gezählt. Aber auch bei diesen Proben wurde nach der Schichtenteilung noch eine Rest-Radioaktivität gefunden. Also ist auch ^{71}Ge in die a-C-Proben hineindiffundiert.

Das Auftreten eines zweiten Maximums in den Diffusionsprofilen nach Temperungen bei 1152°C für 1 h 30 min (Abb. 70) bzw. bei 1248°C für 1 h (Abb. 71) ist noch nicht verstanden.

6.2.3 Diffusion von ^{11}C in a-C

Die ^{11}C -Diffusion in amorphem Kohlenstoff wurde bei 1400°C sowie bei 1770°C oder darüber gemessen. Die zweite Temperatur kann aufgrund einer Ungenauigkeit infolge der Messung mit einem Typ-S-Thermoelement nicht exakt angegeben werden. Die beiden Diffusionsprofile sind in Abb. 73 wiedergegeben. Sie sind zusammen mit dem zugehörigen Implantationsprofil (Abb. 49) dargestellt, um deutlich zu machen, dass die Diffusionstemperaturen zu keiner Verbreiterung der Profile geführt haben. Daher kann nur eine obere Grenze des Diffusionskoeffizienten von ^{11}C in a-C abgeschätzt werden, und zwar $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Temperaturen unterhalb etwa 1770°C .

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

Diffusionsuntersuchungen in Siliziumnitrid der Zusammensetzung Si_3N_4 sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich an bei 1050°C thermisch vorbehandelten Proben mit ^{195}Au vorgenommen worden. Die Profile, die bei diesen Experimenten gemessen worden sind, wiesen Formen auf, wie sie bisher nur bei Diffusionsuntersuchungen an kristallinen Halbleitern beobachtet worden waren.

Die ^{195}Au -Diffusionsstudien an bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ wurden zwischen 847°C und 992°C bei Diffusionsdauern zwischen 1 h und 16 h 35 min durchgeführt. Die Abbn. 74 bis 81 zeigen die auf diese Weise erhaltenen Diffusionsprofile. Man erkennt, dass diese Profile weder Verbreiterungen der Gauß-Form des Implantationsprofils darstellen noch sich durch Fehlerfunktionen beschreiben lassen, wie man es für einfache Lösungen der Diffusionsgleichung mit Gauß-förmiger Anfangsbedingung und unterschiedlichen Oberflächeneinflüssen als Randbedingungen erwartet. Die Krümmung dieser Profile ist vielmehr typisch für Diffusion über einen eigenzwischengitteratom-kontrollierten Verdrängungsmechanismus [49]. Um zu prüfen, ob im vorliegenden Fall Diffusion über den Verdrängungsmechanismus tatsächlich vorliegen kann, sind von Rüschemschmidt [65] am Institut für Materialphysik der Universität Münster numerische Simulationen mit den Differentialgleichungen (3.14) bis (3.16) mit Hilfe des Programms Zombie [66] durchgeführt worden. In diese Simulationen gehen mehrere Parameter ein, z.B. die Löslichkeit von Gold in amorphem Siliziumnitrid. Da diese nicht bekannt sind, mussten für sie sinnvolle Annahmen gemacht werden. Dadurch sind zwar quantitative Aussagen nicht möglich; jedoch zeigen die Ergebnisse der Simulationen (Abbn. 79 bis 81), dass die Diffusionsprofile für 932°C , 976°C und 992°C qualitativ recht gut durch Lösungen der Gleichungen (3.14) bis (3.16) beschrieben werden können. Durch diese Simulationen wird also die Vermutung untermauert, dass Gold in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ über einen Verdrängungsmechanismus diffundiert.

Auffällig in den Abbn. 79 bis 81 ist das Auftreten eines zweiten Maximums in einer Tiefe von ca. 1000 nm. Da die Dicke der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Schichten, die auf kristallinem Siliziumsubstrat aufgewachsen waren, ca. $1\ \mu\text{m}$ beträgt, vermuten wir, dass das zweite Maximum durch die Grenzfläche zwischen dem Siliziumnitrid und dem Siliziumsubstrat bedingt ist. Falls diese Grenzfläche als Senke für Eigenzwischengitteratome fungiert, ist

dieses zweite Maximum der ^{195}Au -Konzentration in der Tat mit eigenzwischengitteratom-kontrollierter Diffusion über den Verdrängungsmechanismus in Einklang.

6.4 Diffusion in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$

Im Folgenden wird über Diffusionsuntersuchungen berichtet, die an Siliziumnitrid-Proben der Zusammensetzung Si_4N_3 durchgeführt worden sind. Zunächst wird die Diffusion von ^{195}Au vorgestellt, dann werden die ^{71}Ge - sowie die ^{11}C -Diffusion besprochen. Im Herstellungszustand der Proben wurden keine sinnvollen Diffusionsdaten gemessen, da während der Diffusionstemperaturen starke strukturelle Veränderungen des Materials ablaufen. Dagegen macht eine quantitative Auswertung der Diffusionsprofile, die an thermisch vorbehandelten Proben gemessen wurden, durchaus Sinn.

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

Diffusionsuntersuchungen von ^{195}Au wurden an dem amorphen Siliziumnitrid der außergewöhnlichen Zusammensetzung Si_4N_3 sowohl im Herstellungszustand als auch nach thermischer Vorbehandlung (2 h bei 950°C oder 1050°C) durchgeführt.

6.4.1.1 Im Herstellungszustand

Die Golddiffusion im Herstellungszustand von $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ wurde nach 1-stündigem Anlassen bei 853°C und 870°C sowie nach 4-stündigem Anlassen bei 936°C gemessen. In Abb. 82 sind die Diffusionsprofile für 853°C und 870°C wiedergegeben; das Implantationsprofil wird durch die gestrichelte Kurve repräsentiert. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung mit einer Gauß-Verteilung als Anfangsbedingung und total reflektierenden Oberflächen als Randbedingung. Die

Diffusionskoeffizienten, die diese Anpassungen liefern, sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Abb. 82 zeigt, dass das Diffusionsprofil nach einer Temperung bei 853°C eine größer Diffusionslänge bei gleicher Diffusionsdauer hat als dasjenige nach Temperung bei 870°C. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Diffusion des Goldes strukturelle Umwandlungen der α -Si₄N₃-Matrix während der Diffusionstemperaturen überlagert waren. Die Profile liefern daher keine Informationen über die Diffusionsparameter H und D_0 . Sie haben aber immerhin noch eine Gestalt, welche die Anpassung einer Lösung der Diffusionsgleichung mit geeigneten Rand- und Anfangsbedingungen zulässt, auch wenn die Bedeutung dieses Vorgehens fraglich ist. Das bei 936°C gemessene Profil (Abb. 83) gestattet das nicht.

6.4.1.2 Nach thermischer Vorbehandlung

Hinsichtlich der Diffusion von ¹⁹⁵Au verhalten sich die thermisch vorbehandelten α -Si₄N₃-Proben völlig anders als die im Herstellungszustand. Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an Diffusionsprofile, die an vorgetemperten Proben gemessen worden waren, waren zwanglos möglich. Die daraus gewonnenen Diffusionskoeffizienten sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengestellt. Allerdings konnten nur für die bei 1050°C thermisch vorbehandelten Proben H (= 3,4 eV) und D_0 (= $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) bestimmt werden, indem in der Abb. 84 an die gemessenen $D-T^{-1}$ -Daten ein Arrhenius-Gesetz angepasst wurde. Für die bei 950°C thermisch vorbehandelten Proben war wegen des sehr kleinen Temperaturintervalls, in dem die Diffusionskoeffizienten gemessen wurden, eine entsprechende Auswertung nicht möglich. Diffusionsmessungen bei Temperaturen oberhalb der Vorbehandlungstemperaturen erschienen nicht sinnvoll, da hierbei strukturelle Umwandlungen in den amorphen Proben zu erwarten gewesen wären. Der Temperaturbereich unterhalb der Vorbehandlungstemperatur wurde durch einen abrupten Abfall der Diffusivität der Goldatome auf unmessbar kleine Werte beim Unterschreiten einer gewissen Temperatur nach unten hin begrenzt. Diese betrug bei den bei 950°C vorbehandelten Proben etwa 900°C und bei den bei 1050°C vorbehandelten Proben etwa 882°C. Somit ergaben sich als Temperaturintervalle, in denen Diffusionsuntersuchungen möglich und sinnvoll waren, ca. 50°C für die bei 950°C und ca. 170°C für die bei 1050°C thermisch vorbehandelten Proben. An den bei 950°C thermisch vorbehandelten Proben

konnten nämlich Diffusionstemperaturen von je 20 min zwischen 882°C und 926°C durchgeführt werden. Die dabei erhaltenen Diffusionsprofile sind in den Abbn. 85 bis 88 wiedergegeben. Bei den bei 1050°C vorbehandelten Proben sind Diffusionstemperaturen zwischen 869°C und 1020°C bei Diffusionszeiten zwischen 20 min und 1 h 30 min vorgenommen worden. Die zugehörigen Diffusionsprofile findet man in den Abbn. 89 bis 95. Zudem sind in den Abbn. 96 und 97 alle an den bei 950°C bzw. 1050°C vorbehandelten Materialien gemessenen ^{195}Au -Diffusionsprofile in ein Schaubild eingetragen, um deutlich zu machen, dass es zu einem schlagartigen „Eingefrieren“ der Gold-Diffusivitäten bei Unterschreiten der oben angegebenen Temperaturen kommt.

6.4.2 Diffusion von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Im Abschnitt 6.4.2 wird über unsere Diffusionsuntersuchungen von ^{71}Ge in dem außergewöhnlich zusammengesetzten Siliziumnitrid berichtet. Es zeigt sich dabei, dass das Diffusionsverhalten von Germanium in diesem Material qualitativ dasselbe ist wie das des Goldes. Dies ist überraschend, da ^{71}Ge ein Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems ist, von dem man erwartet, dass es – anders als ^{195}Au – kovalent in die Matrix eingebaut wird. Auch die ^{71}Ge -Diffusionsexperimente sind sowohl an $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand als auch an bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ durchgeführt worden.

6.4.2.1 Im Herstellungszustand

Die Diffusion von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand wurde zwischen 725°C und 1045°C bei Temperdauern von 1 bis 90 h gemessen. Die Abbn. 98 bis 105 zeigen die entsprechenden Diffusionsprofile. Ein systematisches Diffusionsverhalten mit zunehmender Temperatur bzw. Temperdauer ist nicht erkennbar. In Abb. 106 sieht man anhand der Profile, die nach je 16 h Diffusionstemperatur bei 970°C bzw. 990°C sowie nach einer Temperung von 16 h 45 min bei 950°C gemessen worden sind, dass – analog zu

den Goldprofilen in Abb. 82 – die größte Diffusionslänge bei dem Profil zu beobachten ist, welches nach Auslagerung bei der kleinsten Temperatur gemessen wurde. Die beiden anderen Profile in Abb. 106 sind fast deckungsgleich, obwohl sich die zugehörigen Diffusionstemperaturen um ca. 20°C bei gleicher Temperdauer unterschieden. Deshalb nehmen wir an, dass – wie im Falle der ^{195}Au -Diffusion – auch während der ^{71}Ge -Diffusion in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand strukturelle Veränderungen abliefen und somit diesen Experimenten Informationen über die ^{71}Ge -Diffusion nicht entnommen werden können.

6.4.2.2 Nach thermischer Vorbehandlung

Genau wie die Untersuchungen der ^{195}Au -Diffusion lieferten auch die Messungen der ^{71}Ge -Diffusion in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ unterhalb der Vorbehandlungstemperatur sinnvolle Ergebnisse. Aber auch bei der ^{71}Ge -Diffusion stand nur ein eingeschränkter Temperaturbereich zur Verfügung; denn auch die Diffusivität von Germanium fror unter einer bestimmten Temperatur schlagartig ein. Während eine Temperung bei 936°C für 46 h (Abb. 107) zu einer deutlichen Diffusionsverbreiterung des Implantationsprofils führte, waren nach Temperungen bei 923°C für 65 h (Abb. 108) bzw. bei 920°C für 64 h (Abb. 109) keine Verbreiterungen zu beobachten. Die Diffusionsuntersuchungen, die im Temperaturintervall zwischen 936°C und 1015°C bei Diffusionsdauern zwischen 2 h und 46 h durchgeführt wurden, lieferten schöne Profile (Abbn. 110 bis 114). An diese konnte die bereits beschriebene Lösung der Diffusionsgleichung angepasst werden. Die so gewonnenen Diffusionskoeffizienten enthält Tabelle 11. Deren Auftragung in einem Arrhenius-Diagramm (Abb. 115) und Beschreibung mittels einer Arrhenius-Geraden liefert eine Diffusionsenthalpie für ^{71}Ge in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ von 3,8 eV und einen präexponentiellen Faktor von $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Das „Eingefrieren“ der Diffusion unterhalb 936°C soll noch einmal mit Hilfe der Abb. 116 verdeutlicht werden. Sie zeigt die Diffusionsprofile nach Temperungen bei 920°C, 923°C, 936°C sowie 946°C. Man sieht, dass die Diffusionsprofile für 936°C und 946°C im Vergleich zu denen für 920°C und 923°C diffusionsverbreitert sind.

Auffällig ist die Ähnlichkeit der Diffusionsparameter von ^{71}Ge ($H = 3,8 \text{ eV}$; $D_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) und ^{195}Au ($H = 3,4 \text{ eV}$; $D_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ sowie der Temperaturen, bei denen die Diffusion der Radiotracer schlagartig abbricht (^{71}Ge : 936°C ; ^{195}Au : 882°C). Dies ist ein Hinweis, dass beide Elemente über einen ähnlichen Mechanismus diffundieren und das plötzliche Einfrieren der Diffusion eine Materialeigenschaft widerspiegelt und nicht tracer-spezifisch ist (Abschnitt 7.3).

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

Die Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ wurde im Herstellungszustand der Proben gemessen. Genau wie bei den Experimenten zur Germanium- und Golddiffusion im Herstellungszustand von $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ konnte auch bei der ^{11}C -Diffusion keine sinnvolle Temperaturabhängigkeit der Diffusionsverbreiterungen nach unterschiedlichen Temperungen festgestellt werden. Die ^{11}C -Diffusionstemperungen wurden bei 730°C für 20 min, 785°C für 15 min und 1080°C für 20 min durchgeführt. Die Diffusionsprofile, die dabei gemessen wurden, findet man in den Abbn. 117 bis 119. Sie zeigen das von der ^{195}Au -Diffusion schon bekannte Verhalten, dass das Diffusionsprofil, welches nach Temperung bei der tiefsten Temperatur bestimmt wurde, die größte Verbreiterung aufweist. Dies war – nach Kenntnis der entsprechenden ^{195}Au -Diffusionsexperimente – zu erwarten, wenn dieses Verhalten, wie vorgeschlagen, auf strukturelle Änderungen des $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ während der Diffusionstemperungen zurückzuführen ist.

6.5 Diffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁

Die Fremddiffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ wurde für ¹⁹⁵Au und ⁷¹Ge untersucht. Hierzu sind zunächst Messungen im Herstellungszustand der Proben durchgeführt worden. Des Weiteren ist am Beispiel der ⁷¹Ge-Diffusion der Einfluss einer thermischen Vorbehandlung bei 1600°C sowie verschiedener Herstellungsverfahren (Abschnitt 2.3) auf die Struktur von a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ und somit auf das Diffusionsverhalten untersucht worden. Die Selbstdiffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ wurde für ¹¹C und ³¹Si sowohl im Herstellungszustand als auch in bei 1600°C thermisch vorbehandelten Proben gemessen. Bevor die Diffusionsparameter vorgestellt werden, sollen jedoch die typischen Profilformen, die bei diesen Messungen aufgetreten sind, diskutiert werden.

Ein für die Diffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ typisches Diffusionsprofil ist in Abb. 120 dargestellt. Es handelt sich dabei um ein ⁷¹Ge-Diffusionsprofil in einer bei 1600°C thermisch vorbehandelten Probe. Man erkennt drei Bereiche, die mit α bis γ bezeichnet sind. Das Maximum in Bereich α kommt durch das Festhalten von Radiotracer-Atomen am Implantationsschaden zustande, was für amorphe, kovalent gebundene Materialien typisch ist (vgl. die Einleitung zu Abschnitt 6). Bereich β spiegelt die eigentliche Diffusion der Radiotracer-Atome wider. Durch Anpassungen einer Lösung der Diffusionsgleichung an die Messpunkte im Bereich β wurden die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Bereich γ wird teils durch Radiotracer-Atome verursacht, die bei der Implantation längs den in der Keramik vorhandenen Poren geschossen wurden, teils durch schnelle Oberflächendiffusion entlang der Porenwände während der Diffusionstemperaturen.

Die offene Porosität in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ von 12 bis 18 % ist auch für eine andere unerwartete Beobachtung verantwortlich. In Abb. 121 sieht man zwei ⁷¹Ge-Diffusionsprofile, die an bei 1600°C thermisch vorbehandeltem a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ gemessen wurden. Um diese Diffusionsprofile zu messen, wurden zwei Proben zunächst 17 h bei 1050°C getempert. Eines der Diffusionsprofile wurde direkt nach dieser Temperung bestimmt. Zur Messung des anderen wurde die zweite Probe noch mal bei einer höheren Temperatur (1271°C für 1 h) getempert. Das Profil, das direkt nach der ersten Temperung bestimmt wurde, hat die typische, soeben beschriebene, Profilform mit den Bereichen α bis γ . Es besitzt im Bereich β einen deutlich zu erkennenden „Profilbauch“, der nur durch „eigentliche“ Diffusion entstanden sein kann. Bei dem zweiten Profil, welches nach

Temperung bei höherer Temperatur bestimmt wurde, würde man erwarten, dass es einen Profilbauch besitzt, der in größere Probentiefen reicht. Das ist aber nicht der Fall. Es besitzt vielmehr die Form des Implantationsprofils. Der Profilbauch ist durch die zweite Temperung wieder verschwunden. Wir denken, dass diese ungewöhnliche Beobachtung wie folgt erklärt werden kann: Gelangt ein Radiotracer-Atom in die Nähe einer Pore, kann es (i) aus dem dicht gepackten Probenvolumen austreten und entlang der Pore schnell tief in das Innere der Probe diffundieren (Bereich γ) oder (ii), da es sich um offene Poren handelt, aus der Probe heraus diffundieren. Ist zudem die eigentliche Diffusion schneller als das Ablösen der am Implantationsschaden festgehaltenen Radiotracer-Atome, gelangen bei hohen Temperaturen immer mehr Radiotracer-Atome in den Einzugsbereich der Poren und verschwinden aus dem Profilbauch, ohne dass neue nachgeliefert werden. Dies führt zu einem Abbau der Radiotracer-Konzentration im Bereich β . Der Profilbauch verschwindet wieder. Punkt (ii) erklärt zudem, warum nach Temperungen bei höheren Temperaturen mehr Radioaktivität in den Quarzampullen, in denen die Proben getempert worden waren, gemessen wurde als nach Temperungen bei tieferen Temperaturen. Die Konsequenz dieser Beobachtung für die Diffusionsexperimente war, dass immer versucht werden musste, durch geeignete Kombinationen von Diffusionstemperatur und Temperdauer Profile zu erzeugen, die einen Profilbauch besaßen.

6.5.1 Diffusion von ^{195}Au in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

Im Herstellungszustand der borhaltigen Keramik $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ ist die Diffusion von ^{195}Au zwischen 700°C und 1327°C bei Temperdauern zwischen 20 min und 71 h 45 min gemessen worden. Die Abbn. 122 und 123 zeigen bei 700°C bzw. 918°C gemessene Diffusionsprofile zusammen mit dem dazugehörigen Implantationsprofil. In diesen Profilen kann der Bereich β nicht identifiziert werden, d.h., die Profile sind praktisch nicht diffusionsverbreitert und konnten deshalb nicht weiter ausgewertet werden. Erst eine Temperung bei 1040°C für 17 h führte zu einer deutlichen Ausbildung des Bereichs β , so dass in diesem Bereich eine geeignete Lösung der Diffusionsgleichung an die Messdaten angepasst werden konnte und somit die Bestimmung des ^{195}Au -Diffusionskoeffizienten bei 1040°C möglich war. Abb. 124 verdeutlicht dies durch einen direkten Vergleich der

Profile, die nach Temperung bei 918°C für 24 h bzw. nach Temperung bei 1040°C für 17 h gemessen wurden. Die Diffusionsprofile, an die eine Lösung der Diffusionsgleichung angepasst werden konnte, sind in den Abbn. 125 bis 130 zusammengestellt. Die Diffusionskoeffizienten, die sich aus diesen Anpassungen ergaben, findet man in Tabelle 12. In Abb. 131 sind sie in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Man erkennt, dass die Temperaturabhängigkeit der Diffusivität von ^{195}Au im Herstellungszustand von $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ zwischen 1040°C und 1330°C einem Arrhenius-Gesetz gehorcht. Die dazugehörige Diffusionsenthalpie ist 2,9 eV, der präexponentielle Faktor $5,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

6.5.2 Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

Um den Einfluss struktureller Umwandlungen infolge thermischer Vorbehandlungen auf das Diffusionsverhalten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ zu untersuchen, wurden Diffusionsexperimente in zwei unterschiedlichen Herstellungszuständen der borhaltigen Keramik sowie in bei 1600°C thermisch vorbehandelten Proben durchgeführt. Die verschiedenen Herstellungszustände wurden dadurch erreicht, dass bei der Pyrolyse verschiedene Temperaturrampen gefahren wurden (Abschnitt 2.3). Im Falle des mit WP69 bezeichneten Materials führt die längere Auslagerung bei tieferen Temperaturen zu einer fortgeschritteneren „chemischen Reifung“ der Proben (Abschnitt 7.4). Daher entspricht der Herstellungszustand von WP69 einer Art Zwischenzustand zwischen dem „normal“ hergestellten (T21) und dem Zustand der bei 1600°C thermisch vorbehandelten Keramik.

6.5.2.1 Im Herstellungszustand

Zuerst sollen die Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen an „normal“ hergestellten T21-Proben vorgestellt werden, die im Folgenden mit „im Herstellungszustand“ bezeichnet werden. An diesen Proben wurden Untersuchungen der ^{71}Ge -Diffusion im Temperaturbereich von 1127°C bis 1367°C bei Temperdauern zwischen 10 min und 71 h durchgeführt. Die dabei gemessenen Diffusionsprofile sind in den Abbn. 132 bis 142

wiedergegeben. Auch hier repräsentieren die durchgezogenen Kurven Lösungen der Diffusionsgleichung, die an die Messpunkte in den Bereichen β der Diffusionsprofile angepasst wurden. Die aus diesen Anpassungen ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Sie gehorchen dem in Abb. 143 dargestellten Arrhenius-Gesetz mit einer Diffusionsenthalpie von 4,0 eV und einem präexponentiellen Faktor von $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Die Diffusion in dem anders hergestellten $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) wurde im Temperaturbereich 1123°C–1304°C bei Temperdauern zwischen 1 h und 24 h untersucht. Auch an diese Diffusionsprofile (Abbn. 144 bis 152) konnten Lösungen der Diffusionsgleichung angepasst werden. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Diese gehorchen einem Arrhenius-Gesetz mit $H = 4,0 \text{ eV}$ und $D_0 = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Abb. 153).

6.5.2.2 Nach thermischer Vorbehandlung

Obwohl bei den Diffusionsuntersuchungen an thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ für die Diffusionsuntersuchungen eigentlich der gesamte Temperaturbereich unterhalb der Vorbehandlungstemperatur (1600°C) zur Verfügung stand, konnte in diesem Material die Diffusion von ^{71}Ge nur bis höchstens 1172°C bei 1-stündiger Temperung gemessen werden. Bei höheren Temperaturen verschwand in den Diffusionsprofilen der die eigentliche (Volumen-)Diffusion widerspiegelnde Bereich β der Profile. Gut analysierbare Diffusionsprofile (Abb. 154 bis 163) konnten bis 1010°C herunter gemessen werden, wobei die Auslagerungsdauer allerdings schon 48 h betrug. Die aus diesen Profilen bestimmten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 15 zusammengefasst und in dem Arrhenius-Diagramm der Abb. 164 eingetragen. Sie gehorchen einem Arrhenius-Gesetz mit einer Diffusionsenthalpie von 4,3 eV und einem präexponentiellen Faktor von $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

6.5.3 Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

In den Abschnitten 6.5.3 und 6.5.4 wird über Untersuchungen der Selbstdiffusion von ^{11}C und ^{31}Si in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand und nach thermischer Vorbehandlung berichtet. Diese Messungen wurden mit Hilfe einer neu entwickelten Apparatur zur Messung der Diffusion kurzlebiger Isotope durchgeführt (Abschnitt 5.3).

6.5.3.1 Im Herstellungszustand

^{11}C ist das Radioisotop mit der kürzesten Halbwertszeit ($t_{1/2} = 20,38$ min), das für systematische Diffusionsuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Weil Diffusionsexperimente nur ca. 5 bis 6 Halbwertszeiten lang nach der Implantation der Radiotracer-Atome durchgeführt werden können (Abschnitt 5.3), war bei den Diffusionsexperimenten mit ^{11}C die untere Messgrenze, die mit der neuen Anlage erreicht werden kann, am höchsten (ca. $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Obwohl bekannt war, dass die Diffusion von ^{71}Ge im Herstellungszustand von $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ am langsamsten ist, wurde dennoch versucht, auch die ^{11}C -Diffusion in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand zu messen. Es war somit nicht verwunderlich, dass bei Temperungen unterhalb von 1320°C keine Verbreiterungen des ^{11}C -Implantationsprofils festgestellt werden konnten. Das bedeutet, der Diffusionskoeffizient von ^{11}C im Herstellungszustand von $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ ist bei 1320°C wahrscheinlich kleiner als die oben angegebene Messgrenze von $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Allerdings könnte er im Prinzip aber auch so hoch sein, dass nach dieser Temperbehandlung bereits der gesamte freibewegliche Kohlenstoff über die Poren in große Tiefen der Proben oder aus den Proben heraus transportiert worden ist. Der Effekt, dass man nach Temperung bei einer höhern Temperatur wieder das Implantationsprofil misst, ist bereits bei der Germaniumdiffusion in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ beschrieben und erklärt worden (Einleitung zu Abschnitt 6.5). In diesem Fall ist die Abschätzung einer Untergrenze des ^{11}C -Diffusionskoeffizienten nicht möglich. Um genauere Aussagen machen zu können, wären zusätzliche Messungen bei Temperaturen unter 1221°C nötig. Die zu den bisher durchgeführten Experimenten gehörigen ^{11}C -

Diffusionsprofile im Herstellungszustand von α -Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ sind in den Abbn. 165 bis 168 dargestellt.

Da bei den Kurzzeitexperimenten mit dem Radioisotop ¹¹C keine direkten Messungen der Abtrageraten möglich sind, geht man in diesem Fall bei der Bestimmung der Tiefenprofilanalyse wie folgt vor: Man bestimmt die Abtragerate anhand des Implantationsprofils. Dies kann durch Eichung auf die Implantationstiefe geschehen, die mittels des Computerprogramms TRIM berechnet wird, oder besser durch Eichung der tatsächlichen Abtragerate bei der Bestimmung des Implantationsprofils von ¹¹C durch Messung der Abtragerate von einem Siliziumplättchen, das bei der Ionenstrahlzerstäubung neben die Keramik geklebt wird (Abschnitt 5.2.3). Um das Siliziumplättchen neben die Keramik zu kleben, muss nach der Implantation die Probe kurz aus der Anlage herausgenommen werden und diese danach erneut evakuiert werden. Dazu langt die Zeit nur bei einer Implantationsprofil-Messung. Bei den ¹¹C-Diffusionsprofilen kann dieser Trick nicht angewendet werden. Anschließend wird die so bestimmte Abtragerate durch immer gleiche Einstellung der Betriebsparameter der Ionenquelle reproduziert. Die Konstanz der Abtragerate wird zusätzlich mit Hilfe eines Schwingquarzsystems überwacht. Leider müssen dennoch bei diesem Verfahren recht hohe Fehler in Kauf genommen werden. Es hat sich gezeigt, dass die Abtragerate mit einer Genauigkeit von etwa 15 % reproduziert werden kann. Wenn in den Diffusionsprofilen der Bereich α erhalten bleibt – was meistens der Fall war –, spielten diese Ungenauigkeiten keine Rolle. Die Abtrageraten können bei solchen Diffusionsprofilen anhand der Tiefe des Schwerpunkts der Gauß-Kurven, die man an den Bereich α anpassen kann, sehr gut bestimmt werden. Dies geschieht durch eine Skalierung der Diffusionsprofile, mit der die Schwerpunkte der Gauß-Kurven auf den des Implantationsprofils verschoben werden.

Bei den ¹¹C-Diffusionsuntersuchungen im Herstellungszustand von α -Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ wurde bei Temperaturen zwischen 1340°C und 1400°C (Abbn. 169 bis 173) beobachtet, dass sich das Maximum der Diffusionsprofile mit zunehmender Temperatur zur Probenoberfläche hin verschiebt, durch die die ¹¹C-Atome implantiert worden waren. Nimmt man an, dass die Abtragerate – anders als vorausgesetzt – nicht konstant ist und versucht man eine Skalierung der Diffusionsprofile, indem man die Maxima der Bereiche α in der oben beschriebenen Weise auf das Maximum des Implantationsprofils zu legen versucht, so ergeben sich Abweichungen in den Abtrageraten von 40 bis 50 %, welche völlig unrealistisch sind. Dieses Wandern des Maximums in den Diffusionsprofilen wurde

in ähnlicher Weise bei den ^{71}Ge - und ^{195}Au -Profilen in a-C beobachtet (Abschnitte 6.2.1 und 6.2.2). Bei den ^{11}C -Profilen in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ wird aber gleichzeitig der Bereich α schmaler, was bei den ^{71}Ge - und ^{195}Au -Profilen in a-C nicht beobachtet wurde. Diese eigenartige Erscheinung bei der ^{11}C -Diffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ ist noch nicht verstanden.

6.5.3.2 Nach thermischer Vorbehandlung

Die ^{11}C -Diffusionsprofile, die in thermisch vorbehandelten a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁-Proben zwischen 1280°C und 1395°C bei Diffusionsdauern von 10 min bis 1 h gemessen wurden, findet man in den Abbn. 174 bis 179. Sie sind ein Beispiel dafür, dass eine Bestimmung der Abtrageraten durch Skalierung des Maximums im Bereich α der Diffusionsprofile vorgenommen werden kann. Bei diesen Experimenten wurde die Abtragerate des Implantationsprofils gemessen. Anschließend ist die Tiefenkoordinate bei den Diffusionsprofilen dadurch festgelegt worden, dass ihre Maxima im Bereich α mit dem Maximum des Implantationsprofils zur Deckung gebracht wurden. Die Schwankungen in den so ermittelten Abtrageraten liegen – wie erwartet – unter 15 %. Die durchgezogenen Kurven in den Abbn. 174 bis 179 entsprechen Lösungen der Diffusionsgleichung, die an die Messpunkte im Bereich β angepasst wurden. Die aus diesen Anpassungen ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Die Bestimmung der Diffusionsenthalpie und des Vorfaktors des Arrhenius-Gesetzes, dem diese Diffusionskoeffizienten gehorchen, erfolgt in Abschnitt 6.5.4.2, wo sie zusammen mit den entsprechenden Daten für die ^{31}Si -Diffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ diskutiert werden.

6.5.4 Diffusion von ^{31}Si in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁

Bei den Selbstdiffusionsuntersuchungen von ^{31}Si in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ gibt es die in den Abschnitten 6.5.3 diskutierten Probleme bei der Bestimmung der Abtrageraten nicht. Die Halbwertszeit von ^{31}Si (2,6 h) ist lang genug, um nach den Diffusionstemperaturen die Proben kurzzeitig aus der evakuierten Kammer herauszunehmen. Auf diese Weise konnten bei allen Profilen die Abtrageraten durch Eichung mittels Siliziumplättchen vorgenommen

werden (Abschnitt 5.2.3). Allerdings war bei diesen Experimenten problematisch, dass die an den Ionenbeschleunigern zur Verfügung stehenden Messzeiten sehr beschränkt und die Strahlströme sehr klein waren.

6.5.4.1 Im Herstellungszustand

Aufgrund der sehr hohen Verunreinigung des ^{31}Si -Strahls mit ^{93}Y bei den ^{31}Si -Implantationen am Europäischen Kernforschungszentrum in Genf war es leider nur in einem Fall möglich, mit Sicherheit ein „sauberes“ ^{31}Si -Diffusionsprofil im Herstellungszustand von $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ zu messen (Abb. 180). Die Anpassung einer geeigneten Lösung der Diffusionsgleichung an dieses nach 20-minütiger Temperung bei 1348°C gemessene Profil liefert einen Diffusionskoeffizienten von $5,2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist nur etwa halb so groß wie der Diffusionskoeffizient von ^{71}Ge im Herstellungszustand von $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ bei 1347°C ($D = 1,1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

6.5.4.2 Nach thermischer Vorbehandlung

Die Messungen der ^{31}Si -Diffusion in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ sind ausschließlich an IGISOL in Finnland durchgeführt worden. Hier gab es keine Probleme mit der Reinheit des Siliziumsstrahls. Allerdings lag bei diesen Experimenten die zur Verfügung stehende Radioaktivität an der unteren Messgrenze. Daher waren Diffusionsuntersuchungen nur für begrenzte Temperdauern möglich. Diese betragen 10 bis 30 min bei Temperaturen zwischen 1220 und 1325°C . An die ^{31}Si -Diffusionsprofile (Abbn. 181 bis 185) konnte die in der Einleitung zu Abschnitt 6.5 beschriebene Lösung der Diffusionsgleichung angepasst werden. Die so ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 17 zusammengestellt. In Abb. 186 sind die Diffusionskoeffizienten von ^{31}Si , ^{11}C und ^{71}Ge in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Wie man sieht, gehorchen die ^{31}Si - und ^{11}C -Diffusionskoeffizienten dem gleichen Arrhenius-Gesetz mit $H = 4,2 \text{ eV}$ und $D_0 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Die Diffusionsenthalpie für die ^{71}Ge -Diffusion in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$, $H = 4,3 \text{ eV}$, stimmt mit der für ^{11}C und ^{31}Si nahezu überein. Dagegen ist der D_0 -Wert für ^{71}Ge ,

$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, um ca. zwei Größenordnungen größer als der für ^{11}C und ^{31}Si . Dies spiegelt sich in der Parallelverschiebung der Arrhenius-Geraden für ^{71}Ge gegenüber der für ^{31}Si und ^{11}C wider.

7 Interpretation

Die auf Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff basierenden Keramiken entmischen sich bereits bei ihrer Herstellung in kohlenstoffartige und siliziumnitrid-ähnliche, amorphe Phasen (Abschnitt 2.3). Daher waren Diffusionsuntersuchungen in a-C und a-Si₃N₄ nötig, um entscheiden zu können, ob eine dieser Phasen die Diffusion in den Keramiken kontrolliert. In Abschnitt 7.1 wird gezeigt, dass die a-C-Phase für die untersuchten Diffusoren nicht die diffusionskontrollierende Phase sein kann. Im Falle der borfreien Keramik, a-Si₂₈C₃₆N₃₆, die in eine a-C- und eine a-Si₃N₄-Phase entmischt ist, ergaben Vergleiche mit Diffusionsmessungen in a-C und a-Si₃N₄, dass die Diffusion aller untersuchten Radiotracer-Atome (¹⁹⁵Au, ⁷¹Ge, ¹¹C) durch die a-Si₃N₄-Phase kontrolliert wird [24–26]. In Abschnitt 7.2 werden deshalb zunächst Diffusionsmessungen in a-Si₃N₄ diskutiert. Auch im Falle der borhaltigen Keramik a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ gibt es Hinweise dafür, dass die Diffusionsvorgänge im Wesentlichen in einer siliziumnitrid-ähnlichen Phase vonstatten gehen. Allerdings hat man es – als Folge der wesentlich komplexeren chemischen Struktur der Phasen dieser Keramik – mit komplizierteren Sachverhalten zu tun. Der komplexeren Struktur der siliziumnitrid-ähnlichen Phase der borhaltigen Keramik wurde dadurch Rechnung getragen, dass Diffusionsuntersuchungen an einem nichtstöchiometrischen Siliziumnitrid, Si₄N₃, durchgeführt wurden. Dabei stellte sich heraus, dass dieses ein außergewöhnliches Diffusionsverhalten zeigt, das in den Abschnitten 6.4 näher beschrieben wurde und in Abschnitt 7.3 diskutiert werden wird. Abschnitt 7.4 ist schließlich den Diffusionsvorgängen in den amorphen Keramiken gewidmet. Dort wird zunächst die Diffusion in der borfreien Keramik auf der Grundlage der neugewonnenen Erkenntnisse diskutiert. So werden in Abschnitt 7.4.1 die Grundlagen für das Verständnis der Diffusionsvorgänge in der borhaltigen Keramik (Abschnitt 7.4.2) bereitgestellt.

7.1 Diffusion in amorphem Kohlenstoff

Zunächst werden wir die Ergebnisse zur Selbstdiffusion von ^{11}C in a-C diskutieren, bevor wir uns mit dem ungewöhnlichen, für ^{195}Au und ^{71}Ge in vieler Hinsicht ähnlichen, Fremddiffusionsverhalten in a-C befassen.

Wie bereits erwähnt, musste zur Untersuchung der Diffusion von ^{11}C ($t_{1/2} = 20,38$ min) eine Anlage zur Messung der Diffusion kurzlebiger Radiotracer-Atome weiterentwickelt und fertiggestellt werden (Abschnitt 5.3). Unter anderem wurde ein Bornitrid-Ofen in die Anlage eingebaut, mit dem Diffusionstemperaturen bis maximal 1800°C möglich sind. Mit diesem Ofen wurden die ^{11}C -Selbstdiffusionsmessungen in a-C durchgeführt. Da zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen die Temperaturmessung noch nicht auf Wolfram–Rhenium-Thermoelementpaare umgestellt worden war, sondern noch mit Platin–Rhodium-Thermoelementen durchgeführt wurde, waren oberhalb ca. 1600°C keine zuverlässigen Temperaturmessungen möglich. Aus einer Abschätzung der Differenz zwischen der Ofenregeltemperatur, die oberhalb 1600°C immer ca. 30°C höher lag als die Proben­temperatur, und der Temperatur des Aufschmelzens des Platin–Rhodium-Thermoelementpaares auf der Oberfläche der a-C-Proben, konnte dennoch eine untere Grenze für die höchste Temperatur bei den Diffusionstemperaturen bestimmt werden, nämlich 1770°C . Selbst bei dieser Temperatur fand keine Diffusionsverbreiterung des ^{11}C -Implantationsprofils statt. Diese Beobachtung ermöglicht es, eine obere Grenze von ca. $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ für den ^{11}C -Diffusionskoeffizienten in a-C bei $T \leq 1770^\circ\text{C}$ abzuschätzen. Dieser Wert ist im Hinblick auf die später zu diskutierende Kohlenstoffdiffusion in den Keramiken wichtig, da die dort bestimmten ^{11}C -Diffusionskoeffizienten bei niedrigeren Temperaturen wesentlich größer sind.

Bevor die Ergebnisse der ^{71}Ge - und ^{195}Au -Diffusion in a-C diskutiert werden, sei an dieser Stelle noch einmal kurz an die experimentellen Vorgehensweisen und die Befunde dieser Untersuchungen erinnert (Abschnitt 6.2). Beide Radioisotope wurden durch Implantation in Tiefen von ca. 50 nm in den Proben deponiert. Dies geschah mit einer Implantationsenergie von 60 keV. Die Proben wurden anschließend in Quarzampullen unter Vakuum von ca. 10^{-5} mbar oder einer hochreinen Schutzgasatmosphäre (N_2 oder Ar) bei ca. 200 mbar eingeschlossen. Danach wurden Diffusionstemperaturen zwischen 464°C und 1248°C durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben, dass sich bis zu einer bestimmten Kombination aus minimaler Temperdauer und dazu passender minimaler

Temperatur die Diffusionsprofile nicht von den Implantationsprofilen unterschieden. Je näher man aber, bei festgehaltener Temperdauer, der Minimaltemperatur kam, um so höher war die in den Quarzampullen nachzuweisende Radioaktivität. Ein Überschreiten der Minimalwerte von Temperdauer und Temperatur, die für Gold und Germanium nur leicht verschieden waren und bei einigen Stunden und ca. 800°C lagen (Abschnitt 6.2), führte dazu, dass das Maximum der Diffusionsprofile sich zur Probenoberfläche hin verschob. Das Ausmaß der Verschiebung konnte durch die Wahl von Temperatur und Temperdauer beeinflusst werden. Je höher die Temperaturen bei festgehaltener Temperdauer oder je länger die Temperdauern bei festgehaltener Temperatur gewählt wurden, desto näher lag das Maximum bei der Probenoberfläche. Damit ging eine deutliche Zunahme der Radioaktivität in den Quarzampullen einher. In den Abbn. 61 und 72 ist dieses „Herauslaufen“ der Radiotracer-Verteilung in Abhängigkeit von der gewählten Kombination aus Temperdauer und Temperatur für ^{195}Au bzw. ^{71}Ge dargestellt. Aus der Höhe der Maxima der Diffusionsprofile kann aus diesen Abbildungen keine Aussage abgeleitet werden, da die Profile nicht zerfallszeit-korrigiert und auf gleiche Radioaktivität normiert sind. Eine Normierung auf die Gesamtradioaktivität der implantierten Radioisotope macht aufgrund des großen Verlustes an Radiotracer-Atomen durch Ausdiffusion keinen Sinn. Man sieht in diesen Abbildungen dennoch sehr schön, wie sich das Maximum der Radiotracer-Verteilung in Richtung Probenoberfläche verschiebt. Bei sehr langen Temperzeiten oder sehr hohen Temperaturen ($\geq 1100^\circ\text{C}$) war fast die gesamte Radioaktivität aus den Proben ausdiffundiert. Nach solchen Temperungen betrug das Verhältnis der Radioaktivitäten in der radioaktivsten Schicht der Probe und in der Ampulle etwa 10^{-4} . Dennoch waren nach der Schichtenteilung alle Probenreste, auch wenn sehr viel Material abgetragen worden war, noch schwach radioaktiv. Diese Rest-Radioaktivität war entweder durch eine radioaktive Kontamination der Probenoberfläche bedingt, die dadurch zustande kam, dass während der Temperung Radiotracer-Atome in die Gasphase übergegangen und nach der Temperung wieder auf der Probe kondensiert waren, oder durch eine sehr geringe Löslichkeit von ^{195}Au bzw. ^{71}Ge in a-C. Bei noch so geringer Löslichkeit stellt sich nämlich nach hinreichend langer Temperung bei genügend hoher Temperatur eine gleichmäßige Verteilung der Radiotracer-Atome im Probenvolumen ein. Um diese beiden Möglichkeiten unterscheiden zu können, sind bei einigen Proben nach der Schichtenteilung die Oberflächen mit Hilfe eines feinkörnigen Schleifpapiers mechanisch entfernt worden. Dadurch wurde die Rest-Radioaktivität abgesenkt, jedoch nicht völlig beseitigt. Somit war zumindest ein kleiner Teil der Radiotracer-Atome im Volumen der

Proben verteilt. Bereits nach der Messung der Implantationsprofile durch Schichtenteilung der ungetemperten Proben war eine ungewöhnlich hohe Radioaktivität der Probenreste zu beobachten, die bei logarithmischer Auftragung der Implantationsprofile (Abbn. 187 bis 190) als tiefreichende Schwänze in Erscheinung tritt. Da bei ungetemperten Proben diese Profilschwänze nicht durch den oben beschriebenen Oberflächenkontaminationsprozess zustande kommen können, gibt es nur zwei Möglichkeiten, wie die radioaktiven Atome in große Probentiefen gelangt sein können. Entweder sind sie bei Raumtemperatur oder einer etwas höheren, durch Schichtenteilung bedingten Temperatur (ca. 100°C) in diese Tiefen diffundiert oder direkt in diese Tiefen „geschossen“ worden. Da bei den amorphen C-Proben Channelling-Effekte auszuschließen sind, ist eine Implantation der Radiotracer-Atome in Probentiefen von bis zu 350 nm nicht möglich, da die Maxima der Implantationsverteilungen bei ca. 50 nm liegen und eine Breite von nur etwa 15 nm besitzen. Demnach müssen die Radiotracer-Atome in diese Tiefen diffundiert sein, d.h., die Mobilität von ^{195}Au und ^{71}Ge in a-C muss sehr hoch sein. Für eine solch hohe Beweglichkeit spricht auch die Beobachtung, dass die Radioaktivität der Probenreste mit zunehmender Temperdauer bzw. Temperatur anstieg. Dies lässt sich allerdings aus den Diffusionsprofilen nicht direkt ablesen, etwa durch ein Anwachsen der Radioaktivität in den Profilschwänzen. Dies deutet darauf hin, dass ^{195}Au und ^{71}Ge in a-C zwar hoch beweglich sind, aber nur eine geringe Löslichkeit besitzen.

Aufgrund der obigen Schlussfolgerung allein ist das ungewöhnliche Ausdiffusionsverhalten von Gold und Germanium aus a-C nicht zu erklären. Falls die Probenoberfläche eine perfekte Senke für die diffundierenden Radiotracer-Atome darstellte, müsste sich nämlich das Maximum der Verteilung der Radiotracer-Atome ins Probeninnere verschoben haben– im Gegensatz zu der beobachteten Wanderung des Maximums zur Oberfläche hin. Wir vermuten, dass die Unsymmetrie im Diffusionsverhalten der Gold- oder Germaniumatome durch die Unsymmetrie des Implantationsschadens verursacht wird. Der durch die Implantation erzeugte Strahlenschaden besteht nämlich aus einem leerstellenreichen Gebiet auf der probenoberflächezugewandten Seite des Radiotracer-Maximums und einem eigenzwischengitteratomreichen Gebiet auf seiner probenoberflächenabgewandten Seite. Zum Beispiel könnten die ^{195}Au - und ^{71}Ge -Atome mit den Leerstellen schnell diffundierende Paare bilden. Während diese Paare ungehindert zur Probenoberfläche wandern könnten, würden sie bei Wanderung weg von der Probenoberfläche zerstört, da

sie in eigenzwischengitteratomreiches Gebiet kämen, wo die Leerstellen der Paare durch Rekombination mit Eigenzwischengitteratomen vernichtet würden.

Fassen wir noch mal zusammen, was wir aus den Diffusionsuntersuchungen der ^{195}Au - und ^{71}Ge -Diffusion in a-C im Hinblick auf die in den folgenden Abschnitten zu diskutierende Diffusion in den amorphen Keramiken lernen können. Gold und Germanium besitzen eine sehr geringe Löslichkeit in a-C. Ihre Beweglichkeit ist jedoch sehr hoch. Für die Diffusion in den Keramiken, die unter anderem aus amorphen, kohlenstoffartigen Gebieten bestehen, heißt dies, dass Gold- bzw. Germanium-Atome wegen ihrer geringen Löslichkeit diese Gebiete meiden. Die wenigen Tracer-Atome, die dennoch in die a-C-Gebiete der Keramik eintreten, durchqueren diese rasch, d.h., die a-C-Gebiete der Keramik können nicht diffusionskontrollierend für diese Atome sein.

7.2 Diffusion in amorphem Siliziumnitrid der Zusammensetzung Si_3N_4

Wie bereits in der Einleitung zu Abschnitt 7 erwähnt, ist die Diffusion in Siliziumnitrid der Zusammensetzung Si_3N_4 der Schlüssel zum Verständnis der Diffusionsvorgänge in den amorphen Keramiken. Daher soll in diesem Abschnitt zusammengestellt werden, was über die Diffusion von ^{195}Au und ^{71}Ge in a- Si_3N_4 bekannt ist.

^{71}Ge wurde als Vertreter der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodischen Systems ausgesucht, da es isoelektrisch zum Silizium ist und in der kovalenten a- Si_3N_4 -Matrix aufgrund seiner Vierwertigkeit nur auf Si-Plätzen eingebaut wird. Man kann daher vermuten, dass ^{71}Ge dazu geeignet ist, die Si-Selbstdiffusion in a- Si_3N_4 zu simulieren.

Um den Diffusionsmechanismus eines auf Substitutionsplätzen eingebauten Elements in a- Si_3N_4 aufzuklären, das wahrscheinlich über einen indirekten Mechanismus diffundiert, wurde zusätzlich die Diffusion eines Metallatoms untersucht. In Analogie zu kristallinen kovalenten Systemen erwartete man nämlich, dass ein Metallatom über einen direkten, dem Zwischengitteratom-Mechanismus ähnlichen Mechanismus diffundiert. Bei einem indirekten Mechanismus setzt sich die Diffusionsenthalpie aus der Summe von Wanderungs- und Bildungsenthalpie der Diffusionsvehikel zusammen. Bei einem direkten Mechanismus hingegen ist die Diffusionsenthalpie gleich der Wanderungsenthalpie der

Radiotracer-Atome. Die Diffusionsenthalpie ist daher für einen direkten Mechanismus in der Regel kleiner als für einen indirekten Mechanismus. Als Metallatom-Diffusor wurde ^{195}Au gewählt, weil es eine für Diffusionsuntersuchungen sehr günstige Halbwertszeit von 186 d besitzt und man aus ^{195}Au -Diffusionsmessungen in a-Si [1–4] weiß, dass ^{195}Au in der Tat ein potentieller Kandidat für eine direkte Diffusion in einer amorphen, kovalenten Matrix ist.

7.2.1 Diffusion von ^{195}Au in a- Si_3N_4

7.2.1.1 Im Herstellungszustand

Die ^{195}Au -Diffusion in a- Si_3N_4 im Herstellungszustand wurde von Matics [24] zwischen 835 und 971°C gemessen. Obwohl dieser Temperaturbereich weit über der Herstellungstemperatur (ca. 100°C) liegt, machen diese Untersuchungen Sinn, da in diesem Material unterhalb etwa 1000°C keine strukturellen Änderungen ablaufen, die die ^{195}Au -Diffusion beeinflussen [64]. Ein für diese Diffusionsuntersuchungen typisches Diffusionsprofil (nach Diffusionstemperatur bei 933°C für 16 h) findet man in Abb. 191. Es hat die charakteristische Form eines Diffusionsprofils in einer kovalenten, amorphen Substanz nach Ionenimplantation. Sein Bereich α kommt durch das Festhalten von ^{195}Au -Atomen im Gebiet des Implantationsschadens zustande. Bereich β spiegelt die eigentliche Diffusion wider. Der Diffusionskoeffizient wurde durch Anpassung einer Lösung der Diffusionsgleichung im Bereich β bestimmt. Die bei verschiedenen Temperaturen auf diese Weise bestimmten Diffusionskoeffizienten folgen in dem untersuchten Temperaturbereich einem Arrhenius-Gesetz mit dem präexponentiellen Faktor $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und der Diffusionsenthalpie 2,5 eV (Abb. 192) [24].

Zunächst stellt man fest, dass die ^{195}Au -Diffusionsenthalpie (2,5 eV) im Herstellungszustand von a- Si_3N_4 wesentlich kleiner ist als die ^{71}Ge -Diffusionsenthalpie (5,7 eV). Dies ist in Einklang mit unserer Erwartung, dass ^{195}Au über einen direkten und ^{71}Ge über einen indirekten Mechanismus diffundiert.

Der präexponentielle Faktor ($1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) des ^{195}Au -Diffusionskoeffizienten in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ ist auffallend klein und entspricht keinesfalls dem Wert, den man in Analogie zur Diffusion von Fremdatomen in kristallinen Halbleitern ($10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) erwarten würde. Für die Diffusion von Übergangsmetallen in kovalent gebundenen, amorphen Festkörpern ist aber ein solch kleiner D_0 -Wert nicht ungewöhnlich. Ghoshtagore [52] findet beispielsweise für die Nickeldiffusion in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$, die ebenfalls mit Hilfe eines Radiotracer-Verfahrens gemessen wurde, ein Arrhenius-Gesetz mit der Diffusionsenthalpie 2,1 eV und dem präexponentiellen Faktor $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Des Weiteren wurden ähnlich kleine D_0 -Werte bei der Golddiffusion in amorphem Si [1–4] und SiO_2 [62,63] gemessen. Diese kleinen präexponentiellen Faktoren sind also eine Besonderheit der Übergangsmetalldiffusion in amorphen, kovalent gebundenen Materialien.

Um den kleinen Wert des präexponentiellen Faktor der ^{195}Au -Diffusion in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand zu verstehen, ist es wichtig, sich die atomare Struktur von $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ genauer zu betrachten. Hierbei gehen wir von der bekannten Struktur des kristallinen Siliziumnitrids ($\text{c-Si}_3\text{N}_4$) aus. Aufgrund der kovalenten Bindung liegt bei kristallinem und amorphem Siliziumnitrid die gleiche Nahordnung vor. Die amorphe Phase unterscheidet sich also – abgesehen von der höheren Fehlstellenkonzentration – durch das Fehlen der Fernordnung. $\text{c-Si}_3\text{N}_4$ wird aus dreiwertigen Stickstoffatomen und vierwertigen Siliziumatomen gebildet. Der zentrale Baustein, aus dem die Struktur aufgebaut ist, ist ein Tetraeder. Die Tetraedermitten bestehen aus Si-Atomen, die von vier N-Atomen umgeben sind. Die N-Atome bilden also die Tetraederecken. Sowohl die α - als auch die β -Modifikation von $\text{c-Si}_3\text{N}_4$ sind aus N-Tetraedern zusammengesetzt, die über ihre Ecken in regelmäßiger Anordnung miteinander verknüpft sind.

Amorphes Siliziumnitrid besteht aus denselben Tetraederbausteinen; allerdings variieren die Bindungslängen und Winkel innerhalb der Tetraeder, und die Anordnung der Tetraeder unter einander ist nicht notwendigerweise regelmäßig. Dadurch geht die Fernordnung verloren. Vielmehr ist $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ ein kontinuierliches statistisches Netzwerk [33]. Da das in dieser Arbeit verwendete $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ bei der relativ niedrigen Temperatur von ca. 100°C hergestellt wurde (Abschnitt 2.2), besitzt es vermutlich eine große strukturelle Unordnung, d.h., die Tetraeder werden – im Vergleich zum perfekten kristallinen Netzwerk – noch sehr verspannt und gegen einander verkippt sein. Abb. 193 zeigt ein solches Netzwerk aus stark verspannten, verkippten Tetraedern, welche der Einfachheit halber durch Dreiecke repräsentiert werden, in deren Mitten sich Si-Atome (O) befinden, die von N-Atomen an den Ecken der Dreiecke umgeben sind.

Wie kann man sich in einer solchen Matrix ein „interstitiell“ eingebautes Goldatom vorstellen? Das Gold-Atom kann eine gemischte Si–Au-Hantel (Au_i) bilden, die in Abb. 193 durch \circ – \bullet symbolisiert wird. Diese Hantel, welche ein Si-Atom in der Mitte eines Tetraeders ersetzt, ist die „interstitielle“ Konfiguration von ^{195}Au in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die interstitielle Diffusion geht dadurch vonstatten, dass das Au-Atom der Hantel in einen benachbarten Tetraeder springt und dort mit dem zentralen Si-Atom eine neue gemischte Hantel bildet (Abb. 193). Dieser Sprung kann allerdings nur in solche Nachbartetraeder erfolgen, auf die die Au-Hälfte der Hantel zeigt. Außerdem dürfen die beiden am Sprung beteiligten Tetraeder nicht zu sehr verspannt und/oder gegen einander verkippt sein. Da dies aber im Herstellungszustand von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fast immer der Fall ist, sind Au-Diffusionssprünge nur äußerst selten möglich. Die geringe Wahrscheinlichkeit, mit der diese Voraussetzungen zusammentreffen, erklärt den ungewöhnlich kleinen D_0 -Wert ($1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) für die ^{195}Au -Diffusion im Herstellungszustand von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Das eben beschriebene Bild impliziert, dass die Rotation der gemischten Au–Si-Hanteln durch die Verspannung der Tetraeder blockiert wird. Deshalb erfordert die Umorientierung der gemischten Hanteln eine thermische Aktivierung, welche für die ^{195}Au -Diffusion geschwindigkeitsbestimmend und somit für die Diffusionsenthalpie ($H = 2,5 \text{ eV}$) verantwortlich ist.

7.2.1.2 Nach thermischer Vorbehandlung

Thermische Vorbehandlungen führen zu drastischen Änderungen der Diffusionskoeffizienten in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ [24–26]. In wieweit dies darauf zurückzuführen ist, dass solche Vorbehandlungen sich auf die Siliziumnitridphase der Keramik auswirken, wurde dadurch nachgeprüft, dass Diffusionsuntersuchungen nicht nur im Herstellungszustand von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, sondern auch an bei 1050°C vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ durchgeführt wurden.

Ein typisches Diffusionsprofil für die ^{195}Au -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nach thermischer Vorbehandlung bei 1050°C zeigt Abb. 194. In Abb. 195 werden ^{195}Au -Diffusionsprofile in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nach thermischer Vorbehandlung und im Herstellungszustand bei fast gleichen Diffusionstemperaturen verglichen. Es fällt auf, dass diese Profile völlig andere Formen besitzen. Zwar ist ihr Bereich α gleich; er ist durch das Festhalten von Radiotracer-Atomen

am Implantationsschaden geprägt. Der Bereich β , der die Diffusion widerspiegelt, ist aber bei beiden Profilen sehr verschieden. Im Gegensatz zum Bereich β des Profils im Herstellungszustand, ist der Bereich β des Profils im thermisch vorbehandelten Material konkav gekrümmt, wie man es im Falle eines eigenzwischengitteratom-kontrollierten Verdrängungsmechanismus erwartet (Abschnitt 3.3.2). Das Maximum im Bereich γ der vorgetemperten Probe wird durch eine Anreicherung von ^{195}Au -Atomen an der Grenzfläche zwischen der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Schicht und dem Si-Substrat hervorgerufen.

Um zu verstehen, weshalb die Bereiche β der beiden Profile so verschieden sind, muss man sich klar machen, wie sich die thermische Vorbehandlung auf die Struktur des $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ auswirkt. Zunächst sei daran erinnert, dass im Herstellungszustand die Tetraederbausteine verspannt und gegeneinander verdreht sind (Abb. 193). Thermische Vorbehandlung führt dazu, dass sich dieses defekte, ungeordnete Netzwerk perfektioniert und somit der kristallinen Si_3N_4 -Struktur ähnlicher wird, ohne dabei seinen amorphen Charakter zu verlieren. Man kann sich das so vorstellen, dass die Tetraeder relaxieren, die Bindungslängen und Winkel sich den Werten der kristallinen Struktur annähern und die gegenseitige Ausrichtung der Tetraeder „idealer“ wird. Diese im Vergleich zum Herstellungszustand höhere strukturelle Ordnung wirkt sich auf die ^{195}Au -Diffusion wie folgt aus. Die Rotation der gemischten Au–Si-Hanteln ist nicht länger blockiert, und die Sprünge der Au-Atome von Tetraedermitte zu Tetraedermitte sind aufgrund der besseren Tetraederausrichtung häufiger. Hantelrotation und Tetraederausrichtung sind somit nicht länger geschwindigkeitsbestimmend für die ^{195}Au -Diffusion. Es gibt also im thermisch vorbehandelten $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ weitreichende Diffusionspfade im Zwischengitter. Allerdings kann von Zeit zu Zeit auch das Si-Atom einer gemischten Hantel (Au_i) in einen benachbarten Tetraeder springen. Dadurch bleibt im Zentrum des einen Tetraeders ein „substitutionelles“ Goldatom (Au_s) zurück, während im Nachbartetraeder eine Si–Si-Hantel, also ein Si-Eigenzwischengitteratom (I), entsteht (Abb. 196). In der Au_s -Konfiguration verweilt das Au-Atom solange immobil, bis es von einem Si-Eigenzwischengitteratom durch die Umkehrreaktion $\text{Au}_s + \text{I} \rightarrow \text{Au}_i$ wieder in eine mobile, gemischte Hantel (Au_i) umgewandelt wird. Alles in allem bedeutet dies, dass Au in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ über den Verdrängungsmechanismus diffundiert und dieser eigenzwischengitteratomkontrolliert ist. Damit im Einklang ist die U-ähnliche Gestalt des Profils in vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ in Abb. 195 (Bereiche $\beta + \gamma$), welches sehr an die U-Profile von Au in c-Si erinnert (Abb.17).

7.2.2 Diffusion von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Außer bei Skorupta et al. [64] (Abschnitt 7.2.1.1) findet man auch in den von Matics [24] zusammengestellten Daten Hinweise darauf, dass im Temperaturbereich 1000°C – 1050°C strukturelle Veränderungen der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Matrix stattfinden. Die bei Diffusionstemperaturen zwischen 1099°C (235 h 40 min) und 1264°C (3 h) gemessenen Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge folgen einem Arrhenius-Gesetz mit der Diffusionsenthalpie $5,7\text{ eV}$ und dem präexponentiellen Faktor $3\cdot 10^{-2}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Dagegen ist der Diffusionskoeffizient von ^{71}Ge bei 1017°C (Temperaturdauer von 2 h) ca. zwei Größenordnungen größer als nach obigem Arrhenius-Gesetz erwartet. Weil sich thermische Vorbehandlung bei 1050°C für 2 h auch stark auf die Golddiffusion in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ auswirkt (Abschnitt 7.2.1), ist zu vermuten, dass der bei 1017°C gemessene Diffusionskoeffizient zu strukturell ungeordneterem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ gehört als die Diffusionskoeffizienten im Temperaturbereich 1099 – 1264°C .

Bei den Arrhenius-Parametern für die ^{71}Ge -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fällt auf, dass sowohl der präexponentielle Faktor ($3\cdot 10^{-2}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$) als auch die Diffusionsenthalpie ($5,7\text{ eV}$) ziemlich groß sind. Wie schon in Abschnitt 7.2.1.1 erläutert, lässt diese große Diffusionsenthalpie – vor allem im Vergleich mit der kleineren Diffusionsenthalpie für ^{195}Au ($2,5\text{ eV}$) – vermuten, dass ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ über einen indirekten Mechanismus diffundiert. Die ^{71}Ge -Diffusion geht also unter Beteiligung von atomaren Eigendefekten als Diffusionsvehikel vonstatten. Allerdings erwartet man dann einen D_0 -Wert in der Größenordnung von $10^{-5}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$, wenn man annimmt, dass in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ normale Leerstellendiffusion wie in kristallinen Metallen stattfindet.

Es sind mehrere Diffusionsmechanismen bekannt, die zu einem großen präexponentiellen Faktor und einer großen Diffusionsenthalpie führen können. Hierzu gehört die fallenverzögerte Diffusion, und zwar im Falle einer hohen Fallenkonzentration, einer großen Bindungsenthalpie und/oder tiefer Temperaturen (Abschnitt 3.4). Anhand der Daten über die ^{71}Ge -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ allein kann dieser Mechanismus nicht ausgeschlossen werden. Es gibt jedoch Hinweise aus Diffusionsuntersuchungen von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen (Abschnitt 7.4.1.1), dass die ^{71}Ge -Diffusion in dieser Keramik durch deren $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase kontrolliert ist, aber nicht über einen fallenverzögerten Mechanismus abläuft.

Ein weiterer Mechanismus, der zu einem großen präexponentiellen Faktor und einer großen Diffusionsenthalpie führt, ist die Diffusion über einen kollektiven Kettenmechanismus. Über einen solchen diffundieren große Atome in dicht gepackten, amorphen Metalllegierungen, sog. metallischen Gläsern [67]. Dieser Mechanismus ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ nicht möglich, da eine Vielzahl kovalenter Bindungen gleichzeitig aufgebrochen werden müssten, die Dissoziationsenergie einer Si–N-Bindung 3,2 eV beträgt [68] und somit die Diffusionsenthalpie noch viel größer als die für die ^{71}Ge -Diffusion in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ gemessene (5,7 eV) sein müsste. Des Weiteren ist die Struktur des $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ohnehin sehr offen. Es gibt also keinen Grund, weshalb ein anderer Diffusionsmechanismus nicht energetisch günstiger sein sollte als der Kettenmechanismus, der in relaxierten, dichtgepackten, amorphen, metallischen Legierungen auftritt, wo alternative Diffusionsmechanismen nicht funktionieren.

Schließlich sei der Mechanismus diskutiert, von dem wir glauben, dass er die Diffusion von ^{71}Ge in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ kontrolliert. Für die Selbstdiffusion in kristallinen Elementhalbleitern findet man ebenfalls große präexponentielle Faktoren (Selbstdiffusion in Ge: $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [53]; Selbstdiffusion in Si: $2 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [53]). Bei diesen Materialien erfolgt die Selbstdiffusion über indirekte Diffusionsmechanismen mittels ausgeschmierter atomarer Eigenfehlstellen. Hierbei kann es sich sowohl um ausgeschmierte Leerstellen handeln, wie im Falle der Selbstdiffusion in Ge, oder um ausgeschmierte Eigenzwischengitteratome, wie bei der Selbstdiffusion in Si oberhalb 1000°C . Bei solchen ausgeschmierten Fehlstellen ist das fehlende Atom bzw. das Extra-Atom nicht auf einem Gitter- bzw. Zwischengitteratom-Platz lokalisiert, sondern über mehrere Atomvolumina verteilt.

In Abschnitt 7.4.1.2 werden Argumente angegeben, die dafür sprechen, dass die ^{71}Ge -Diffusion in $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ in der Tat über ausgeschmierte Leerstellen erfolgt. Im Rahmen dieser Interpretation findet der große D_0 -Wert eine natürliche Erklärung.

7.3 Diffusion in amorphem Siliziumnitrid der Zusammensetzung Si_4N_3

Um der Frage auf den Grund zu gehen, wie sich in Siliziumnitrid durch chemische Fehlzusammensetzung eingebrachte Störungen auf das Diffusionsverhalten verschiedener Radiotracer-Atome auswirken, wurden Proben der „unnatürlichen“ Zusammensetzung Si_4N_3 hergestellt. In der Tat hat sich gezeigt, dass Diffusionsvorgänge in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ völlig anders ablaufen als in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$. Dies ist deshalb von großem Interesse, da in den Si-(B-)C-N-Keramiken die Diffusion durch $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phasen oder durch $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -verwandte Phasen kontrolliert wird (Abschnitt 7.4).

7.3.1 Diffusion von ^{195}Au , ^{71}Ge und ^{11}C in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$

7.3.1.1 Im Herstellungszustand

In Abschnitt 2.2 wurde ausgeführt, dass die $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ -Schichten auf dieselbe Art hergestellt wurden, wie die „richtig zusammengesetzten“ $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Schichten, d.h., sie waren bei ihrer Herstellung ebenfalls höchstens einer Temperatur von ca. 100°C ausgesetzt. Da $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ bereits im Herstellungszustand ein hohes Maß an struktureller Unordnung besitzt – was sich in dem kleinen präexponentiellen Faktor widerspiegelt, den man bei der Golddiffusion im Herstellungszustand findet (Abschnitt 7.2.1) –, nehmen wir an, dass der massive Überschuss an Silizium in den $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ -Schichten dazu führt, dass diese Proben strukturell noch viel ungeordneter sind. Bei ihnen bildet sich im Herstellungszustand unter Umständen nicht einmal eine Nahordnung aus. In $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ sorgen chemische Affinitäten bereits während des Herstellungsprozesses dafür, dass sich Siliziumatome tetraedrisch mit Stickstoffatomen umgeben. Auf diese Weise wird die gleiche Nahordnung wie bei kristallinem Siliziumnitrid erzwungen, d.h., die Bausteine von $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ und $\text{c-Si}_3\text{N}_4$ sind im Wesentlichen die Gleichen, auch wenn sie in der amorphen Struktur verspannt und nicht perfekt aneinander gereiht sind und dadurch $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ keine Fernordnung besitzt. Der

Siliziumüberschuss in $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ von 78 % könnte hingegen dafür sorgen, dass sich bereits die elementaren Tetraeder nicht richtig ausbilden können. Die Proben besitzen dann nicht nur keine Fernordnung, sondern im Herstellungszustand ist auch die Nahordnung stark gestört. Thermische Behandlungen von $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$, etwa Diffusionstemperaturen, führen zur Ausbildung einer Nahordnung, was einen quasi-systematischen Einbau der überschüssigen Si-Atome in die Tetraeder-Bausteine erfordert. Die bei Diffusionstemperaturen von $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand ablaufenden strukturellen Änderungen sind deshalb so vehement, dass sie die eigentlichen Diffusionseigenschaften total überdecken. Als Folge hiervon wurden im Herstellungszustand von $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ kuriose Beobachtungen gemacht. Zum Beispiel führen strukturelle Änderungen dazu, dass – bei gleicher Diffusionsdauer – Diffusionslängen mit abnehmender Temperatur größer wurden (Abschnitt 6.4).

7.3.1.2 Nach thermischer Vorbehandlung

Nach thermischer Vorbehandlung bei 1050°C hat sich $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ strukturell stabilisiert, so dass unterhalb 1050°C an dem vorgetemperten Material sinnvolle, analysierbare Diffusionsuntersuchungen ausgeführt werden konnten. Nachdem wir an diese Diffusionsuntersuchungen (Abschnitte 6.4.1.2 und 6.4.2.2) nochmals erinnert haben, werden wir für vorgetempertes $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ ein Strukturmodell und Modelle für die in dieser Struktur ablaufenden Diffusionsprozesse vorschlagen.

In vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ lassen sich die Temperaturabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au bzw. ^{71}Ge in dem Temperaturbereich $882^\circ\text{C} \leq T \leq 1050^\circ\text{C}$ bzw. $936^\circ\text{C} \leq T \leq 1050^\circ\text{C}$ durch Arrhenius-Gesetze beschreiben ($D_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und $H = 3,4 \text{ eV}$ bzw. $D_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und $H = 3,8 \text{ eV}$). Die obere Grenze dieser Temperaturbereiche wird durch die Vorbehandlungstemperatur festgelegt. Unterhalb der unteren Grenztemperaturen dieser Bereiche fallen die Diffusivitäten von ^{195}Au und ^{71}Ge auf unmessbar kleine Werte ab. Z.B. beträgt die mittlere Diffusionslänge x_D im Falle des ^{71}Ge nach 46-stündiger Diffusionstemperatur bei 936°C noch 240 nm, während nach Diffusionstemperatur bei 923°C für 65 h eine Diffusionsverbreiterung des Implantationsprofils nicht mehr nachgewiesen werden kann. Entsprechend ist es bei der ^{195}Au -Diffusion (20 min bei 882°C : $x_D = 226 \text{ nm}$, 1 h 30 min bei 869°C : $x_D = 0$). Dies

bedeutet, dass höchstens 13°C unterhalb der unteren Grenztemperaturen der Temperaturbereiche, in denen die Diffusivitäten von ^{195}Au und ^{71}Ge Arrhenius-Gesetzen gehorchen, die Diffusionskoeffizienten um mindestens fünf Größenordnungen abfallen, d.h., die Diffusion von ^{195}Au und ^{71}Ge gefriert schlagartig ein. Auffällig dabei ist, dass (i) der Temperaturbereich, in dem die Diffusion eingefriert, sehr schmal ist und (ii) die Einfriertemperaturen für ^{195}Au und ^{71}Ge dicht bei einander liegen. Es liegt deshalb nahe, dass dieses Einfrieren der Diffusion durch einen Phasenübergang in bei 1050°C getempertem $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ hervorgerufen wird. Nachfolgend soll ein Modell vorgeschlagen werden, das dieses spektakuläre Einfrieren der Diffusion verständlich macht.

Die Bausteine, aus denen normales $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ aufgebaut ist, sind Stickstofftetraeder mit einem vierwertigen Si-Atom in der Mitte. Eine einfache Möglichkeit, in eine solche Matrix zusätzliche Silizium-Atome einzubauen, ist das Ersetzen von Si-Atomen in den Tetraedermitten durch Si-Si-Hanteln. Zur Erzeugung von $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ müssen 78 % der Si-Atome in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ durch Si-Si-Hanteln ersetzt werden. Dies ist ohne Weiteres möglich, wenn die beiden Si-Atome der Hanteln durch eine Doppelbindung zusammengehalten werden, so dass die Hanteln vier externe Bindungen besitzen und somit problemlos in die Stickstofftetraeder „eingebunden“ werden können. Natürlich ist zu erwarten, dass die Tetraeder mit Si-Si-Hanteln in Richtung der „Hauptachsen“ der Hanteln elastisch aufgeweitet sind. In der schematischen Darstellung der so gebildeten $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ -Struktur (Abb. 197) sind der Einfachheit halber weder diese Aufweitungen noch die die Amorphizität bedingenden anderen Verzerrungen und unregelmäßigen, gegenseitigen Verkippungen der Tetraeder widergegeben. Allerdings sind diese strukturellen Störungen in dem durch Abb. 197 repräsentierten bei 1050°C getempertem $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ auch nicht so ausgeprägt wie bei dem $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand.

Kommen wir nun zu der Frage, über welchen Mechanismus Gold bzw. Germanium in bei 1050°C vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ diffundiert. Für die Diffusion von ^{195}Au in normalem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ hatten wir vorgeschlagen, dass Gold im interstitiellen Zustand als gemischte Au-Si-Hantel vorliegt und sich von Tetraedermitte zu Tetraedermitte hangelt. Allerdings ist ein Diffusionssprung in einen benachbarten Tetraeder nur möglich, wenn das Goldatom der Hantel auf die Ecke des betreffenden Nachbartetraeders ausgerichtet ist. Bei $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand ist die zur Hantelausrichtung zu überwindende Rotationsbarriere diffusionskontrollierend (Abschnitt 7.2.1.1). In bei 1050°C vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ läuft dagegen die Hantelausrichtung leicht ab, und diffusionskontrollierend ist der Transport von Si-Eigenzwischengitteratomen zu (immobilen) Au_s -Atomen, die durch Zerfall (mobiler)

gemischter Hanteln entstehen und durch die Reaktion $Au_s + I \rightarrow Au_i$ wieder mobilisiert werden können (Abschnitt 7.2.1.2). Wir nehmen an, dass der Mechanismus, über den Gold in thermisch vorbehandeltem α - Si_4N_3 oberhalb von $882^\circ C$ diffundiert, im Wesentlichen derselbe ist wie im Herstellungszustand von α - Si_3N_4 . In α - Si_4N_3 können gemischte Hanteln jedoch nur in 22 % der Nachbartetraeder schlüpfen, da 78 % der Tetraeder durch Si-Si-Hanteln, also Si-Eigenzwischengitteratome, besetzt sind. Sind sämtliche Nachbartetraeder einer gemischten Hantel besetzt, so kann diese erst dann diffundieren, wenn ein Si-Eigenzwischengitteratom einen Nachbartetraeder verlassen hat. Die Ausrichtung der Gold-Hälfte der gemischten Hantel auf diesen „leeren“ (d.h. nur ein Si-Atom enthaltenden) Tetraeder erfolgt schnell im Vergleich zur „Entleerung“ der Tetraeder, d.h., die Au-Diffusion ist durch die Selbstdiffusion der Si-Eigenzwischengitteratome und nicht – wie im Herstellungszustand von α - Si_3N_4 – durch die Rotation der Hanteln kontrolliert. Vom eigenzwischengitteratom-kontrollierten Verdrängungsmechanismus (^{195}Au -Diffusion in vorgetempertem α - Si_3N_4) unterscheidet sich die ^{195}Au -Diffusion in vorgetempertem α - Si_4N_3 dadurch, dass die schnelle interstitielle Diffusion gemischter Hanteln durch den Mangel an freien Nachbarplätzen gehemmt wird und ein Au_s -Atom, welches sich dadurch abgespalten hat, dass die Si-Hälfte einer Au-Si-Hantel in einen freien Nachbartetraeder gesprungen ist, sehr schnell wieder durch die Reaktion $Au_s + I \rightarrow Au_i$ in eine gemischte Hantel zurückverwandelt wird. Deshalb haben die ^{195}Au -Diffusionsprofile in vorgetempertem α - Si_4N_3 nicht die für den eigenzwischengitteratom-kontrollierten Verdrängungsmechanismus spezifische U-Form.

Dass – wie oben angenommen – der geschwindigkeitskontrollierende Schritt bei der Diffusion in vorgetempertem α - Si_4N_3 das Freiwerden von möglichen Nachbarplätzen ist, d.h., die Diffusion des Goldes durch die Si-Selbstdiffusion kontrolliert wird, ergibt sich aus folgender Überlegung. Im Temperaturbereich $882^\circ C$ – $1050^\circ C$ geht die Hantelrotation sehr schnell vonstatten. Dies zeigt ein Vergleich mit der ^{195}Au -Diffusion in α - Si_3N_4 im Herstellungszustand. Dort hatten wir den außergewöhnlich kleinen D_0 -Wert einer Verklemmung der Hantel-Rotation und einer Verkippung benachbarter Tetraeder aufgrund der strukturellen Unordnung zugeschrieben. Bei der Diffusion von Gold in thermisch vorbehandeltem α - Si_4N_3 ist dagegen D_0 um fünf Zehnerpotenzen größer. Daraus schließen wir, dass in vorgetempertem α - Si_4N_3 eine strukturell bedingte Verklemmung der Hantelrotation nicht vorhanden ist. Diese kann folglich auch nicht geschwindigkeitskontrollierend sein.

Kommen wir nun zur Diffusion des ^{71}Ge in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$. Für die Diffusion von ^{71}Ge in normalem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ hatten wir aufgrund des sehr großen präexponentiellen Faktors und der großen Diffusionsenthalpie einen indirekten Mechanismus unter Beteiligung von ausgeschmierten Eigenfehlstellen vorgeschlagen (Abschnitt 7.2.2). Für die ^{71}Ge -Diffusion in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ sind sowohl der präexponentielle Faktor als auch die Diffusionsenthalpie wesentlich kleiner. Der kleinere präexponentielle Faktor spricht dafür, dass keine ausgeschmierten Fehlstellen an der Diffusion von ^{71}Ge in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ beteiligt sind; die kleinere Diffusionsenthalpie weist darauf hin, dass ^{71}Ge in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ wohl nicht über einen indirekten Mechanismus diffundiert.

Vergleicht man die Arrhenius-Parameter von ^{195}Au und ^{71}Ge in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ miteinander, so fällt auf, dass sie in der gleichen Größenordnung liegen. Entsprechendes ist für ^{195}Au und ^{71}Ge in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ keineswegs der Fall. Des Weiteren ist es in vorgetempertem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ unwahrscheinlich, dass ^{71}Ge über Si-Leerstellen diffundiert, da es wegen des großen Siliziumüberschusses in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ wohl kaum Si-Leerstellen gibt. Alles spricht also dafür, dass ^{71}Ge in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ über den gleichen Mechanismus wie ^{195}Au , also als gemischte Ge–Si-Hantel, diffundiert (siehe oben). Die geringfügigen Unterschiede im präexponentiellen Faktor und der Diffusionsenthalpie des Goldes und des Germaniums kommen durch die unterschiedliche Natur dieser beiden Radiotracer-Atome zustande, nämlich ihrer unterschiedlichen Größe und elektronischen Konfiguration.

Die Gleichheit der Diffusionsmechanismen von Gold und Germanium in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ macht verständlich, wieso die Temperaturen, bei denen die Diffusion dieser beiden Elemente eingefriert, nahe beieinander liegen. Allerdings bleibt noch zu erklären, warum die Diffusionskoeffizienten unterhalb diesen Temperaturen schlagartig unmessbar klein werden.

Bei der Diffusion des Goldes und des Germaniums in thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ ist die Rotation der gemischten Hanteln nicht der diffusionskontrollierende Schritt; vielmehr geht diese oberhalb der Diffusionseinfriertemperatur leicht vonstatten. Entsprechendes gilt für die Si–Si-Hanteln, die in der Mitte von 78 % der Stickstofftetraeder sitzen und diese in Richtung der Hantelachsen aufweiten. Das führt zu einer elastischen Wechselwirkung der Hanteln untereinander, welche eine Parallelstellung der Hanteln anstrebt. Oberhalb einer kritischen Temperatur T_c wird eine solche durch thermische Bewegung verhindert. In diesem paraelastischen Hochtemperaturzustand können die

Hanteln – einschließlich der gemischten – sich leicht umorientieren und somit ^{195}Au und ^{71}Ge diffundieren (rechtes Teilbild von Abb. 197). Unterhalb von T_c kommt es – mindestens domänenweise – zu einer Parallelstellung der Hanteln. In diesem ferroelastischen Tieftemperaturzustand wird also die Reorientierung der Hanteln und somit die ^{195}Au -, die ^{71}Ge - und die Si-Selbstdiffusion unterdrückt (linkes Teilbild von Abb. 197). Das Einfrieren der ^{195}Au - und ^{71}Ge -Diffusion in bei 1050°C vorgetempertem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ schreiben wir also einem reversiblen Unordnungs–Ordnungs-Phasenübergang zu, an dem auch die Si-Selbstdiffusion über Si–Si-Hantelzwischengitteratome einfrieren muss, was allerdings bislang nicht nachgeprüft worden ist.

Auch bei $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ -Proben, die bei 950°C vorgetempert worden waren, wurde unterhalb 900°C ein abruptes Einfrieren der ^{195}Au -Diffusion beobachtet, während Diffusionstemperatur bei 900°C für 20 min bei diesen Proben noch zu einer deutlichen Verbreiterung des ^{195}Au -Profils führte (Abb. 96). Diese andere Vorbehandlungstemperatur wurde gewählt, um sicher zu stellen, dass es sich bei dem beobachteten Phasenübergang um ein Phänomen handelt, dass sich in der amorphen Matrix abspielt und nicht etwa mit der Kristallisation zusammenhängt, welche beim Vortempern bei 1050°C einsetzt. Die Proben, die bei 1050°C vorbehandelt worden waren, wiesen nämlich in TEM-Untersuchungen bereits winzige Kristallite auf; allerdings betrug der Anteil der amorphen Phase immer noch über 95 %. Die Proben, die bei 950°C vorbehandelt wurden, waren hingegen homogen amorph ohne jeden Hinweis auf Kristallisation. Leider war es nicht möglich, quantitative Aussagen über die Golddiffusion in diesen Proben zu gewinnen, da der Temperaturbereich zwischen dem Phasenübergang bei 900°C und der thermischen Vorbehandlungstemperatur (950°C) dazu zu klein ist. Den reversiblen Phasenübergang konnte man in diesen Proben aber sehr wohl beobachten. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass sich die Phasenumwandlung in der Tat in der amorphen $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ -Matrix abspielt.

7.4 Diffusion in amorphen Keramiken

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass in den amorphen Si-(B-)C-N-Keramiken die a-C-Phase nicht die Diffusion der untersuchten Radiotracer-Atome kontrollieren kann, jedoch die a-Si₃N₄-Phase hierfür in Frage kommt. Weiterhin wurden Vorstellungen über die Natur der Diffusion in a-Si₃N₄ und a-Si₄N₃ entwickelt. Mit diesem Wissen soll ein Modell der Diffusionsprozesse in den komplex aufgebauten Keramiken erarbeitet werden. Es wird sich zeigen, dass die Separation der a-Si-(B-)C-N-Keramiken in verschiedene Phasen und die sich daraus ergebenden Gefüge eine wesentliche Rolle für das Verständnis der Diffusionsvorgänge in diesen Materialien spielen.

Da die Verhältnisse in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ am einfachsten sind, wird zunächst in Abschnitt 7.4.1 auf die Diffusion in dieser amorphen Keramik eingegangen. In Abschnitt 7.4.2 wird dann die Diffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ diskutiert. Hierbei wird sich herausstellen, dass nach Vortempem dieser Keramik die Selbst-Diffusion von ¹¹C und ³¹Si nicht durch die siliziumnitrid-ähnliche Phase kontrolliert wird, sondern durch in diesem Zustand bereits vorhandene Siliziumkarbidkristallite.

7.4.1 Diffusion in a-Si₂₈C₃₆N₃₆

Untersuchungen zur Diffusion von ⁷¹Ge und ¹⁹⁵Au in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ sind im Rahmen der Dissertation von Matics [24] durchgeführt worden. An dieser Stelle sollen die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Untersuchungen im Licht unserer Vorstellungen über die Diffusion in a-Si₃N₄ und a-C diskutiert werden, da sie für das Verständnis der Diffusionsprozesse in der komplexeren borhaltigen Keramik von grundlegender Bedeutung sind.

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

Untersuchungen der ^{71}Ge -Diffusion in unterschiedlich thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ haben gezeigt, dass die Diffusionskoeffizienten stark von der thermischen Vorgeschichte der Proben abhängen. Im Herstellungszustand der Proben hingen die Diffusionskoeffizienten unterhalb der Herstellungstemperatur (1050°C) nicht von der Diffusionsdauer ab, während sie oberhalb von 1050°C mit zunehmender Diffusionsdauer abnahmen. Diese Zeitabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten oberhalb der Herstellungstemperatur wurde von Matics bei 1100°C und 1200°C genauer untersucht [24]. Sowohl der Einfluss der thermischen Vorbehandlung als auch die Zeitabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten rühren von thermisch aktivierten Veränderungen der Mikrostruktur von $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ her, die von Dürr, Schempp und Mitarbeitern [9,10,12,23] in Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten systematisch untersucht worden sind. Diese Autoren fanden, dass $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ bereits im Herstellungszustand in winzige Domänen aus a-C und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ entmischt ist (Abschnitt 2.3.1). Die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Gebiete haben im Herstellungszustand Durchmesser von ca. 0,6 nm und wachsen durch Temperung bei 1200°C bzw. 1350°C innerhalb von 2 h auf ca. 1,4 nm bzw. 2,2 nm an. Während dieser Vergrößerung der Struktur ändern sich die Volumenanteile der beiden Phasen nicht; der Volumenanteil des Siliziumnitrids beträgt ca. 40 %.

In Abb. 198 sind alle in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ gemessenen ^{71}Ge -Diffusionskoeffizienten in einem Arrhenius-Diagramm zusammengestellt. Zusätzlich sind die Diffusionskoeffizienten für ^{71}Ge in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ eingezeichnet. Man erkennt, dass thermische Vorbehandlung der Keramik zu einer Abnahme der Diffusionskoeffizienten um mehrere Größenordnungen führt. Die Arrhenius-Geraden für $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung besitzen alle den gleichen präexponentiellen Faktor ($0,2 \pm 0,05$) m^2s^{-1} . Die Abnahme der Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur ist somit allein durch eine Zunahme der Aktivierungsenthalpie bedingt, von 4,6 eV im Herstellungszustand auf 5,1 eV bzw. 5,5 eV nach thermischer Vorbehandlung bei 1200°C bzw. bei 1350°C . Offensichtlich verschieben sich die zu der Keramik gehörenden Arrhenius-Geraden, ausgehend vom Herstellungszustand, mit steigender Vorbehandlungstemperatur auf die Arrhenius-Gerade für $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ ($D_0 = 0,03 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; $H = 5,7 \text{ eV}$) hin. Wir schließen daraus, dass die Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ durch die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase

kontrolliert wird. Dies ist verständlich, da ^{71}Ge in a-C vermutlich zwar sehr beweglich ist, aber eine geringe Löslichkeit besitzt (Abschnitt 7.1).

Wie von Dürr, Schempp und Mitarbeitern [9,10,12,23] gezeigt wurde, führt thermische Vorbehandlung von a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ zu einer Vergrößerung der Struktur und somit zu einer Vergrößerung der a- Si_3N_4 -Domänen. Der Grenzfall dieses Vergrößerungsprozesses wird durch die „unendlich“ ausgedehnte a- Si_3N_4 -Domäne der epitaktischen a- Si_3N_4 -Proben modelliert. Daher ist verständlich, dass die ^{71}Ge -Diffusion in der amorphen Keramik mit zunehmender a- Si_3N_4 -Domänengröße der ^{71}Ge -Diffusion in den a- Si_3N_4 -Proben immer ähnlicher wird. Somit reflektiert die oben beschriebene Zunahme der Diffusionsenthalpie mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur das Anwachsen der a- Si_3N_4 -Domänen oder, genauer gesagt, die damit einhergehende Abnahme des Domänen-Grenzflächen-Volumenanteils, in dem die ^{71}Ge -Diffusion eine niedrigere Aktivierungsenthalpie besitzt als im dichter gepackten Inneren der a- Si_3N_4 -Domänen.

Nachdem wir gezeigt haben, dass die Diffusion in a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ durch die a- Si_3N_4 -Phase kontrolliert ist, dürfen wir davon ausgehen, dass der Diffusionsmechanismus in a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ der gleiche ist wie in a- Si_3N_4 . Anhand der ^{71}Ge -Diffusionsdaten in a- Si_3N_4 war es uns nicht möglich zu entscheiden, ob der ungewöhnlich große präexponentielle Faktor und die relativ hohe Diffusionsenthalpie durch fallenverzögerte, direkte Diffusion oder durch indirekte Diffusion über ausgeschmierte Eigenfehlstellen zustande kommt (Abschnitt 7.2.2). Für die ^{71}Ge -Diffusion in a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ können wir dagegen einen fallenverzögerten Diffusionsmechanismus ausschließen. Läge nämlich ein solcher vor, kämen als natürliche Fallen die Domänengrenzen in Frage. Mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur – also zunehmender Domänengröße – müsste dann die Fallenkonzentration ab und somit der präexponentielle Faktor zunehmen (Abschnitt 3.4). Das steht aber im Widerspruch zu dem von der Vorbehandlungstemperatur unabhängigen D_0 -Wert. Somit verbleibt als Mechanismus der ^{71}Ge -Diffusion in der a- Si_3N_4 -Phase von a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ sowie in a- Si_3N_4 die indirekte Diffusion über ausgeschmierte atomare Eigenfehlstellen. Es ist plausibel, dass die Wanderungsenthalpie solcher Fehlstellen umso größer ist, je kleiner der Volumenanteil locker gepackter Domänengrenzen ist, was in Einklang mit der Zunahme der Diffusionsenthalpie mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur ist. Offen bleibt an dieser Stelle aber immer noch die Frage, ob es sich bei den ausgeschmierten Fehlstellen um Leerstellen oder Eigenzwischengitteratome handelt. Erst im folgenden Abschnitt über die Golddiffusion in a- $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ werden wir sehen, dass eine Diffusion des ^{71}Ge über ausgeschmierte Leerstellen am plausibelsten ist.

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

In diesem Abschnitt wird versucht, mit Hilfe von Matics' Daten über die ^{195}Au -Diffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ [24,26] die noch offene Frage nach der Natur der Diffusionsvehikel bei der ^{71}Ge -Diffusion in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ und $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ zu beantworten. Zunächst scheint dies nicht möglich zu sein, da ^{195}Au und ^{71}Ge in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ mittels verschiedener Mechanismen diffundieren (Abschnitte 7.2.1 und 7.2.2). Es wird sich jedoch zeigen, dass die für die ^{71}Ge -Diffusion verantwortlichen ausgeschmierten Fehlstellen unter bestimmten Umständen auch die ^{195}Au -Diffusion beeinflussen, so dass man in der Tat aus ^{195}Au -Diffusionsuntersuchungen etwas über diese Fehlstellen erfahren kann.

Aus Untersuchungen der ^{195}Au -Diffusion in a-C weiß man, dass Gold – wie Germanium – eine äußerst geringe Löslichkeit, aber eine sehr hohe Mobilität in a-C besitzt (Abschnitt 7.1). Deshalb spielt sich die Golddiffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ebenfalls vorwiegend in der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase ab. Wie in Abschnitt 7.2.1 gezeigt wurde, diffundiert ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ über einen direkten Mechanismus. Im Folgenden werden Bedingungen diskutiert, unter denen diese direkte Diffusion in der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase von $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ durch die Anwesenheit von Fehlstellen beeinflusst wird.

Die Diffusionskoeffizienten für ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nach unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen sind in Abb. 199 zusammengestellt. Des Weiteren sind die Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ in dieses Arrhenius-Diagramm eingetragen. Mehrere Dinge sind augenscheinlich: (i) Die Golddiffusion im Herstellungszustand der Keramik ist am schnellsten ($H = 3,0 \text{ eV}$; $D_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). (ii) Die $D-T^{-1}$ -Kurve für ^{195}Au in bei 1200°C vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ weist einen Knick auf. Im Bereich hoher Temperaturen folgt sie einem Arrhenius-Gesetz, das mit der Extrapolation der Arrhenius-Gerade der Golddiffusion in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand zusammenfällt ($H = 2,5 \text{ eV}$; $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), im Bereich tiefer Temperaturen einem Arrhenius-Gesetz mit $H = 4,9 \text{ eV}$ und $D_0 = 31 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. (iii) Zur Diffusion von ^{195}Au in bei 1350°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ gibt es zu wenig Daten, um diese in die folgende Diskussion mit einzubeziehen.

Für ^{195}Au in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ hatten wir vorgeschlagen, dass es als Si–Au-Hantel direkt diffundiert (Abschnitt 7.2.1). Da die Golddiffusion in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ durch die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase kontrolliert wird, liegt die Annahme nahe, dass ^{195}Au in dieser Keramik über den gleichen Mechanismus diffundiert. Dann stellt sich aber sofort die Frage, weshalb im

Herstellungszustand der Keramik die ^{195}Au -Diffusion deutlich schneller ist als in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$. Nach Abschnitt 7.2.1.1 ist bei der ^{195}Au -Diffusion in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die thermisch aktivierte Rotation der Hanteln. – Was ändert sich daran, wenn $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ als Phase in die $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ -Keramik eingebaut ist? – Es erscheint plausibel, dass im Herstellungszustand der Keramik, der sehr locker gepackt ist im Vergleich zu $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ und in dem die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Domänen nur 0,6 nm groß sind, die Rotation der Hanteln leichter vonstatten geht. Wäre dies der diffusionskontrollierende Prozess, so müsste – im Gegensatz zu Matics' Beobachtung – im Herstellungszustand der Keramik die ^{195}Au -Diffusionsenthalpie kleiner sein als in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$. Wir schlagen deshalb vor, dass in der Keramik im Herstellungszustand die Hantelrotation zwar mit einer geringeren Aktivierungsenthalpie erfolgt als in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$, dass aber in der Keramik Fallen vorhanden sind, an die die Hanteln vorübergehend gebunden werden. Dann ist die gemessene Diffusionsenthalpie die Summe aus der Rotationsenthalpie der Hanteln und der Bindungsenthalpie der Hanteln an diese Fallen (Abschnitt 3.4). Bei dieser Interpretation ist auch verständlich, dass im Herstellungszustand der Keramik der präexponentielle Faktor größer ist als im (fallenfreien) $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (Abschnitt 7.2.1.1). Als Fallen in der Keramik kommen die Domänengrenzen selbst in Frage; in diesen könnten die ^{195}Au -Atome eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben.

Kommen wir nun zur Diffusion von ^{195}Au in bei 1200°C vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$. Um die Diffusion von ^{195}Au in diesem Zustand der Keramik verstehen zu können, muss man sich zunächst vor Augen führen, wie sich diese Vorbehandlung auf die Mikrostruktur des Gefüges auswirkt. Sie bewirkt ein Domänenwachstum, wodurch die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase dem Grenzfall der „unendlich“ ausgedehnten $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Domäne näher kommt. Daher ist es nicht verwunderlich, dass im Bereich hoher Temperaturen die ^{195}Au -Diffusionskoeffizienten für bei 1200°C vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ auf der Extrapolation der Arrhenius-Geraden für $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ liegen. Allerdings bedeutet dies, dass durch die thermische Vorbehandlung die Konzentration der Fallen in der Keramik so stark abgesenkt wird bzw. deren Natur sich so verändert, dass sie auf die Hantel-Diffusion des Goldes faktisch keinen Einfluss haben. Die thermisch aktivierte Rotation der gemischten Si–Au-Hanteln ist also in der bei 1200°C vorbehandelten Keramik der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Diffusionsprozesses.

Überraschend ist allerdings die Verlangsamung der Golddiffusion in der Keramik unterhalb ca. 1000°C infolge der Vortemperung bei 1200°C . Unterhalb 1000°C gehorchen im vorgetemperten $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ die ^{195}Au -Diffusionskoeffizienten einem Arrhenius-Gesetz

mit $H = 4,9$ eV und $D_0 = 31 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Diese Werte passen nicht zur Golddiffusion über einen direkten Diffusionsmechanismus (vgl. $H = 2,5$ eV und $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ für a-Si₃N₄ im Herstellungszustand), sondern eher zur ⁷¹Ge-Diffusion in bei 1200°C vorgetempertem a-Si₂₈C₃₆N₃₆ ($H = 5,1$ eV; $D_0 = 0,2 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Für die Diffusion von ⁷¹Ge in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ hatten wir einen indirekten Diffusionsmechanismus über ausgeschmierte Eigenfehlstellen vorgeschlagen. Der eben angestellte Vergleich legt nahe, dass diese ausgeschmierten Defekte in bei 1200°C vorgetempertem a-Si₂₈C₃₆N₃₆ auch die ¹⁹⁵Au-Diffusion kontrollieren könnten. Deshalb schlagen wir für die Diffusion von ¹⁹⁵Au unterhalb 1000°C in bei 1200°C vorgetempertem a-Si₂₈C₃₆N₃₆ folgenden Mechanismus vor. Die die ⁷¹Ge-Diffusion bewerkstelligenden ausgeschmierten Fehlstellen liegen in hoher Konzentration vor (s.u.), diffundieren im Vergleich zu den Au-Si-Hanteln sehr langsam und üben auf diese gemischten Hanteln eine anziehende Wechselwirkung aus. Dadurch werden nahezu alle Au-Zwischengitteratome von diesen ausgeschmierten Fehlstellen mitgeschleppt (Abb. 200). Oberhalb 1000°C ist die Diffusivität der ausgeschmierten Fehlstellen größer als die der Au-Zwischengitteratome, so dass die Au-Zwischengitteratome den ausgeschmierten Fehlstellen nicht mehr folgen können und von diesen „abgeschüttelt“ werden. Deshalb beobachtet man in der bei 1200°C vorbehandelten Keramik oberhalb 1000°C die von a-Si₃N₄ her bekannte Diffusion gemischter Au-Si-Hanteln (Abschnitt 7.2.1.1).

Die vorangegangene Deutung der Diffusion von ¹⁹⁵Au unterhalb 1000°C in bei 1200°C vorbehandeltem a-Si₂₈C₃₆N₃₆ geht davon aus, dass zwischen den Au-Zwischengitteratomen und den ausgeschmierten atomaren Eigenfehlstellen eine anziehende Wechselwirkung existiert. Wie bereits diskutiert (Abschnitt 7.3.1.2) weiten die Au-Si-Hanteln die Stickstofftetraeder auf, d.h., sie stellen ein Kompressionszentrum dar. Daher ist es naheliegend, dass die postulierte Wechselwirkung mit den ausgeschmierten Eigenfehlstellen elastischer Natur ist. Damit diese Wechselwirkung anziehend ist, muss es sich bei den Eigenfehlstellen um Dilatationszentren, also Fehlstellen vom Leerstellen-Typ, handeln. Daraus schließen wir, dass es sich bei den Eigenfehlstellen, welche in vorgetempertem a-Si₂₈C₃₆N₃₆ unterhalb 1000°C die ¹⁹⁵Au-Zwischengitteratome mitschleppen und welche bei der ⁷¹Ge-Diffusion in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ sowie in a-Si₃N₄ als Diffusionsvehikel fungieren, um ausgeschmierte Leerstellen handelt.

Quantitative Überlegungen zur ¹⁹⁵Au-Diffusion durch Mitschleppen von Goldatomen durch ausgeschmierte Leerstellen sind von Frank [69] angestellt worden. Im Falle tiefer Temperaturen, hoher Leerstellenkonzentrationen und hoher freier Bindungsenthalpien der

Goldatome an die Leerstellen ergibt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten des mitgeschleppten Goldes

$$D_{\text{Au}} \approx D_{\text{V}} = D_{\text{V},0} \exp\left(-\frac{H_{\text{V}}^{\text{M}}}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (7.1)$$

In (7.1) und den beiden folgenden Gleichungen haben alle Größen die in Abschnitt 3 angegebenen Bedeutungen. Handelt es sich bei den ausgeschmierten Leerstellen in der a-Si₃N₄-Phase von a-Si₂₈C₃₆N₃₆ um *thermische* Leerstellen, so lässt sich der ⁷¹Ge-Diffusionskoeffizient in dieser Keramik als

$$D_{\text{Ge}} \approx C_{\text{V}}^{\text{eq}} D_{\text{V}} = D_{\text{V},0} \exp\left(\frac{S_{\text{V}}^{\text{F}}}{k_{\text{B}}}\right) \exp\left(-\frac{H_{\text{V}}^{\text{F}} + H_{\text{V}}^{\text{M}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (7.2)$$

schreiben. Handelt es sich hingegen um *strukturelle* Leerstellen so lautet der ⁷¹Ge-Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{Ge}} \approx C_{\text{V}} D_{\text{V}} = D_{\text{V},0} C_{\text{V}} \exp\left(-\frac{H_{\text{V}}^{\text{M}}}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (7.3)$$

Um zu entscheiden, ob es sich bei den ausgeschmierten Leerstellen um *thermische* oder *strukturelle* handelt, kann man Gleichung (7.1) mit (7.2) bzw. (7.3) vergleichen und überprüfen, welche der Kombinationen zu Schlüssen führen, die mit den experimentellen Fakten vereinbar sind:

a) Fall „*thermischer* Leerstellen“ [Kompatibilität von (7.1) und (7.2)]:

- i) Die Aktivierungsenthalpie für das Mitschleppen von ¹⁹⁵Au durch ausgeschmierte Leerstellen (H_{V}^{M}) unterscheidet sich von der Diffusionsenthalpie des Germaniums ($H_{\text{V}}^{\text{F}} + H_{\text{V}}^{\text{M}}$). Das ist *nicht* der Fall ($4,9 \text{ eV}$ (¹⁹⁵Au) \approx $5,1 \text{ eV}$ (⁷¹Ge)).
- ii) Der präexponentielle Faktor für das Mitschleppen von Gold ($D_{\text{V},0}$) ist kleiner als der für die ⁷¹Ge-Diffusion ($D_{\text{V},0} \exp(S_{\text{V}}^{\text{F}}/k_{\text{B}})$), da für ausgeschmierte Leerstellen $S_{\text{V}}^{\text{F}} > k$ ist. Das ist *nicht* mit $31 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (¹⁹⁵Au) $>$ $0,2 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (⁷¹Ge) verträglich.

- b) Fall „struktureller Leerstellen“ [Kompatibilität von (7.1) und (7.3)]:
- i) Die Aktivierungsenthalpie für das Mitschleppen von ^{195}Au durch ausgeschmierte Leerstellen (H_V^M) ist gleich der Diffusionsenthalpie des Germaniums (H_V^M), im Einklang mit $4,9 \text{ eV } (^{195}\text{Au}) \approx 5,1 \text{ eV } (^{71}\text{Ge})$.
 - ii) Der präexponentielle Faktor für das Mitschleppen von Gold ($D_{V,0}$) ist größer als der für die ^{71}Ge -Diffusion ($D_{V,0}C_V$), da der atomare Bruchteil an Leerstellen, C_V , definitionsgemäß kleiner 1 ist. Dies ist ebenfalls mit den experimentellen Beobachtungen, $31 \text{ m}^2\text{s}^{-1} (^{195}\text{Au}) > 0,2 \text{ m}^2\text{s}^{-1} (^{71}\text{Ge})$, verträglich.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, dass es sich bei den ausgeschmierten Leerstellen in der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase der Keramik $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ um *strukturelle* Leerstellen handelt. Dieses Bild ist äußerst plausibel, da derartige Defekte geeignet sind, innere Spannungen aufgrund von Inkompatibilitäten infolge der Phasenseparation klein zu halten. Für die Konzentration bzw. die Wanderungsentropie der ausgeschmierten Leerstellen findet man $C_V \approx 10^{-2}$ bzw. $S_V^M \approx 12 k_B$.

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

Bei den Messungen der ^{11}C -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ handelt es sich um die ersten Untersuchungen, die mit der neuen Anlage zur Messung der Diffusion kurzlebiger Radioisotope durchgeführt worden sind. Man muss daher einräumen, dass zum Zeitpunkt dieser Messungen dieses Verfahren noch in den Kinderschuhen steckte. Da zudem Diffusionsuntersuchungen mit kurzlebigen Radiotracer immer aufwendig sind, wurden nur wenige Untersuchungen zur ^{11}C -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ durchgeführt. In Abb. 201 sind die von Matics [24] bestimmten Daten zur ^{11}C -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand sowie nach thermischer Vorbehandlung bei 1350°C zusammengestellt. Zum Vergleich sind in Abb. 201 Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ mit eingezeichnet.

Untersuchungen der Selbstdiffusion von ^{11}C in $\alpha\text{-C}$ haben gezeigt, dass unterhalb ca. 1770°C die ^{11}C -Diffusivität kleiner als ca. $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ist (Abschnitt 7.1). Folglich muss bei den Temperaturen, bei denen die ^{11}C -Diffusionsmessungen an $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$

durchgeführt wurden, ^{11}C in der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase diffundiert sein. Sonst hätte unter 1770°C keine ^{11}C -Diffusion nachgewiesen werden können.

Man erkennt in Abb. 201, dass die drei oberhalb der Messgrenze liegenden Messpunkte der ^{11}C -Diffusion in bei 1350°C vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ beinahe auf die entsprechende Arrhenius-Gerade für die ^{71}Ge -Diffusion fallen. Als Mechanismus der Germaniumdiffusion in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ haben wir indirekte Diffusion über ausgeschmierte Leerstellen in der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase vorgeschlagen (Abschnitt 7.4.1.1). Die eben erwähnten Beobachtungen legen nahe, dass ^{11}C über den gleichen Mechanismus diffundiert. Dies ist plausibel, da sowohl Kohlenstoff als auch Germanium Elemente der vierten Hauptgruppe sind und kovalent in die $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Matrix eingebunden werden. Außerdem ist infolge der Ausschmierung der Leerstellen deren Wechselwirkung mit Fremdatomen gering, so dass man erwartet, dass der Unterschied zwischen der ^{11}C -Leerstellen-Wechselwirkung und der ^{71}Ge -Leerstellen-Wechselwirkung höchstens zu geringfügigen Unterschieden zwischen den Diffusivitäten von ^{11}C und ^{71}Ge führt – im Einklang mit der oben genannten Beobachtung.

Die ^{11}C -Diffusionskoeffizienten-Symbole in Abb. 201, welche mit Pfeilen nach unten versehen sind, geben obere Grenzen der Diffusionskoeffizienten bei den entsprechenden Temperaturen an, welche durch die untere Messgrenze von $1\cdot 10^{-19}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$ festgelegt sind. Die zu ihnen gehörigen Diffusionsprofile zeigten keine signifikanten Verbreiterungen gegenüber dem Implantationsprofil. Interessant ist, dass der ^{11}C -Diffusionskoeffizient im Herstellungszustand von $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ deutlich unterhalb der entsprechenden Arrhenius-Geraden für die Germaniumdiffusion liegt. Dies könnte bedeuten, dass die beiden Radiotracer sich hinsichtlich der Diffusion im Herstellungszustand der Keramik doch etwas unterscheiden. Allerdings wurde dieser einzige Messwert im Herstellungszustand bestimmt, als unser neues Messverfahren noch nicht ausgereift war. Daher sollte dieser Messpunkt mit Vorbehalt betrachtet werden.

Mit der Diskussion der Kohlenstoff-Diffusions-Daten in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$, den ersten Diffusionsdaten, welche mit dem Radiotracer-Verfahren für kurzlebige Isotope gemessen wurden, sollen die Betrachtungen über die Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ abgeschlossen werden. Abschnitt 7.4.2 wird Diffusionsuntersuchungen an der borhaltigen Keramik, $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$, gewidmet sein. Da diese Keramik sich nicht in $\alpha\text{-C}$ und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ entmischt, sondern in chemisch kompliziertere Domänen zerfällt, ist es nicht verwunderlich, dass sich die Diffusionsmechanismen in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ von denen in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ unterscheiden. Dennoch lassen sich die Modellvorstellungen zur Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ als Referenz-

Konzept benutzen, aus dem sich durch Weiterentwicklung ein Verständnis der Diffusionsabläufe in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ ergibt.

7.4.2 Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

Borhaltige Keramiken auf der Basis Si-(B-)C-N sind thermisch wesentlich stabiler als borfreie Si-C-N-Keramiken [17–21]. Der amorphe Zustand dieser Si-(B-)C-N-Keramiken bleibt bis zu noch höheren Temperaturen erhalten als bei den Si-C-N-Keramiken (Abschnitt 2.3). Daher sind die $\alpha\text{-Si-(B-)C-N}$ -Keramiken ideale Substanzen, um Selbstdiffusionsuntersuchungen in amorphen, kovalent gebundenen Festkörpern durchzuführen. Leider sind auch die borhaltigen Keramiken nur aus Elementen aufgebaut, die entweder keine Radioisotope besitzen, die zu Diffusionszwecken geeignet sind – so besitzt Bor kein Radioisotop mit einer Halbwertszeit größer als einige Millisekunden –, oder nur extrem lang oder kurzlebige mit Halbwertszeiten von mehreren hundert Jahren bzw. wenigen Minuten. Mit Hilfe unserer neuen Apparatur zur Messung der Diffusion von kurzlebigen Radiotracern ist es uns jedoch gelungen, die Selbstdiffusion von ^{11}C ($t_{1/2} = 20,38$ min) und ^{31}Si ($t_{1/2} = 2,6$ h) in thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ zu messen. Diese Messungen ergaben, dass überraschenderweise ^{11}C und ^{31}Si bei allen untersuchten Temperaturen gleiche Diffusivitäten besitzen (Abschnitt 7.4.2.2).

Für kristallines Silizium ist gezeigt worden, dass die wegen der Kurzlebigkeit von ^{31}Si schwierig zu messende Selbstdiffusion gut durch Messungen der ^{71}Ge -Fremddiffusion ($t_{1/2} = 11,2$ d) simuliert werden kann [27–29]. Dies, die Ähnlichkeit der Diffusivitäten von ^{71}Ge und ^{11}C in bei 1350°C vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (Abschnitt 7.4.1.3) sowie die Gleichheit der Diffusivitäten von ^{11}C und ^{31}Si in vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (siehe oben sowie Abschnitt 7.4.2.2) könnten vermuten lassen, dass in kovalenten Materialien die Diffusivität aller Elemente der vierten Hauptgruppe ähnlich sind. In Abschnitt 6.5 haben wir jedoch gesehen, dass sich in vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ die Diffusivität von ^{71}Ge von der von ^{11}C und ^{31}Si gewaltig unterscheidet.

Aus den Diffusionsuntersuchungen an der borfreien Keramik ist bekannt, dass die Phasenseparation und Vergrößerung der Domänen infolge thermischer Vorbehandlung entscheidenden Einfluss auf Diffusionsvorgänge haben. Wir werden deshalb versuchen,

unsere Ergebnisse zur Diffusion in der borhaltigen Keramik mit ihrer wesentlich komplizierteren Mikrostruktur und deren Veränderungen in Zusammenhang zu bringen.

7.4.2.1 Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

Abb. 202 ist eine Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeiten der ^{71}Ge -Diffusionskoeffizienten in verschieden hergestelltem sowie in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. In allen Fällen gehorchen die Diffusionskoeffizienten Arrhenius-Gesetzen, deren D_0 - und H -Werte in Tabelle 18 zusammengestellt sind.

Zunächst fällt auf, dass in der borhaltigen Keramik die ^{71}Ge -Diffusivität mit fortschreitender Entmischung und Vergrößerung der Domänenstruktur – also in der Sequenz „T21 im Herstellungszustand \rightarrow WP69 im Herstellungszustand \rightarrow T21 vorgetempert bei 1600°C “ – anwächst. Dies ist gerade umgekehrt wie bei der ^{71}Ge -Diffusion in der borfreien Keramik (Abb. 198).

Was den Gang von H angeht, so verhalten sich die borfreie und die borhaltige Keramik gleich; in beiden Materialien nimmt die Diffusionsenthalpie von ^{71}Ge mit zunehmender Domänenvergrößerung zu. Wie bei der borfreien Keramik (Abschnitt 7.4.1.1) interpretieren wir dies auch bei der borhaltigen Keramik als Folge der Abnahme des locker gepackten Domänengrenzen-Volumens, in dem die die ^{71}Ge -Diffusion bewerkstelligenden Leerstellen eine niedrigere Wanderungsenthalpie besitzen als im Inneren der Domänen der Phase, durch welche die ^{71}Ge -Diffusion kontrolliert wird (bei der borfreien Keramik der $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase [Abschnitt 7.4.1.1]).*

Hinsichtlich des präexponentiellen Faktors D_0 verhält sich die ^{71}Ge -Diffusion in der borhaltigen Keramik anders als in der borfreien. In der letzteren ist D_0 durch thermische Vorbehandlung nicht beeinflussbar und besitzt den für ausgeschmierte Leerstellen typischen Wert von $0,2 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (Abschnitt 7.4.1.1). In der borhaltigen Keramik nimmt

* Die Möglichkeit, dass ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ „interstitiell“ diffundiert, wird bei dieser Interpretation von vorneherein ausgeschlossen. Dies ist gerechtfertigt, da die ^{71}Ge -Diffusionsenthalpien (4,0 bzw. 4,3 eV) deutlich größer sind als die ^{195}Au -Diffusionsenthalpie (2,9 eV) im Herstellungszustand von T21 und wie in Abschnitt 7.4.2.3 zeigen werden, dass – wie in der borfreien Keramik (Abschnitt 7.4.1.2) – die ^{195}Au -Diffusion über einen direkten Mechanismus erfolgt.

dagegen D_0 von $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ im Herstellungszustand von T21 über $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ im Herstellungszustand von WP69 auf $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ nach Vortemperung bei 1600°C zu. Es liegt auf der Hand, diesen Gang als zunehmende Ausschmierung der Leerstellen von atomarer Größe im Herstellungszustand von T21 auf eine mehrere Atomvolumen umfassende Ausdehnung in der bei 1600°C vorgetemperten, borhaltigen Keramik zu interpretieren. Die Gründe, welche für eine solche Deutung sprechen, werden weiter unten diskutiert.

Vorab sei darauf hingewiesen, dass sich in diesem Bild der gegenläufige Einfluss thermischer Vorbehandlungen auf die ^{71}Ge -Diffusivität in der borfreien und borhaltigen Keramik, nämlich eine Abnahme bzw. Zunahme dieser Diffusivität, darauf reduzieren lässt, dass thermische Vorbehandlung D_0 nicht beeinflusst bzw. zu einem Anwachsen von D_0 führt. Dann ist nämlich die ^{71}Ge -Diffusivität in der borfreien Keramik H -kontrolliert, d.h., sie nimmt ab, weil thermische Vorbehandlung zu einer Zunahme von H führt, in der borhaltigen Keramik dagegen D_0 -kontrolliert, weil die durch thermische Vorbehandlung bedingte H -Zunahme durch die damit einhergehende D_0 -Zunahme überkompensiert wird.

Bereits im Herstellungszustand ist $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ entmischt, nämlich in eine amorphe, siliziumnitrid-ähnliche Si-C-N -Phase, in die Kohlenstoff eingebaut ist, und eine a-C -Phase, die mit Bornitrid durchsetzt ist. Über die Bindungsverhältnisse in diesen Phasen geben Röntgen- und Neutronenstreuendaten [15] sowie Festkörper-NMR-Experimente [22] Auskunft: (i) Man findet keine C-N -Bindungen in der Si-C-N -Phase, d.h., in dieser Phase versucht der Kohlenstoff sich nur mit Si zu umgeben. Daher gibt es schon im Herstellungszustand von $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ einen nicht zu vernachlässigenden Anteil von winzigen SiC-Kristalliten. (ii) Die amorphe Kohlenstoffphase mit BN-Beimengung ist vermutlich aus sog. turbostratischen Schichten aufgebaut, deren laterale Struktur nicht völlig geklärt ist. Vereinfachend kann man sich vorstellen, dass die Si-C-N -Phase aus kleinen $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Domänen besteht, in die SiC-Kristallite eingebettet sind, während die BN-C -Phase vermutlich aus sich abwechselnden Bornitrid- und a-C -Schichten aufgebaut ist. Um Diffusionsprozesse in einem derartig heterogenen Material verstehen zu können, muss man die Volumenanteile der Phasen kennen. Nur dann kann man entscheiden, ob an weitreichenden Diffusionsvorgängen mehrere Phasen beteiligt sein müssen oder ob diese auf eine Phase beschränkt sein können. Für das T21-Material – sowie für das WP69, da dieses chemisch äquivalent ist – ergibt eine grobe Abschätzung in Volumenanteilen 16 % Bornitrid und 27 % a-C . Das bedeutet, dass der Volumenanteil der BN-C -Phase bei ca. 43 % und der der Si-C-N -Phase bei ca. 57 % liegt. Die Si-C-N -Phase setzt sich ihrerseits

– nach Ausscheidung des Kohlenstoffs – aus ca. 32 % α - Si_3N_4 und ca. 25 % Siliziumkarbid zusammen [70]. Obige Werte sind mittels der Dichten – soweit diese für die amorphen Phasen bekannt bzw. deren in der Keramik vorliegenden Modifikationen aufgeklärt sind – aus den atomaren Bruchteilen der jeweiligen Atomsorte an der Gesamtmatrix berechnet worden. Hierbei wurde die Kleinheit der Domänen sowie die Porosität der Proben von ca. 18 % und, damit verbunden, die lockere Packung der Phasen vernachlässigt. Im Einzelfall kann dies zu erheblichen Fehlern führen. Nach der Perkolationstheorie homogener binärer Systeme [71] existieren durchgehende Pfade einer Atomsorte, wenn deren Volumenanteil über 40 % liegt. Legt man diesen Wert zugrunde und berücksichtigt man, dass die Keramik kein homogenes System darstellt, so findet man, dass weitreichende Diffusion sowohl ausschließlich in der BN–C-Phase als auch der Si–C–N-Phase möglich wäre.

Kommen wir nun zu der Frage, wie sich thermische Vorbehandlung auf das Gefüge auswirkt (Abschnitt 2.3). Aus Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten ist bekannt, dass die Domänengrößen der borhaltigen und der borfreien Keramik im Herstellungszustand sehr ähnlich sind [15], nämlich Abmessungen von ca. 0,6 nm besitzen, obwohl die Herstellungstemperatur von α - $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ 350°C höher ist. In α - $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ sind die Domänen nach Auslagerung bei 1600°C für 2 h auf etwa 2,2 nm angewachsen. Interessant ist die Entwicklung der kristallinen SiC-Phase in α - $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. In Abb. 10 sind Röntgenstreudaten von α - $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen abgebildet, die in der Arbeitsgruppe Schaefer am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart angefertigt worden sind. Bereits die oberste, zum Herstellungszustand von α - $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ gehörende Streukurve zeigt Strukturen, die auf kristalline Bestandteile hindeuten. Allerdings sind diese noch nicht scharf, was für eine im Wesentlichen noch amorphe Matrix spricht. Nach einer Auslagerung der Proben bei 1600°C für 2 h (zweite Kurve von oben) sind die Maxima bereits schärfer. Der Anteil der kristallinen Phase hat sich also erhöht. Nach Reihmann [46] gehören diese Maxima zu kristallinen SiC-Körnern mit einer ungefähren Größe von 2 bis 5 nm. Streuexperimente von Haug [15] an α - $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ bestätigen die Existenz solcher SiC-Kristallite. Eine weitere wichtige Information, welche man den Streuexperimenten entnehmen kann, ist, dass sich durch die thermische Vorbehandlung der Volumenanteil der α -C-Phase nicht ändert. Daher muss der Kohlenstoff, der bei thermischer Vorbehandlung in die SiC-Körner eingebaut wird, aus der Si–C–N-Phase stammen. Als Folge muss in der α - $\text{Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Phase der C-Gehalt abnehmen, d.h., diese Phase nähert sich durch thermische Vorbehandlung immer mehr der α - Si_3N_4 -Phase.

Dadurch wird auch verständlich, welche Folgen „mildere“ Pyrolyse bei der Herstellung von WP69 auf dessen Gefüge hat. Die relativ niedrigen Temperaturen (500–800°C), bei denen WP69 bei der Pyrolyse länger ausgelagert wird als T21 – beide Pyrolyserampen haben die gleiche Endtemperatur (1400°C) – führen vermutlich zu nur unwesentlich größeren Domänen. Bei diesen niedrigen Temperaturen erfolgt aber bereits die Ausscheidung von SiC-Kristalliten aus dem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ [22]. Dies führt dazu, dass im Herstellungszustand bei WP69 die $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Phase wesentlich C-ärmer ist als bei T21, d.h., in WP69 ist im Herstellungszustand diese Phase der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase der borfreien Keramik bereits viel ähnlicher als in T21.

Wir haben bereits weiter oben begründet, weshalb die ^{71}Ge -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ über einen Leerstellen-Mechanismus erfolgt, und gezeigt, dass diese Interpretation auch die Unterschiede zur ^{71}Ge -Diffusion in der borfreien Keramik verständlich macht. Offengeblieben war lediglich die Frage, durch welche Phase von $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ die ^{71}Ge -Diffusion kontrolliert wird und warum im Herstellungszustand von T21 die Leerstellen in dieser Phase „punktförmig“ sind, im Herstellungszustand von WP69 leicht und nach Vortemperung bei 1600°C beinahe so stark verschmiert sind wie in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die BN–C-Phase schließen wir als ^{71}Ge -diffusionskontrollierende Phase der borhaltigen Keramik aus, weil Vortemperung diese Phase kaum beeinflusst – abgesehen vom Größerwerden ihrer Domänen, was sich aber in erster Linie auf ein Anwachsen von H , wohl kaum aber auf eine Zunahme der Leerstellen-Verschmierung und somit auf einen D_0 -Anstieg auswirken würde. Da durch die Zunahmen des Volumenanteils und der Größe der SiC-Kristallite die Leerstellen-Ausschmierung nicht erklärt werden kann, kommen wir zu dem Ergebnis, dass die $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Phase die ^{71}Ge -Diffusion in der borhaltigen Keramik kontrolliert und Vortemperung zu einer Verstärkung der Leerstellenausschmierung in dieser Phase führt. Da beim Vortempern der C-Gehalt der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Phase abnimmt, folgt weiter, dass die Ausschmierung der Leerstellen in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ durch den Kohlenstoff unterdrückt wird und somit die Leerstellen mit abnehmendem C-Gehalt zunehmend ausgeschmirt werden. Dies wird verständlich, wenn man sich klar macht, dass die Ausschmierung von Leerstellen in kovalent gebundenen Festkörpern durch nichtabgesättigte Bindungen („dangling bonds“) in den Leerstellen zustande kommt. Während in einem monoatomaren, kovalent gebundenen Festkörper, z.B. Ge, diese Bindungen abwechselnd mit den verschiedenen Nachbaratomen temporär abgesättigt werden können, was die Ausschmierung der Leerstellen hervorruft, ist dies in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ nur in beschränktem Umfang möglich, da – nach Ausweis der NMR-Untersuchungen [22] sowie der Röntgen- und

Neutronenstreuexperimente [15] – C–N-Bindungen „verboten“ sind. In $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ist diese Einschränkung des „bond dangling“ nicht vorhanden, was im Einklang mit der starken Leerstellen-Ausschmierung in dieser Phase ist, welche sich in dem hohen D_0 -Wert der ^{71}Ge -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ widerspiegelt.

7.4.2.2 Diffusion von ^{31}Si und ^{11}C in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

Untersuchungen der Diffusion der kurzlebigen Radioisotope ^{31}Si und ^{11}C ergaben, dass beide Elemente in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ in völlig gleicher Weise diffundieren. Aus diesem Grund soll ihr Diffusionsverhalten gemeinsam diskutiert werden.

Abb. 186 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von ^{31}Si und ^{11}C in bei 1600°C für 2 h vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Offensichtlich gehorchen die Silizium- und Kohlenstoffdiffusionskoeffizienten im untersuchten Temperaturbereich demselben Arrhenius-Gesetz ($H = 4,2 \text{ eV}$; $D_0 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Dagegen diffundiert ^{71}Ge in den thermisch vorbehandelten Proben wesentlich schneller.

Zunächst ist erstaunlich, dass in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ ^{71}Ge und ^{31}Si verschieden schnell diffundieren trotz ihrer chemischen Ähnlichkeit. In Abschnitt 7.4.2.1 hatten wir Argumente zusammengetragen, welche dafür sprechen, dass die ^{71}Ge -Diffusion durch die $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Phase kontrolliert wird und mittels Leerstellen erfolgt, die in der thermisch vorbehandelten Keramik als Folge des niedrigen C-Gehalts der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Phase ausgeschmirt sind und zu dem großen D_0 -Wert ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) Anlass geben. Im Folgenden werden wir zeigen, dass sich dieses Bild in natürlicher Weise abrundet und vor allem die Gleichheit der Diffusivitäten von ^{31}Si und ^{11}C „von selbst“ verständlich wird, wenn wir annehmen, dass die Diffusion dieser Elemente durch die kristalline SiC-Phase kontrolliert wird und über Leerstellen erfolgt.

Aus Abb. 203 erkennt man, dass bei Diffusion einer lokalisierten Leerstelle über Nächste-Nachbar-Sprünge in kristallinem SiC die C- und die Si-Atome in der Tat gleich häufig verlagert werden. Des Weiteren ist die Aktivierungsenthalpie der ^{11}C - und ^{31}Si -Diffusion (4,2 eV) für einen solchen Leerstellenmechanismus sehr plausibel. Sie unterscheidet sich nämlich kaum von der Diffusionsenthalpie des ^{71}Ge (4,3 eV) in vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$, welches ebenfalls über Leerstellen diffundiert, ist aber

deutlich größer als die Diffusionsenthalpie von ^{195}Au (2,9 eV) in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand, dessen Diffusion über einen direkten Mechanismus erfolgt (Abschnitt 7.4.2.3). Auch ist es im Rahmen der obigen Erklärung der ^{11}C - und ^{31}Si -Diffusion nicht erstaunlich, dass die Kleinheit der Diffusivitäten dieser Elemente im Vergleich zur ^{71}Ge -Diffusivität fast ausschließlich dadurch bedingt ist, dass der D_0 -Wert für ^{11}C und ^{31}Si ($2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) viel kleiner ist als der D_0 -Wert für ^{71}Ge ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$): Während die Diffusion von ^{11}C und ^{31}Si durch lokalisierte Leerstellen in einer kristallinen Matrix kontrolliert wird, wird die ^{71}Ge -Diffusion über ausgeschmierte Leerstellen in einer amorphen Phase bestimmt. Schließlich besitzen ^{11}C und ^{31}Si als Eigenatome in den SiC-Kristalliten eine „hohe Löslichkeit“, was eine Voraussetzung dafür ist, dass die Diffusivität dieser Elemente durch die SiC-Phase kontrolliert werden kann.

7.4.2.3 Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

Nachdem die Diffusion der Elemente der vierten Hauptgruppe in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ diskutiert worden ist, kommen wir jetzt zur Diffusion des Fremdatoms ^{195}Au . Leider fehlen aufgrund eines Ausfalls des Massenseparators am Europäischen Kernforschungszentrum systematische Diffusionsuntersuchungen der Golddiffusion in unterschiedlich thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$, die es erlauben – wie im Falle der borfreien Keramik – Rückschlüsse auf die Mechanismen der Germanium- und/oder der Selbstdiffusion zu ziehen. Allerdings konnten wir Messungen der Diffusion von ^{195}Au im Herstellungszustand durchführen. Abb. 131 zeigt, dass die ^{195}Au -Diffusionskoeffizienten für dieses Material einem Arrhenius-Gesetz gehorchen ($H = 2,9 \text{ eV}$; $D_0 = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Zum Vergleich sei daran erinnert, dass die Arrhenius-Parameter für die ^{195}Au -Diffusion in der borfreien Keramik im Herstellungszustand 3,0 eV und $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und nach thermischer Vorbehandlung bei 1200°C 2,5 eV und $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (Hochtemperaturzweig) sind. Für dieses Material hatten wir gezeigt, dass die ^{195}Au -Diffusion über direkte Diffusionsmechanismen erfolgt, welche durch die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase kontrolliert werden (Abschnitt 7.4.1.2). Es liegt deshalb nahe, dass die ^{195}Au -Diffusion in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ ebenfalls über einen direkten Mechanismus abläuft und durch die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -ähnliche $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Phase kontrolliert wird.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur Aufklärung der Selbst- und Fremddiffusion in amorphen, kovalent gebundenen Materialien. Hierzu wurden mit Hilfe von Radiotracer-Verfahren Diffusionsuntersuchungen an a-C, an zwei amorphen Siliziumnitriden, a-Si₃N₄ und a-Si₄N₃, sowie an a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ durchgeführt.

Radiotracer-Experimente zur Messung der Selbstdiffusion in amorphen, kovalent gebundenen Materialien waren bisher aus zwei Gründen äußerst schwierig: i) Die meisten dieser Materialien, z.B. die amorphen Elementhalbleiter a-Si und a-Ge, kristallisieren, bevor messbare Selbstdiffusion einsetzt. ii) Amorphe, kovalent gebundene Materialien bestehen vorwiegend aus Elementen, deren Radioisotope für konventionelle Radiotracer-Experimente ungeeignet sind, da deren Halbwertszeiten, $t_{1/2}$, entweder extrem lang [z.B. bei ¹⁴C ($t_{1/2} = 5736$ a)] oder sehr kurz [z.B. bei ¹¹C ($t_{1/2} = 20,38$ min) oder ³¹Si ($t_{1/2} = 2,6$ h)] sind.

Sog. Precursor-Keramiken sind in den letzten Jahren aufgrund ihrer hohen thermischen Beständigkeit und ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Sie basieren auf den Elementen Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff und werden durch Pyrolyse präkeramischer Verbindungen hergestellt. Bei ihrem Herstellungsprozess durchlaufen sie amorphe Zwischenzustände, die bis zu hohen Temperaturen (1400–1600°C) thermisch stabil sind. Dadurch ist bei a-Si-(B-)C-N-Keramiken der Temperaturbereich, der für Selbstdiffusionsuntersuchungen unterhalb ihrer Kristallisationstemperatur zur Verfügung steht, sehr groß. Sie bilden somit ein ideales Materialsystem, um Selbstdiffusionsuntersuchungen an amorphen, kovalent gebundenen Materialien durchzuführen.

Diffusionsuntersuchungen mittels konventioneller Radiotracer-Verfahren erfolgen in folgenden Schritten: (i) Aufbringen der Radiotracer-Atome auf die Probenoberfläche, (ii) Diffusionstemperung der Probe, (iii) Schichtenteilung der Probe, (iv) Messung der Radioaktivität der Schichten. Dabei sind nur Radioisotope sinnvoll einsetzbar, deren Halbwertszeit größer als etwa 1 d ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, eine Anlage zur Messung der Diffusion von kurzlebigen Radioisotopen mit

Halbwertszeiten zwischen 10 min und 1 d – z.B. ^{11}C und ^{31}Si – derart weiter zu entwickeln, dass mit ihr Diffusionsmessungen systematisch und zuverlässig durchgeführt werden können. Das neue Verfahren beruht darauf, dass die Schritte (i) bis (iii) in einer einzigen transportablen Anlage durchgeführt werden. On-line- und In-situ-Diffusionsexperimente wurden mit dem neuen Verfahren am Isotope Separator On-line Device (ISOLDE) des Europäischen Kernforschungszentrums (CERN) in Genf und am On-Line Ion Guide Isotope Separator (IGISOL) der Universität Jyväskylä in Finnland durchgeführt.

Fremddiffusionsuntersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels konventioneller Radiotracer-Verfahren durchgeführt. Zum einen wurde ^{71}Ge ($t_{1/2} = 11,2$ d) verwendet, das am Massenseparator der Universität Bonn sowie an ISOLDE erhältlich ist. ^{71}Ge wurde als Radioisotop gewählt, da es – wie Si – ein Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems ist und in Analogie zu kristallinen Halbleitern erwartet wurde, dass es in amorphen, kovalent gebundenen Materialien über einen indirekten Mechanismus diffundiert, der dem Si-Diffusionsmechanismus ähnelt. Diese Vermutung sollte durch einen direkten Vergleich der ^{31}Si - mit der ^{71}Ge -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ untermauert werden. Zum anderen wurde das nur an ISOLDE erhältliche Radioisotop ^{195}Au ($t_{1/2} = 186$ d) zu Fremddiffusionsuntersuchungen verwendet, von dem aus früheren Diffusionsuntersuchungen an amorphen Elementhalbleitern und $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ bekannt war, dass es ein Kandidat für direkte Diffusion in amorphen, kovalent gebundenen Materialien ist.

Röntgen- und Neutronenstreuexperimente haben gezeigt, dass die amorphen Zwischenzustände der Si-(B-)C-N-Keramiken aus einem heterogenen Gemisch unterschiedlicher Phasen bestehen. Für erste Diffusionsuntersuchungen an diesen Materialien hat Matics $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ verwendet, eine borfreie Keramik mit verhältnismäßig einfacher Struktur. $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ist bereits im Herstellungszustand (nach Pyrolyse bei 1050°C) in winzige Domänen aus $\alpha\text{-C}$ und $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ entmischt. Bei ^{71}Ge -Diffusionsuntersuchungen an unterschiedlich vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ wurden von Matics große Diffusionsenthalpien und außergewöhnlich große Vorfaktoren der Diffusionskoeffizienten beobachtet. Als Erklärung wurde ^{71}Ge -Diffusion mittels ausgeschmierter Leerstellen vorgeschlagen, die durch die $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase von $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ kontrolliert ist. Diese Untersuchungen zeigten außerdem, dass die ^{71}Ge -Diffusivität mit

zunehmender Vorbehandlungstemperatur des Probenmaterials infolge zunehmender Diffusionsenthalpie abnimmt. Diese Abnahme konnte durch ein Anwachsen der Domänengrößen von 0,6 nm im Herstellungszustand auf ungefähr 2,2 nm nach Vortemperung für 2 h bei 1350°C erklärt werden. Das Anwachsen der Domänengrößen führt nämlich zu einer Abnahme des locker gepackten Domänengrenzen-Volumens, in dem die Wanderungsenthalpie der ausgeschmierten Leerstellen geringer ist als im dichter gepackten Domäneninneren. Messungen der ^{71}Ge - und der ^{195}Au -Diffusion in a-C, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, zeigten, dass die a-C-Phase von a-Si₂₈C₃₆N₃₆ die Diffusion dieser beiden Radioisotope nicht kontrollieren kann. Da mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur die ^{71}Ge -Diffusion in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ der ^{71}Ge -Diffusion in a-Si₃N₄ immer ähnlicher wird, kam Matics zu dem Schluss, dass die ^{71}Ge -Diffusion – und auch die ^{195}Au -Diffusion – in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ durch die a-Si₃N₄-Phase kontrolliert wird.

Technisch interessanter als die Si–C–N-Keramiken sind die borhaltigen Keramiken, da sie eine größere Temperaturstabilität und bessere mechanische Eigenschaften als die borfreien Keramiken aufweisen. Deshalb wurden in dieser Arbeit Diffusionsuntersuchungen an einem Vertreter dieser Spezies, dem a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁, durchgeführt. a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ entmischt sich bei der Herstellung durch Pyrolyse bei 1400°C in eine Si–C–N- und eine BN–C-Phase. Die Si–C–N-Phase besteht aus einer amorphen a-Si₃N_{4-y}C_y-Matrix (y = 3, 2 oder 1), in die winzige SiC-Kristallite eingebettet sind. Die Struktur der BN–C-Phase ist noch nicht endgültig geklärt. Es wird vermutet, dass sie nach der Pyrolyse bereits eine turbostratische Schichtstruktur haben.

Da bekannt war, dass thermische Vorbehandlung die Diffusion in der borfreien Keramik stark beeinflusst, sind die Diffusionsuntersuchungen dieser Arbeit sowohl an bei 1600°C für 2 h vorgetempertem a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ als auch an zwei unterschiedlich pyrolysierten a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁-Keramiken, T21 und WP69, im Herstellungszustand durchgeführt worden. Durch zwei unterschiedlich hergestellte Keramiken sollte überprüft werden, ob auch unterschiedliche Herstellungsverfahren einen Einfluss auf die Diffusion in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ besitzen.

Die ^{71}Ge -Diffusivität in der borhaltigen Keramik ändert sich als Folge der thermischen Vorbehandlung anders als die ^{71}Ge -Diffusivität in der borfreien Keramik. Es ist eine Zunahme der ^{71}Ge -Diffusionskoeffizienten in der Reihenfolge „T21 im Herstellungszustand → WP69 im Herstellungszustand → bei 1600°C vorgetempertes

a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁“ zu beobachten. Um dies zu erklären, schlagen wir dennoch vor, dass ⁷¹Ge auch in der borhaltigen Keramik über einen Leerstellenmechanismus diffundiert. Während aber in der borfreien Keramik die Abnahme der ⁷¹Ge-Diffusivität mit steigender Vorbehandlungstemperatur durch eine Zunahme der Diffusionsenthalpie bedingt – also *H*-kontrolliert – ist, beobachtet man zwar auch bei der borhaltigen Keramik eine Zunahme der Diffusionsenthalpie, jedoch wird die daraus resultierende Abnahme der Diffusivität durch eine Zunahme des Vorfaktors des Diffusionskoeffizienten überkompensiert. Die Zunahme der ⁷¹Ge-Diffusivität in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ ist also *D*₀-kontrolliert. Das Anwachsen der ⁷¹Ge-Diffusionsenthalpie von 4,0 eV im Herstellungszustand von T21 und WP69 auf 4,3 eV in bei 1600°C vorgetempertem a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ kann man entsprechend wie bei der borfreien Keramik verstehen. Röntgen- und Neutronenstreuexperimente haben gezeigt, dass die Si–C–N-Domänen im Herstellungszustand von a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ – wie die a-Si₃N₄-Domänen im Herstellungszustand von a-Si₂₈C₃₆N₃₆– etwa 0,6 nm groß sind und durch Vortemperung bei 1600°C wachsen. Also führt auch in der borhaltigen Keramik eine Vergrößerung der Domänenstruktur zu einer Zunahme der Wanderungsenthalpie der Leerstellen und ist somit wie bei der borfreien Keramik zu verstehen (siehe oben).

Bleibt die Frage, wie es zu der die ⁷¹Ge-Diffusion kontrollierenden *D*₀-Zunahme von 2,4·10⁻⁶ m²s⁻¹ im Herstellungszustand von T21 über 2,8·10⁻⁵ m²s⁻¹ im Herstellungszustand von WP69 auf 1,2·10⁻³ m²s⁻¹ in bei 1600°C vorgetempertem a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ kommt. Um diese Zunahme zu verstehen, muss man die Entwicklung des Gefüges von a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ während der Pyrolyse und der anschließenden Vortemperung bei 1600°C genauer betrachten. Aus Festkörper-NMR-Experimenten und Fourier-transformierter Infrarotspektroskopie ist bekannt, dass die borhaltige Keramik sich bereits während der Pyrolyse bei relativ niedrigen Temperaturen (500–800°C) in die Si–C–N-Phase und die BN–C-Phase entmischt. Bei höheren Temperaturen verändert die BN–C-Phase ihre Struktur nicht mehr. Es kommt nur noch zu einem Wachstum der BN–C-Domänen. Daher kann die oben geschilderte *D*₀-Zunahme nicht durch die BN–C-Phase kontrolliert sein. Somit bleibt nur die Möglichkeit, dass die ⁷¹Ge-Diffusion durch die Si–C–N-Phase kontrolliert wird. Diese Phase besteht, wie bereits beschrieben, aus einer a-Si₃N_{4-y}C_y-Matrix, in die winzige SiC-Kristallite eingebettet sind. Eine Auslagerung von a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ für 2 h bei 1600°C führt zu einem Anwachsen der Zahl und Größe dieser SiC-Kristallite ohne signifikante Änderungen der Volumenanteile der Phasen. Daher muss der in die SiC-Kristallite eingebaute Kohlenstoff aus der a-Si₃N_{4-y}C_y-Matrix stammen, d.h., deren C-Gehalt nimmt infolge der Auslagerung ab. Da nur die a-Si₃N_{4-y}C_y-Domänen

sowohl ihre Struktur als auch ihre Größe ändern, müssen diese die ^{71}Ge -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ kontrollieren. So wird auch der Unterschied zwischen den Herstellungszuständen von T21 und WP69 verständlich. Da WP69 während der Pyrolyse bei tiefen Temperaturen (500–800°C) – bei gleicher Endtemperatur (1400°C) – länger ausgelagert wird als T21, erfolgt bei WP69 bereits bei der Herstellung eine vermehrte Ausscheidung von SiC-Kristalliten aus $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$, ohne dass es zu einem fortgeschrittenen Domänenwachstum kommt. Die $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Phase in der borhaltigen Keramik wird also in der Reihenfolge „T21 im Herstellungszustand → WP69 im Herstellungszustand → nach Vortemperung bei 1600°C“ C-ärmer und somit der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase der borfreien Keramik ähnlicher. Die großen Vorfaktoren, die bei der ^{71}Ge -Diffusion in $\alpha\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ beobachtet worden waren, wurden auf das Ausschmieren der Leerstellen in der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Phase zurückgeführt. Die Zunahme von D_0 bei der ^{71}Ge -Diffusivität von T21-Material im Herstellungszustand bis hin zu bei 1600°C vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ führen wir darauf zurück, dass in der $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -Phase die Ausschmierung der Leerstellen mit abnehmendem C-Gehalt zunimmt.

Messungen der ^{31}Si - und ^{11}C -Selbstdiffusion wurden ausschließlich an bei 1600°C vorgetempertem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ durchgeführt. Diese zeigten zwei unerwartete Effekte: (i) Die Diffusivitäten von ^{31}Si und ^{11}C sind im untersuchten Temperaturbereich (1220–1395°C) identisch. (ii) Die ^{31}Si - und ^{11}C -Selbstdiffusion sind in diesem Material um etwa zwei Größenordnungen langsamer als die ^{71}Ge -Diffusion. Da die Diffusionsenthalpien der ^{71}Ge - bzw. der ^{31}Si - und ^{11}C -Diffusionskoeffizienten mit 4,3 eV bzw. 4,2 eV etwa gleich groß sind, ist der Grund für die größere Diffusivität von ^{71}Ge deren größerer D_0 -Wert [$D_0^{\text{Ge}} (= 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}) > D_0^{\text{Si}} = D_0^{\text{C}} (= 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1})$]. Der kleinere Vorfaktor der Diffusionskoeffizienten von ^{31}Si und ^{11}C deutet darauf hin, dass diese Isotope entweder über einen anderen Mechanismus diffundieren als ^{71}Ge oder eine andere Phase ihre Diffusion kontrolliert als bei ^{71}Ge . Am zwanglosesten lassen sich der kleine, für Leerstellendiffusion in kristallinen Materialien charakteristische D_0 -Wert sowie die Gleichheit der ^{31}Si - und ^{11}C -Diffusivität wie folgt erklären: Die Diffusion dieser beiden Isotope wird durch die SiC-Kristallite kontrolliert, die nach Vortemperung bei 1600°C in großer Zahl in $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ vorhanden sind. In c-SiC verlagert nämlich eine über Nächste-Nachbar-Sprünge diffundierende Leerstelle Si- und C-Atome mit gleicher Wahrscheinlichkeit.

Ungewöhnlich ist das Diffusionsverhalten von implantiertem ^{71}Ge und ^{195}Au in a-C. Diffusionstemperaturen führten nicht zu „normalen“ Diffusionsverbreiterungen der ^{71}Ge - oder ^{195}Au -Implantationsprofile. Vielmehr diffundierten ^{71}Ge und ^{195}Au aus den Proben aus, was mit Verschiebungen der Implantationsmaxima auf die der Implantation ausgesetzten Probenoberfläche hin einherging. Trotz der teils starken Ausdiffusion waren nach Diffusionstemperung und Schichtenteilung hohe Rest-Radioaktivitäten der Proben zu beobachten. Zunächst wurde angenommen, dass es sich dabei um eine Oberflächenkontamination infolge der Ausdiffusion und Kondensation der ausdiffundierten Radioisotope auf den Probenoberflächen handele. Nach einer grobmechanischen Entfernung der Oberflächen waren aber die Rest-Radioaktivitäten der Proben immer noch hoch. Sie wurden vermutlich durch Radiotracer-Atome verursacht, die in geringer Konzentration tief in die Proben hineindiffundiert waren. Da alle ^{195}Au - und ^{71}Ge -Diffusionsprofile in große Tiefen reichende „Profilschwänze“ besaßen, folgern wir daraus, dass ^{71}Ge und ^{195}Au in a-C hohe Diffusivitäten, aber nur äußerst geringe Löslichkeiten besitzen. Die ungewöhnlichen Verschiebungen der Implantationsmaxima bei den Diffusionstemperaturen sind vermutlich die Folge einer unsymmetrischen Verteilung der Fehlstellen, die durch die Implantation der Radiotracer-Atome erzeugt werden.

Untersuchungen der ^{11}C -Diffusion in a-C ergaben keine Verbreiterungen des Implantationsprofils bei Temperaturen $\leq 1770^\circ\text{C}$. Daraus folgt, dass der Diffusionskoeffizient von ^{11}C in a-C bei 1770°C kleiner als $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, die untere Messgrenze der neuen Anlage zur Messung der Diffusion kurzlebiger Radioisotope, ist.

Matics fand, dass die ^{195}Au -Diffusionskoeffizienten in a- Si_3N_4 im Herstellungszustand zwischen 835°C und 971°C einem Arrhenius-Gesetz mit einer Diffusionsenthalpie von $2,5 \text{ eV}$ und einem Vorfaktor von $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ gehorchen. Das spricht dafür, dass ^{195}Au in a- Si_3N_4 im Herstellungszustand über einen direkten Mechanismus diffundiert. Die „interstitielle“ ^{195}Au -Konfiguration in a- Si_3N_4 stellen wir uns als gemischte Au-Si-Hantel (Au_i) vor, die das Si-Atom in der Mitte des Stickstofftetraeders der a- Si_3N_4 -Struktur ersetzt. a- Si_3N_4 besitzt nämlich eine Struktur, die der des kristallinen Si_3N_4 sehr ähnlich ist und aus eckenverknüpften Stickstofftetraedern besteht, in deren Mitten ein Si-Atom sitzt. Allerdings sind in a- Si_3N_4 diese Tetraeder verspannt und/oder gegen einander verkippt. Ein ^{195}Au -Diffusionssprung ist nur in einen Nachbartetraeder möglich, der nicht zu sehr verspannt und/oder verkippt ist und auf den das Au-Atom der gemischten Hantel zeigt. Weil diese Voraussetzungen in a- Si_3N_4 im Herstellungszustand nur äußerst selten

zusammentreffen, misst man einen ungewöhnlich kleinen D_0 -Wert. Die Rotation der gemischten Au–Si-Hanteln, die durch die Verspannung der Tetraeder blockiert wird, ist thermisch aktiviert und legt die Diffusionsenthalpie fest, d.h., sie ist für die Au-Diffusion geschwindigkeitsbestimmend.

Thermische Vorbehandlung von α - Si_3N_4 führt dazu, dass sich das Netzwerk aus Stickstofftetraedern perfektioniert, ohne dass es seinen amorphen Charakter verliert. In dieser Matrix ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der ^{195}Au -Diffusion nicht länger die Hantelrotation; vielmehr gibt es weitreichende, schnelle Diffusionspfade im „Zwischengitter“. Von Zeit zu Zeit kann auch das Si-Atom einer gemischten Hantel in einen benachbarten Tetraeder springen. Dabei entsteht im Zentrum des einen Tetraeders ein „substitutionelles“, immobiles Goldatom (Au_s), während im Nachbartetraeder eine Si–Si-Hantel, also ein Si-Eigenzwischengitteratom (I), gebildet wird. Ein solches „substitutionelles“ Goldatom muss warten, bis es durch die Reaktion $\text{Au}_s + \text{I} \rightarrow \text{Au}_i$ wieder in eine mobile, gemischte Hantel (Au_i) umgewandelt wird. Daher läuft die ^{195}Au -Diffusion in thermisch vorbehandeltem α - Si_3N_4 über einen eigenzwischengitteratom-kontrollierten Verdrängungsmechanismus ab. Im Einklang damit wurden in thermisch vorbehandeltem α - Si_3N_4 ^{195}Au -Diffusionsprofile gemessen, die eine für den eigenzwischengitteratom-kontrollierten Verdrängungsmechanismus charakteristische U-Form besitzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals α - Si_4N_3 hergestellt und mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass α - Si_4N_3 ein homogenes, amorphes Material ist. Während ^{195}Au -, ^{71}Ge - und ^{11}C -Diffusionsuntersuchungen an α - Si_4N_3 im Herstellungszustand keine auswertbaren Ergebnisse lieferten, da der Diffusion massive Strukturumwandlungen überlagert waren, konnten nach Vortemperung von α - Si_4N_3 bei 1050°C bzw. 950°C auswertbare Diffusionsuntersuchungen unterhalb der Vorbehandlungstemperaturen durchgeführt werden. Wir schlagen vor, dass α - Si_4N_3 eine ähnlich Struktur besitzt wie α - Si_3N_4 . Bei Letzterem sorgen allerdings chemische Affinitäten bereits bei der Herstellung dafür, dass sich die Bausteine der Matrix, N-Tetraeder mit Si-Zentralatom, „richtig“ bilden, während bei α - Si_4N_3 der Si-Überschuss die Ausbildung einer Nahordnung im Herstellungszustand verhindert. Bei Vortemperungen kommt es dann zu einer Stabilisierung einer Struktur, bei der in 78 % der N-Tetraeder die Si-Zentralatome durch Si–Si-Hanteln ersetzt sind.

Die Diffusivitäten von ^{195}Au und ^{71}Ge in vorgetempertem α - Si_4N_3 frieren in spektakulärer Weise bei 882°C bzw. 936°C schlagartig ein. Dies ist vermutlich eine Folge

eines Unordnungs–Ordnungs-Phasenübergangs. Wir denken, dass sowohl ^{195}Au als auch ^{71}Ge in vorgetempertem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ über einen Hantelmechanismus diffundieren, ähnlich der direkten ^{195}Au -Diffusion in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand. Da in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ fast alle N-Tetraeder mit Si–Si-Hanteln besetzt sind, ist für die ^{195}Au - und ^{71}Ge -Diffusion oberhalb der Einfriertemperatur nicht die Hantelrotation geschwindigkeitsbestimmend, sondern das Freiwerden eines Nachbartetraeders durch Ausdiffusion einer Si–Si-Hantel.* Zum Einfrieren der Diffusion kommt es durch die elastischen Wechselwirkungen der Si–Si-Hanteln, welche die N-Tetraeder entlang ihrer Hauptachsen verspannen. Im paraelastischen Zustand oberhalb der Einfriertemperatur können alle Hanteln frei rotieren. Unterhalb der Einfriertemperatur bildet sich ein ferroelastischer Zustand, in dem zumindest domänenweise die Hanteln parallel ausgerichtet sind. Die Reorientierung der Hanteln und somit die Diffusion wird in diesem geordneten Tieftemperaturzustand unterdrückt.

Abschließend sei angemerkt, dass in den amorphen, kovalent gebundenen Materialien offensichtlich eine Vielfalt unterschiedlicher Diffusionsmechanismen vorkommt. Da zudem die amorphe Phase, im Gegensatz zur kristallinen, kein wohldefinierter Zustand ist, sondern aus vielen thermodynamisch metastabilen Subzuständen besteht, in denen die Diffusionsprozesse verschiedenartig ablaufen können, leistet die vorliegende Arbeit nur einen kleinen Beitrag zur Aufklärung der Selbst- und Fremddiffusion in amorphen, kovalent gebundenen Materialien. Eher gibt sie einen Eindruck davon, wie weit das Feld noch ausstehender Diffusionsuntersuchungen an solchen Materialien ist. Durch die Fertigstellung der Anlage zur Messung der Diffusion kurzlebiger Radiotracer ist es aber im Rahmen dieser Arbeit immerhin gelungen, die für Si–(B–)C–N-Keramiken wichtigen und interessanten Radioisotope ^{31}Si und ^{11}C systematischen Diffusionsuntersuchungen mit Hilfe der Radiotracer-Technik zugänglich zu machen.

* Eine gleichwertige Beschreibung dieses Diffusionsmechanismus ist im Rahmen eines Leerstellenmechanismus möglich, bei dem Tetraeder mit nur einem Si-Atom Leerstellen in einer Struktur aus N-Tetraedern mit Si–Si-Hanteln darstellen.

9 Literatur

- 1 M. Horz, W. Gustin, P. Scharwaechter, W. Frank und ISOLDE Collaboration, Def. Diff. Forum **143–147** (1997) 729.
- 2 W. Frank, W. Gustin und M. Horz, J. Non-Cryst. Solids **205–207** (1996) 208.
- 3 T. Voss, P. Scharwaechter, W. Frank und ISOLDE Collaboration, Def. Diff. Forum **194–199** (2001) 659.
- 4 W. Frank, W. Gustin, S. Coffa, J.M. Poate und D.C. Jacobson, Mat. Sci. Forum **83–87** (1992) 203.
- 5 P. Popper, Brit. Ceram. Res. Assn., Special Publ. **57** (1967) 1.
- 6 R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder und R.J. Brook, Nature **355** (1992) 714.
- 7 A. Jalowiecki, J. Bill, M. Frieß, J. Mayer, F. Aldinger und R. Riedel, Nanostr. Mat. **6** (1994) 279.
- 8 J. Bill und F. Aldinger, Adv. Mater. **7** (1995) 775.
- 9 J. Dürr, S. Schempp, P. Lamparter, S. Steeb und F. Aldinger, Solid State Ionics **101–103** (1997) 1041.
- 10 J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill, S. Steeb und F. Aldinger, J. Non-Cryst. Solids **155** (1998) 232.
- 11 F. Aldinger, M. Weinmann und J. Bill, Pure & Appl. Chem. **70** (1998) 439.
- 12 S. Schempp, J. Dürr, P. Lamparter, J. Bill und F. Aldinger, Z. Naturforsch. **53a** (1998) 127.
- 13 J. Bill, J. Schumacher, K. Müller, S. Schempp, J. Seiz, J. Dürr, P. Lamparter, J. Golczewski, J. Penk, H.J. Seifert und F. Aldinger, Z. Metallkunde **91** (2000) 335.
- 14 H.J. Seifert, J. Peng, J. Golczewski und F. Aldinger, Appl. Organomet. Chem. **15** (2001) 794.
- 15 J. Haug, persönliche Mitteilung (2002).
- 16 H.J. Seifert und F. Aldinger, in: *New Properties from Atomic Level Processing*, Japan Science and Technology Corporation, Tokyo 1999, S.8.
- 17 M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H.J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill und F. Aldinger, Chem.Mater. **12** (2000) 632.

- 18 A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill und F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 2655.
- 19 A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill und F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2171.
- 20 M. Christ, G. Thurn, M. Weinmann, J. Bill und F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 3025.
- 21 A. Zimmermann, A. Bauer, M. Christ, Y. Cai und F. Aldinger, *Acta Materialia* **50** (2002) 1187.
- 22 J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger und K. Müller, *Appl. Organomet. Chem.* **15** (2001) 809.
- 23 J. Dürr, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
- 24 S. Matics, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000.
- 25 S. Matics und W. Frank, *J. Non-Cryst. Solids* **266–269** (2000) 830.
- 26 S. Matics und W. Frank, *Def. Diff. Forum* **194–199** (2001) 947.
- 27 G.L. McVay und A.R. DuCharme, *Phys. Rev.* **B 9** (1974) 627.
- 28 A. Strohm, persönliche Mitteilungen (2002).
- 29 A. Strohm, T. Voss, W. Frank, P. Laitinen und J. Räisänen, *Z. Metallkunde* **93** (2002) 737.
- 30 R. Dübgen und G. Popp, *Z. Werkstofftech.* **15** (1984) 331.
- 31 G. Bilger und H. Bauer, *Thin Solid Films* **119** (1984) 103.
- 32 M. Frieß, Dissertation, Universität Stuttgart, 1994.
- 33 I. Ohdomari, Y. Yamakoshi, T. Kameyama und H. Akatsu, *J. Non-Cryst. Solids* **89** (1987) 303.
- 34 T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai und K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids* **33** (1979) 131.
- 35 M. Kukuljara, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985) 226.
- 36 D.R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 21.
- 37 R. Riedel und M. Seher, *J. Eur. Ceram. Soc.* **7** (1991) 21.
- 38 G. Bilger, persönliche Mitteilung (2002).
- 39 E.P. Donovan, F. Spaepen, J.M. Poate und D.C. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1516.
- 40 M. Hirose, in: *Semiconductors and Semimetals*, Bd. **21A**, Hrg. P.I. Pankove, Academic Press, Orlando 1984, S.9.
- 41 P. Gerstel, persönliche Mitteilung (2002).

- 42 J. Schuhmacher, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger und K. Müller, Chem. Mater. **10** (1998) 3913.
- 43 J. Seitz, J. Bill, N. Egger und F. Aldinger, J. Eur. Ceram. Soc. **16** (1996) 885.
- 44 J. Weiss, H.L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow und H. Krieg, Calphad **5** (1981) 125.
- 45 E. Butchereit und K.G. Nickel, Key Engineering Materials **175–176** (2000) 69.
- 46 K. Reichle und K. Reimann, persönliche Mitteilung (2002).
- 47 J. Bill, T.W. Kamphowe, A. Müller, T. Wichmann, A. Zerne, A. Jalowieki, J. Myer, M. Weinmann, J. Schuhmacher, K. Müller, J. Peng, H.J. Seifert und F. Aldinger, Appl. Organometal. Chem. **15** (2001) 777.
- 48 F.C. Frank und D. Turnbull, Phys. Rev. **104** (1956) 617.
- 49 U. Gösele, W. Frank und A. Seeger, Appl. Phys. **23** (1980) 361.
- 50 E.R. Weber, Appl. Phys. **A 30** (1983) 1.
- 51 R.N. Hall und J.H. Racette, J. Appl. Phys. **35** (1964) 379.
- 52 R.N. Ghoshtagore, Phys. Rev. B **3** (1971) 389.
- 53 W. Frank, Def. and Diff. Forum **75** (1991) 121.
- 54 D.E. Polk, J. Non-Crystal. Solids **5** (1971) 365.
- 55 M.H. Brodsky, R.S. Title, K. Weiser und G.D. Pettit, Phys. Rev. **B 1** (1970) 2632.
- 56 M. Koiwa, Acta metall. **30** (1982) 1069.
- 57 T.J. Konno und R. Sinclair, Phil. Mag. B **71** (1995) 163.
- 58 T.J. Konno und R. Sinclair, Phil. Mag. B **71** (1995) 179.
- 59 C.M. Lederer und V.S. Shirley, Tables of Isotopes, 7. Ausgabe, Wiley, New York 1978.
- 60 T. Voss, A. Strohm, S. Matics, P. Scharwaechter und W. Frank, Z. Metallkunde **93** (2002) 1077.
- 61 J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford 1965.
- 62 R.N. Ghoshtagore, J. Appl. Phys. **40** (1969) 4374.
- 63 D.R. Collins, D.K. Schroder und C.T. Sah, Appl. Phys. Lett. **8** (1966) 323.
- 64 W. Skorpupa, P. Knothe und R. Grötzschel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B 34** (1988) 523.
- 65 K. Rüschemschmidt, persönliche Mitteilung (2002).
- 66 W. Jüngling, P. Pilcher, S. Selberherr, E. Guerrero und H. Pötzl, IEEE Transaction on Elektron Devices **32** (1985) 156.
- 67 W. Frank, Def. And Diff. Forum **143–147** (1997) 695.

- 68 A.F. Hollemann und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91. bis 100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985.
- 69 W. Frank, persönliche Mitteilung (2002).
- 70 M. Christ, A. Zimmermann, A. Zerne, M. Weinmann und F. Aldinger, J. Mater. Sci. **36** (2001) 5767.
- 71 G.E. Pike, W.J. Camp, C.H. Seager und G.L. McVay, Phys. Rev. **B 10** (1974) 4909.
- 72 N.A. Stolwijk, J. Hölzl und W. Frank, Appl. Phys. **A 39** (1986) 37.

10 Tabellen

Chemische Zusammensetzung des keramischen Probenmaterials in Massenprozenten					
	Si	B	C	N	O
T21 erste Charge	46,1	5,8	28,3	16,5	2,8
T21 zweite Charge	41,2	5,5	32,8	19,3	1,0
WP69	40,0	5,7	31,8	19,1	1,7

Tabelle 1: Übersicht über die Ergebnisse der chemischen Analyse des keramischen Probenmaterials, das für die Diffusionsuntersuchungen dieser Arbeit verwendet wurde. Die Werte für Si, B, C und N sind in Massenprozent angegeben. Vernachlässigt wurde die Konzentration des in den Proben enthaltenen Wasserstoffs.

¹⁹⁵ Au-Implantationsprofile			
Material	Art der thermischen Vorbehandlung	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
a-C	Sigradur K	10,9	50,6
	Sigradur G	10,3	47,7
a-Si ₃ N ₄	1050°C	6,8	25,7
a-Si ₄ N ₃	wie hergestellt	7,1	31,2
	950°C	7,6	30,6
	1050°C	6,7	28,5
T21	wie hergestellt	8,2	32,7

Tabelle 2: Streuungen σ und Schwerpunkte x_0 der Gauß-Kurven, die numerisch an die Implantationsprofile von ¹⁹⁵Au in den in der 1. Spalte angegebenen Materialien angepasst wurden.

⁷¹ Ge-Implantationsprofile			
Material	Art der thermischen Vorbehandlung	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
a-C	Sigradur K	14,3	50,6
	Sigradur G	17,8	46,7
a-Si ₄ N ₃	wie hergestellt	11,8	31,3
T21	wie hergestellt	16,4	46,7
WP69	wie hergestellt	20,2	50,1

Tabelle 3: Streuungen σ und Schwerpunkte x_0 der Gauß-Kurven, die numerisch an die Implantationsprofile von ⁷¹Ge in den in der 1. Spalte angegebenen Materialien angepasst wurden.

¹¹ C-Implantationsprofile			
Material	Art der thermischen Vorbehandlung	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
a-C	Sigradur K	31,1	91,9
a-Si ₄ N ₃	wie hergestellt	11,4	56,5
T21	wie hergestellt	22,5	65,6

Tabelle 4: Streuungen σ und Schwerpunkte x_0 der Gauß-Kurven, die numerisch an die Implantationsprofile von ¹¹C in den in der 1. Spalte angegebenen Materialien angepasst wurden.

³¹ Si-Implantationsprofile			
Material	Art der thermischen Vorbehandlung	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
T21	wie hergestellt	32,9	102,0
	1600°C	18,4	43,7

Tabelle 5: Streuungen σ und Schwerpunkte x_0 der Gauß-Kurven, die numerisch an die Implantationsprofile von ³¹Si in T21 angepasst wurden.

Anpassungen von Gauß-Kurven an ¹⁹⁵ Au-Diffusionsprofile in a-C			
Temperatur T [°C]	Diffusionsdauer t [h]	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
833	1	13,2	42,3
863	5	20,3	28,4
905	2	12,0	28,2
908	5	23,2	16,6
983	19	10,0	5,2
1100	22		
1245	5		

Tabelle 6: Temperaturen und Diffusionsdauern bei den Untersuchungen zur ¹⁹⁵Au-Diffusion in a-C. σ und x_0 sind die Streuungen und Schwerpunkte der an die Messpunkte angepassten Gauß-Kurven.

Anpassungen von Gauß-Kurven an ^{71}Ge -Diffusionsprofile in a-C			
Temperatur T [°C]	Diffusionsdauer t	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
531	65 h 20 min	15,7	47,2
605	24 h	15,7	43,5
700	63 h	18,7	36,7
860	15 h	15,0	39,1
1027	16 h 57 min	21,1	23,7
1095	1 h	24,7	47,0
1152	1 h	29,2	55,4
1155	5h	34,0	45,3
1152	1 h 30 min		
1248	1 h		

Tabelle 7: Temperaturen und Diffusionsdauern bei den Untersuchungen zur ^{71}Ge -Diffusion in a-C. σ und x_0 sind die Streuungen und Schwerpunkte der an die Messpunkte angepassten Gauß-Kurven.

Diffusion von ^{195}Au in a-Si ₄ N ₃ im Herstellungszustand			
Temperatur T [°C]	Diffusionsdauer t [h]	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m ² s ⁻¹]
853	1	122,1	$1,0 \cdot 10^{-18}$
870	1	69,9	$3,4 \cdot 10^{-19}$
936	4		

Tabelle 8: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in a-Si₄N₃ im Herstellungszustand. Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente.

Diffusion von ^{195}Au in bei 950°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$			
Temperatur T [$^\circ\text{C}$]	Diffusionsdauer t [min]	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
882	20		
890	20		
900	20	232,9	$1,1 \cdot 10^{-17}$
914	20	629,8	$8,2 \cdot 10^{-17}$
926	20	736,6	$1,1 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 9: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in bei 950°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente.

Diffusion von ^{195}Au in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$			
Temperatur T [$^\circ\text{C}$]	Diffusionsdauer t	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
869	1 h 30 min		
882	20 min	226,5	$1,1 \cdot 10^{-17}$
890	20 min	261,7	$1,4 \cdot 10^{-17}$
900	30 min	358,8	$1,8 \cdot 10^{-17}$
923	20 min	324,8	$2,2 \cdot 10^{-17}$
952	15 min	560,0	$8,7 \cdot 10^{-17}$
1020	1 h		

Tabelle 10: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente.

Diffusion von ^{71}Ge in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$			
Temperatur T [$^\circ\text{C}$]	Diffusionsdauer t	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
920	64h		
923	65 h		
936	46 h	239,8	$8,7 \cdot 10^{-20}$
946	18 h 30 min	166,8	$1,0 \cdot 10^{-19}$
966	16 h 35 min	195,5	$1,6 \cdot 10^{-19}$
979	6 h 15 min	141,5	$2,2 \cdot 10^{-19}$
1002	3 h 20 min	151,4	$4,8 \cdot 10^{-19}$
1015	2 h	156,1	$8,5 \cdot 10^{-19}$

Tabelle 11: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente.

Diffusion von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand			
Temperatur T [°C]	Diffusionsdauer t	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
700	71 h 45 min		
918	24 h		
1040	17 h 15 min	117,4	$5,5 \cdot 10^{-20}$
1100	17 h 25 min	150,4	$9,0 \cdot 10^{-20}$
1150	12 h 20 min	253,8	$3,6 \cdot 10^{-19}$
1200	3 h	166,2	$6,4 \cdot 10^{-19}$
1256	1 h 15 min	176,8	$1,7 \cdot 10^{-18}$
1327	20 min	150,9	$4,7 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 12: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand. Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente.

Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand (T21)			
Temperatur T [°C]	Diffusionsdauer t	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
1127	71 h	109,6	$1,1 \cdot 10^{-20}$
1151	64 h 50 min	125,7	$1,7 \cdot 10^{-20}$
1175	24 h	106,5	$3,3 \cdot 10^{-20}$
1203	13 h 42 min	118,2	$7,0 \cdot 10^{-20}$
1227	6h 40 min	89,3	$8,3 \cdot 10^{-20}$
1252	4h	101,7	$1,8 \cdot 10^{-19}$
1267	3 h	95,7	$2,1 \cdot 10^{-19}$
1307	80 min	99,1	$5,0 \cdot 10^{-19}$
1327	40 min	74,0	$5,7 \cdot 10^{-19}$
1347	20 min	72,9	$1,110^{-18}$
1367	10 min	58,3	$1,4 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 13: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand (T21). Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente.

Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand (WP69)			
Temperatur T [°C]	Diffusionsdauer t	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
1123	24 h	202,2	$1,2 \cdot 10^{-19}$
1154	14 h	198,2	$1,9 \cdot 10^{-19}$
1186	3 h 30 min	131,9	$3,5 \cdot 10^{-19}$
1212	2 h 30 min	161,0	$7,2 \cdot 10^{-19}$
1226	2 h 30 min	226,6	$1,4 \cdot 10^{-18}$
1246	2 h 30 min	230,0	$1,5 \cdot 10^{-18}$
1268	3 h	289,2	$1,9 \cdot 10^{-18}$
1270	1 h	173,1	$2,0 \cdot 10^{-18}$
1304	1 h 10 min	318,6	$6,0 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 14: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand (WP69). Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente.

Diffusion von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach thermischer Vorbehandlung bei 1600°C			
Temperatur T [$^\circ\text{C}$]	Diffusionsdauer t	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
1010	48 h	123,0	$2,7 \cdot 10^{-20}$
1031	16 h 40 min	98,0	$4,0 \cdot 10^{-20}$
1044	16 h 30 min	12,3	$6,8 \cdot 10^{-20}$
1051	17 h	140,9	$8,1 \cdot 10^{-20}$
1070	17 h	173,1	$1,2 \cdot 10^{-19}$
1093	17 h	241,5	$2,4 \cdot 10^{-19}$
1112	6 h	171,6	$3,4 \cdot 10^{-19}$
1147	4 h 30 min	180,2	$5,0 \cdot 10^{-19}$
1156	2 h 40 min	209,0	$1,1 \cdot 10^{-18}$
1172	1 h	165,8	$1,9 \cdot 10^{-18}$
1268	3 h		
1271	1h		

Tabelle 15: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente.

Diffusion von ^{11}C in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach thermischer Vorbehandlung bei 1600°C			
Temperatur T [$^\circ\text{C}$]	Diffusionsdauer t	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
1280	1 h	80,1	$4,4 \cdot 10^{-19}$
1300	45 min	107,7	$1,0 \cdot 10^{-18}$
1321	30 min	114,7	$1,8 \cdot 10^{-18}$
1350	20 min	126,3	$3,3 \cdot 10^{-18}$
1370	20 min	153,1	$4,8 \cdot 10^{-18}$
1395	10 min	138,3	$7,3 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 16: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{11}C in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente.

Diffusion von ^{31}Si in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach thermischer Vorbehandlung bei 1600°C			
Temperatur T [$^\circ\text{C}$]	Diffusionsdauer t [min]	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
1220	30	40,8	$2,3 \cdot 10^{-19}$
1240	20	47,0	$4,6 \cdot 10^{-19}$
1270	20	51,6	$5,5 \cdot 10^{-19}$
1297	15	61,4	$1,0 \cdot 10^{-18}$
1325	10	55,9	$1,3 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 17: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{31}Si in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Die Tabelle enthält zudem Angaben über Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Diffusionsexperimente

Arrhenius-Parameter der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge , ^{31}Si und ^{11}C in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$			
Material	Radioisotop	H [eV]	D_0 [m^2s^{-1}]
T21 im Herstellungszustand	^{71}Ge	4,0	$2,4 \cdot 10^{-6}$
WP69 im Herstellungszustand	^{71}Ge	4,0	$2,8 \cdot 10^{-5}$
T21 bei 1600°C vorgetempert	^{71}Ge	4,3	$1,2 \cdot 10^{-3}$
T21 bei 1600°C vorgetempert	^{31}Si	4,2	$2,3 \cdot 10^{-5}$
T21 bei 1600°C vorgetempert	^{11}C	4,2	$2,3 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 18: Diffusionsenthalpien und präexponentielle Faktoren der ^{71}Ge -, ^{31}Si - und ^{11}C -Diffusion in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ in unterschiedlichen Herstellungszuständen (T21 und WP69) sowie in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$.

11 Abbildungen

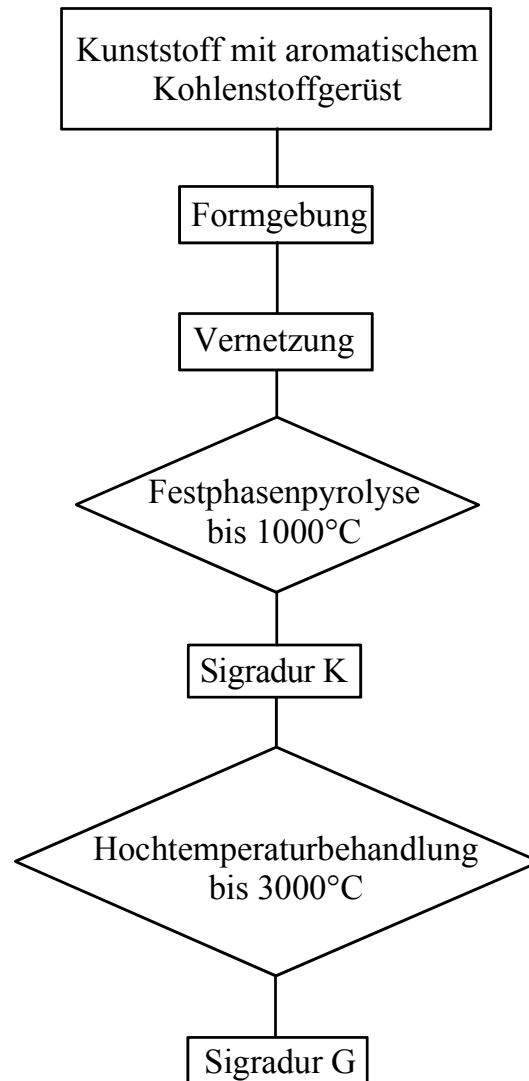


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens von pyrolytischem, amorphem Kohlenstoff [30].

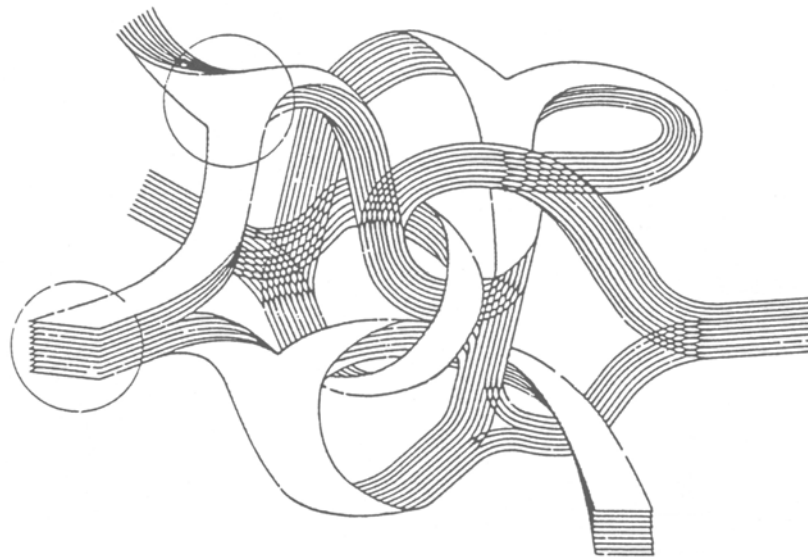


Abbildung 2: Strukturmodell von Glaskohlenstoff [30].

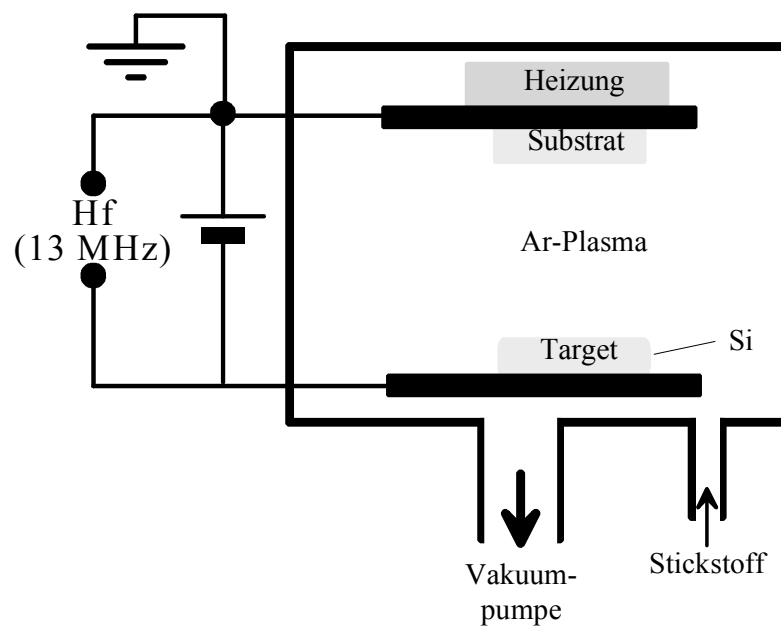


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Hochfrequenz-Kathodenzerstäubungsanlage zur Herstellung der Siliziumnitride $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $a\text{-Si}_4\text{N}_3$ [31].

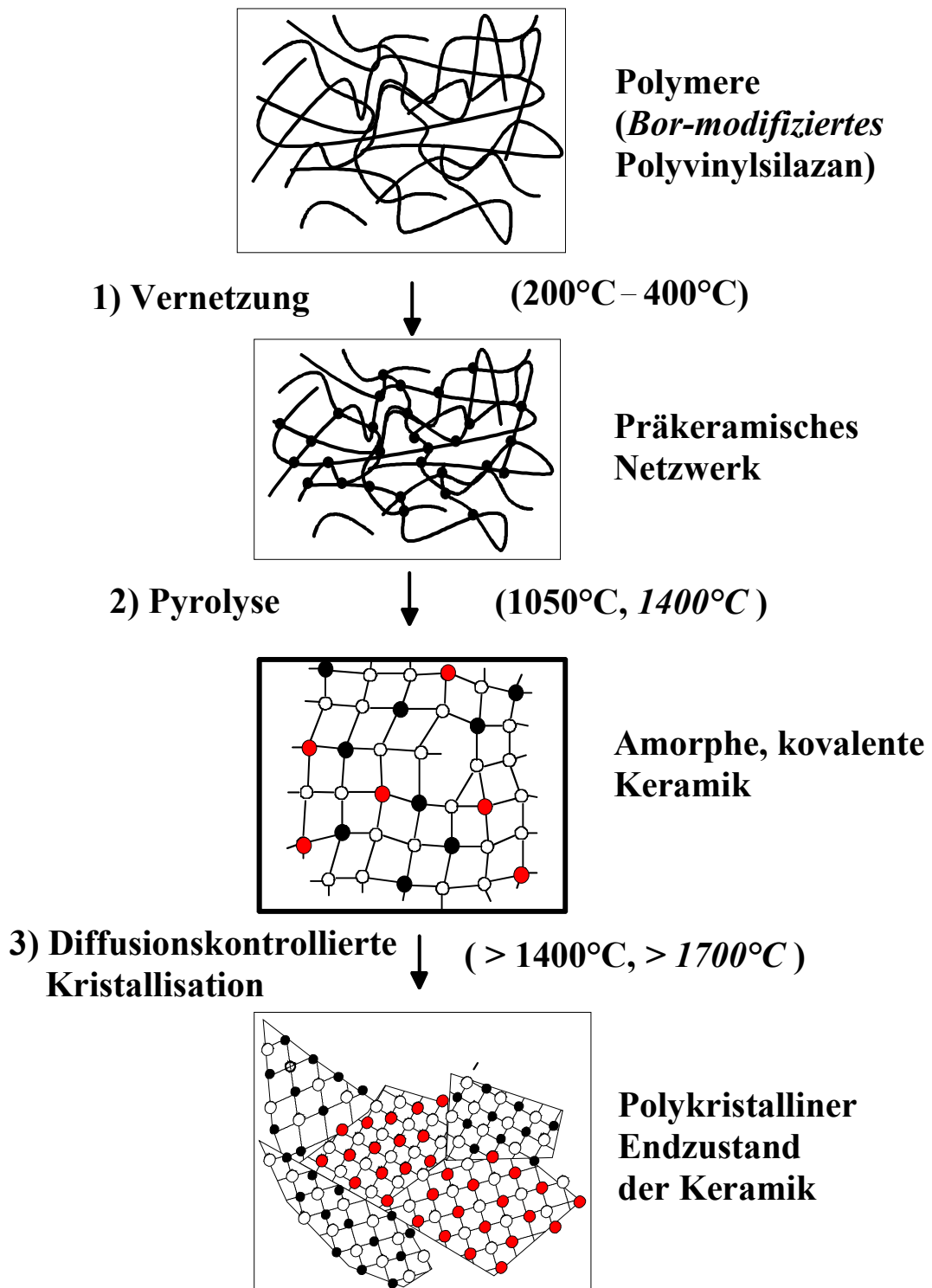


Abbildung 4: Herstellungsweg vom Polymer zur Keramik. Die Angaben für die borhaltige Keramik sind kursiv.

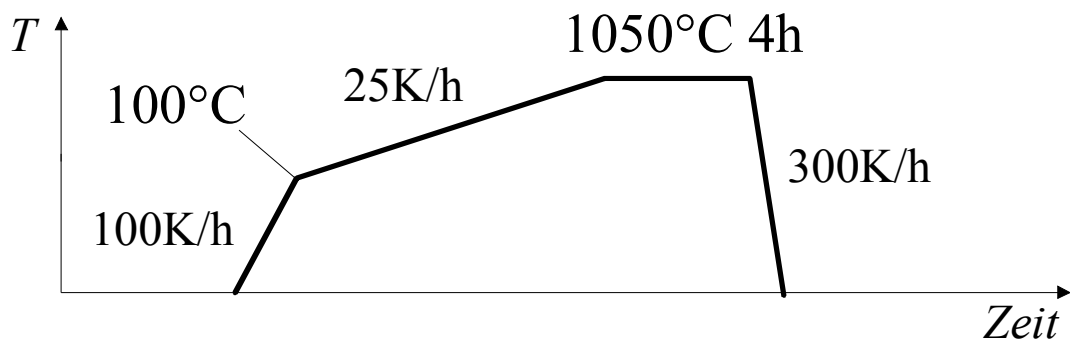


Abbildung 5: Temperatur-(T -)Rampe bei der Pyrolyse von $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ sowie für alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten thermischen Vorbehandlungen bei 1050°C .

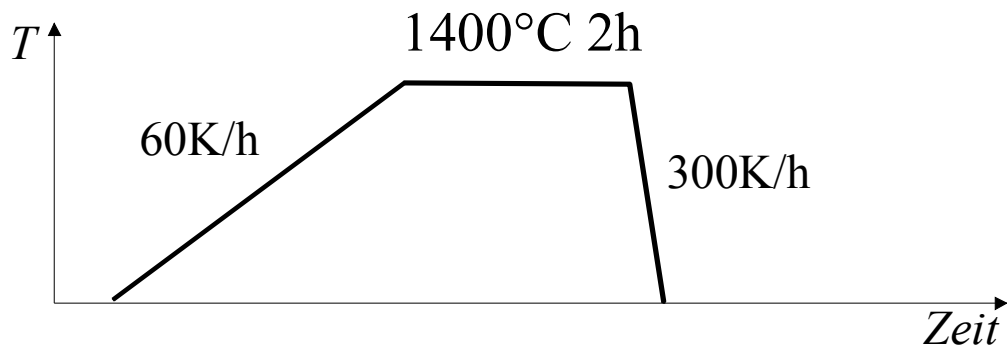


Abbildung 6: Temperatur-(T -)Rampe bei der Pyrolyse von $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21).

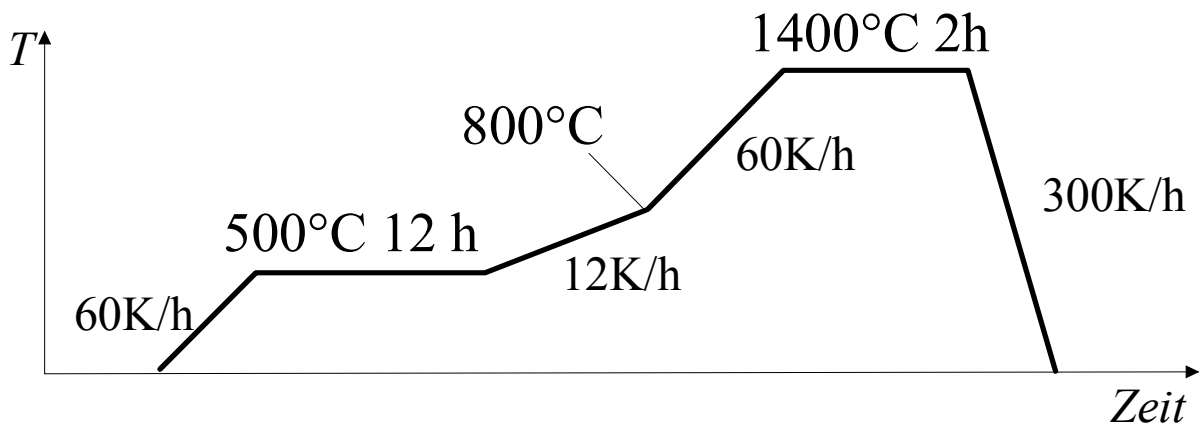


Abbildung 7: Temperatur-(T -)Rampe bei der Pyrolyse von $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69).

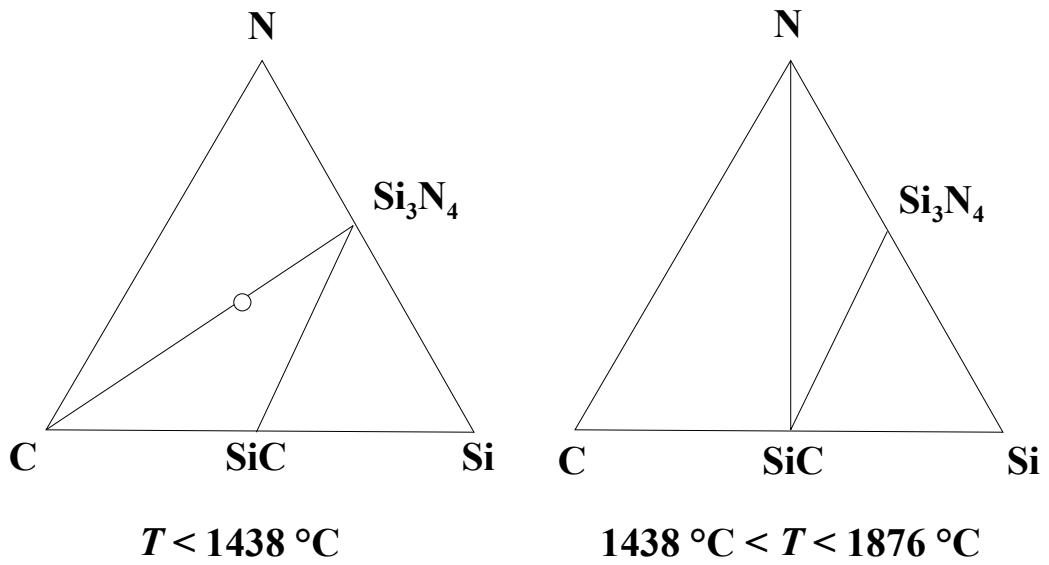


Abbildung 8: Isotherme Schnitte durch das von Weiss und Mitarbeitern [44] berechnete Phasendiagramm von Si–C–N. Der Kreis markiert Material der Zusammensetzung $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_3$.

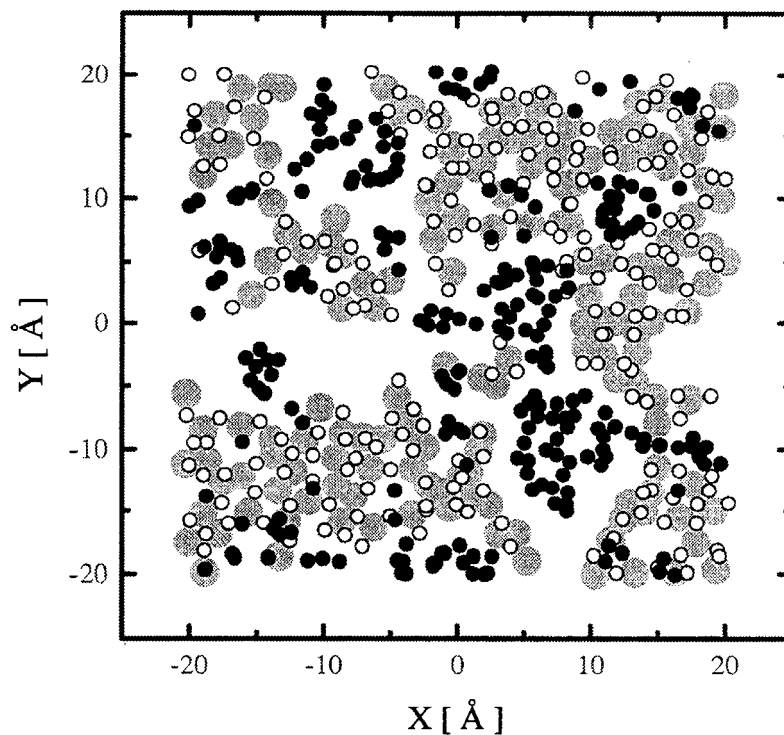


Abbildung 9: Resultate einer inversen Monte-Carlo-Simulation der Struktur von $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ aus Streudaten nach Dürr [23]. Graue Kreise repräsentieren Siliziumatome, weiße Stickstoffatome und schwarze Kohlenstoffatome.

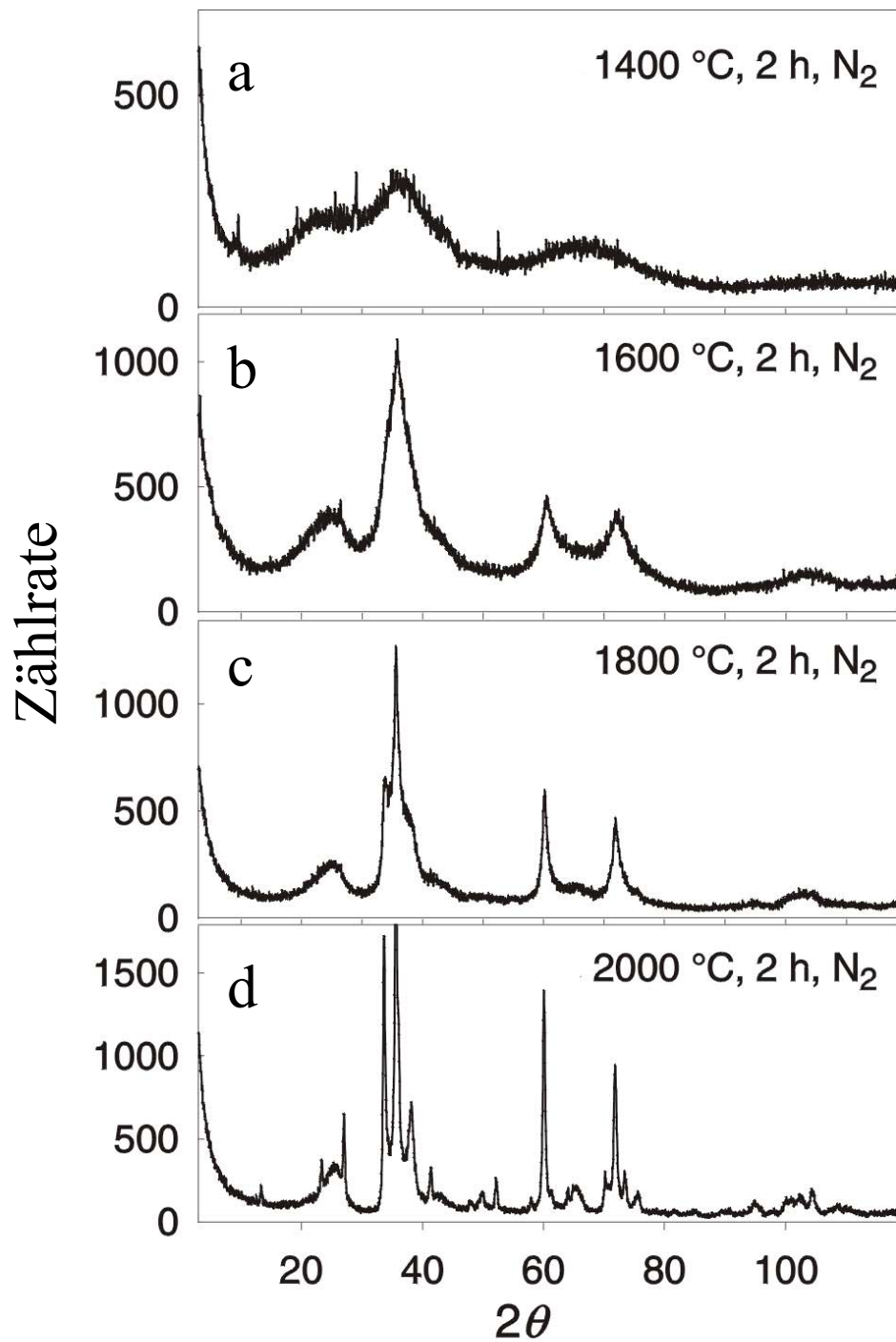


Abbildung 10: Ergebnisse von Röntgen-Streuexperimenten an $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand T21 (a) und nach unterschiedlichen Temperaturen (b–d) in N_2 -Atmosphäre [46].

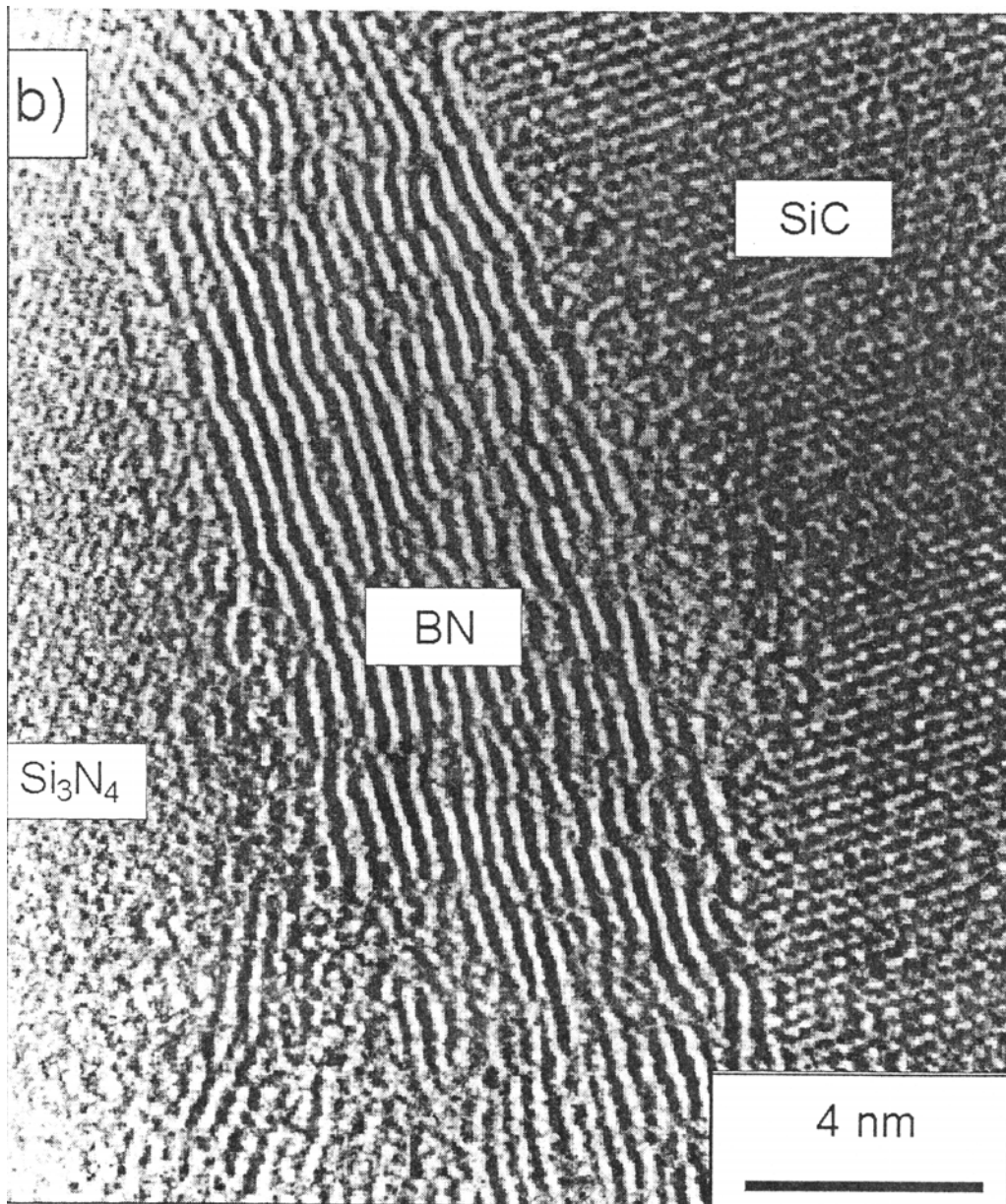


Abbildung 11: Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer kristallisierten Si-B-C-N-Keramik [11].

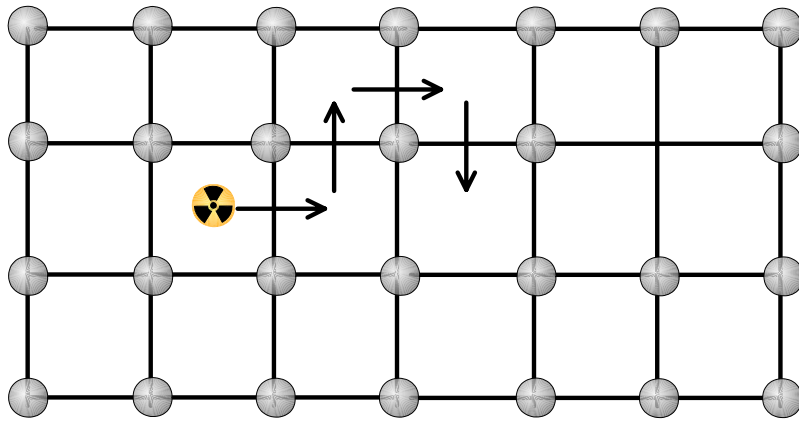


Abbildung 12: Schematische Darstellung des direkten Zwischengitteratommechanismus. Das als radioaktiv gekennzeichnete Atom springt von einem Zwischengitteratomplatz zum nächsten.

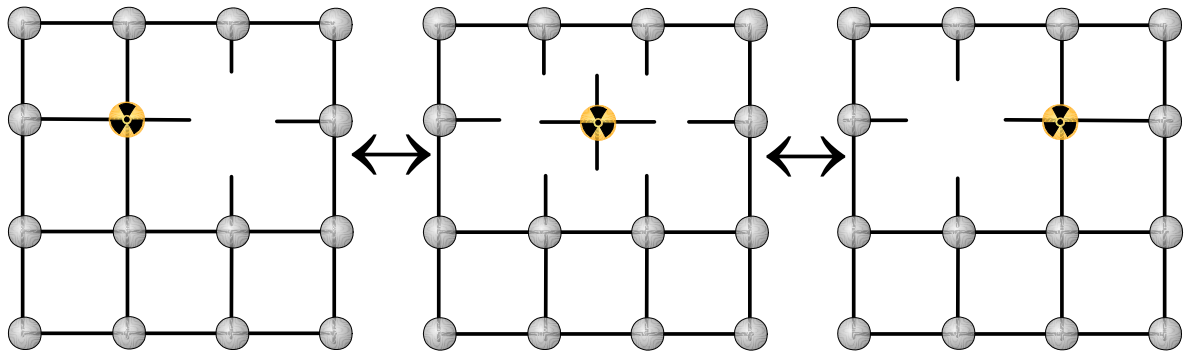


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Leerstellenmechanismus. Das als radioaktiv gekennzeichnete Fremd- oder Eigenatom macht einen Diffusionssprung durch einen Platzwechsel mit einer ursprünglich auf einem Nächsten-Nachbar-Platz sich befindenden Leerstelle.

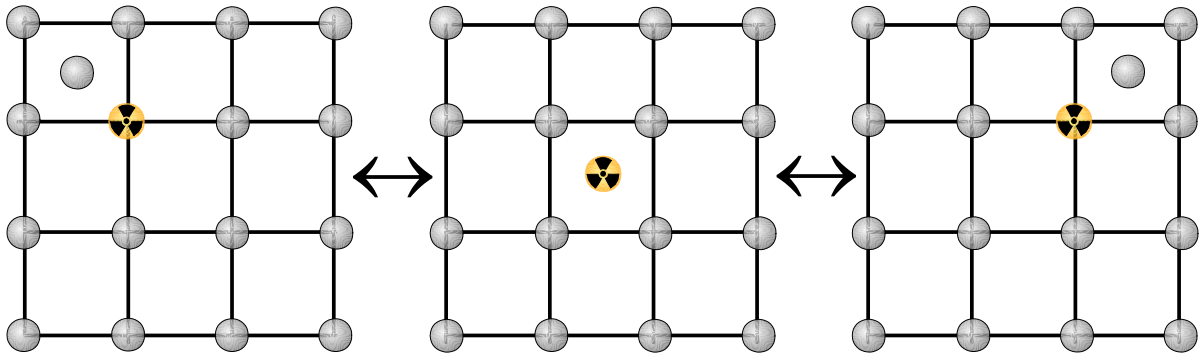


Abbildung 14: Schematische Darstellung des indirekten Eigenzwischengitteratom-Mechanismus. Ein Eigenzwischengitteratom verdrängt in einem ersten Schritt das als radioaktiv gekennzeichnete Fremd- oder Eigenatom ins Zwischengitter. In einem zweiten Schritt verdrängt dieses seinerseits ein benachbartes Atom von seinem Gitterplatz und erzeugt dabei wieder ein Eigenzwischengitteratom.

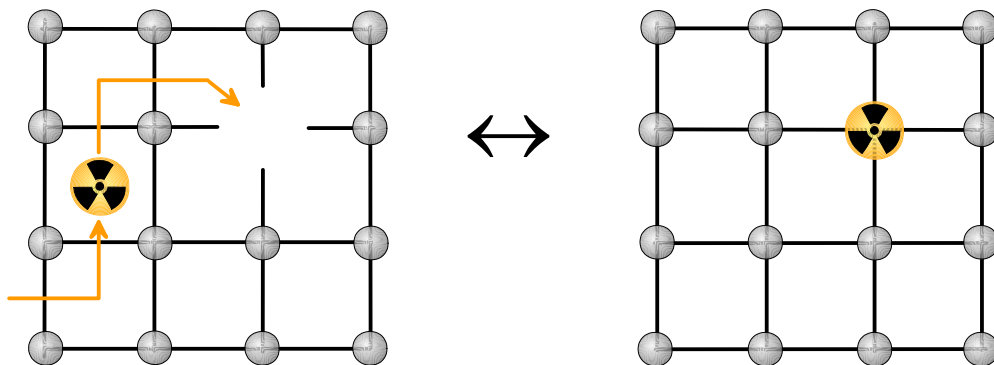


Abbildung 15: Schematische Darstellung des dissoziativen Mechanismus. Das im Zwischengitter schnell diffundierende als radioaktiv gekennzeichnete Fremdatom springt in eine Leerstelle und wird dadurch zu einem Substitutionsatom. In umgekehrter Richtung dissoziiert das Substitutionsatom in ein Fremd-Zwischengitteratom und eine Leerstelle.

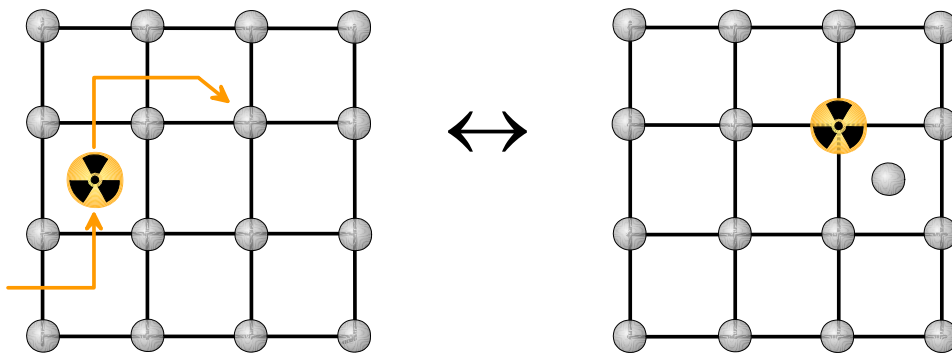


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Verdrängungsmechanismus. Das im Zwischengitter schnell diffundierende, als radioaktiv gekennzeichnete Fremdatom wird auf einem Gitterplatz unter Erzeugung eines Eigenzwischengitteratoms eingebaut. Umgekehrt kann ein Eigenzwischengitteratom substitutionell werden und dabei wieder ein substitutionelles Fremdatom ins Zwischengitter verdrängen.

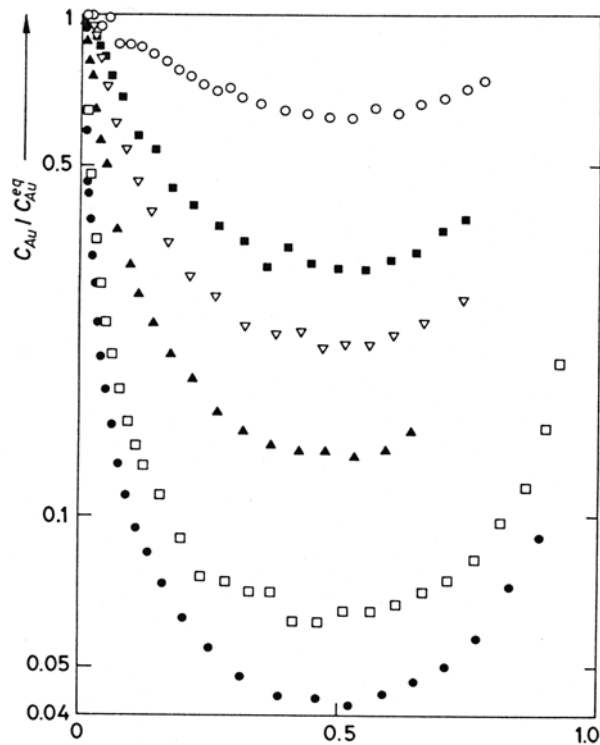


Abbildung 17: Diffusionsprofile von Gold in kristallinem Si, welche nach Temperungen bei 1273 K für unterschiedliche Diffusionsdauern (0,46 h [●]– 100,6 h [○]) gemessen wurden. Die Diffusionsprofile zeigen die für eigenzwischengitteratom-kontrollierte Diffusion über den Verdrängungsmechanismus typische U-Form [72].

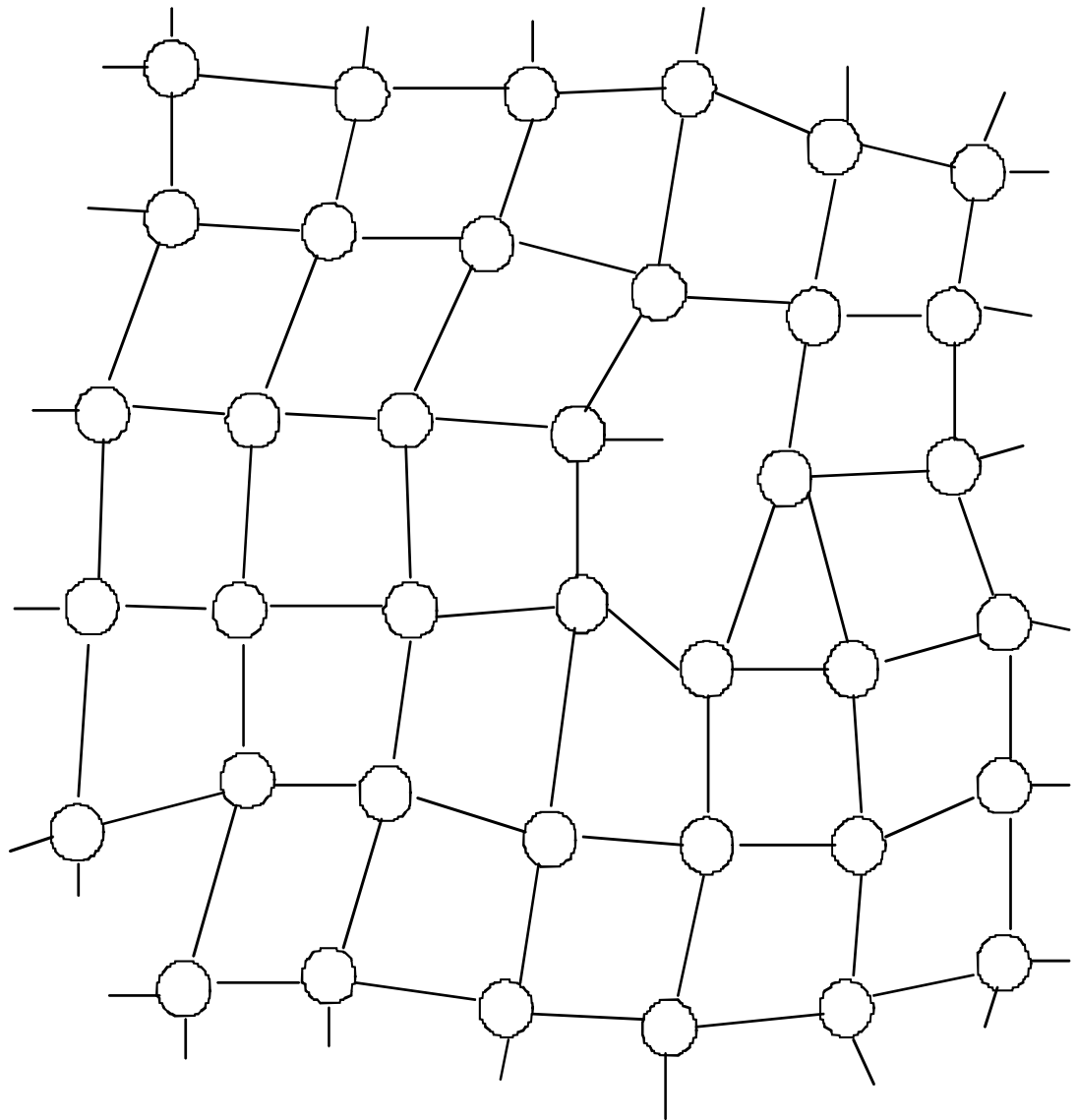


Abbildung 18: Zweidimensionales, kontinuierliches, statistisches Netzwerkmodell nach Polk [54]. Das Netzwerk wird aus vierfach koordinierten Atomen gebildet. Es enthält eine „Einfach-Leerstelle“, d.h. eine gebrochene Netzwerkmasche korreliert mit einer nicht-abgesättigten Bindung und einem Gebiet lokaler niedriger Dichte.

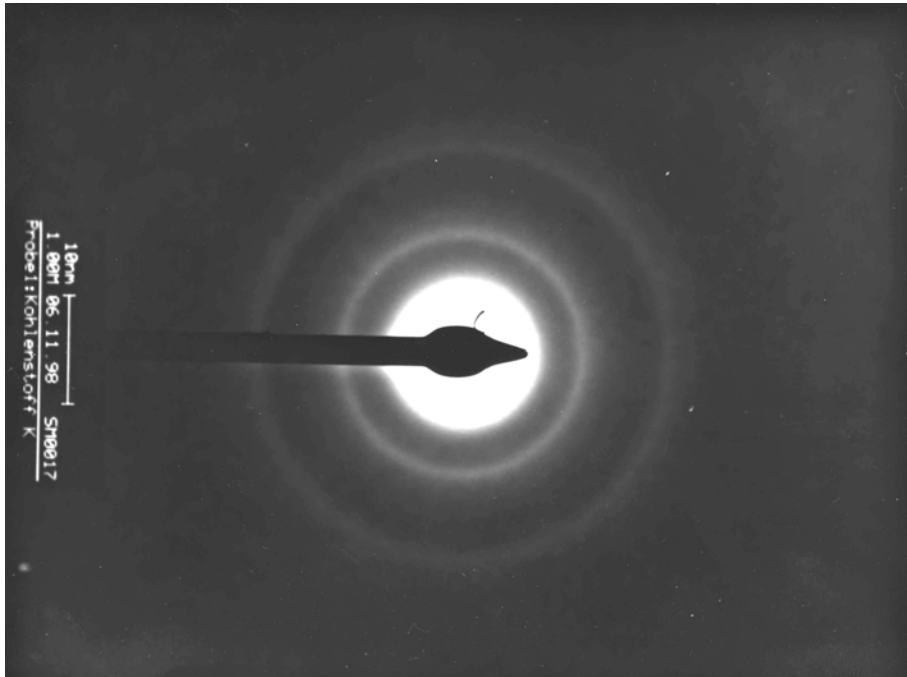


Abbildung 19: TEM-Beugungsbild von Sigradur K. Man erkennt scharfe Ringe mit einem diffusen Rand.

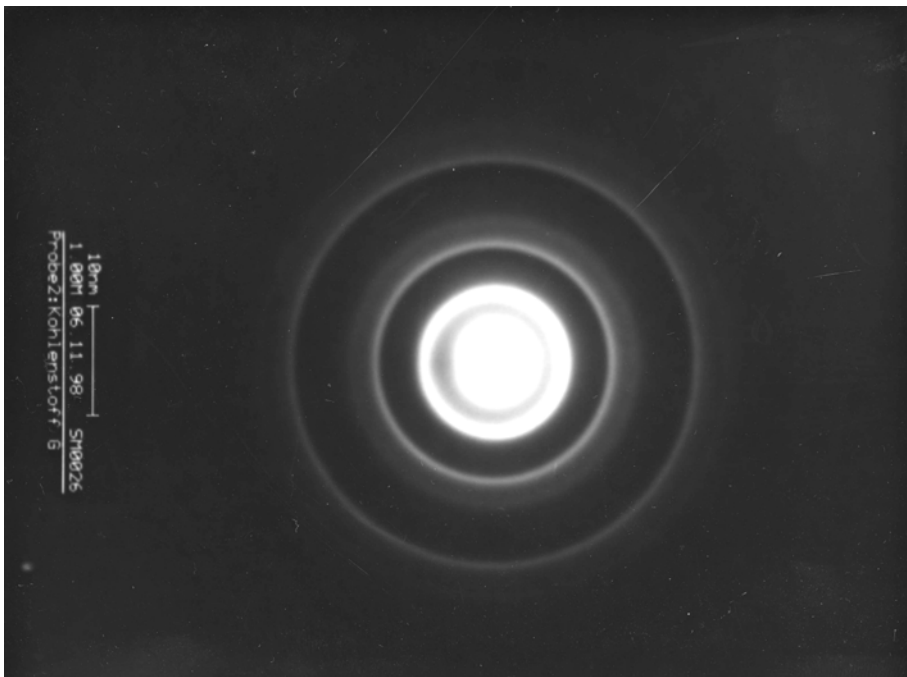


Abbildung 20: TEM-Beugungsbild von Sigradur G. Man erkennt scharfe Ringe mit einem diffusen Rand.

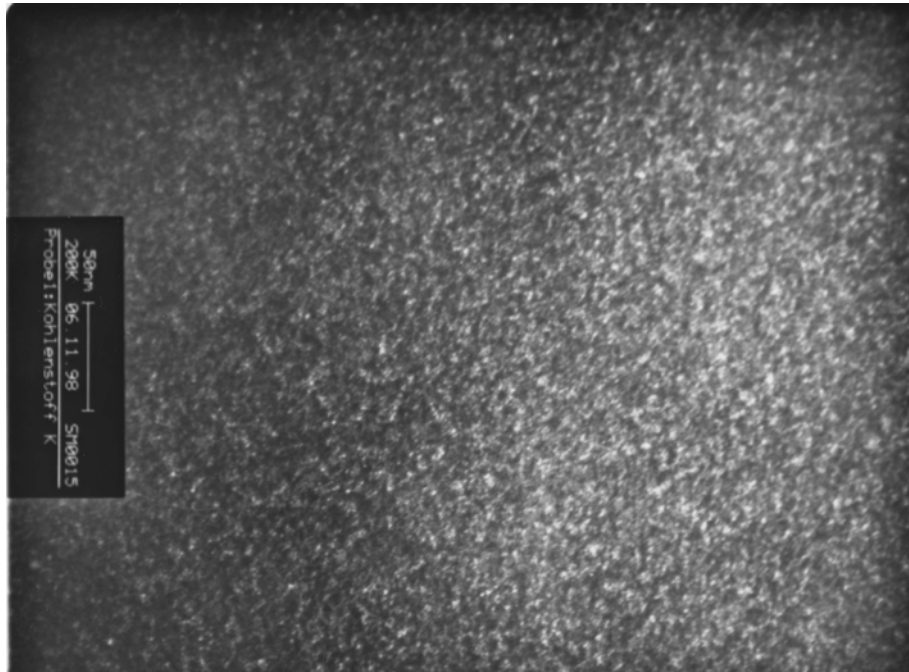


Abbildung 21: TEM-Hellfeldaufnahme von Sigradur K. Man erkennt eine marmorierte Struktur, die auf ein feinkristallines Gefüge hinweist.

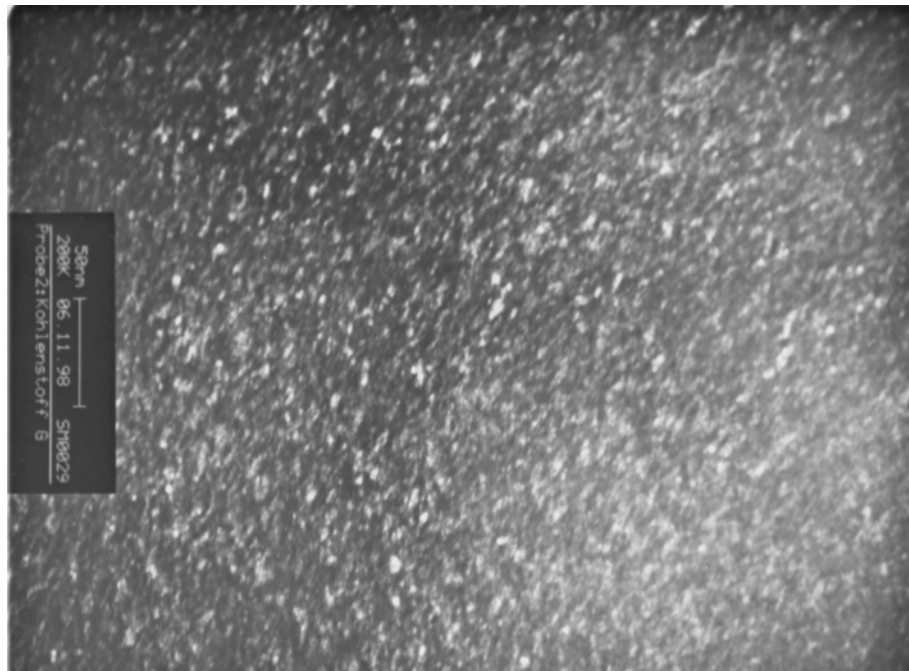


Abbildung 22: TEM-Hellfeldaufnahme von Sigradur G. Man erkennt eine marmorierte Struktur, die auf ein feinkristallines Gefüge hinweist.

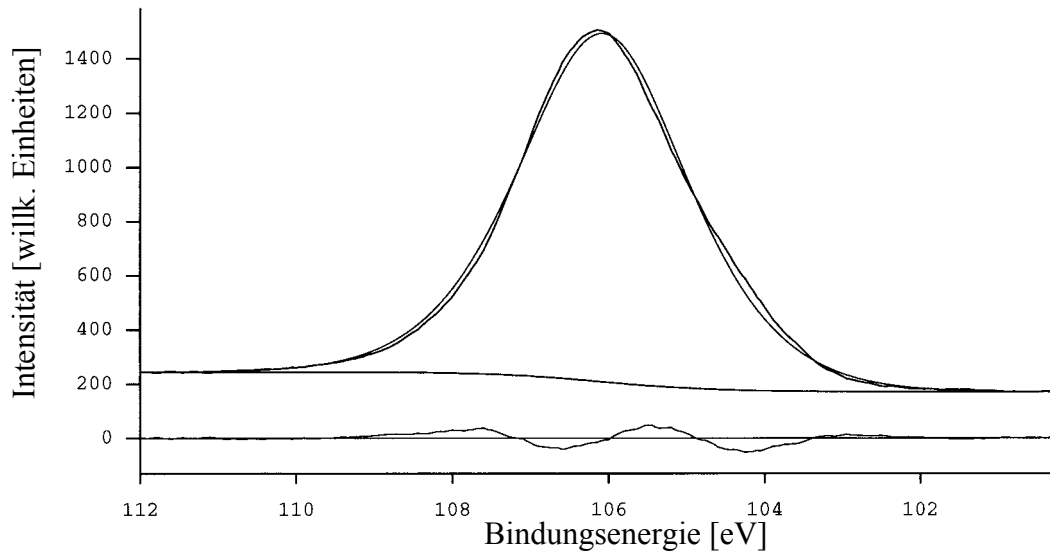


Abbildung 23: Typisches XPS-Spektrum der nichtstöchiometrischen Siliziumnitrid-Proben. Anhand derartiger Spektren wurde die exakte Zusammensetzung der Proben bestimmt.

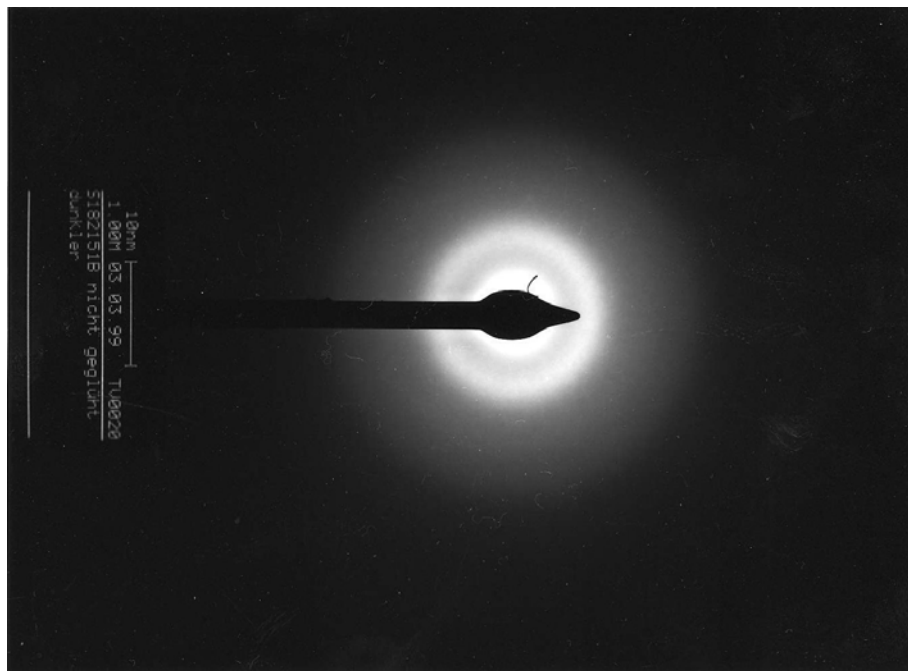


Abbildung 24: TEM-Beugungsbild von α - Si_3N_4 im Herstellungszustand. Man erkennt die für den amorphen Zustand typischen breiten Beugungsringe.

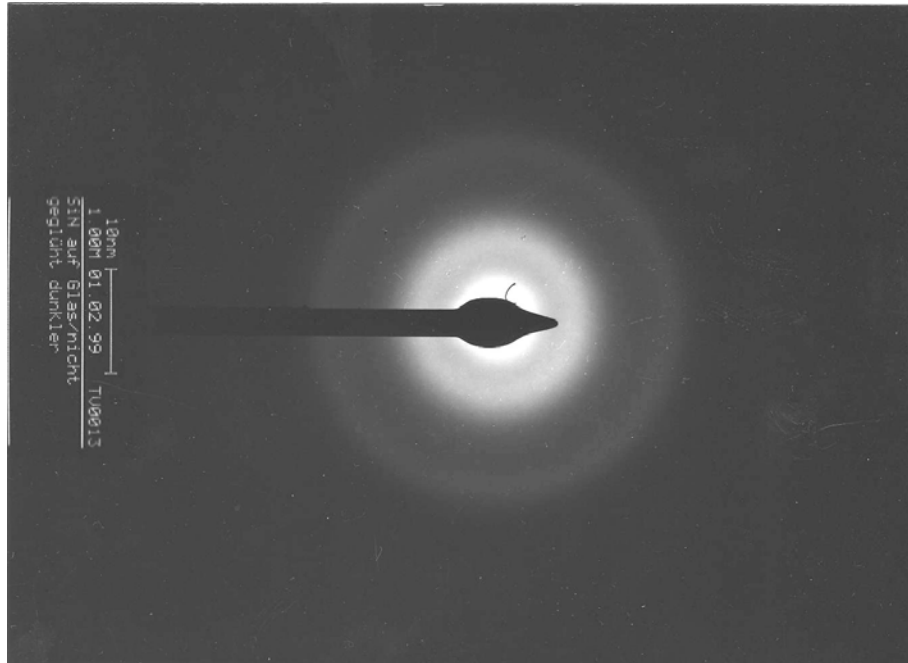


Abbildung 25: TEM-Beugungsbild von $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand. Man erkennt die für den amorphen Zustand typischen breiten Beugungsringe.

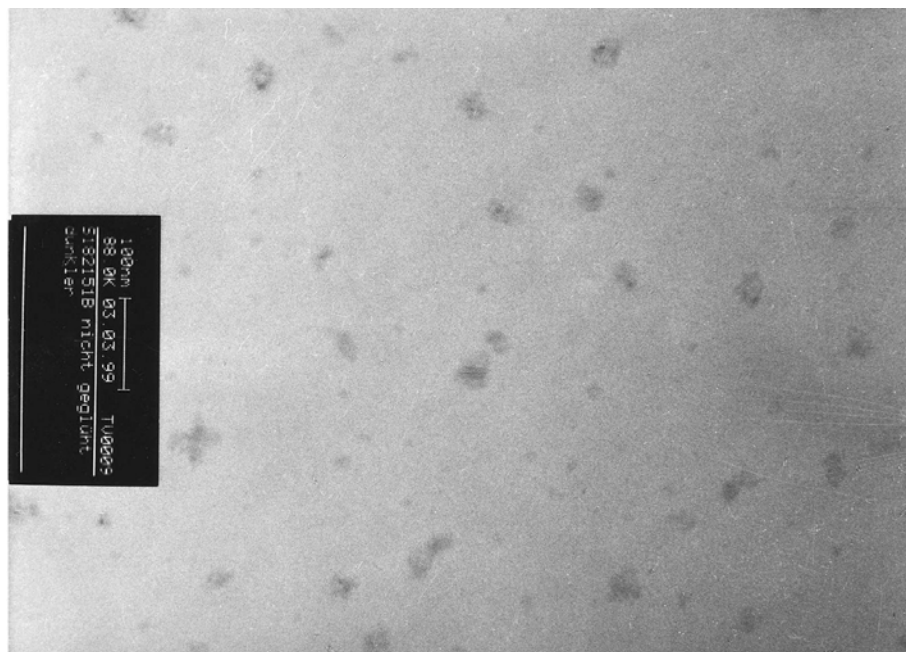


Abbildung 26: TEM-Hellfeldaufnahme von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand. Die fleckige Struktur ist substratbedingt.



Abbildung 27: TEM-Hellfeldaufnahme von a-Si₄N₃ im Herstellungszustand.

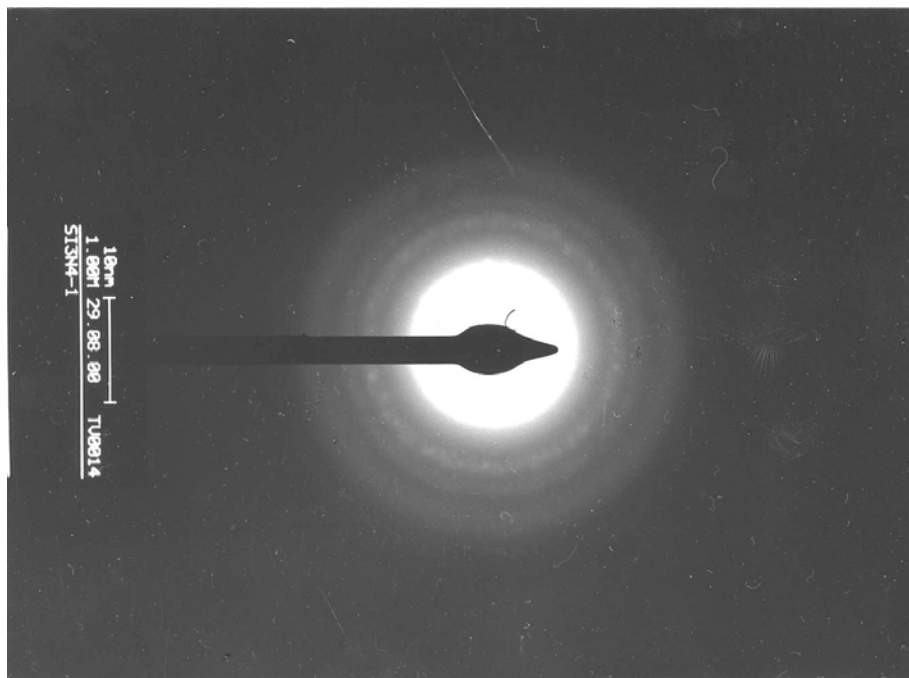


Abbildung 28: TEM-Beugungsbild von bei 1050°C thermisch vorbehandeltem a-Si₄N₃. Man erkennt bereits schärfere Ringe und einige Reflexe, die auf eine einsetzende Kristallisation der Proben hinweisen.

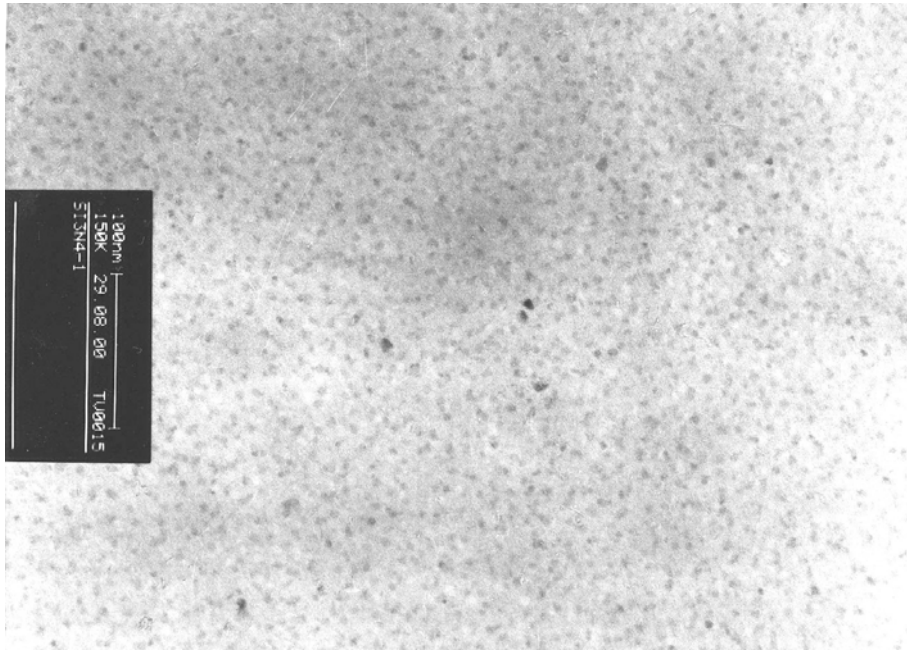


Abbildung 29: TEM-Hellfeldaufnahme von bei 1050°C thermisch vorbehandeltem α -Si₄N₃. Die fleckige Struktur spiegelt die einsetzende Kristallisation der Proben wider.



Abbildung 30: TEM-Beugungsbild von bei 1240°C thermisch vorbehandeltem α -Si₄N₃. Die Proben sind vollständig kristallisiert. Man erkennt nur noch scharfe Reflexe.

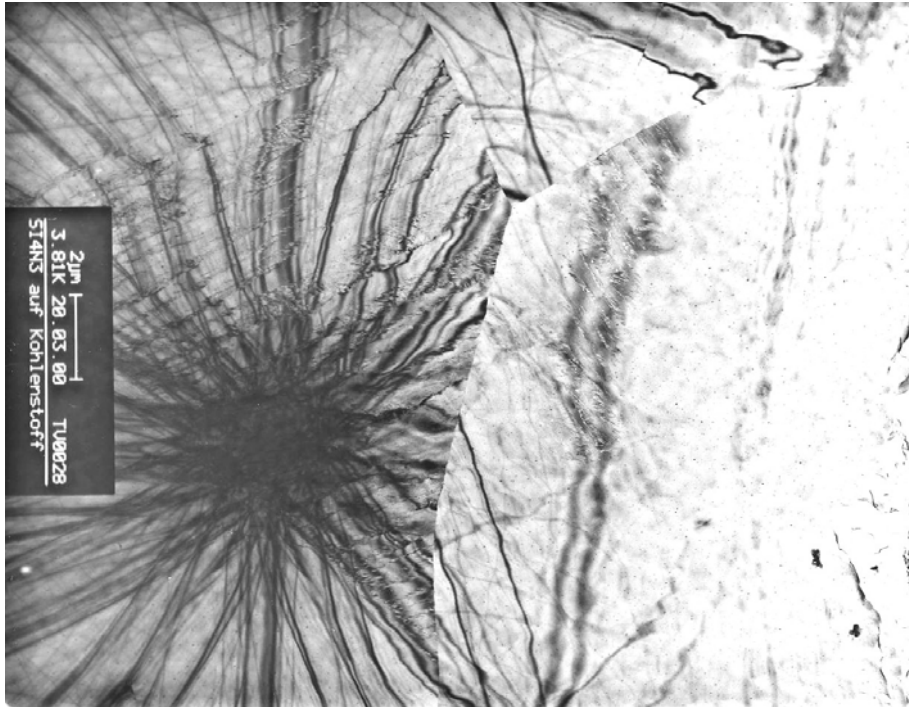


Abbildung 31: TEM-Hellfeldaufnahme von bei 1240°C thermisch vorbehandeltem α -Si₄N₃. Die Proben sind vollständig kristallisiert.

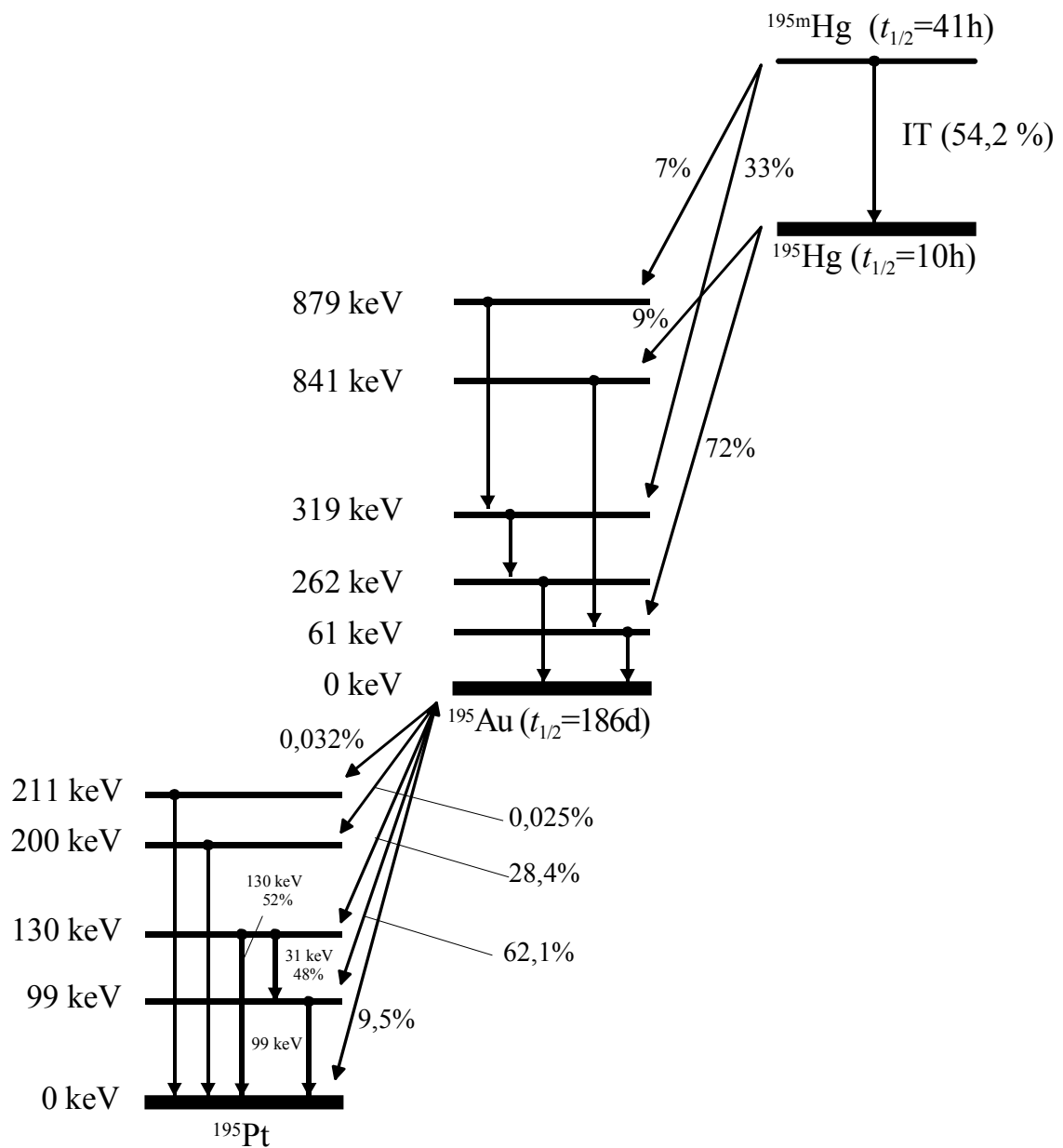


Abbildung 32: Auszug aus der Zerfallsreihe von ^{195}Hg . Dargestellt ist der für diese Arbeit relevante Zerfall des ^{195}Hg über ^{195}Au zu ^{195}Pt [59].

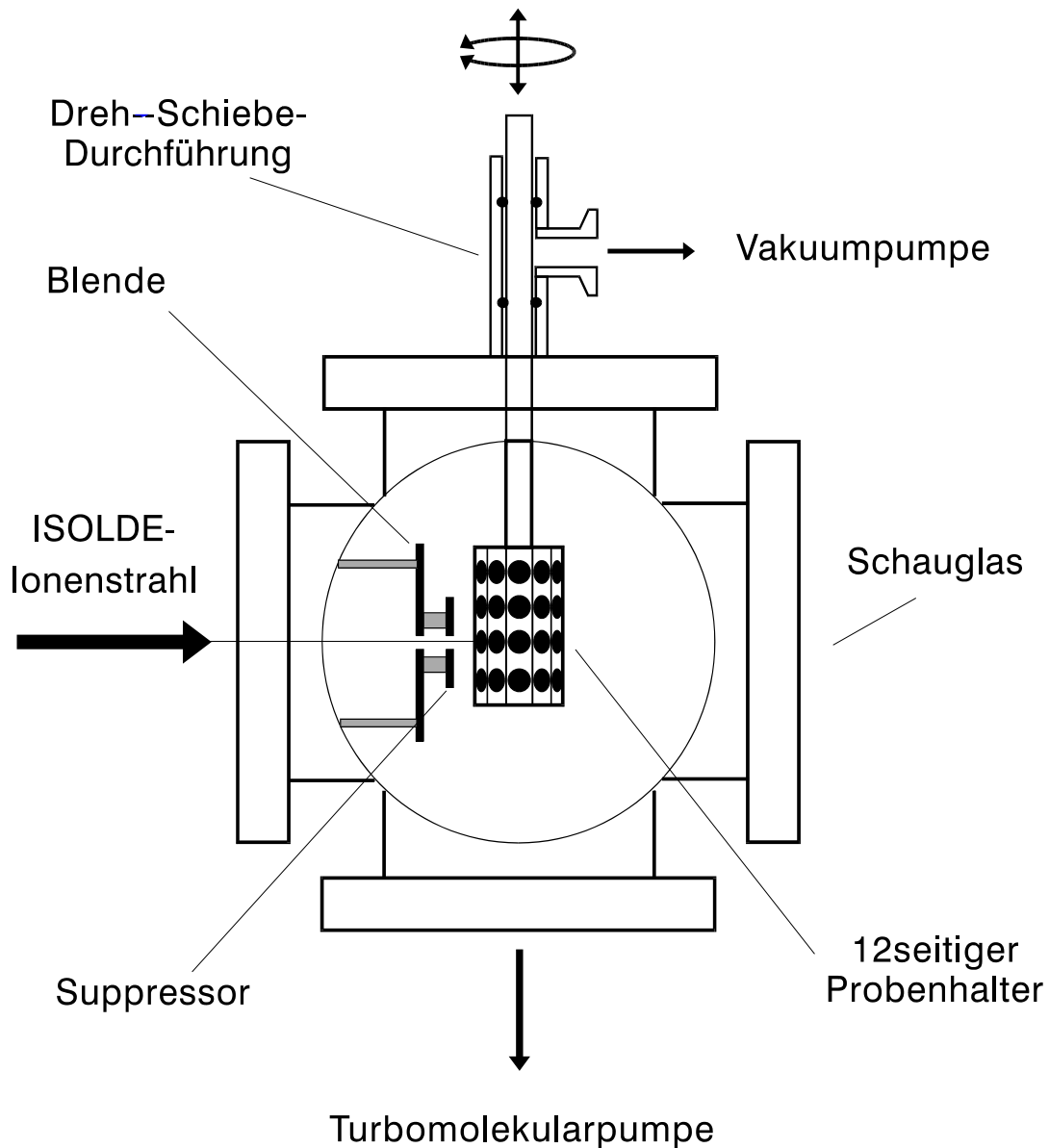


Abbildung 33: Schematische Darstellung der zu den Implantationen von ^{195}Au -Radiotracern am Europäischen Kernforschungszentrum verwendeten Implantationskammer. Die Proben werden auf Probenplättchen geklebt, die auf einem zwölfseitigen, drehbar gelagerten Probenhalter montiert werden. Der Rezipient wird durch ein Schauglas justiert und an den Beschleuniger angeflanscht. Mittels einer Turbomolekularpumpe wird ein Druck von ca. 10^{-6} mbar erzeugt, bei dem implantiert wird. Ein Suppressor, der auf einem negativen Potential von 200 V liegt, soll die Emission von Sekundärelektronen aus der Probe verhindern und so eine genaue Strahlstrommessung ermöglichen.

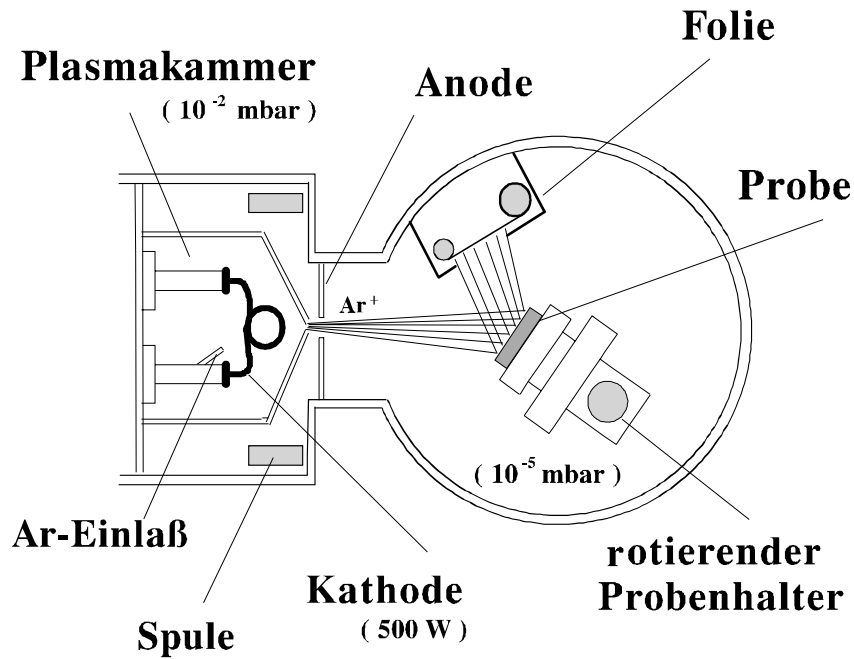


Abbildung 34: Schematische Darstellung der älteren Ionenstrahlzerstäubungsanlage.

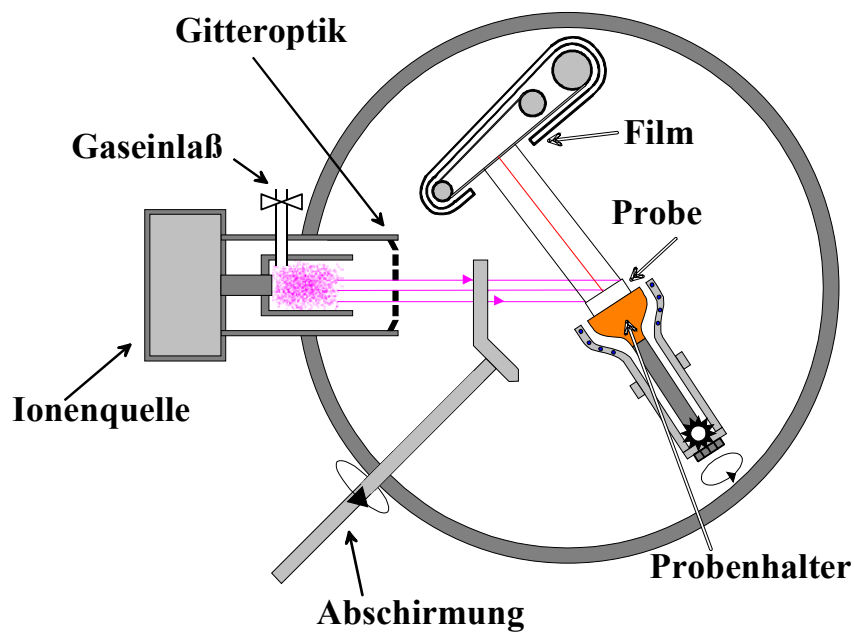


Abbildung 35: Schematische Darstellung der neuen Ionenstrahlzerstäubungsanlage. Die alte Plasmakammer wurde durch eine kommerziell erhältliche Ionenquelle der Firma Tectra ersetzt, die eine homogenere Abtragung und wesentlich höhere Abtrageraten erlaubt.

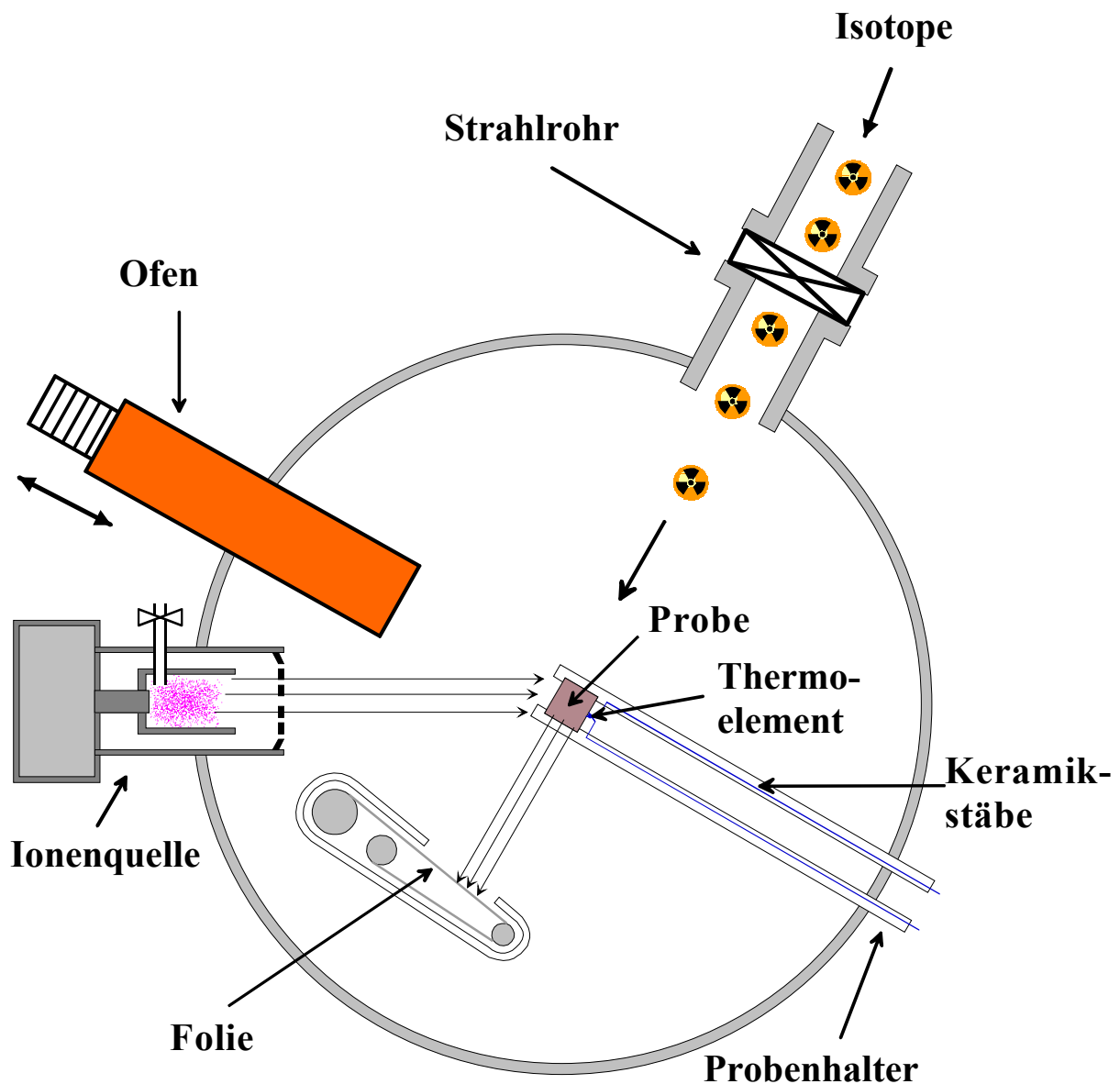


Abbildung 36: Schematische Darstellung der transportablen Anlage zur Messung der Diffusion kurzlebiger Radiotracer. Die Probe wird auf einen speziellen Probenhalter montiert. Implantation, Diffusionstemperung und Schichtenteilung können on-line und in situ unter ständiger Aufrechterhaltung des Vakuums im Rezipienten durchgeführt werden. Dadurch ist es möglich, Diffusionsuntersuchungen mit Radiotracer, deren Halbwertszeiten nur einige Minuten betragen, durchzuführen.

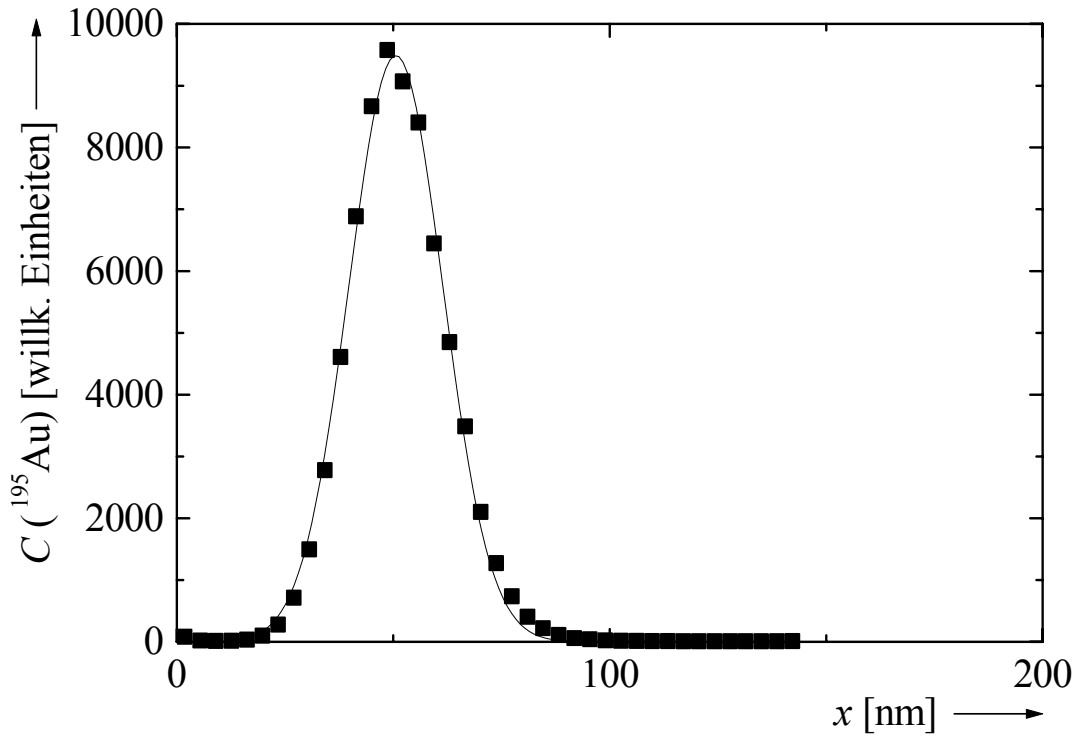


Abbildung 37: Implantationsprofil von ¹⁹⁵Au in a-C (Sigradur K). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

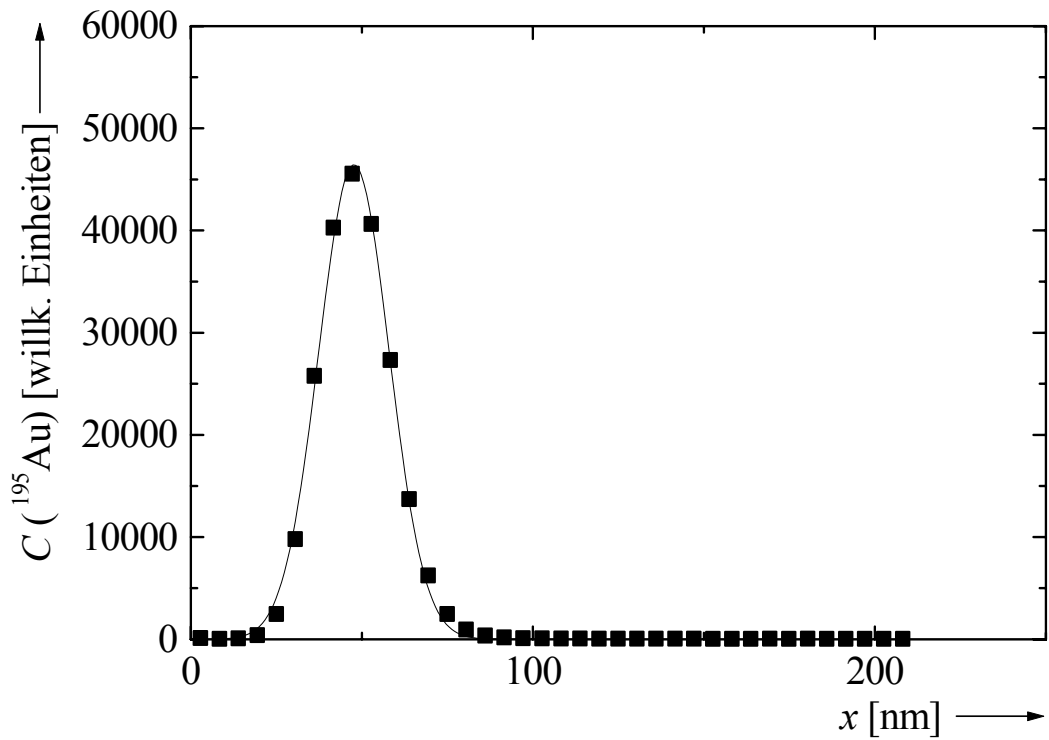


Abbildung 38: Implantationsprofil von ¹⁹⁵Au in a-C (Sigradur G). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

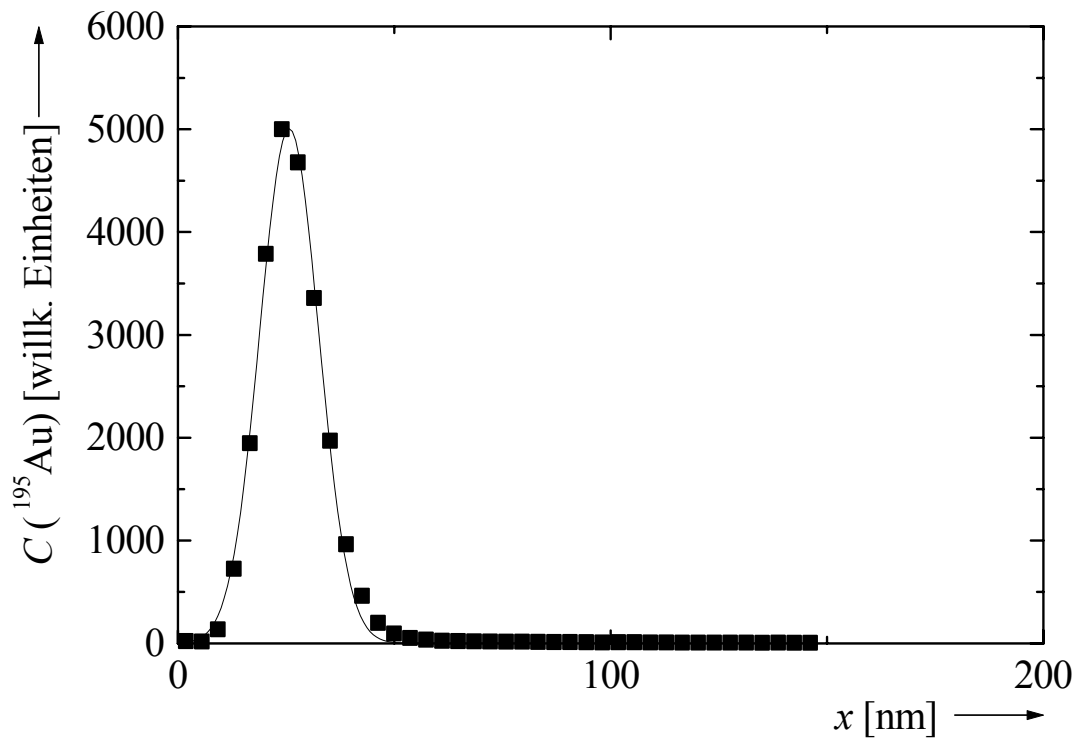


Abbildung 39: Implantationsprofil von ^{195}Au in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

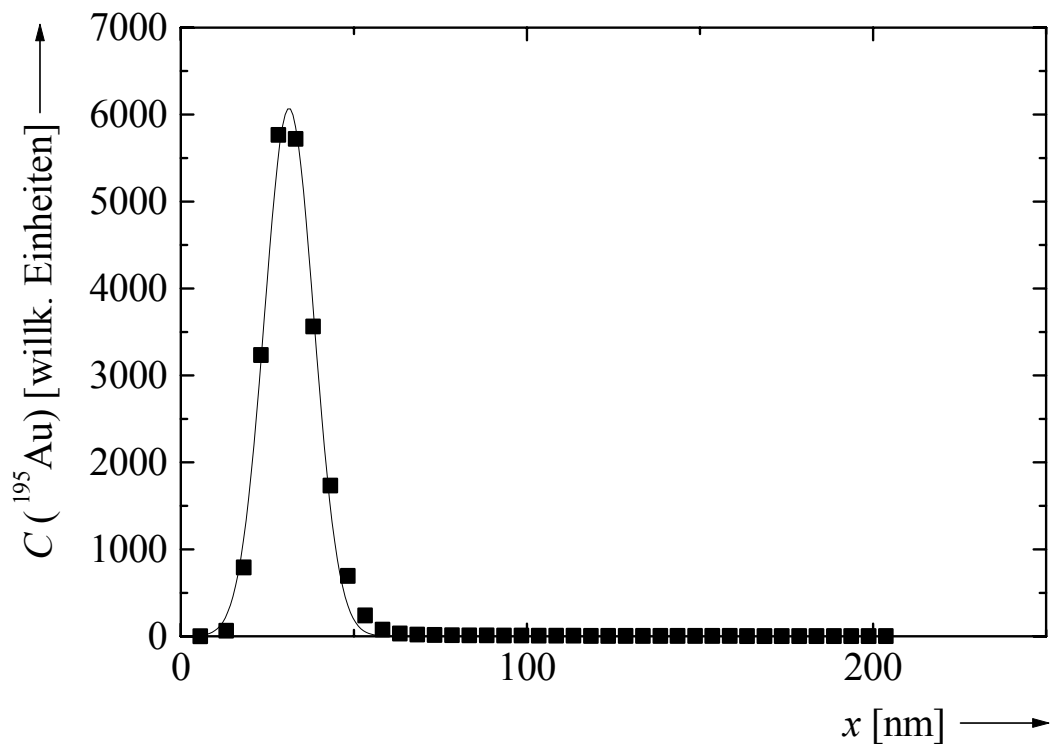


Abbildung 40: Implantationsprofil von ^{195}Au in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

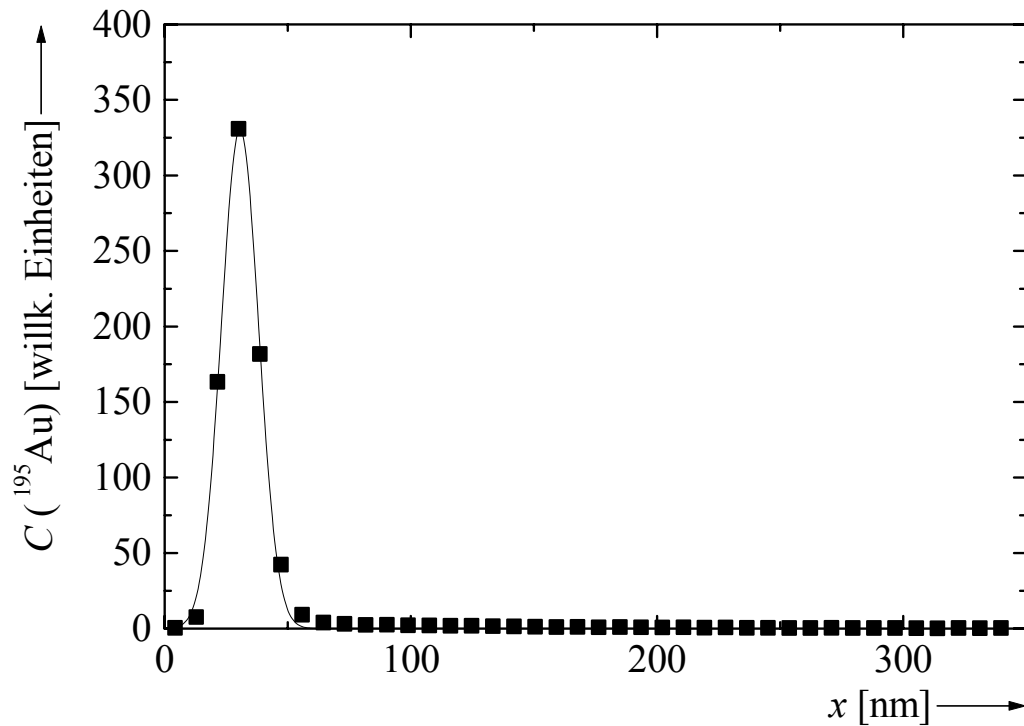


Abbildung 41: Implantationsprofil von ^{195}Au in bei 950°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

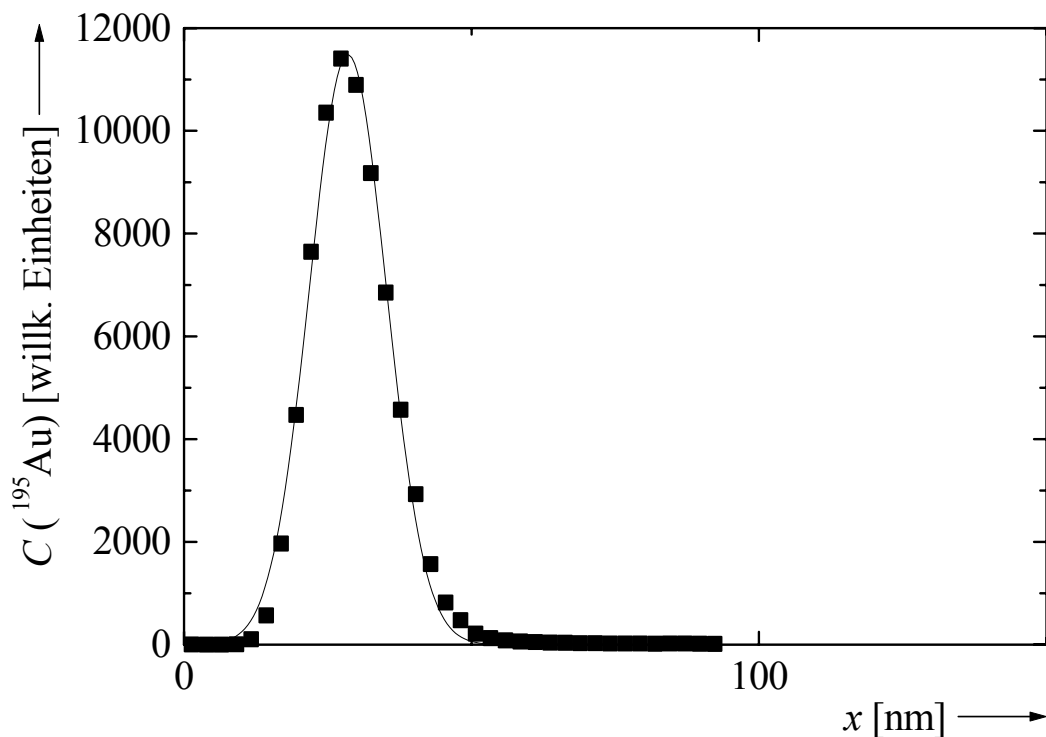


Abbildung 42: Implantationsprofil von ^{195}Au in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

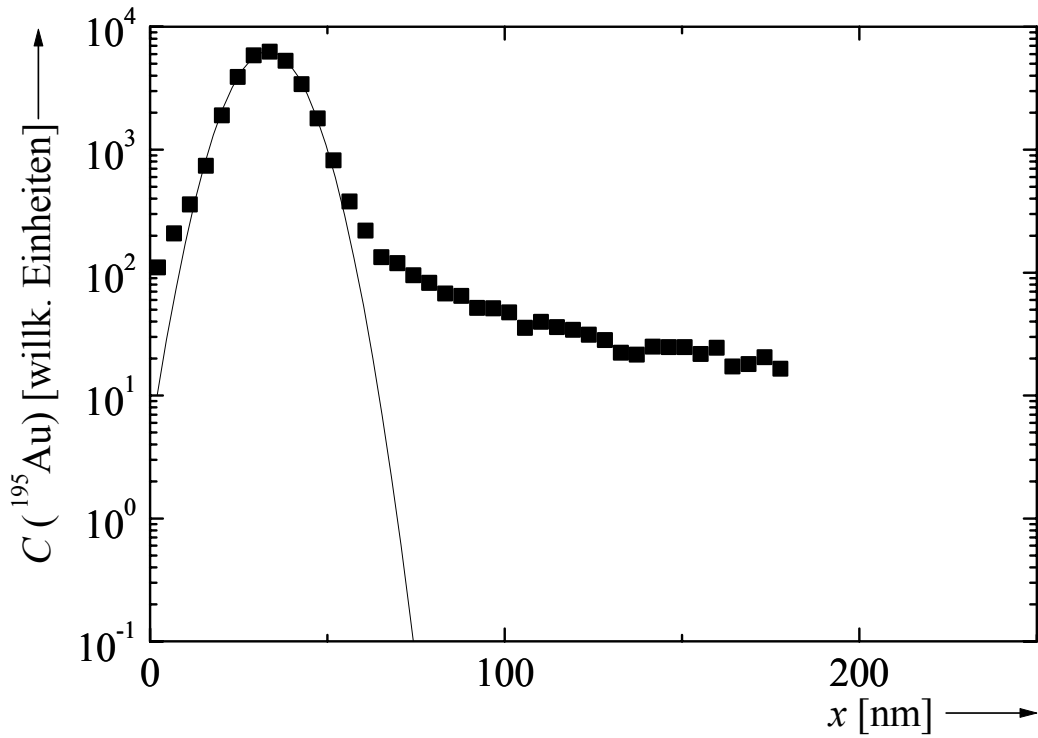


Abbildung 43: Implantationsprofil von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

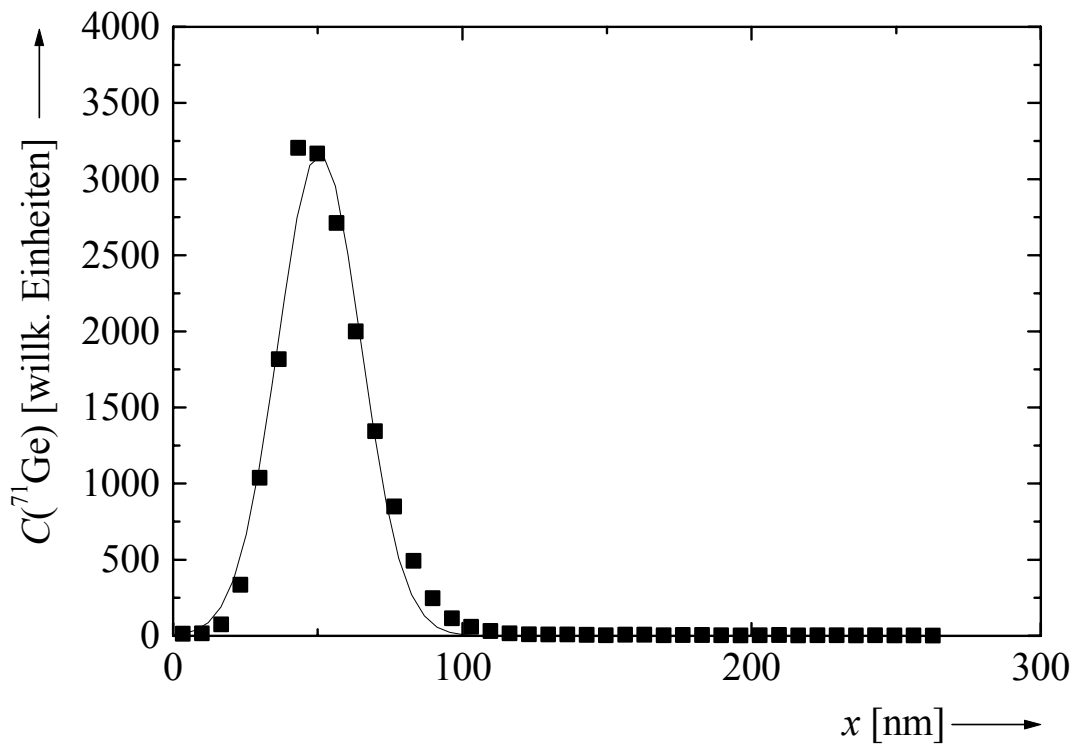


Abbildung 44: Implantationsprofil von ^{71}Ge in a-C (Sigradur K). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

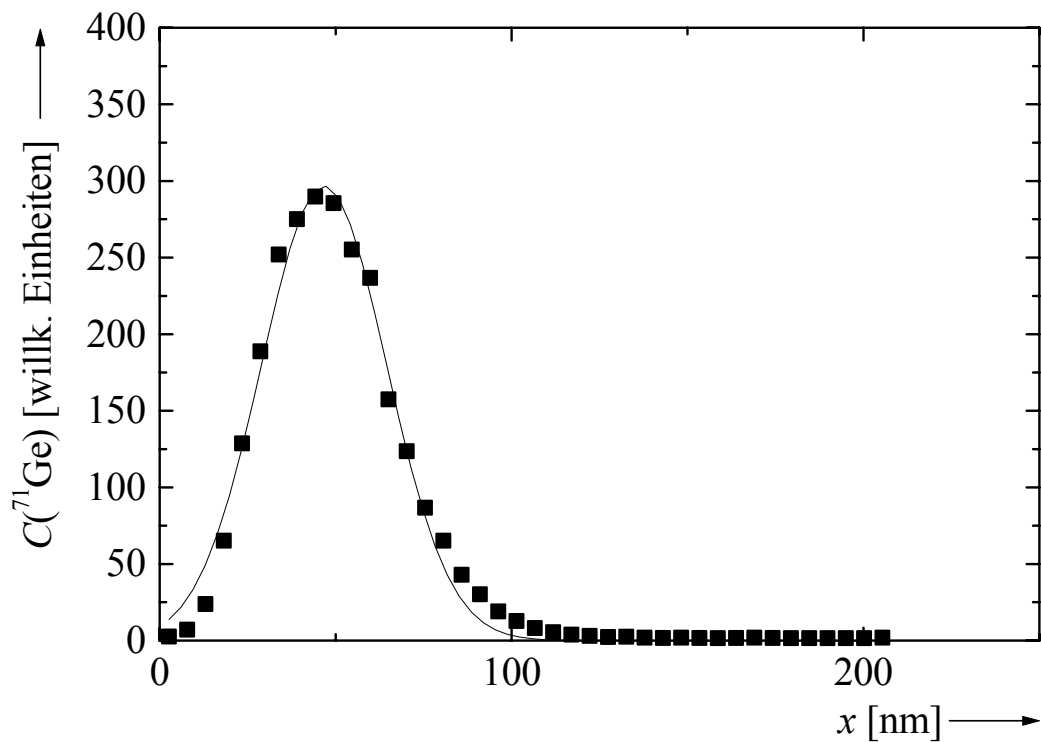


Abbildung 45: Implantationsprofil von ^{71}Ge in a-C (Sigradur G). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

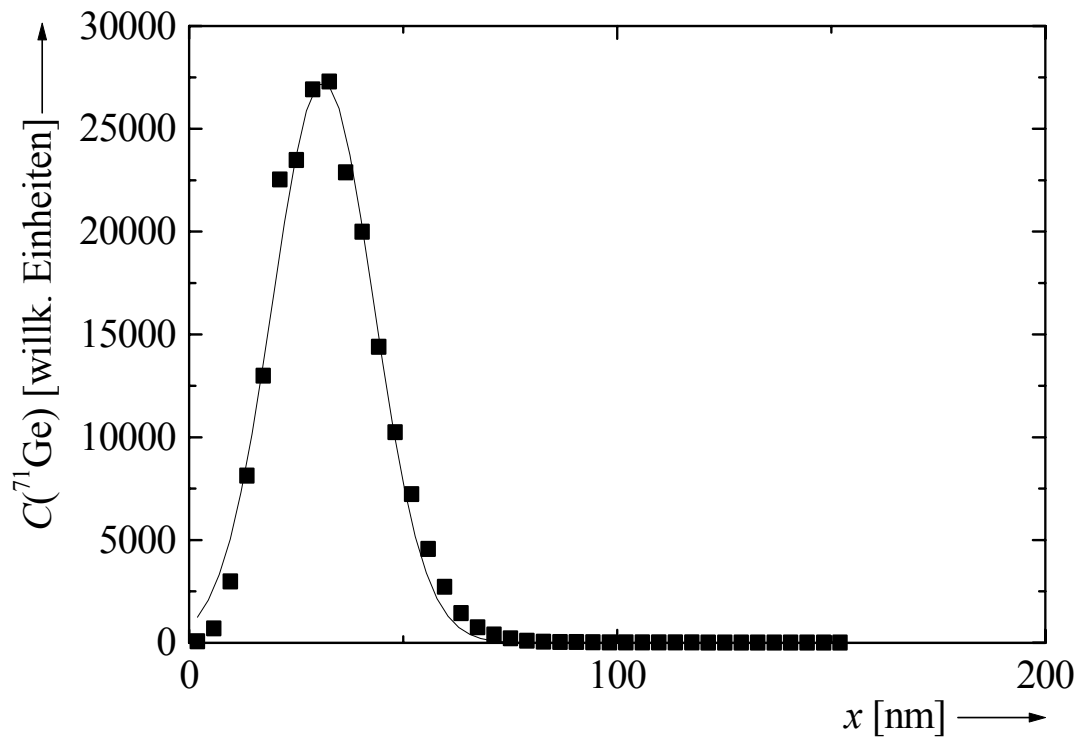


Abbildung 46: Implantationsprofil von ^{71}Ge in a-Si₄N₃. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

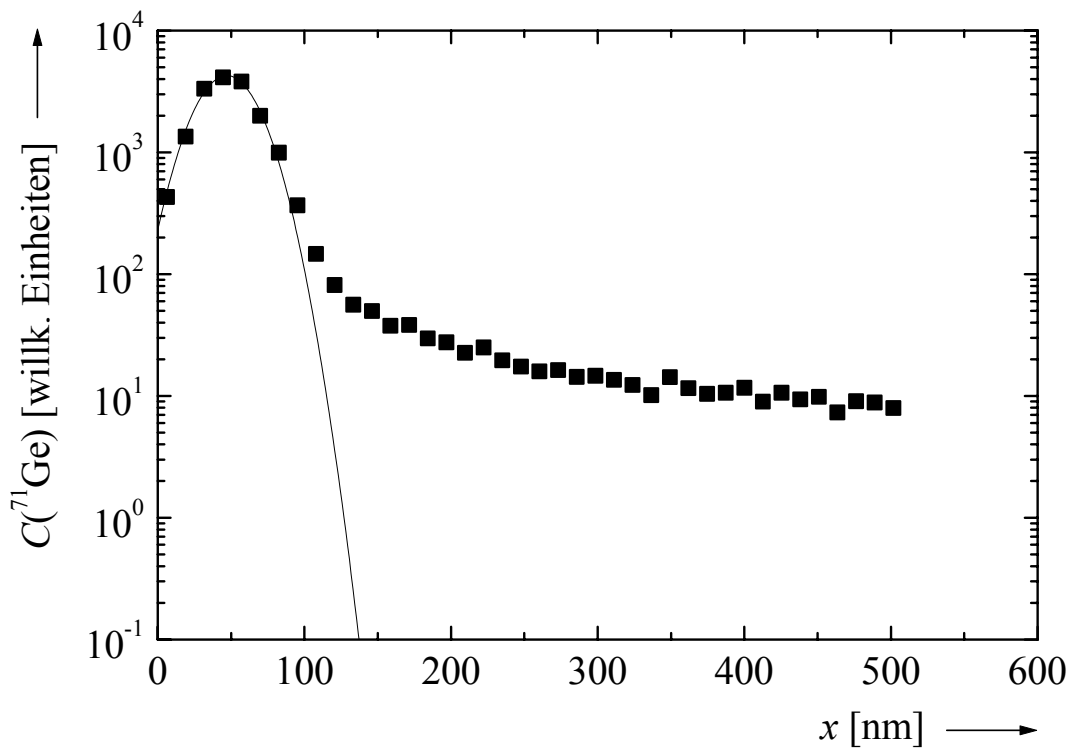


Abbildung 47: Implantationsprofil von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

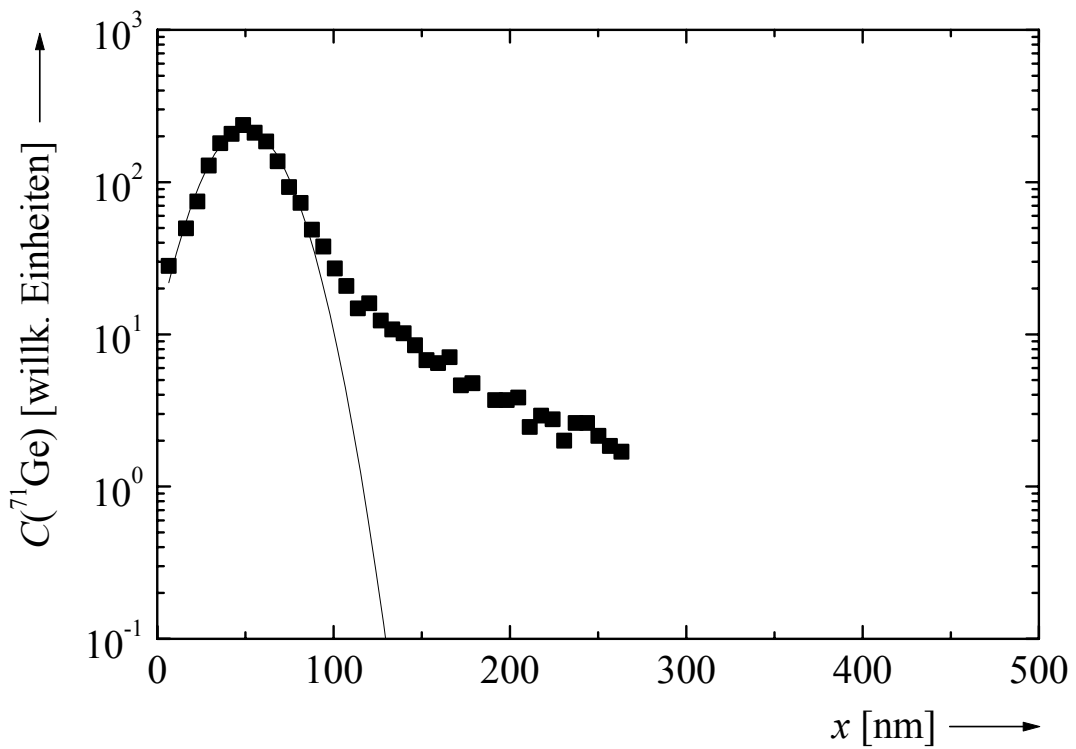


Abbildung 48: Implantationsprofil von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

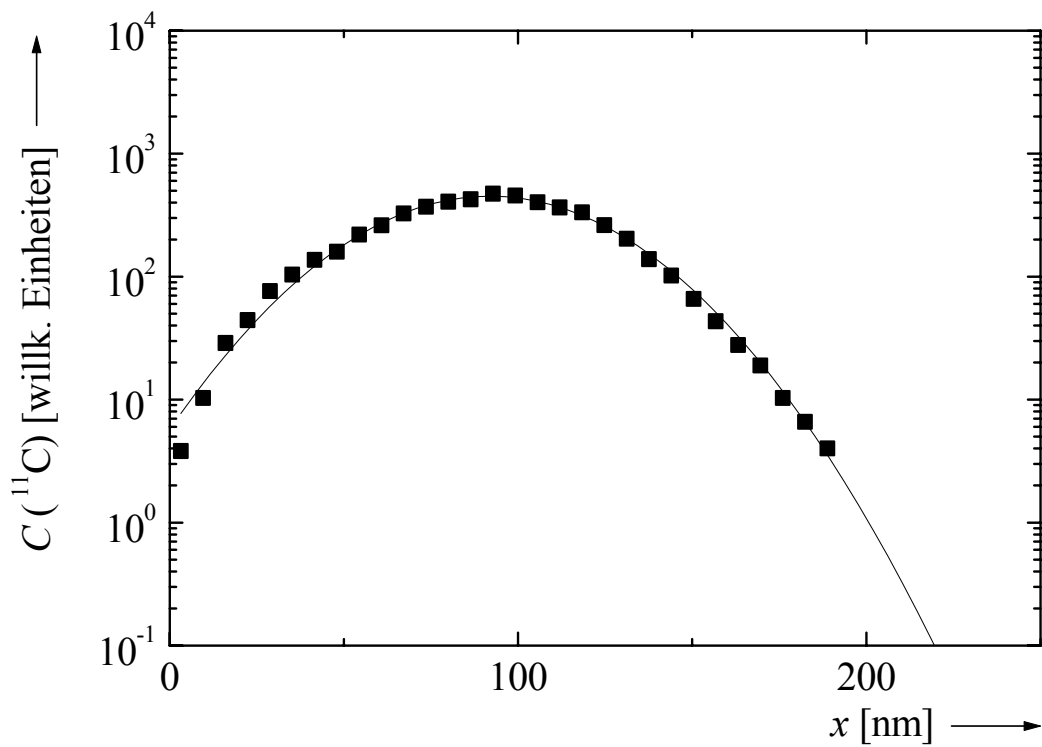


Abbildung 49: Implantationsprofil von ^{11}C in a-C (Sigradur K). Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

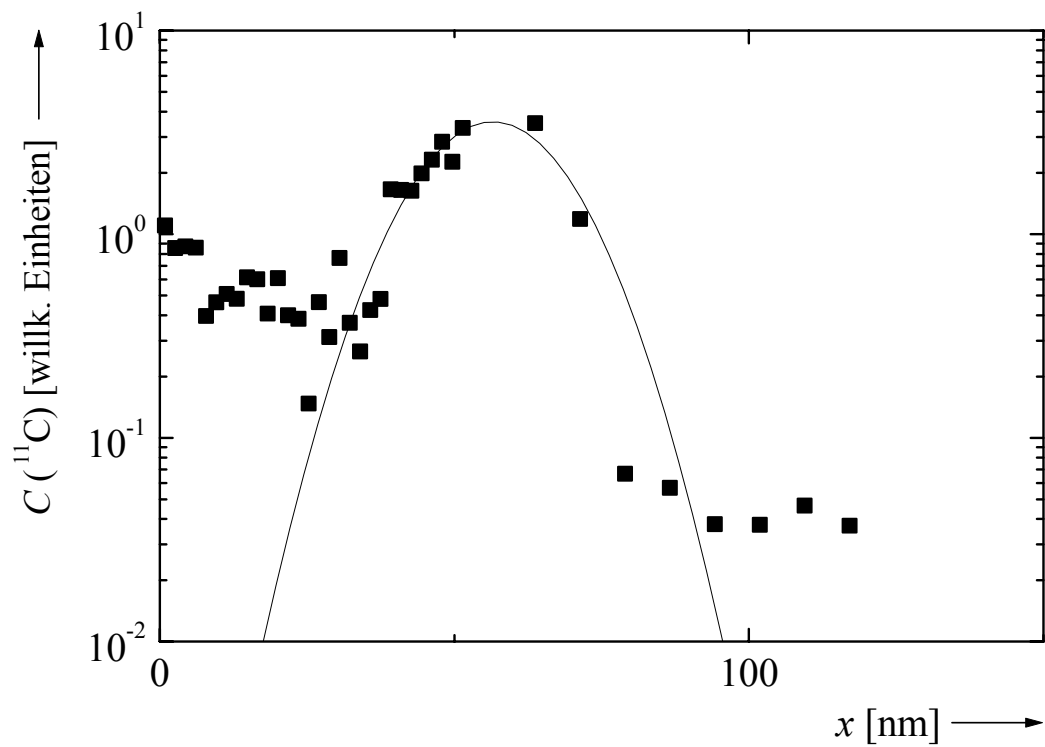


Abbildung 50: Implantationsprofil von ^{11}C in a-Si₄N₃. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

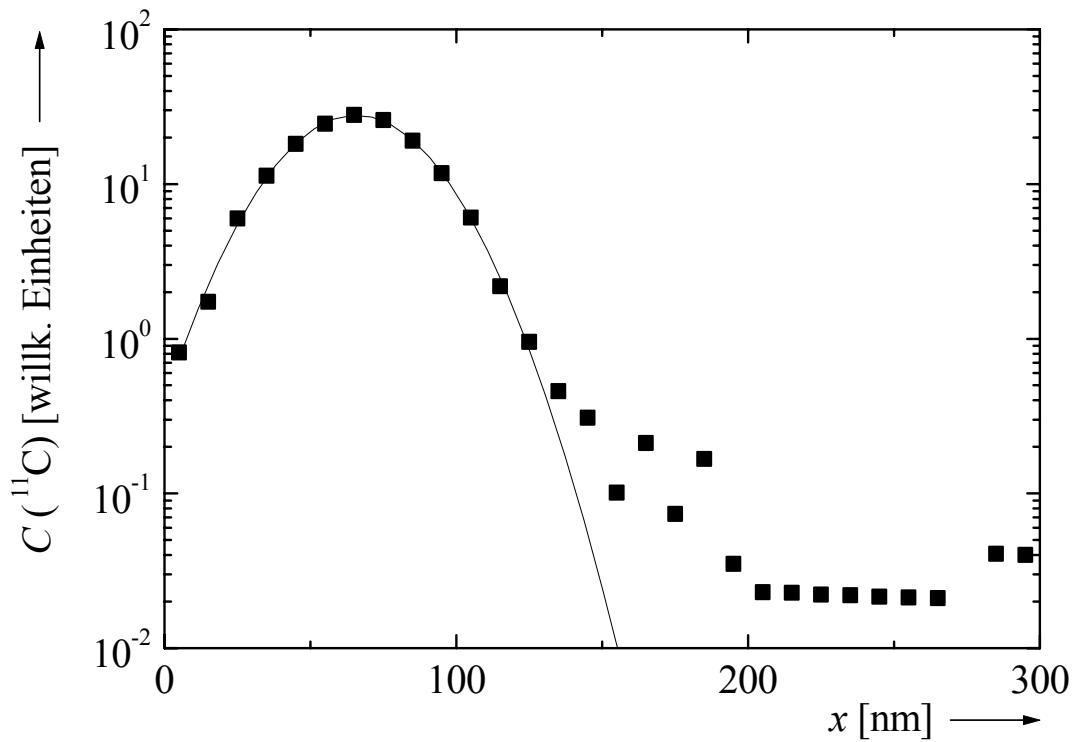


Abbildung 51: Implantationsprofil von ^{11}C in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

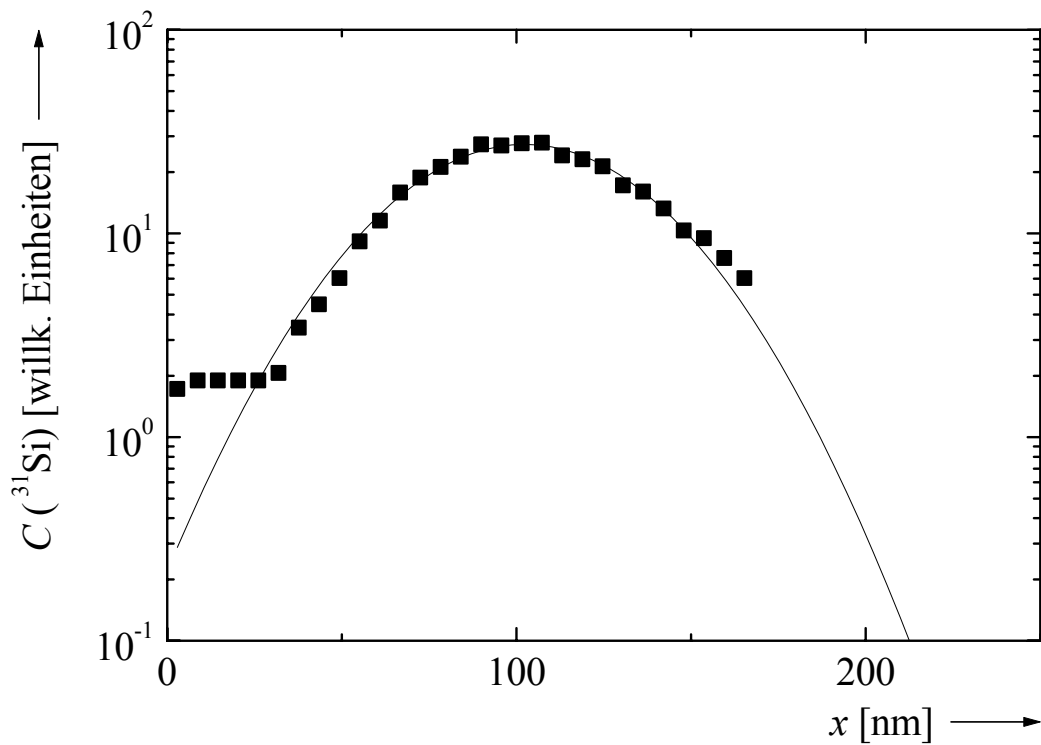


Abbildung 52: Implantationsprofil von ^{31}Si in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

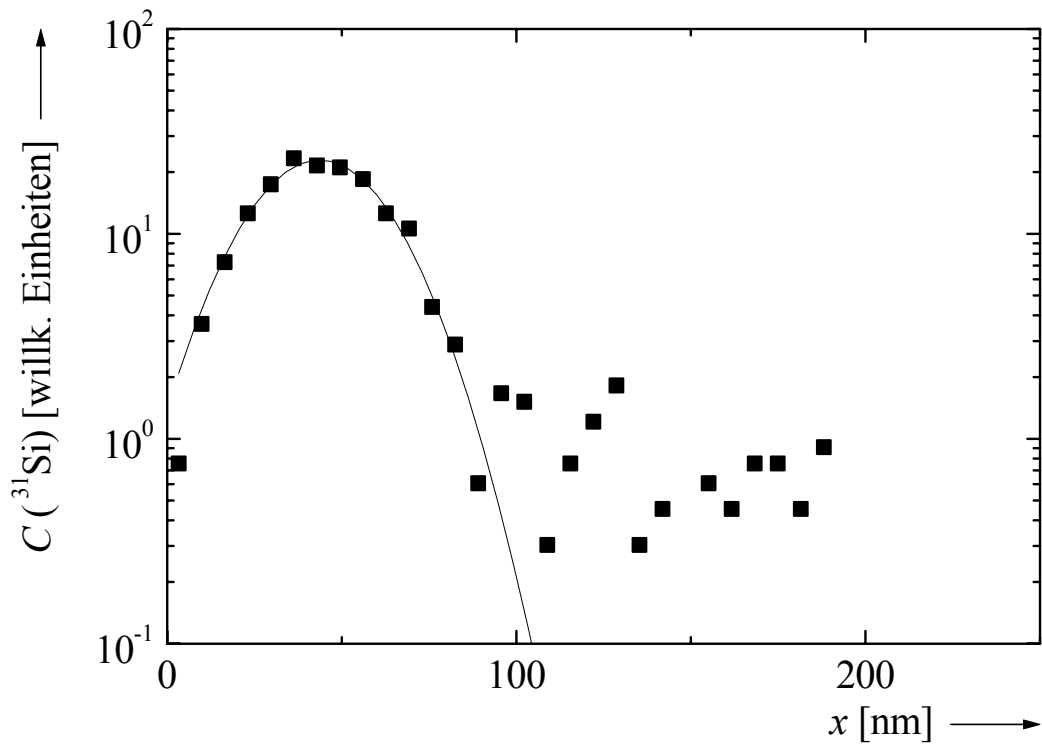


Abbildung 53: Implantationsprofil von ^{31}Si in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

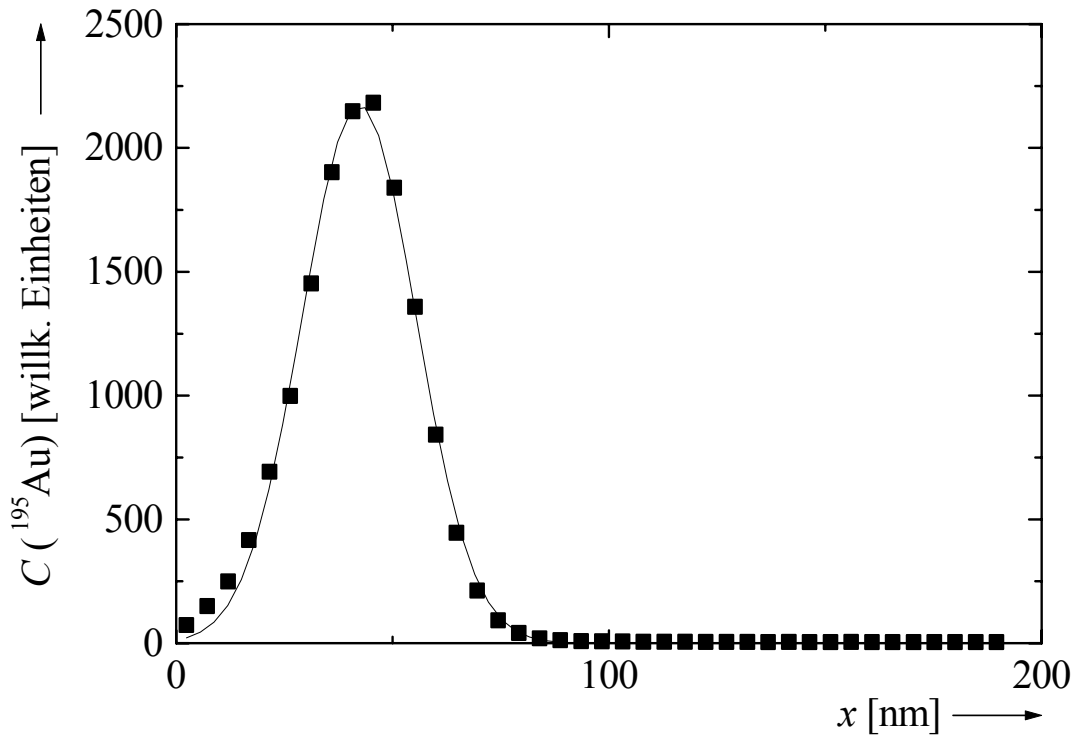


Abbildung 54: ^{195}Au -Profil in a-C nach Diffusionstemperatur bei 833°C für 1 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

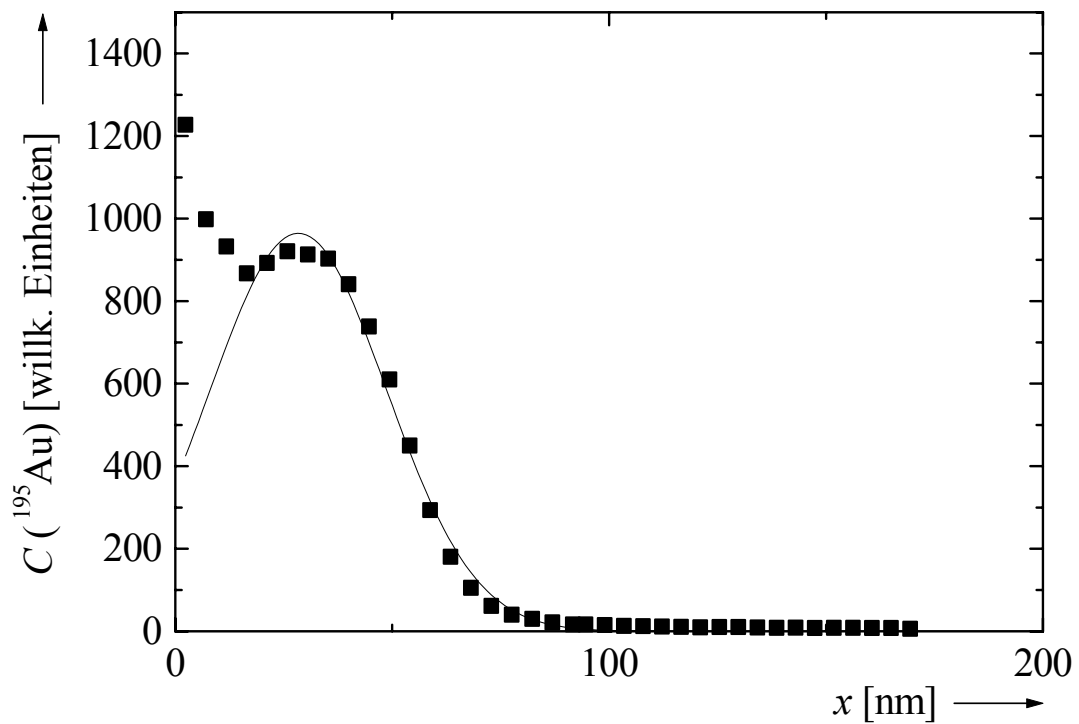


Abbildung 55: ^{195}Au -Profil in a-C nach Diffusionstemperatur bei 863°C für 5 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

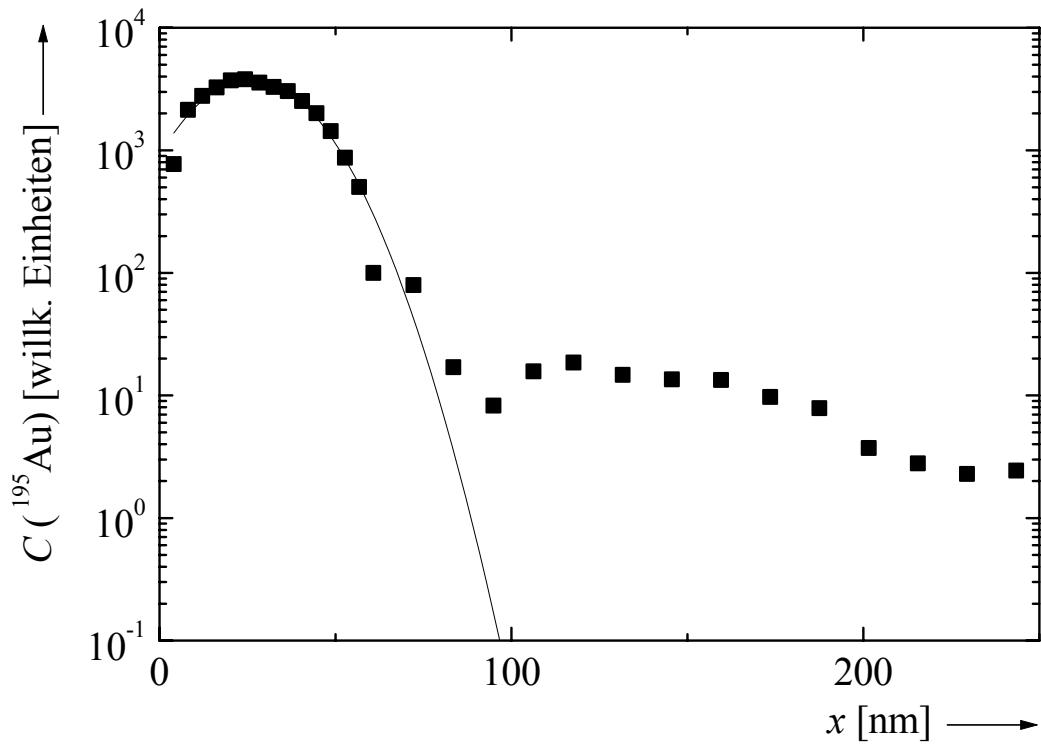


Abbildung 56: ^{195}Au -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 905°C für 2 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

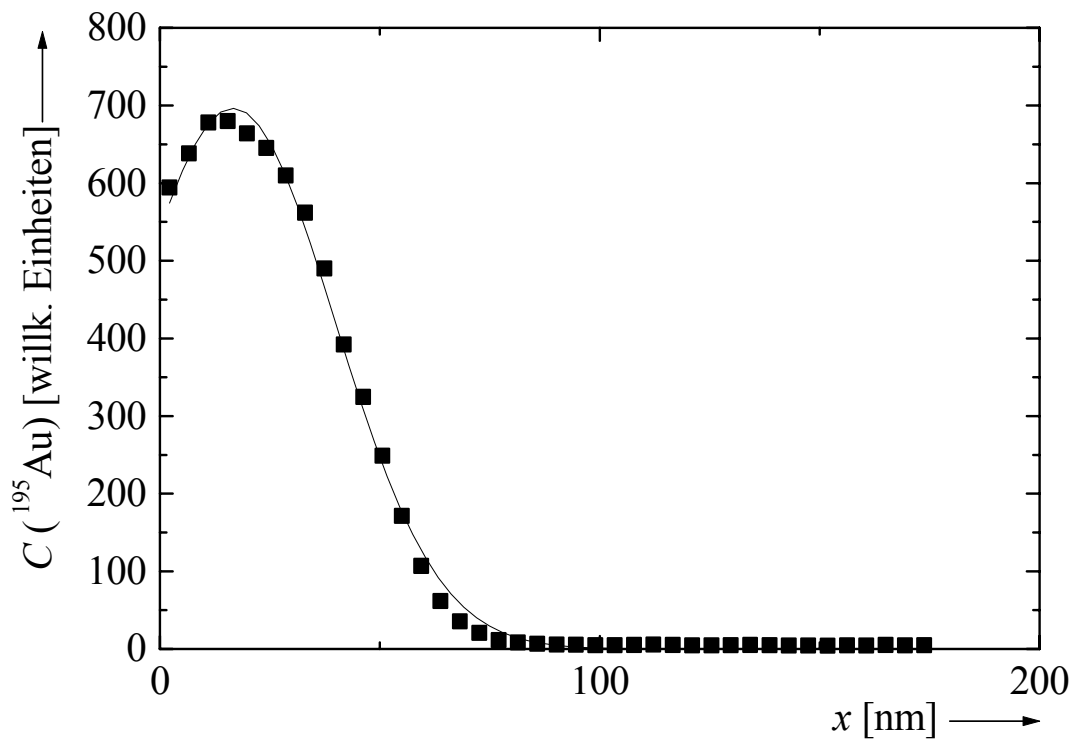


Abbildung 57: ^{195}Au -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 908°C für 5 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

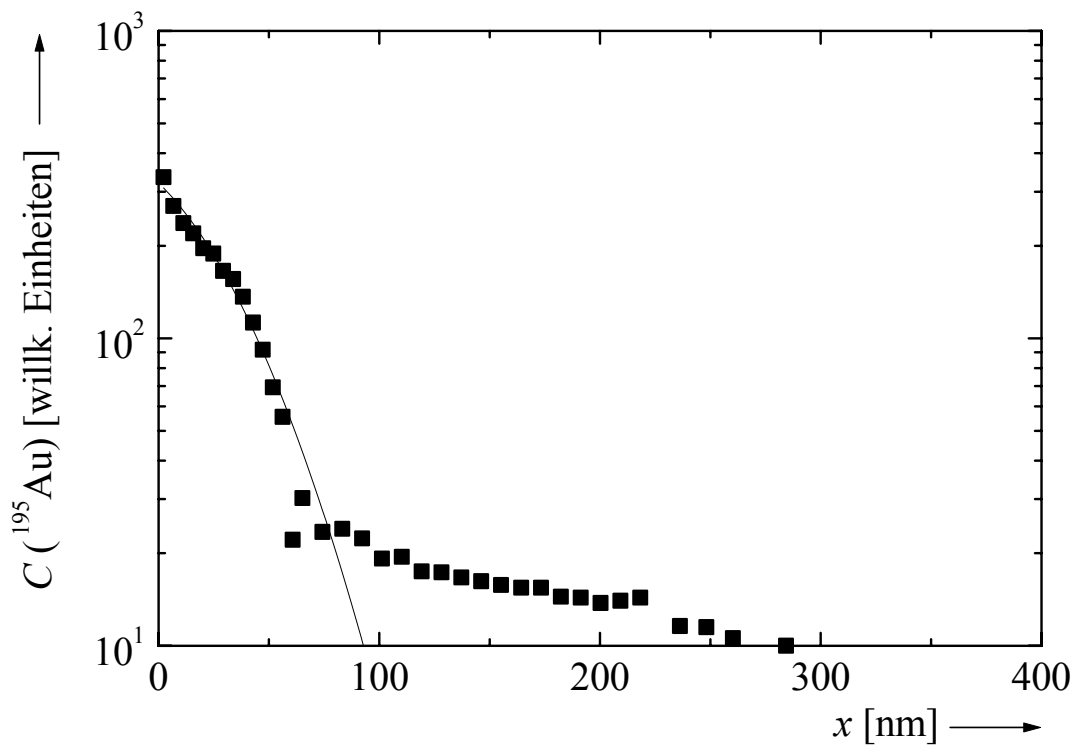


Abbildung 58: ^{195}Au -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 983°C für 19 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

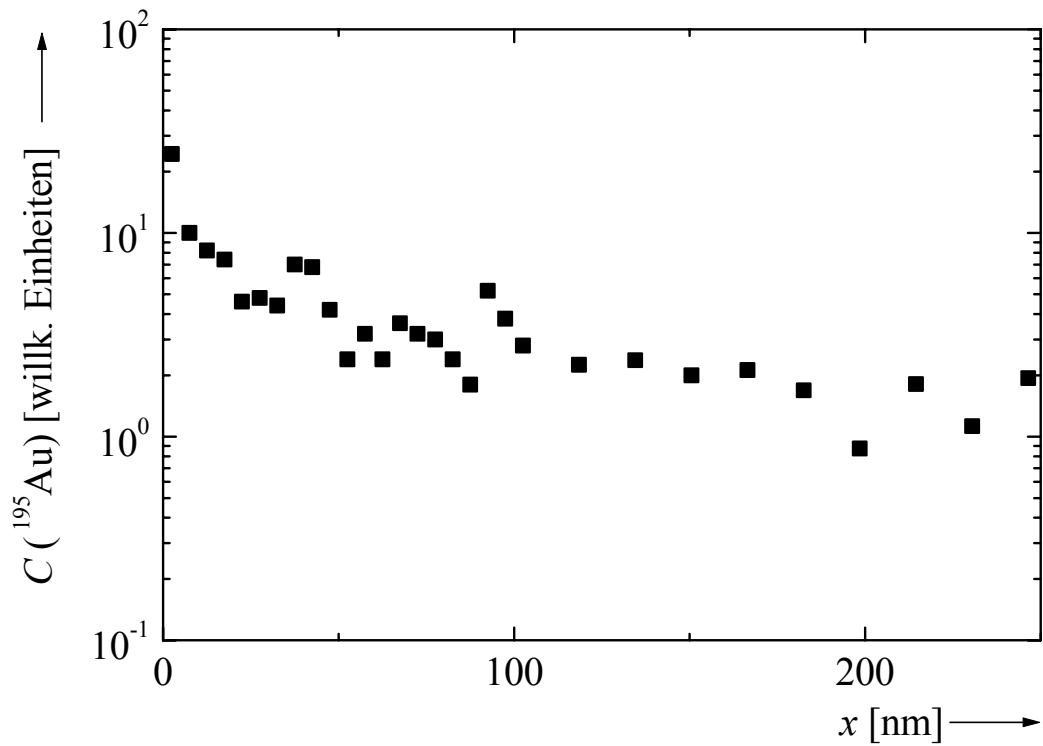


Abbildung 59: ^{195}Au -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 1100°C für 22 h.

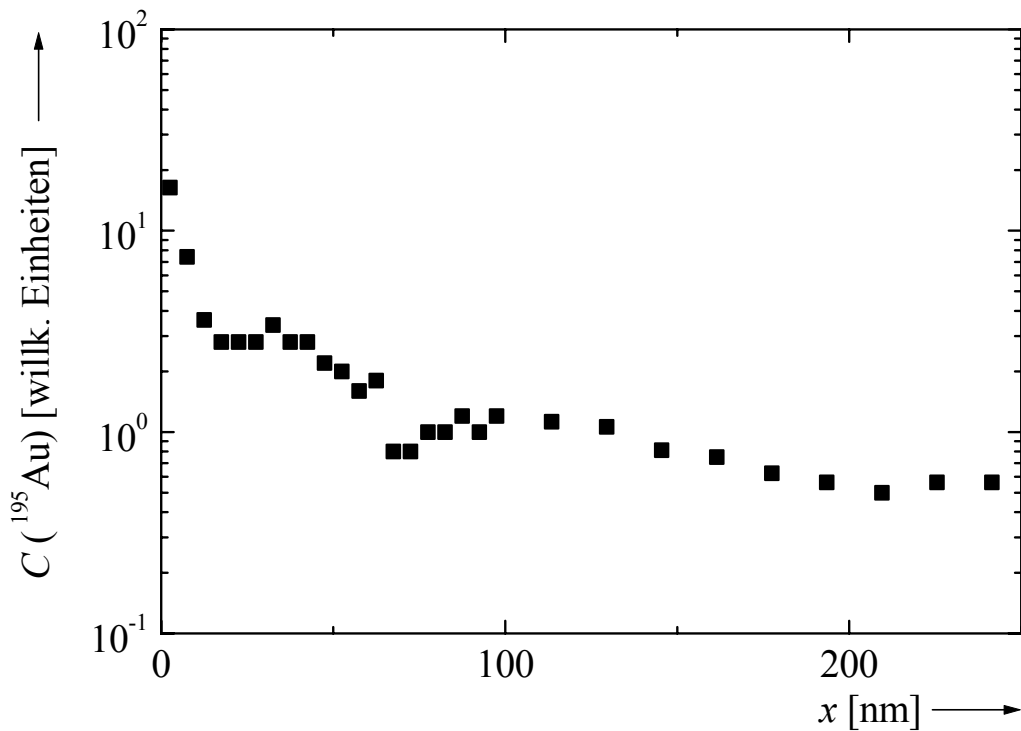


Abbildung 60: ^{195}Au -Profil in a-C nach Diffusionstemperatur bei 1250°C für 5 h.

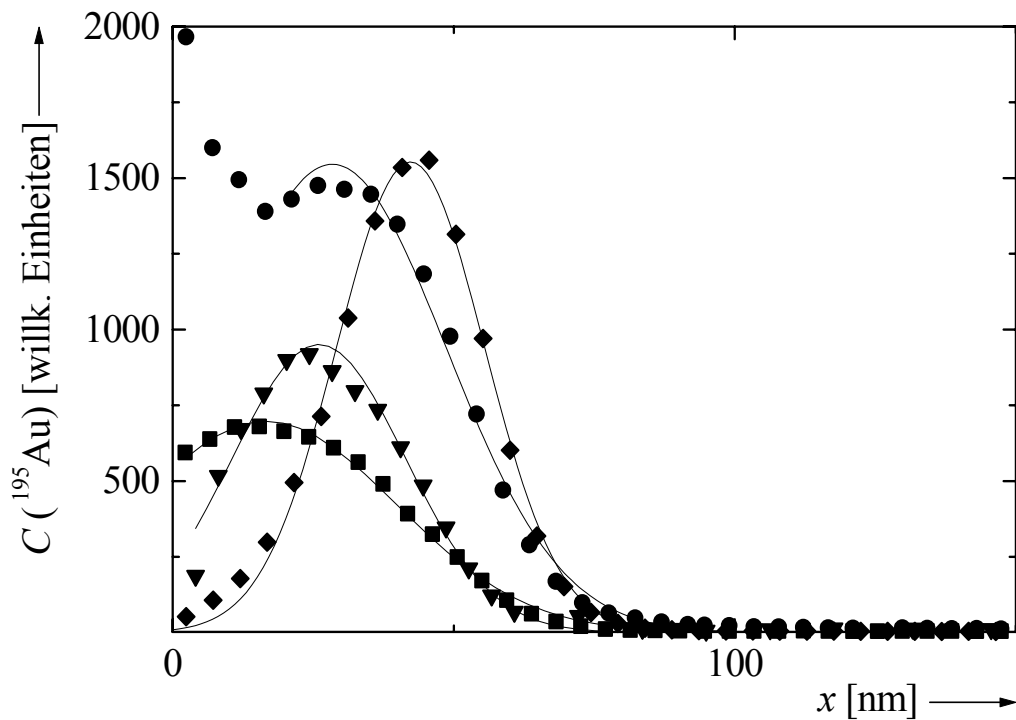


Abbildung 61: ^{195}Au -Profile in a-C nach Diffusionstemperaturen bei 833°C für 1 h (◆), 863°C für 5 h (●), 905°C für 2 h (▼) und 908°C für 5 h (■). Man sieht, wie sich mit zunehmender Temperatur und Temperdauer die Maxima der Verteilungen in Richtung Probenoberfläche verschieben.

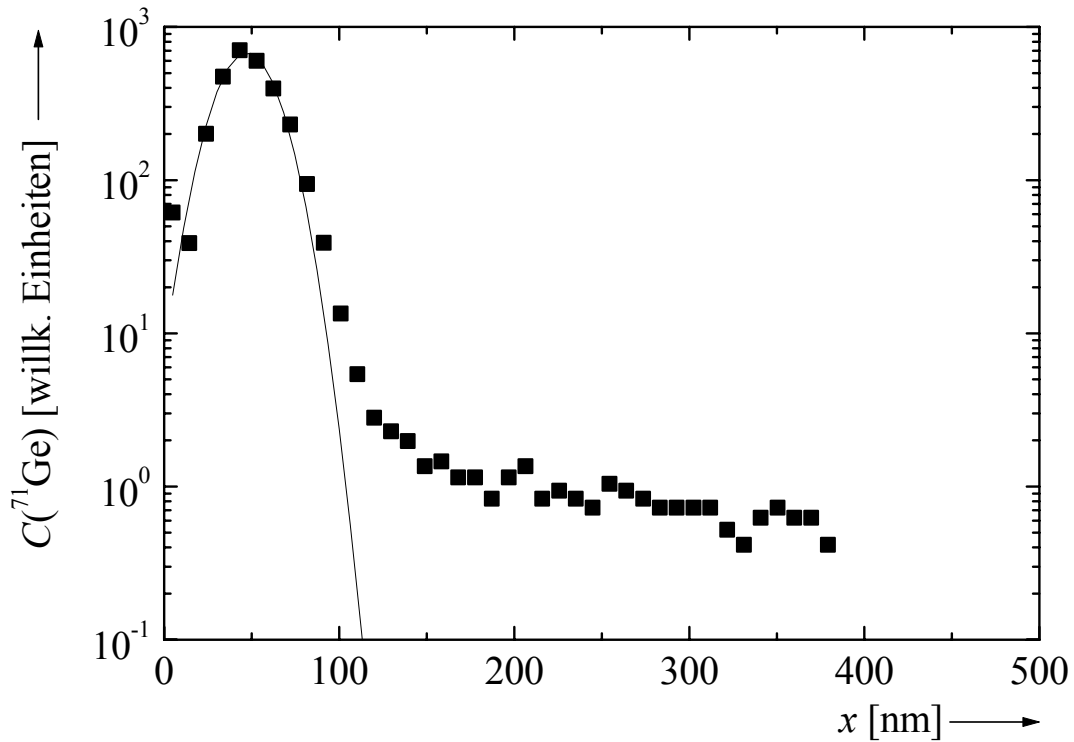


Abbildung 62: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperatur bei 531°C für 65 h 20 min. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

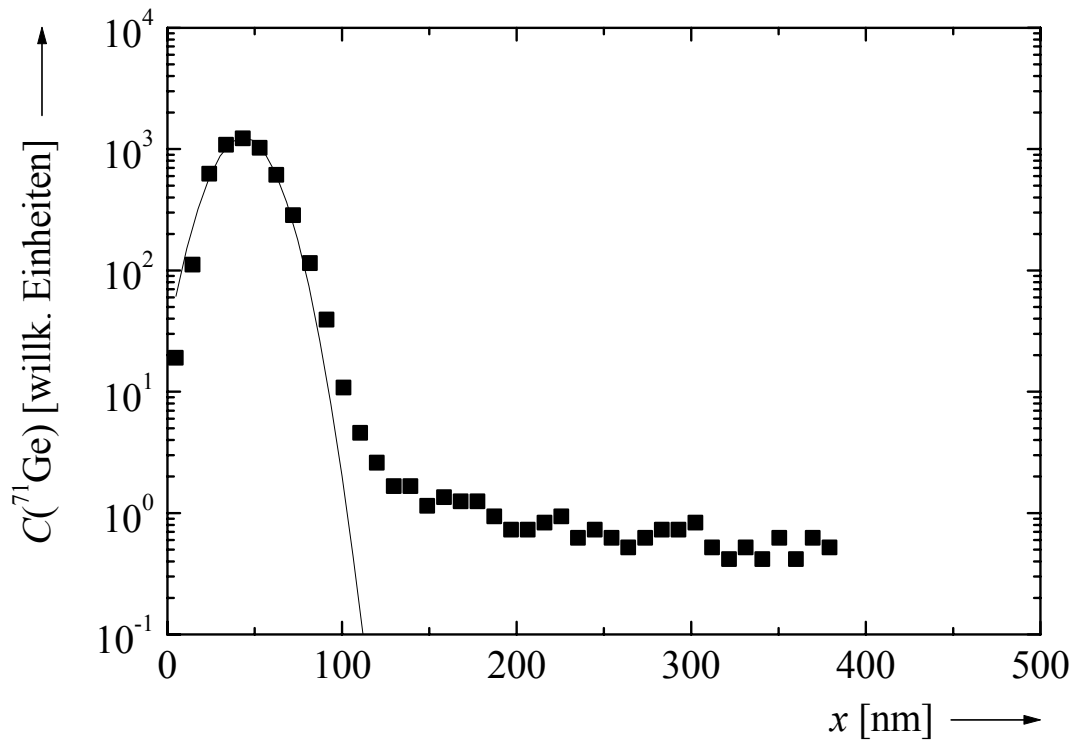


Abbildung 63: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperatur bei 605°C für 24 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

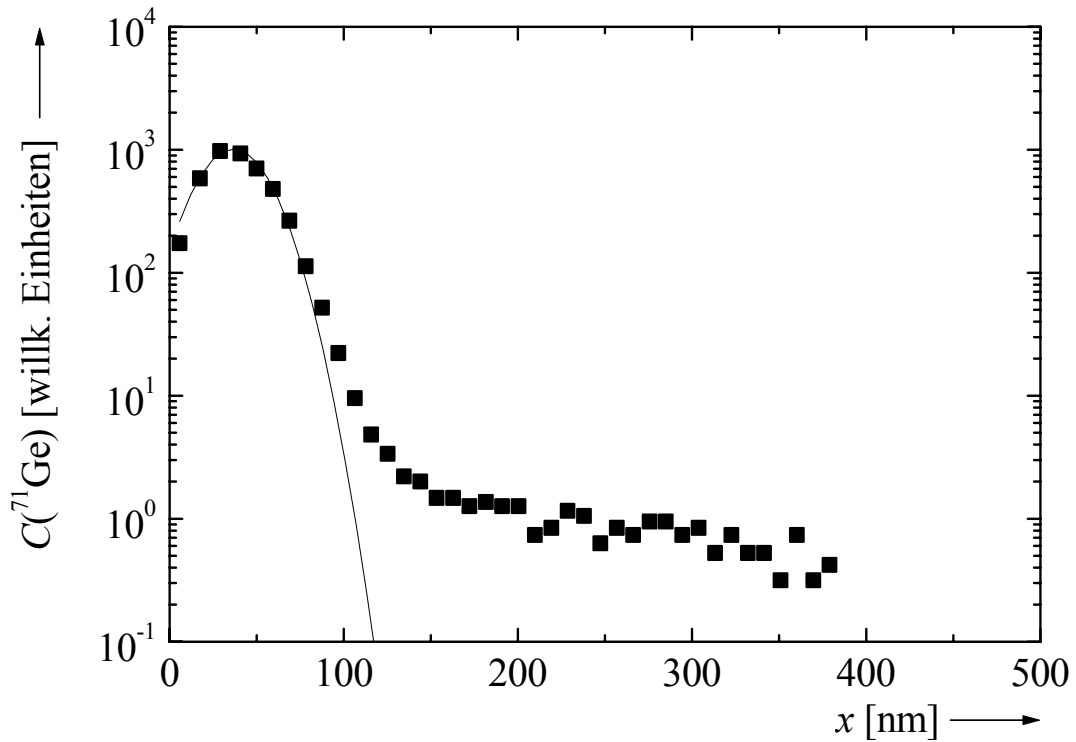


Abbildung 64: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 700°C für 63 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

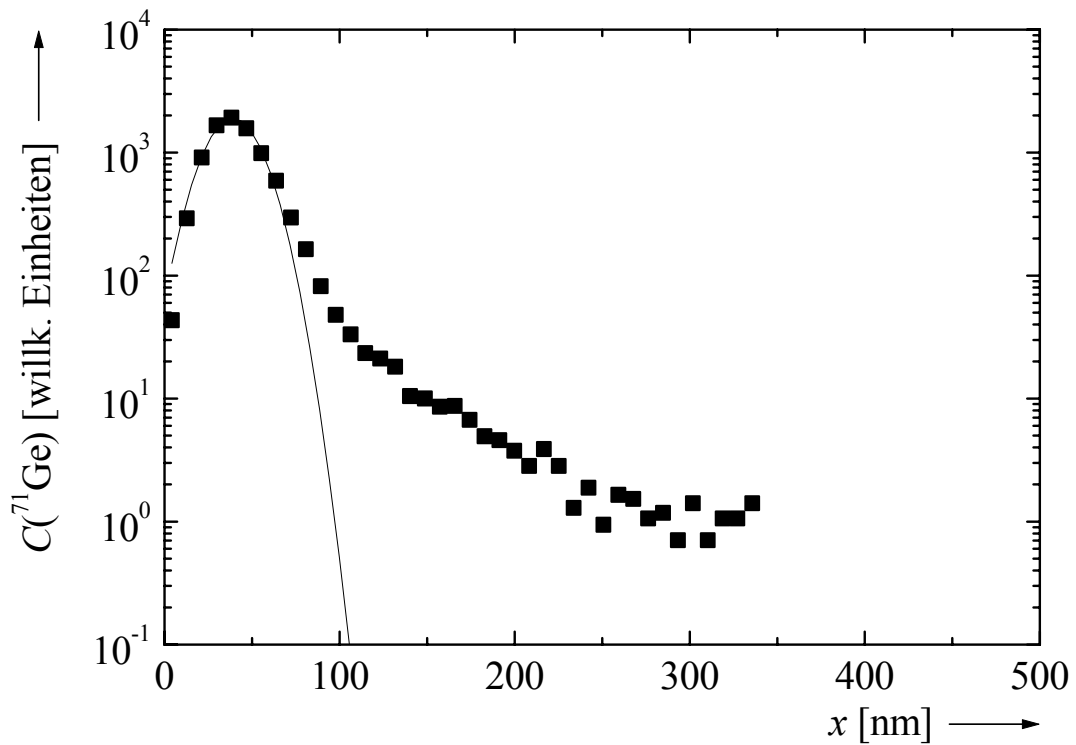


Abbildung 65: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 860°C für 15 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

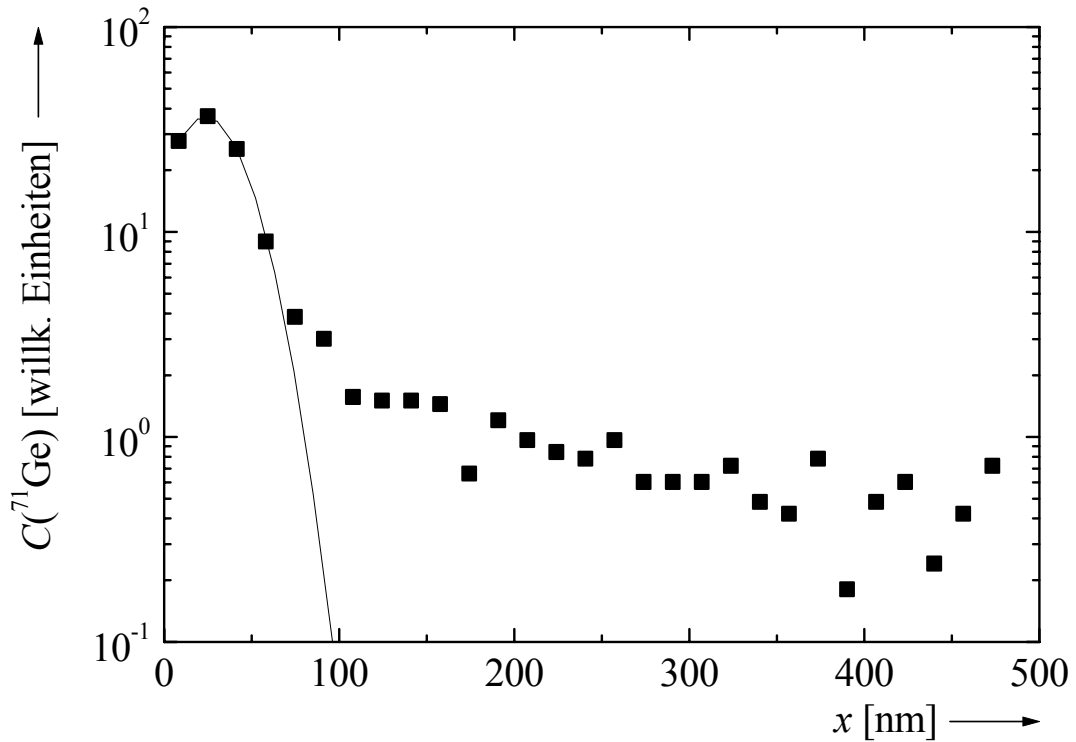


Abbildung 66: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperatur bei 1027°C für 16 h 57 min. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

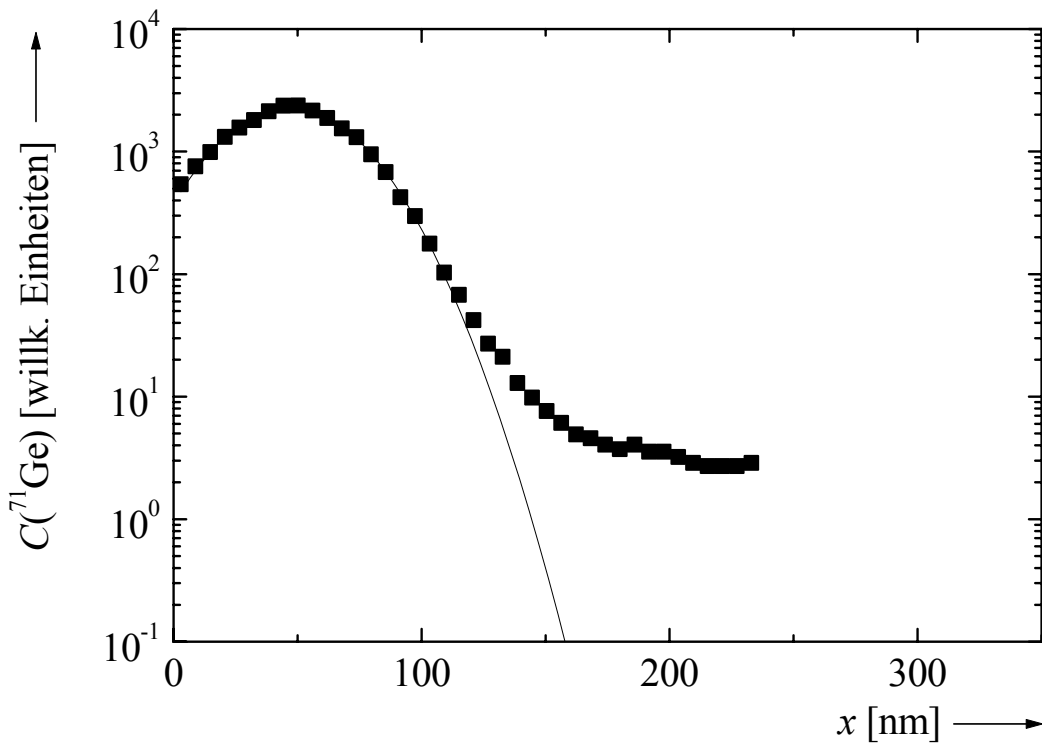


Abbildung 67: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperatur bei 1095°C für 1 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

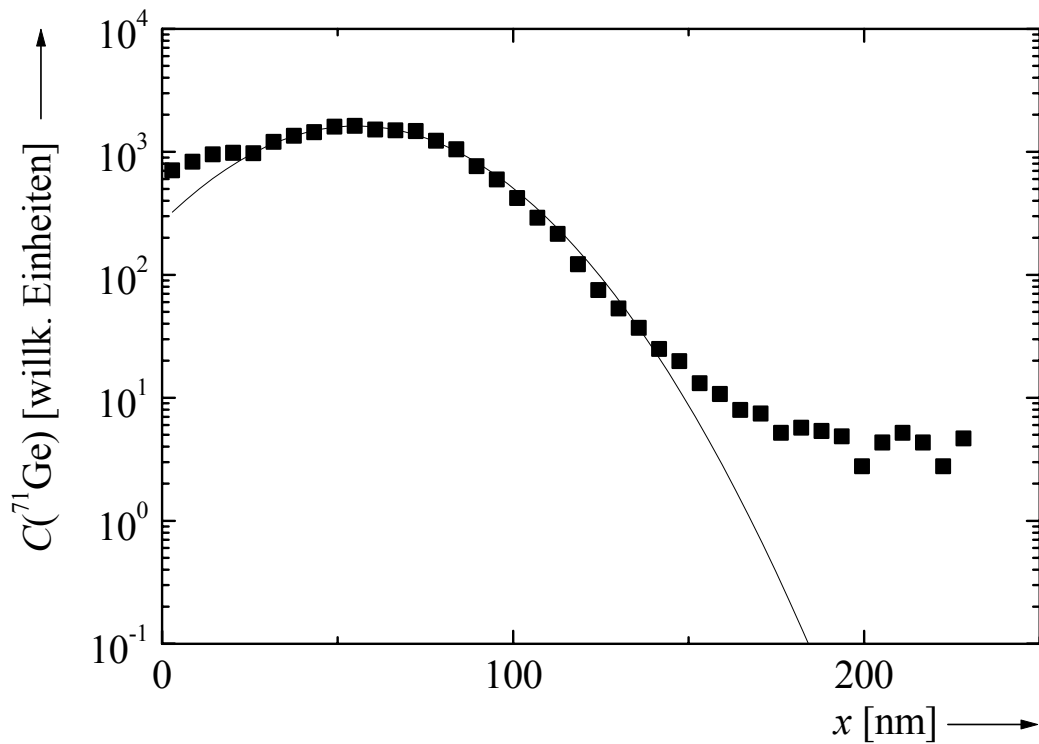


Abbildung 68: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 1152°C für 1 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

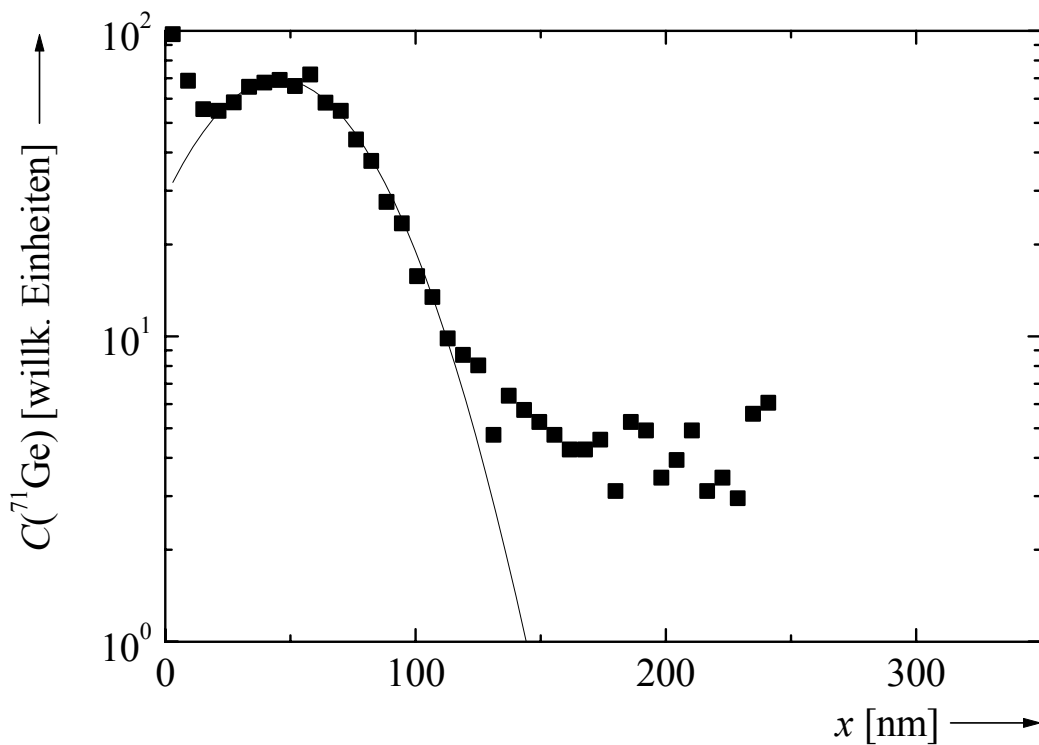


Abbildung 69: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 1155°C für 5 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

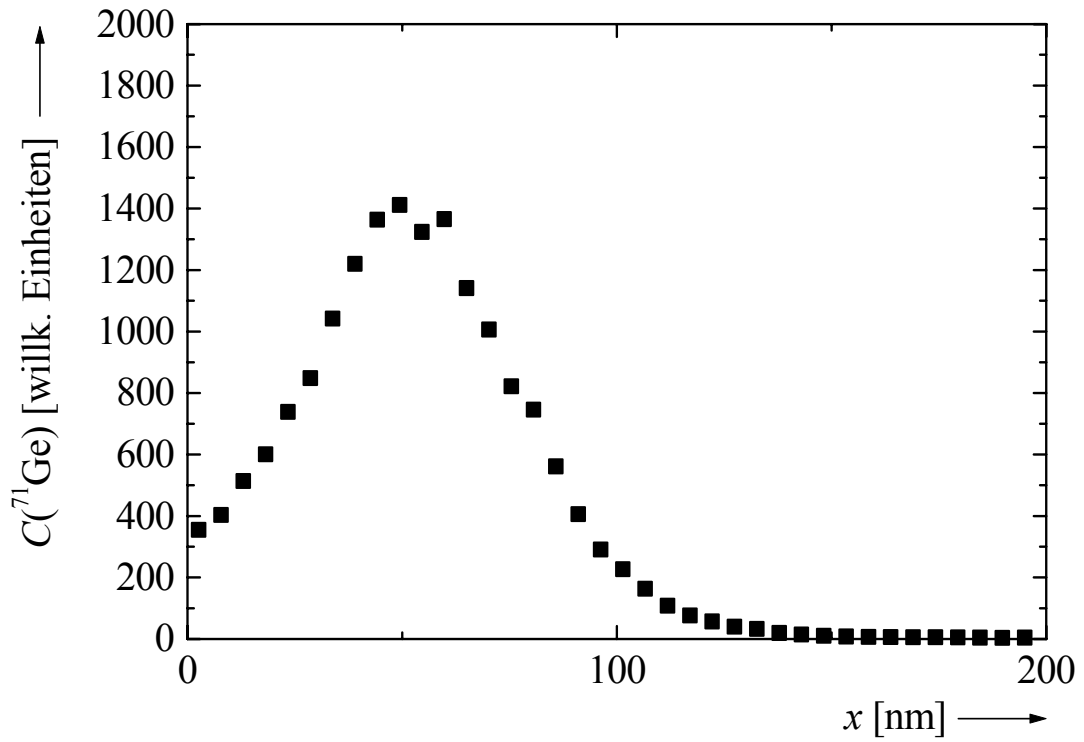


Abbildung 70: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 1152°C für 1 h 30 min.

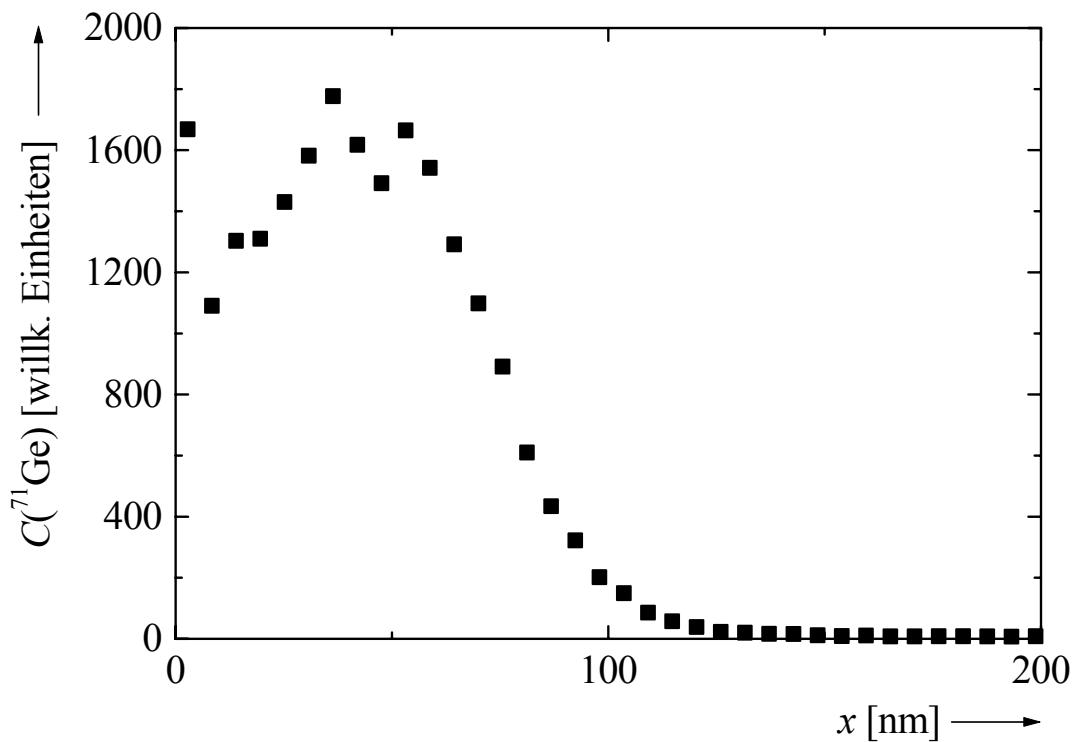


Abbildung 71: ^{71}Ge -Profil in a-C nach Diffusionstemperung bei 1248°C für 1 h.

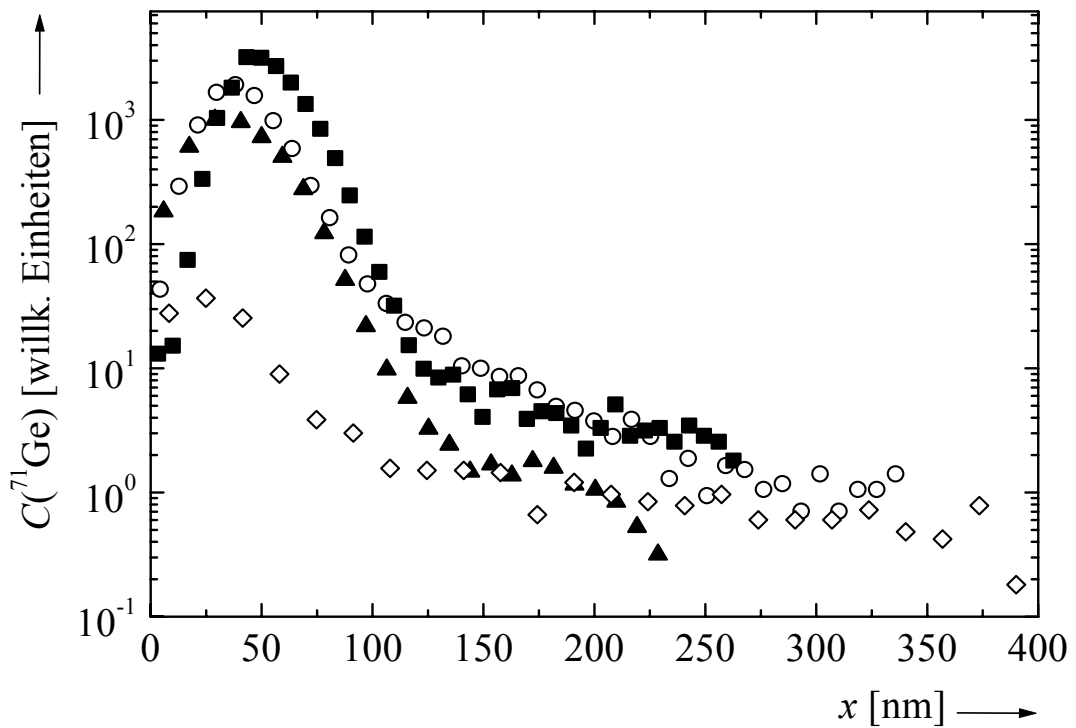


Abbildung 72: ^{71}Ge -Profile in a-C nach Diffusionstemperaturen bei 700°C für 63 h (▲), 860°C für 15 h (○) und 1027°C für 16 h 56 min (◇). Außerdem ist das zugehörige Implantationsprofil (■) eingetragen. Man sieht, wie sich mit zunehmender Temperatur und Temperdauer die Maxima der Verteilungen in Richtung Probenoberfläche verschieben.

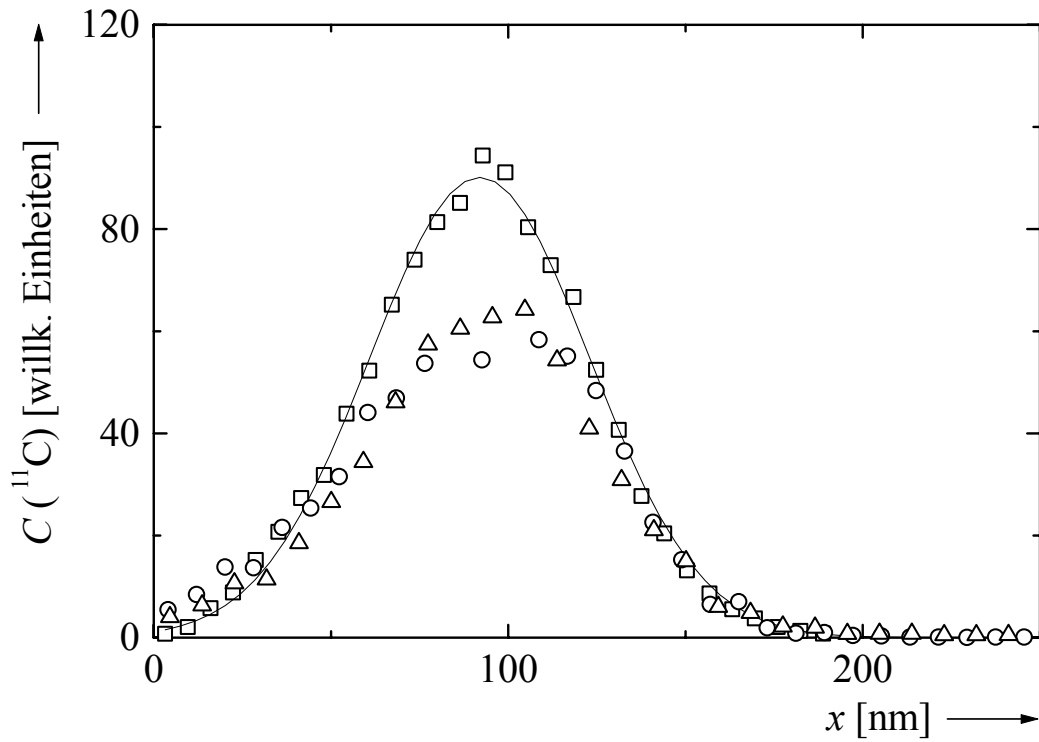


Abbildung 73: ^{11}C -Profile in a-C nach Diffusionstemperaturen bei 1400°C (Δ) sowie bei $\sim 1770^\circ\text{C}$ (\circ) für jeweils 20 min. Das Implantationsprofil (\square) und eine daran angepasste Gauß-Kurve (durchgezogene Linie) sind ebenfalls eingetragen.

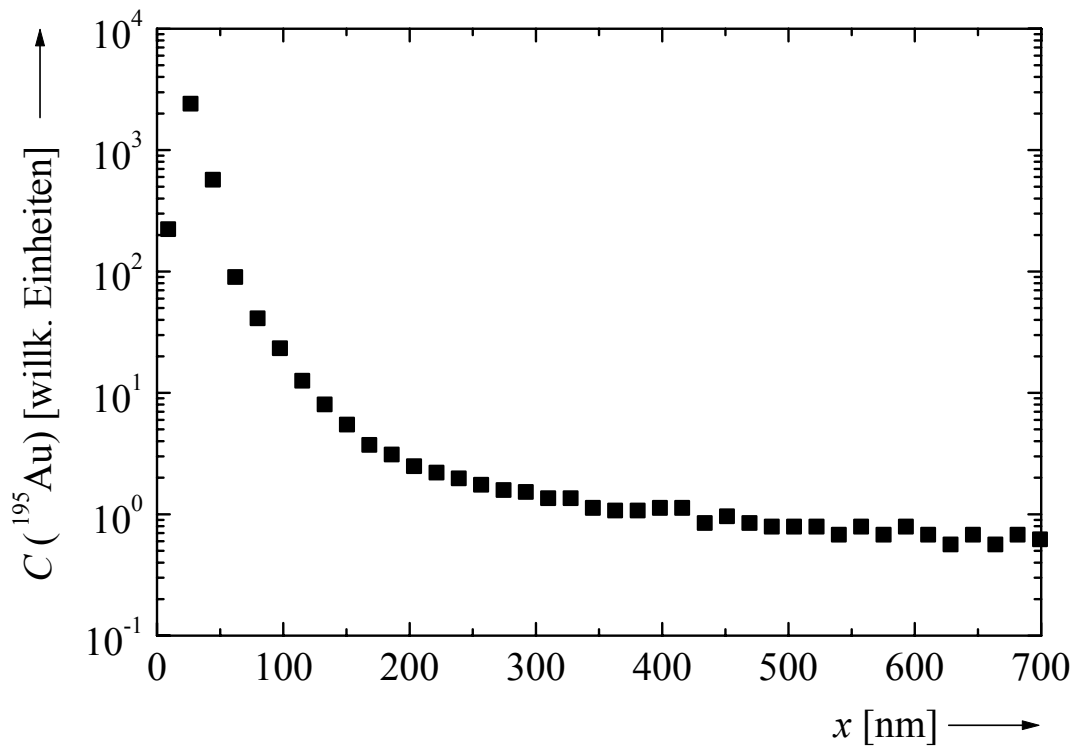


Abbildung 74: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 847°C für 2 h.

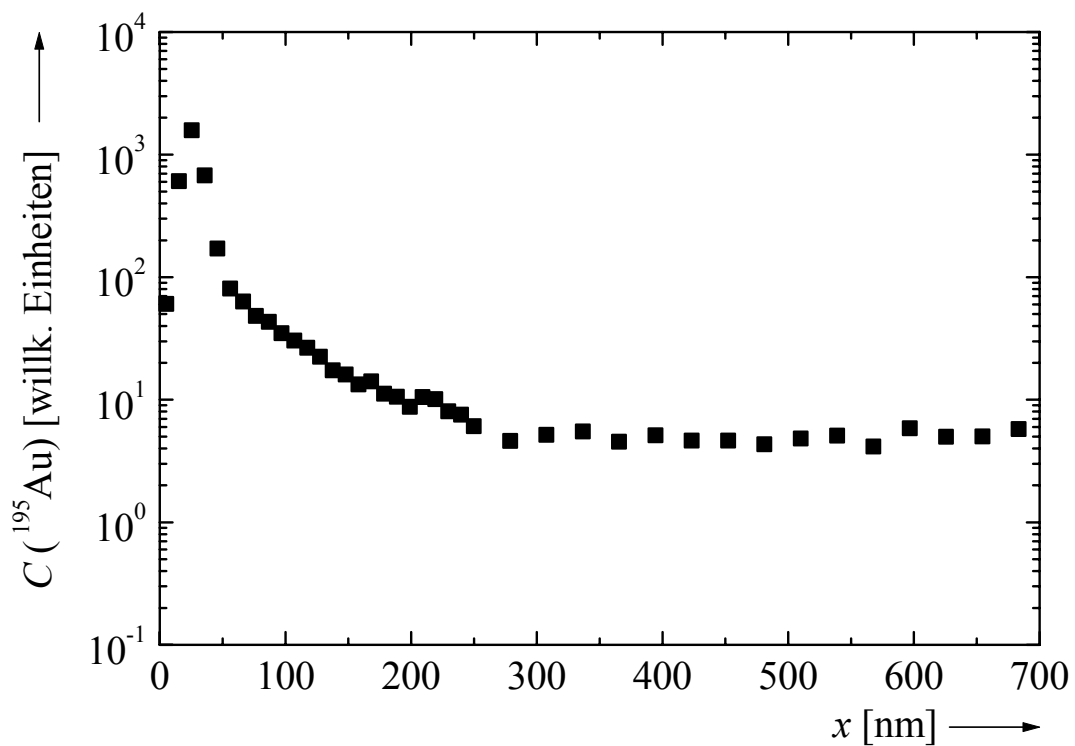


Abbildung 75: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 887°C für 4 h.

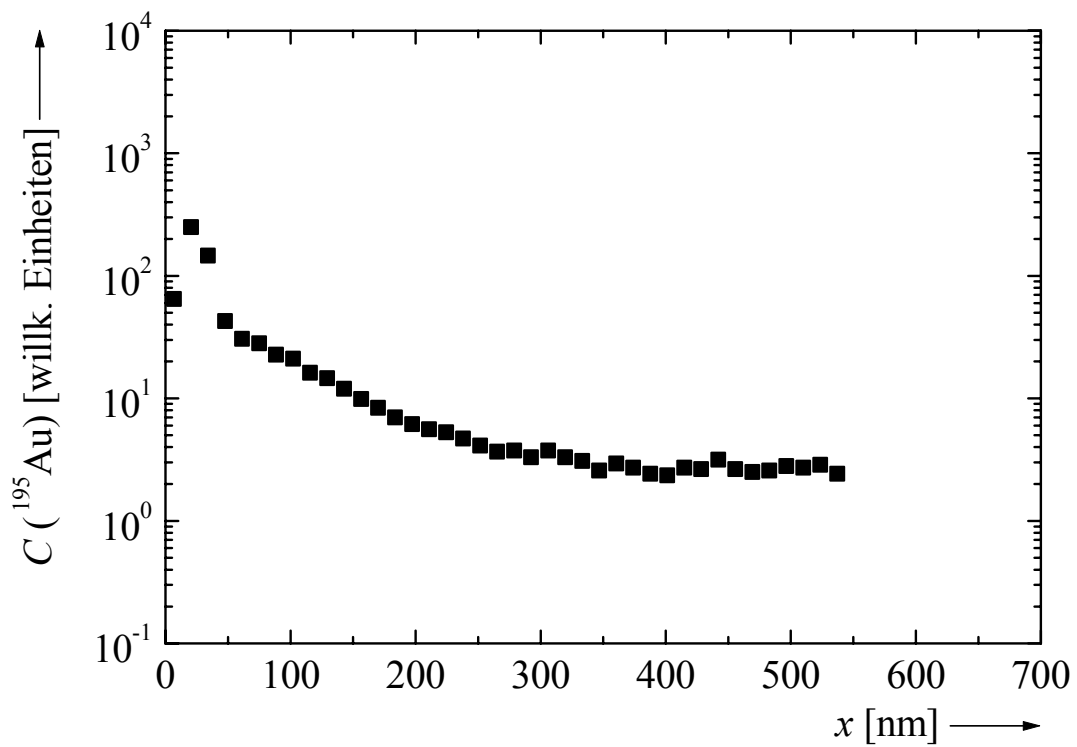


Abbildung 76: ¹⁹⁵Au-Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem a-Si₃N₄ nach Diffusionstemperung bei 916°C für 16 h.

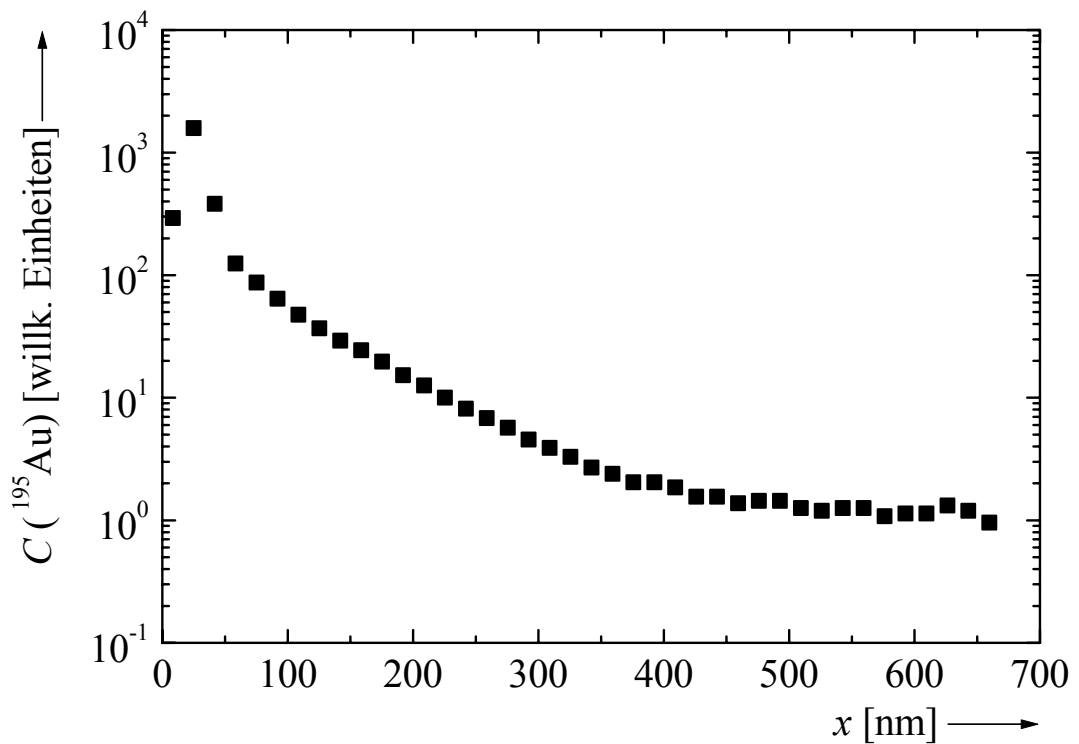


Abbildung 77: ¹⁹⁵Au-Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem a-Si₃N₄ nach Diffusionstemperung bei 933°C für 4 h.

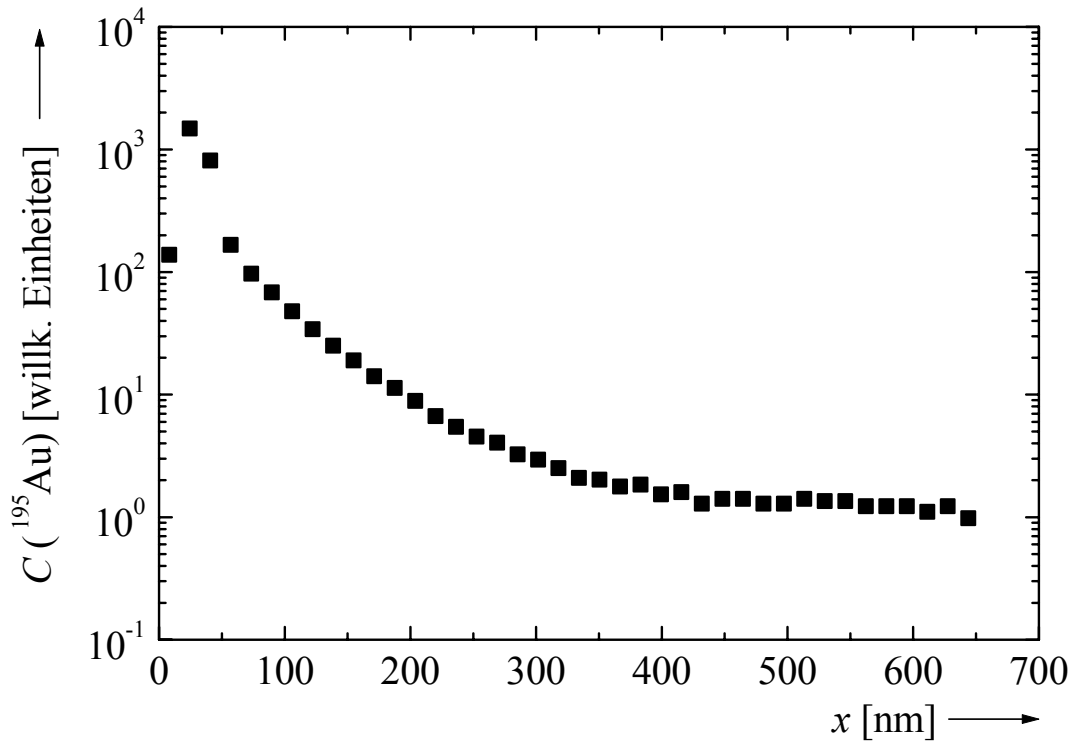


Abbildung 78: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 953°C für 1 h.

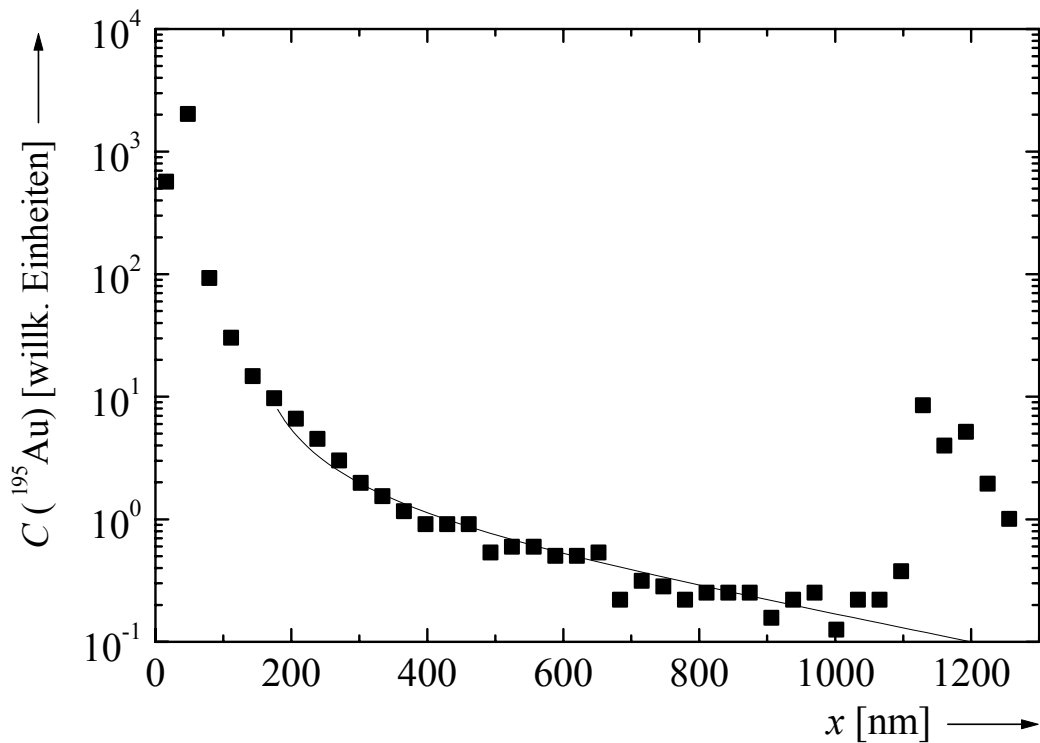


Abbildung 79: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 932°C für 16 h 35 min. Die durchgezogene Linie wurde durch numerische Simulation der Lösung des Gleichungssystems (3.14) – (3.16) erhalten.

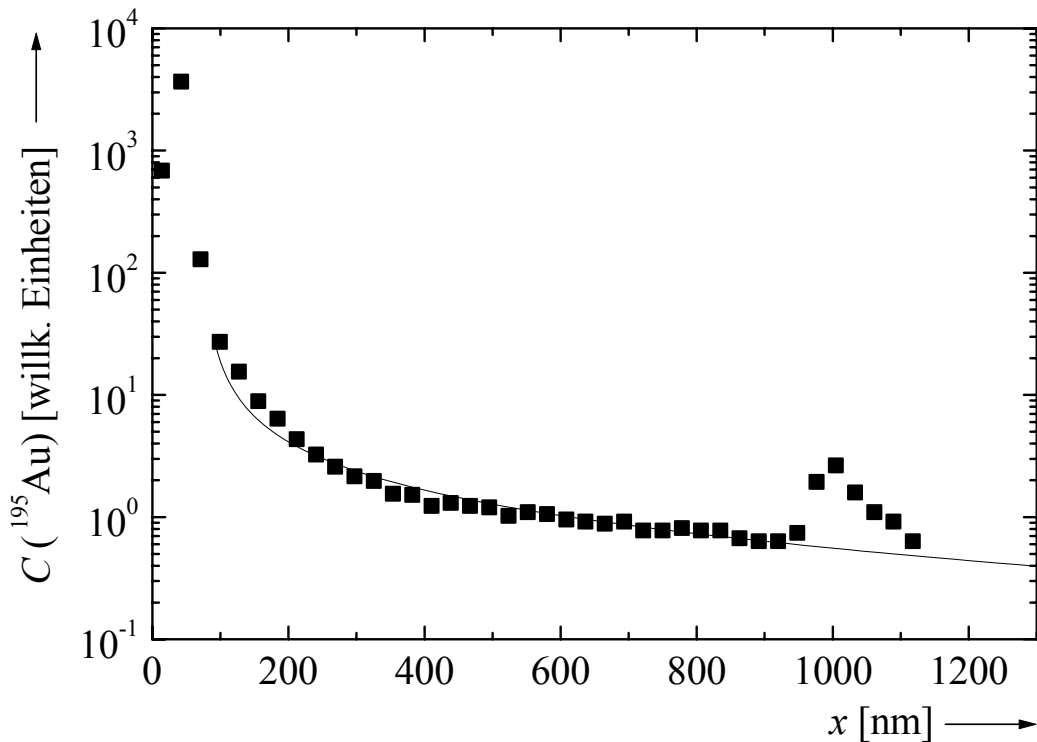


Abbildung 80: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 976°C für 16 h. Die durchgezogene Linie wurde durch numerische Simulation der Lösung des Gleichungssystems (3.14) – (3.16) erhalten.

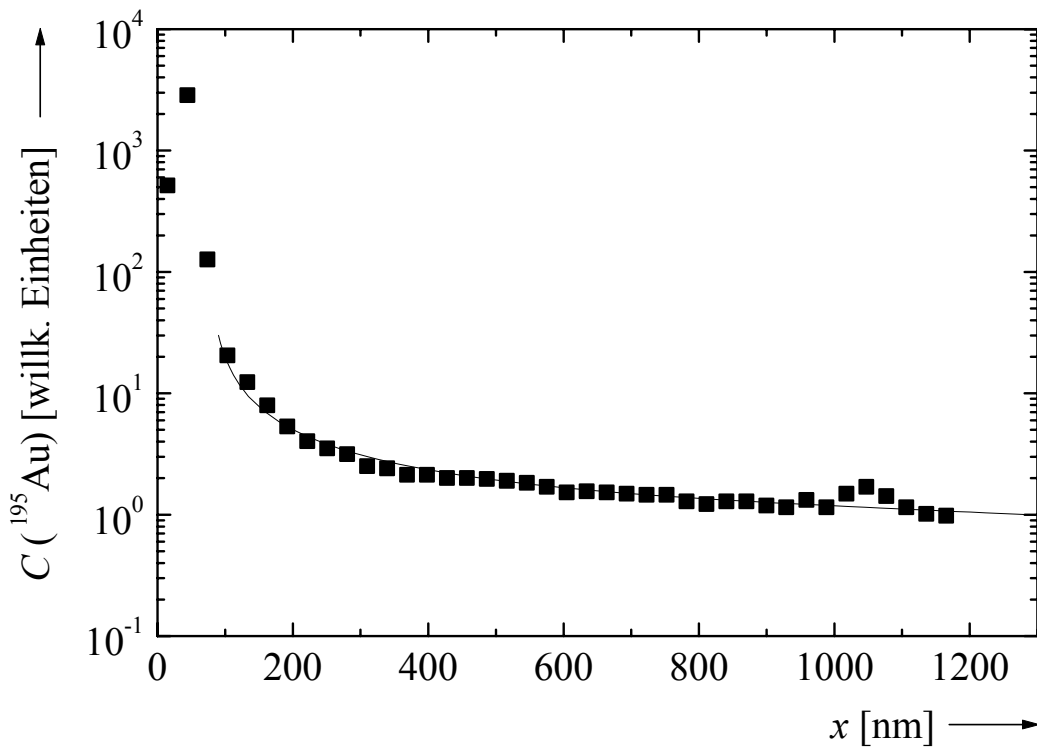


Abbildung 81: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 992°C für 16 h 25 min. Die durchgezogene Linie wurde durch numerische Simulation der Lösung des Gleichungssystems (3.14) – (3.16) erhalten.

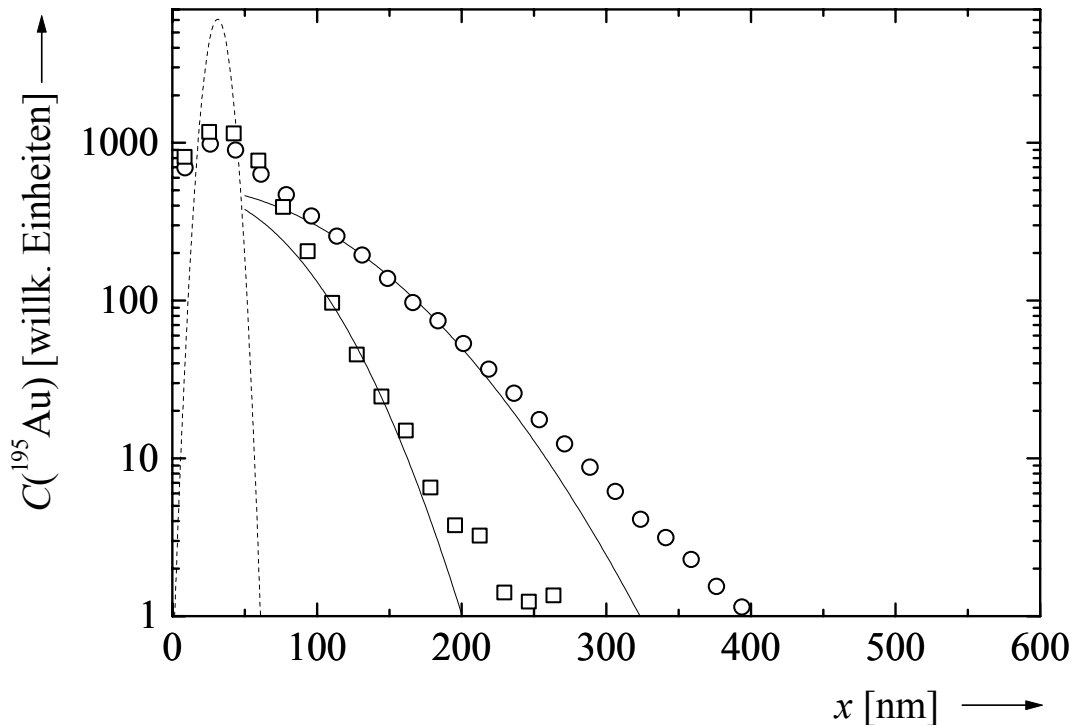


Abbildung 82: ^{195}Au -Profile in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperaturen bei 853°C (○) und 870°C (□) für jeweils 1 h. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Lösungen der Diffusionsgleichung an die Messpunkte, die gestrichelte Linie repräsentiert das Implantationsprofil.

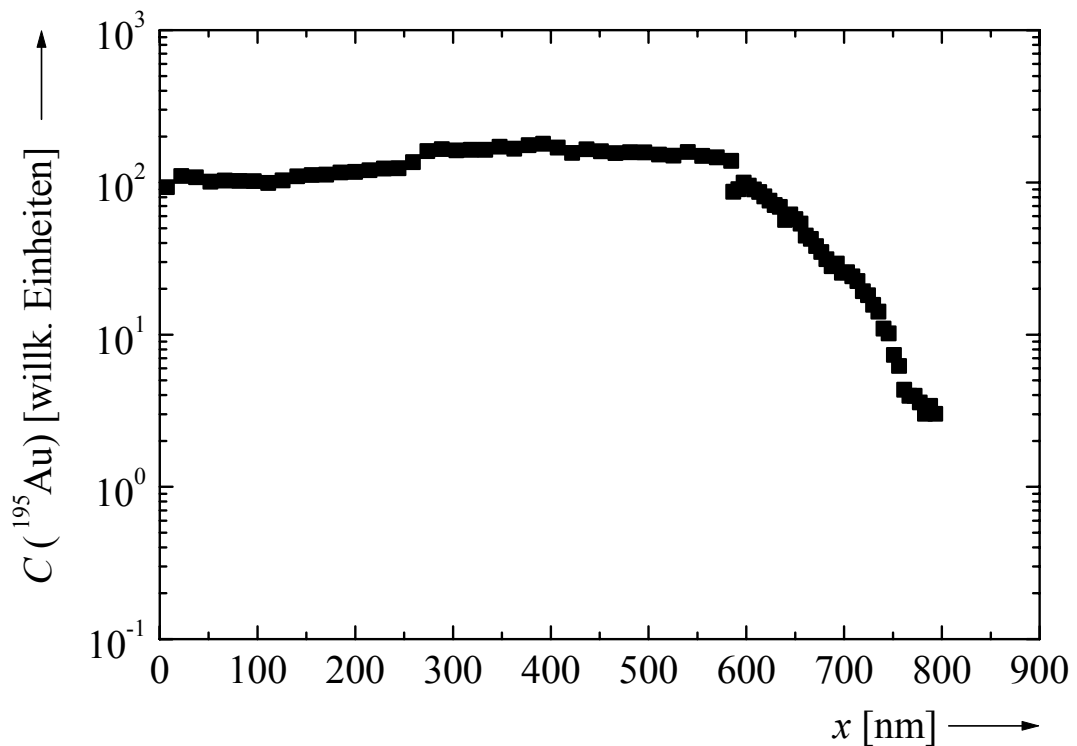


Abbildung 83: ^{195}Au -Profile in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 936°C für 4 h.

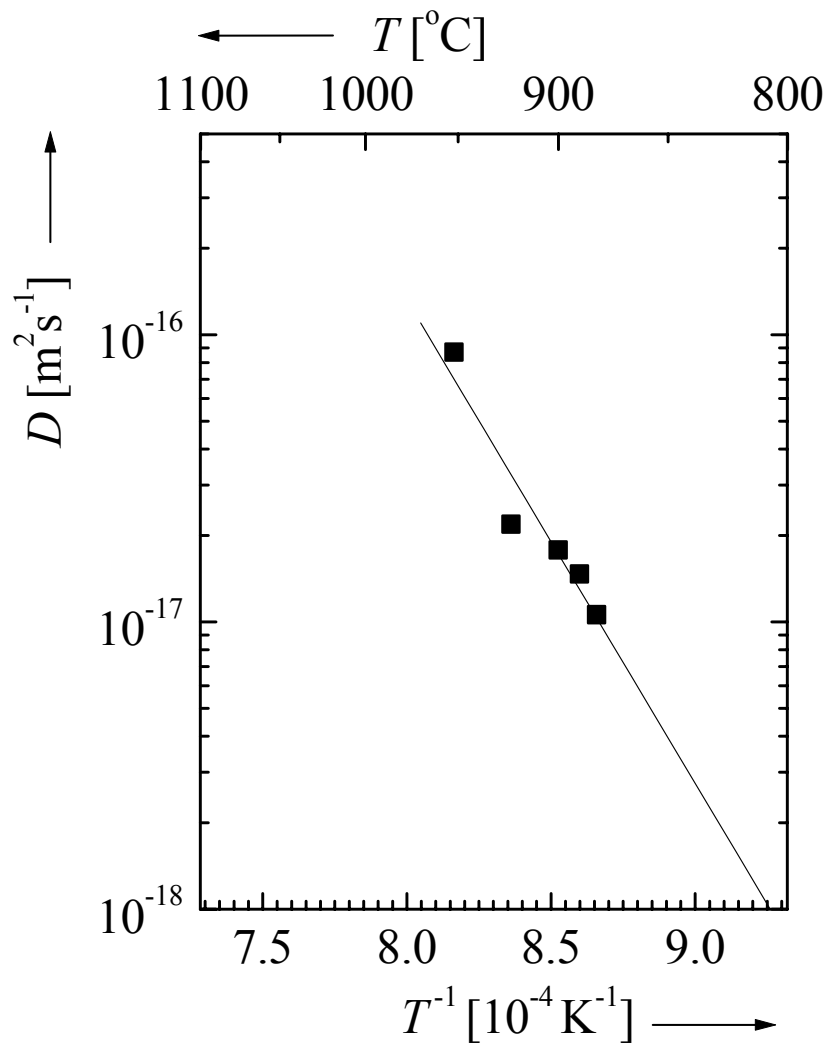


Abbildung 84: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_4\text{N}_3$. Die durchgezogene Linie repräsentiert ein an die Messpunkte angepasstes Arrhenius-Gesetzes.

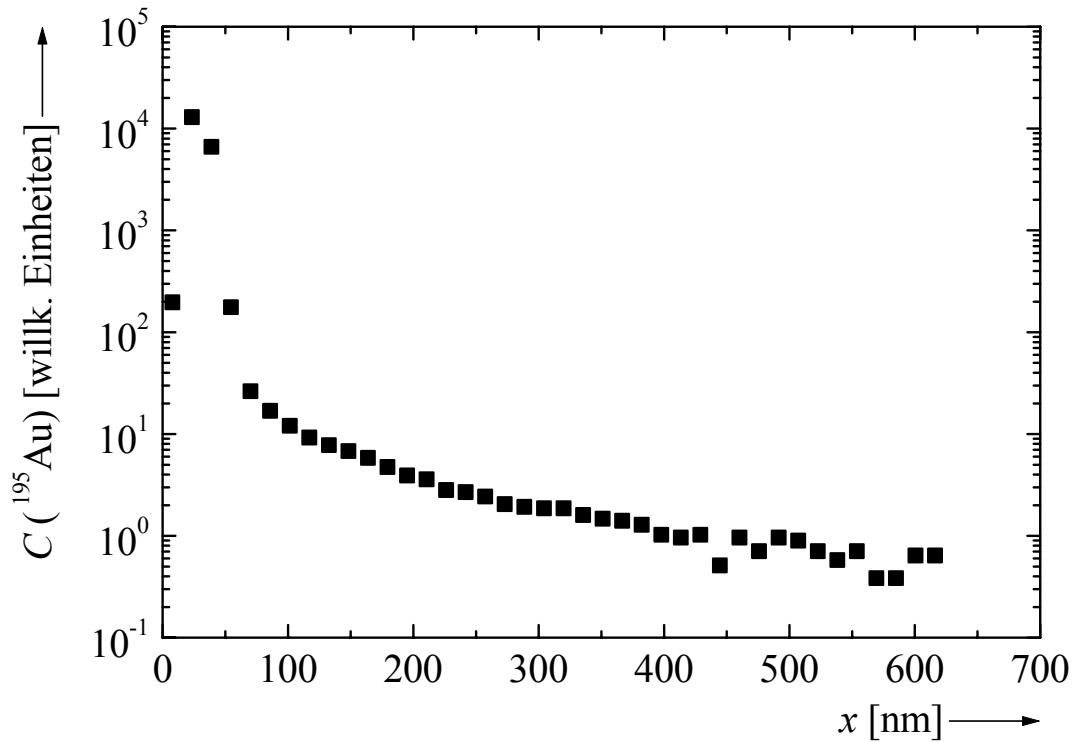


Abbildung 85: ¹⁹⁵Au-Profil in bei 950°C thermisch vorbehandeltem a-Si₄N₃ nach Diffusionstemperung bei 882°C für 20 min.

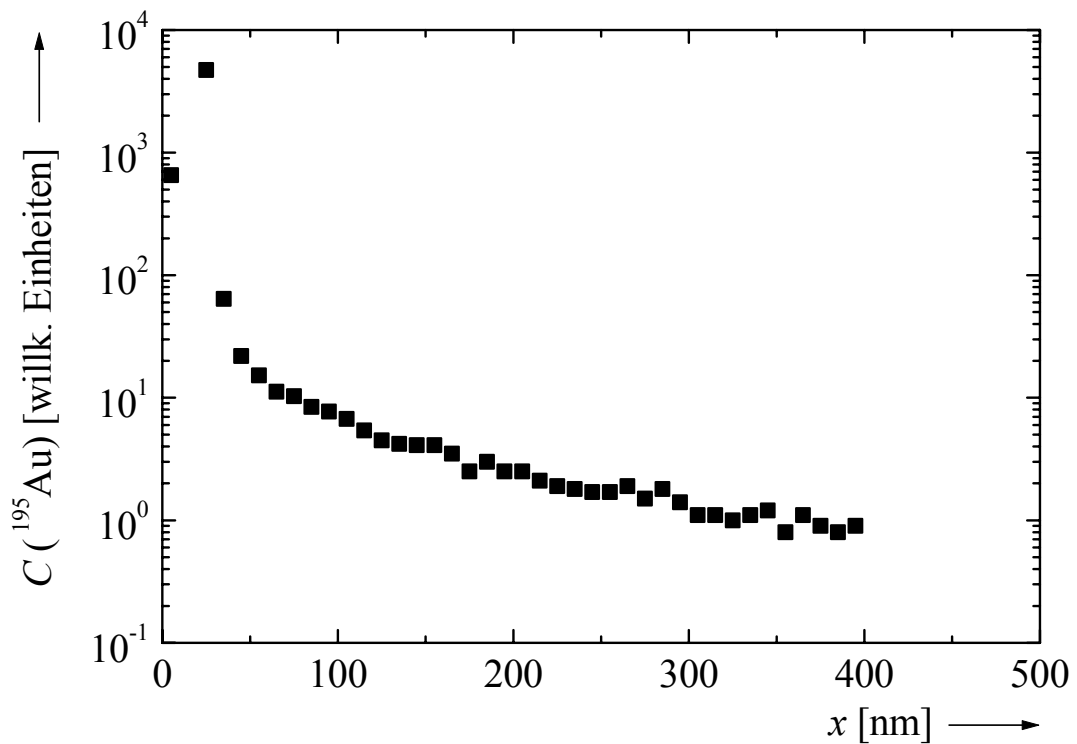


Abbildung 86: ¹⁹⁵Au-Profil in bei 950°C thermisch vorbehandeltem a-Si₄N₃ nach Diffusionstemperung bei 900°C für 20 min.

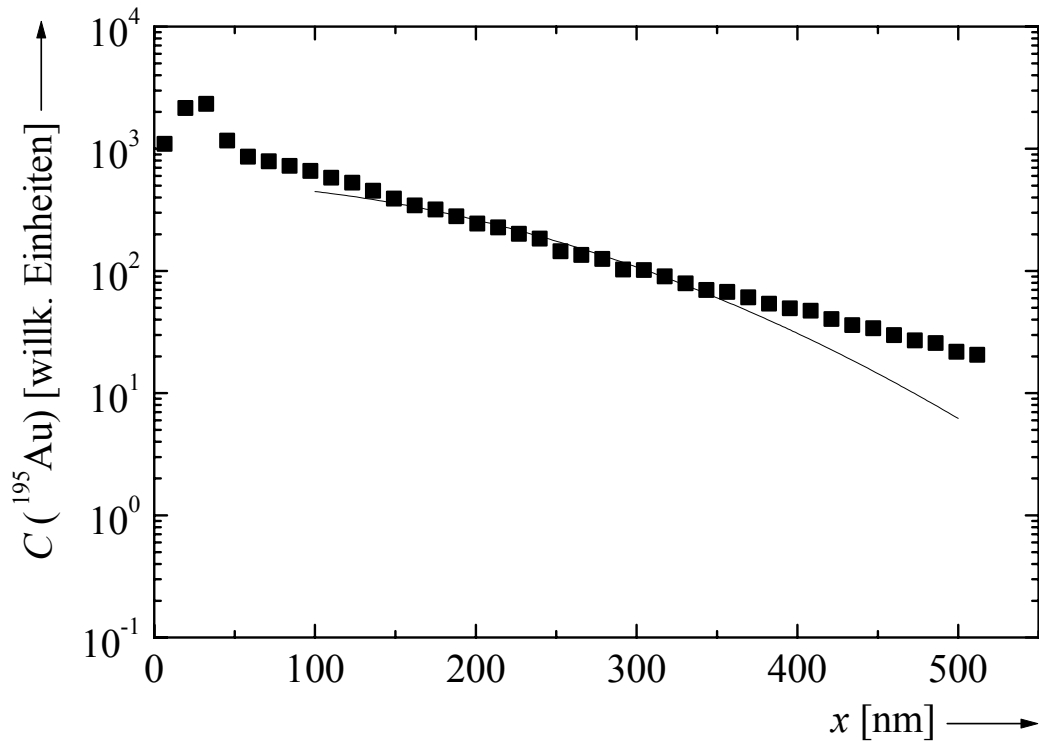


Abbildung 87: ^{195}Au -Profil in bei 950°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 914°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

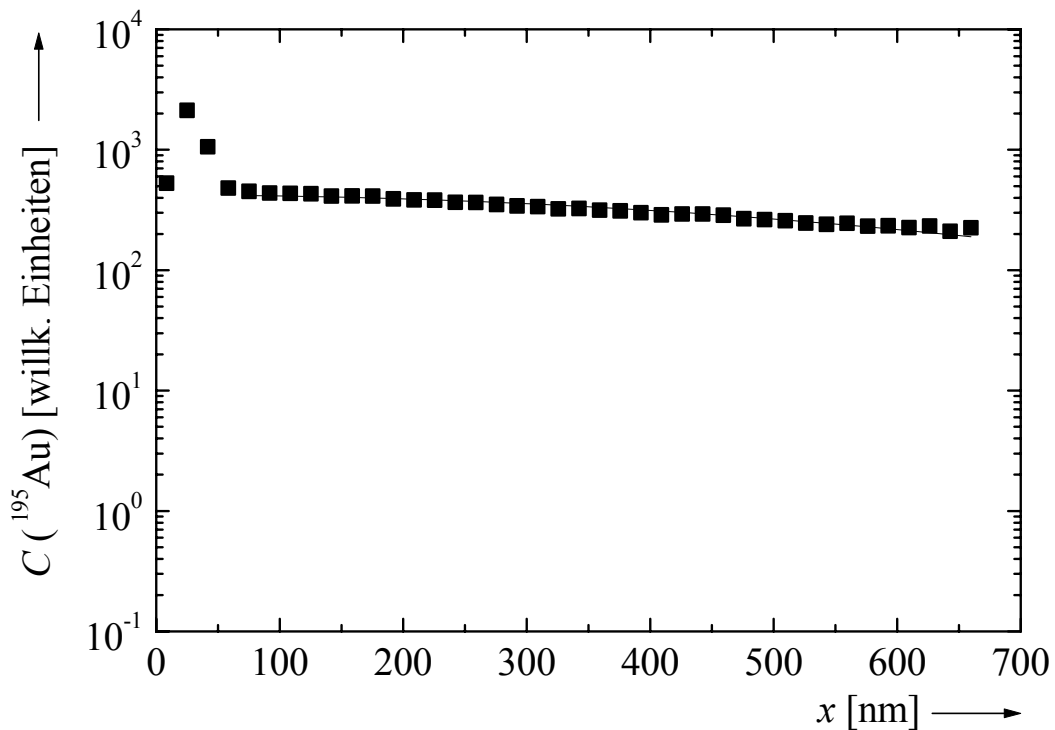


Abbildung 88: ^{195}Au -Profil in bei 950°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 926°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

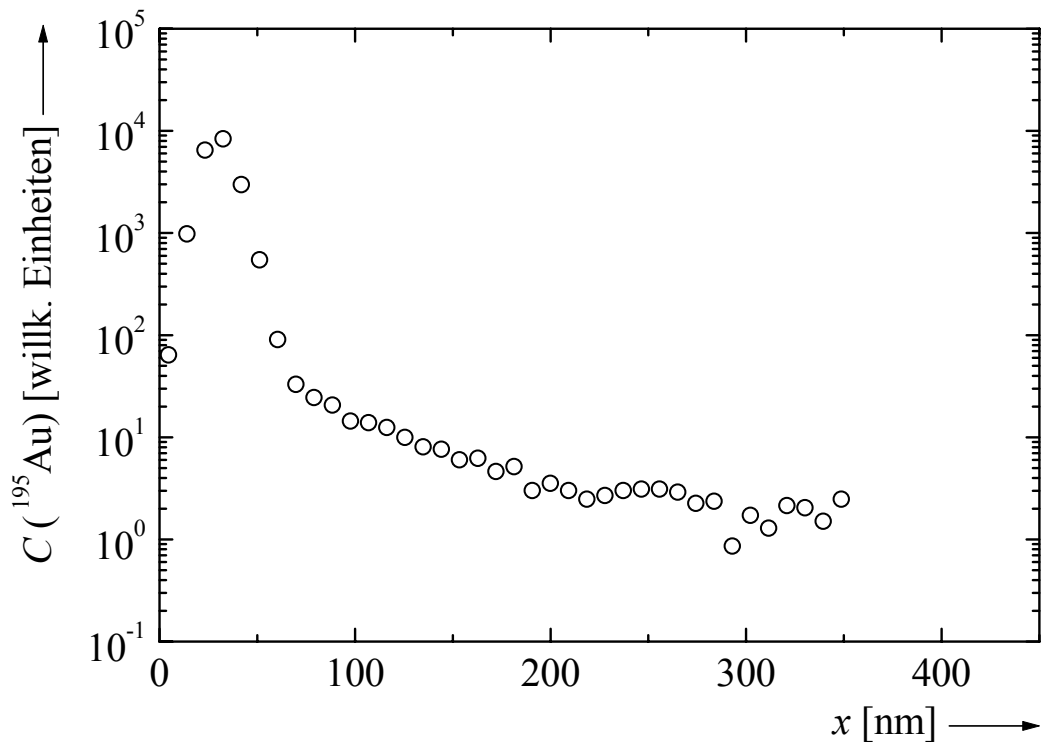


Abbildung 89: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 869°C für 1 h 30 min.

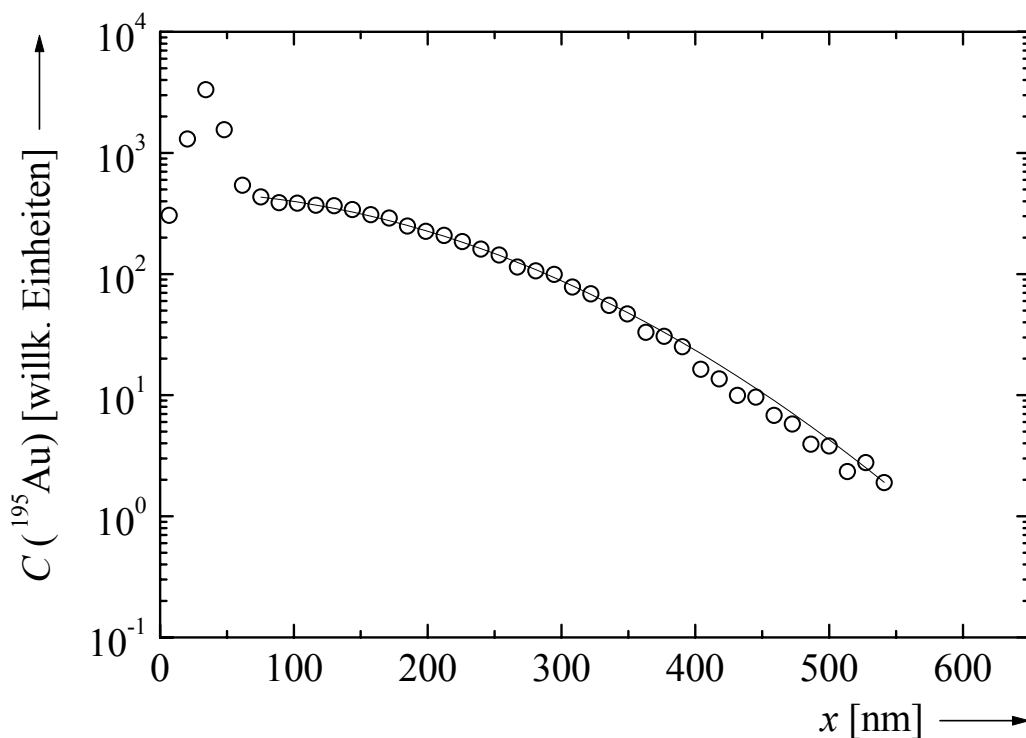


Abbildung 90: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 882°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

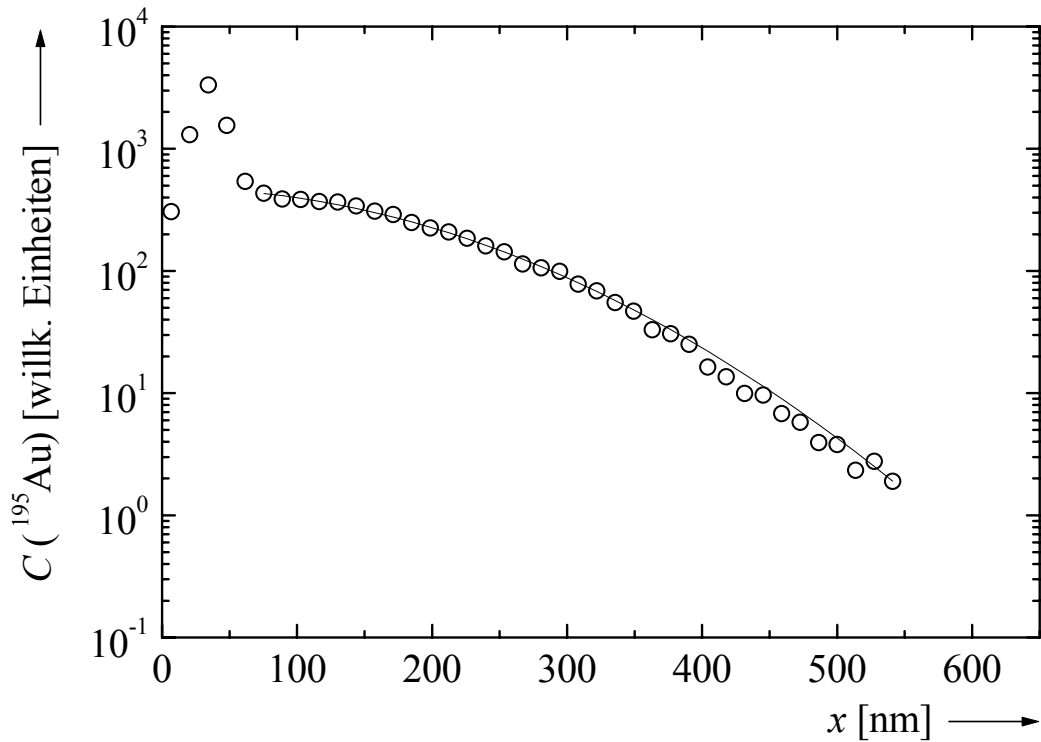


Abbildung 91: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 890°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

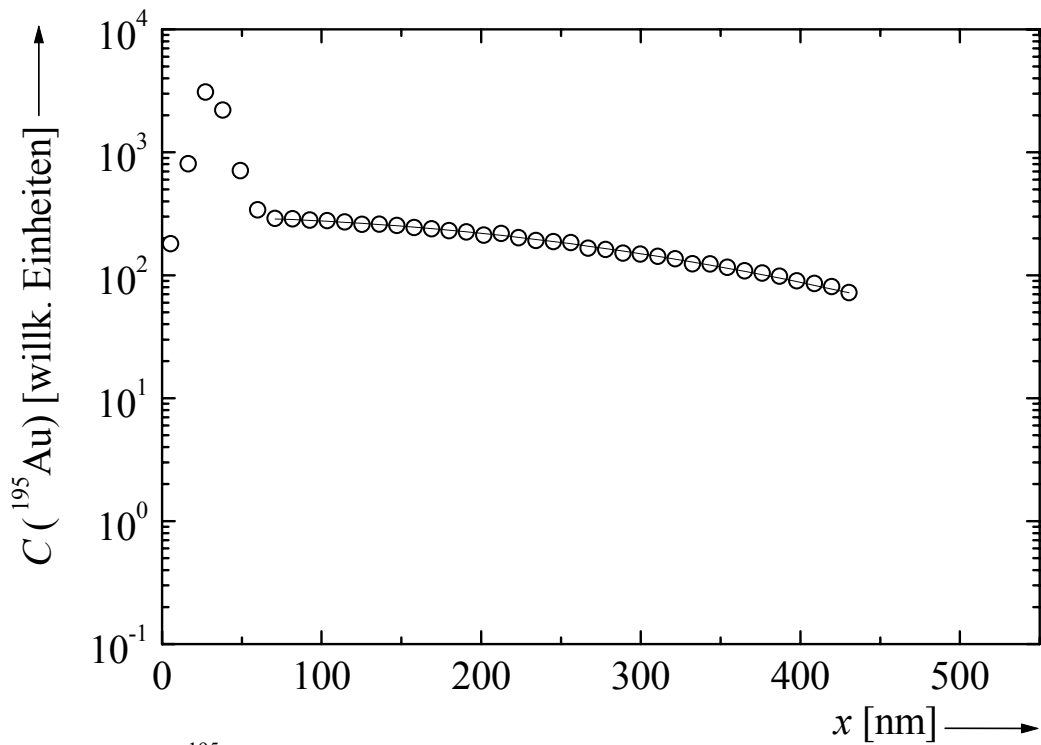


Abbildung 92: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 900°C für 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

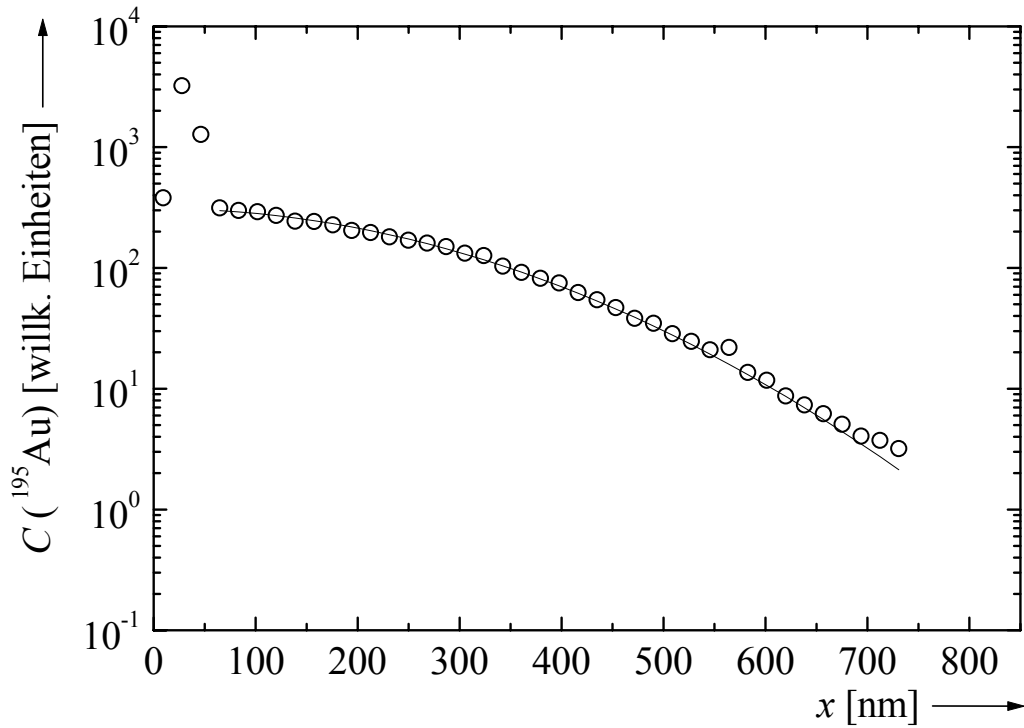


Abbildung 93: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperatur bei 923°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

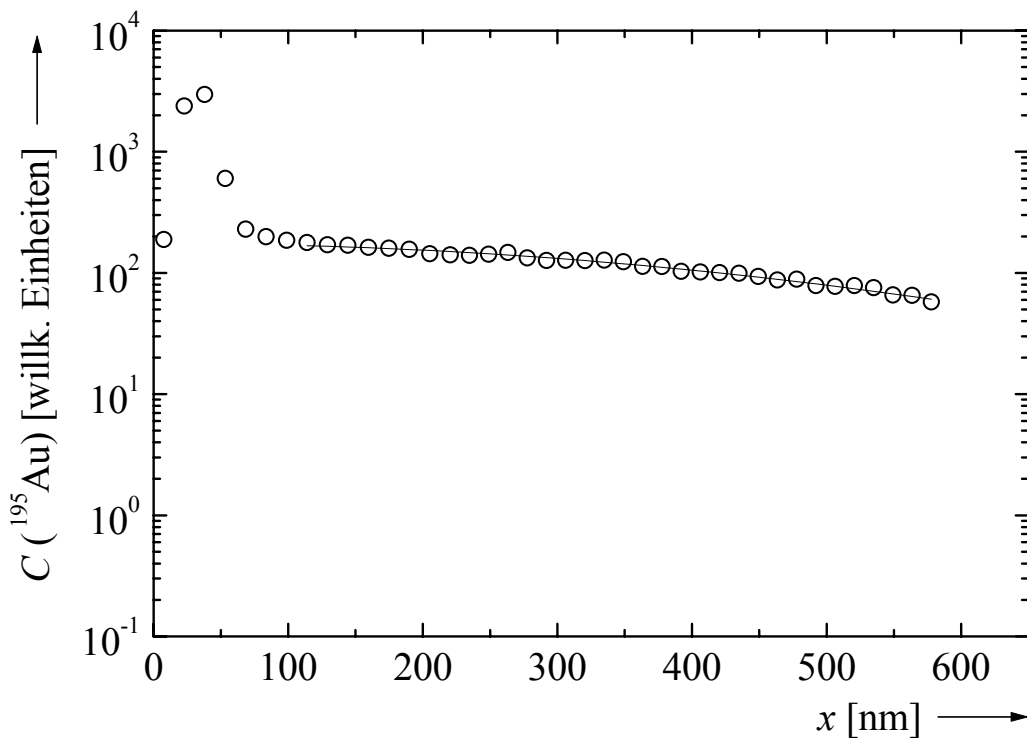


Abbildung 94: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperatur bei 952°C für 15 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

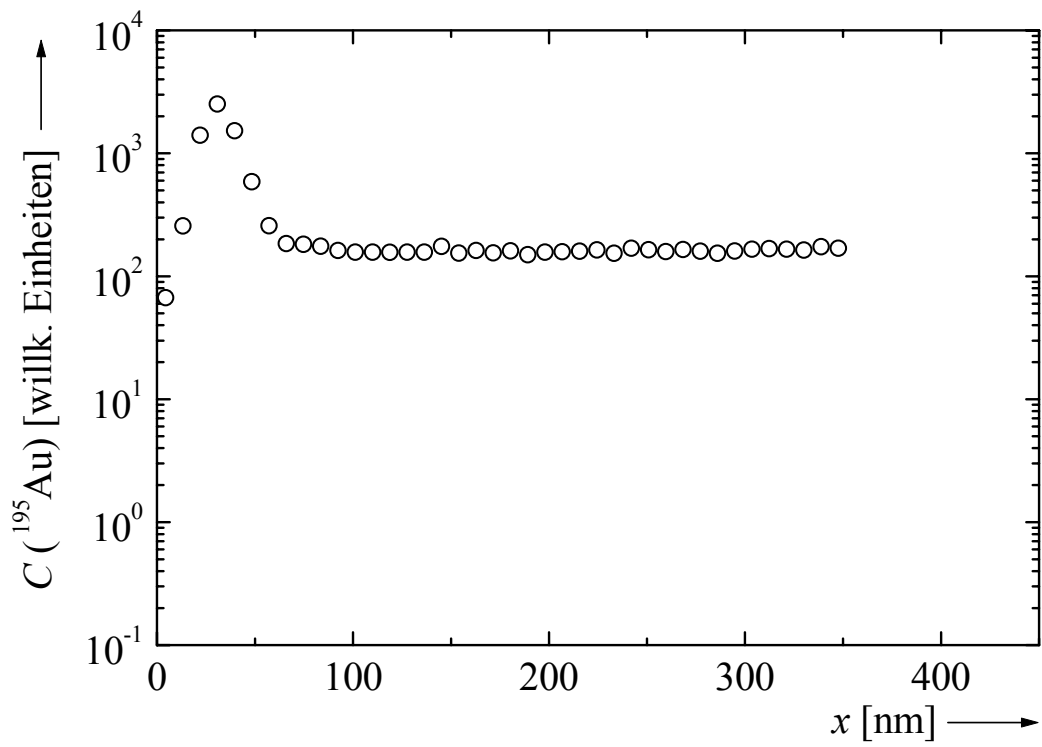


Abbildung 95: ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 1020°C für 1 h.

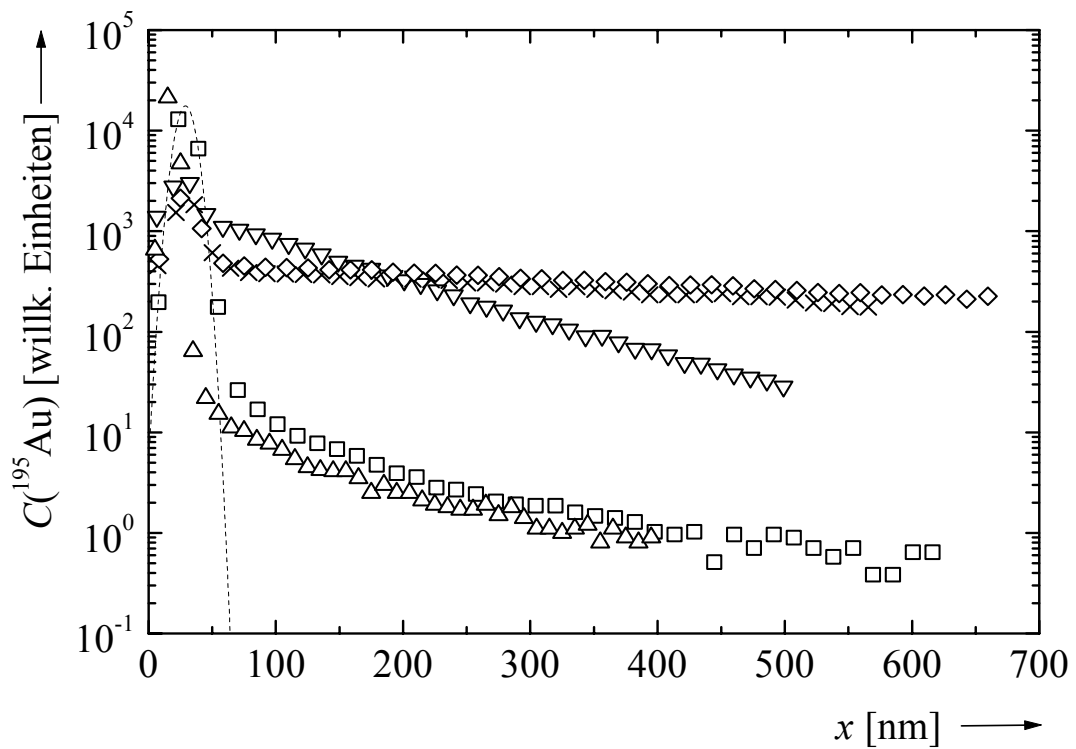


Abbildung 96: Überblick über die an bei 950°C thermisch vorbehandeltem a-Si₃N₄ gemessenen ¹⁹⁵Au-Profile nach Diffusionstemperaturen bei 882°C (□), 890°C (△), 900°C (▽), 914°C (X) und 926°C (◇) für jeweils 20 min. Die gestrichelte Linie repräsentiert das Implantationsprofil. Man erkennt, dass die Diffusivität der Goldatome zwischen 900°C und 890°C schlagartig „eingefriert“.

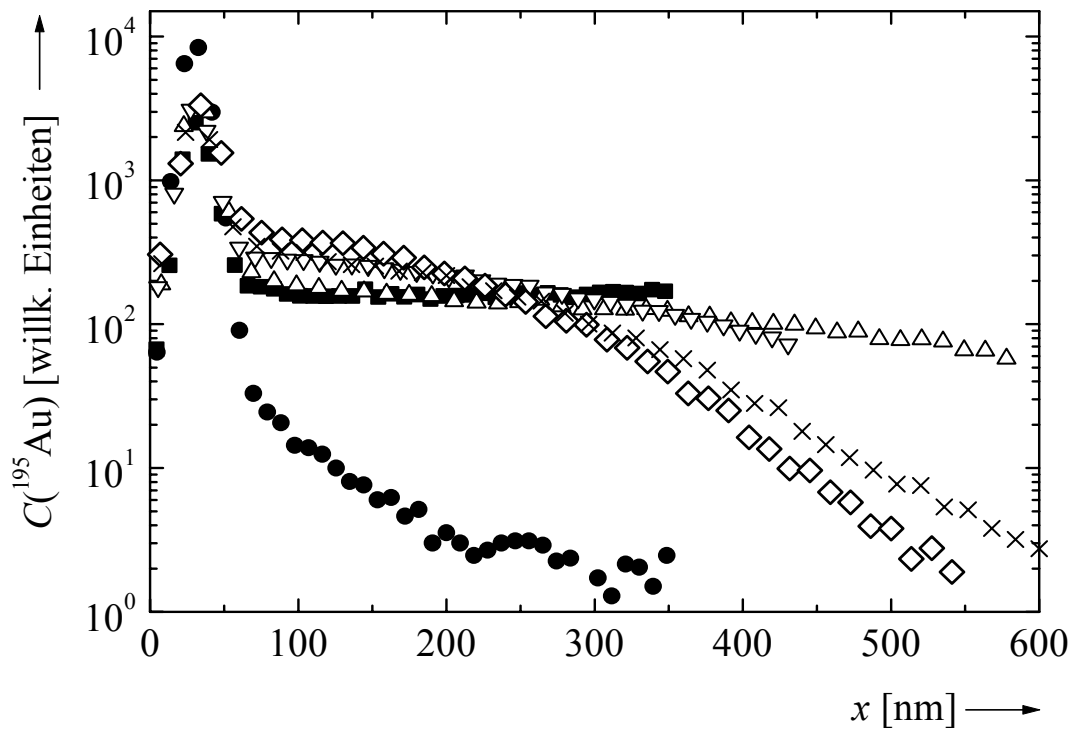


Abbildung 97: Überblick über die an bei 1050°C thermisch vorbehandeltem a-Si₃N₄ gemessenen ¹⁹⁵Au-Profile nach Diffusionstemperaturen bei 869°C für 1 h 30 min (●), 882°C für 20 min (◇), 890°C für 20 min (X), 900°C für 30 min (▽), 952°C für 1 h (△) und 1020°C für 1 h (■). Man erkennt, dass die Diffusivität der Goldatome zwischen 882°C und 869°C schlagartig „eingefriert“.

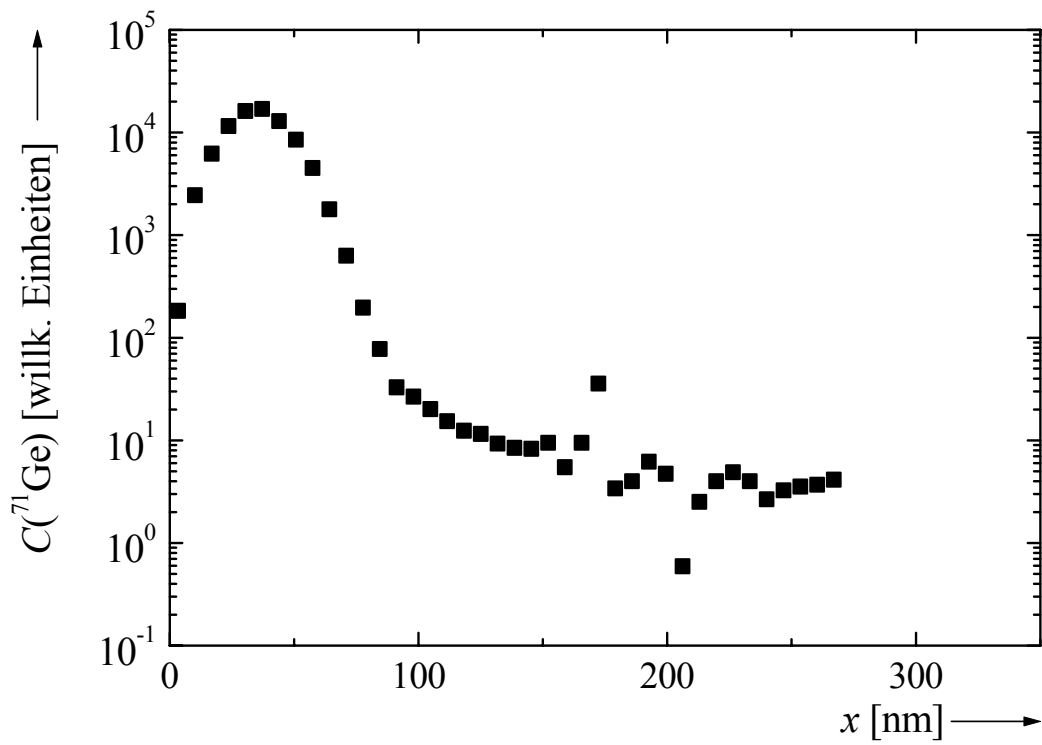


Abbildung 98: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperung bei 725°C für 1 h.

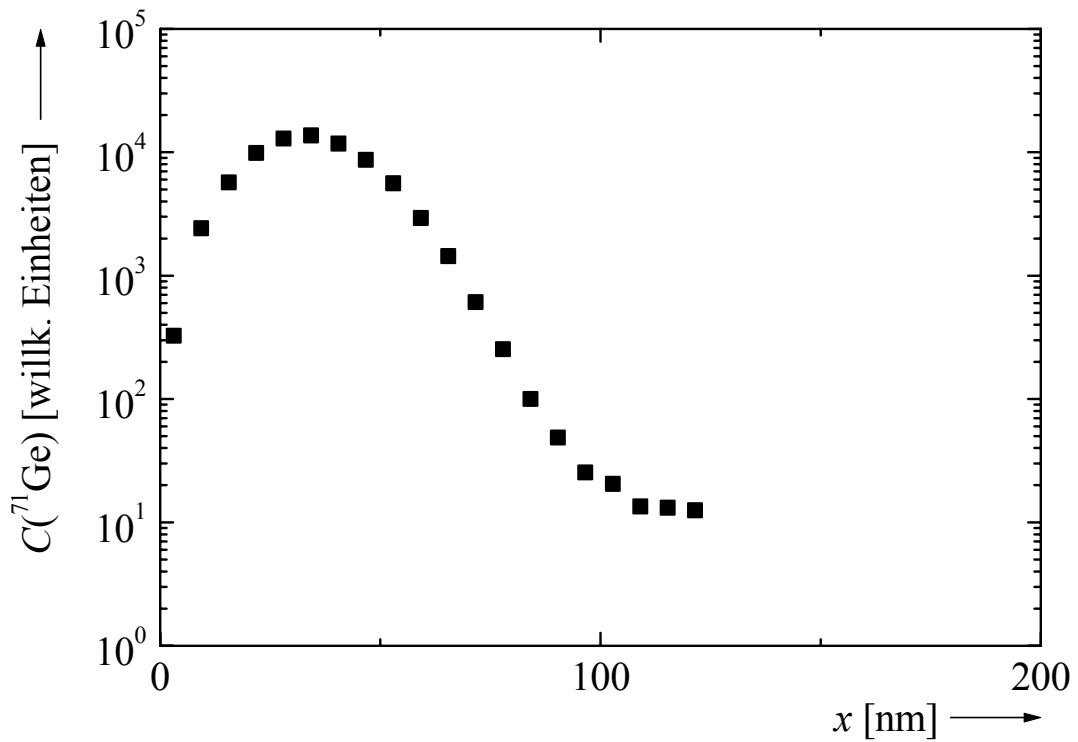


Abbildung 99: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperung bei 808°C für 1 h.

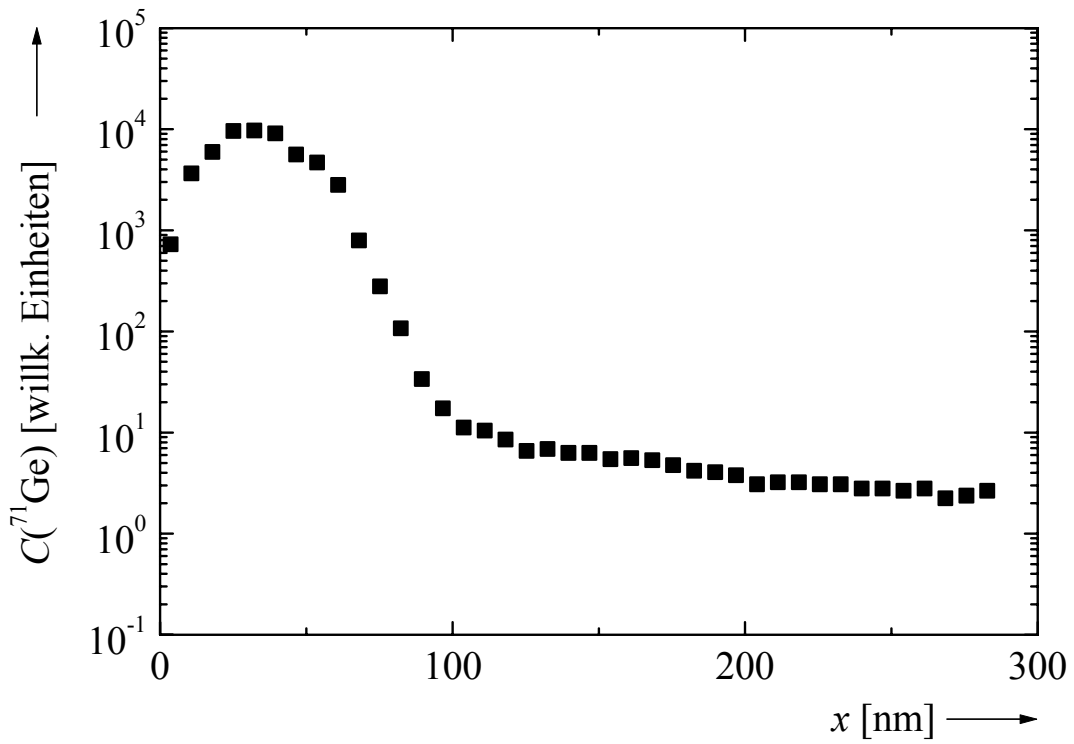


Abbildung 100: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand nach Diffusions-temperatur bei 908°C für 1 h.

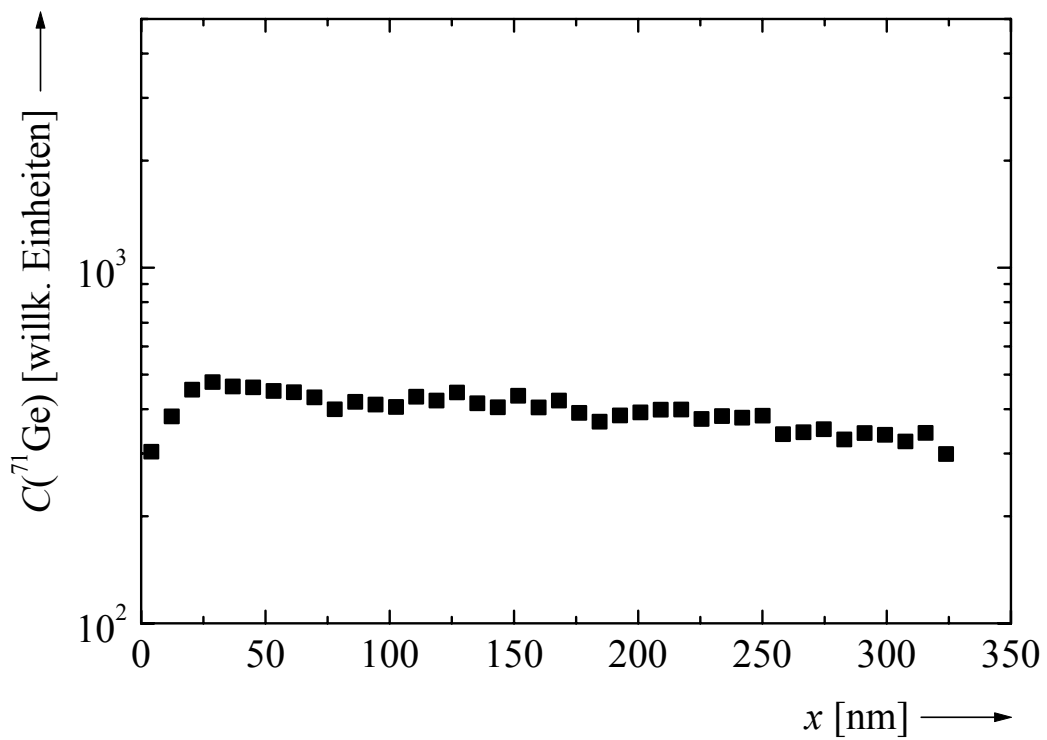


Abbildung 101: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand nach Diffusions-temperatur bei 950°C für 16 h 45 min.

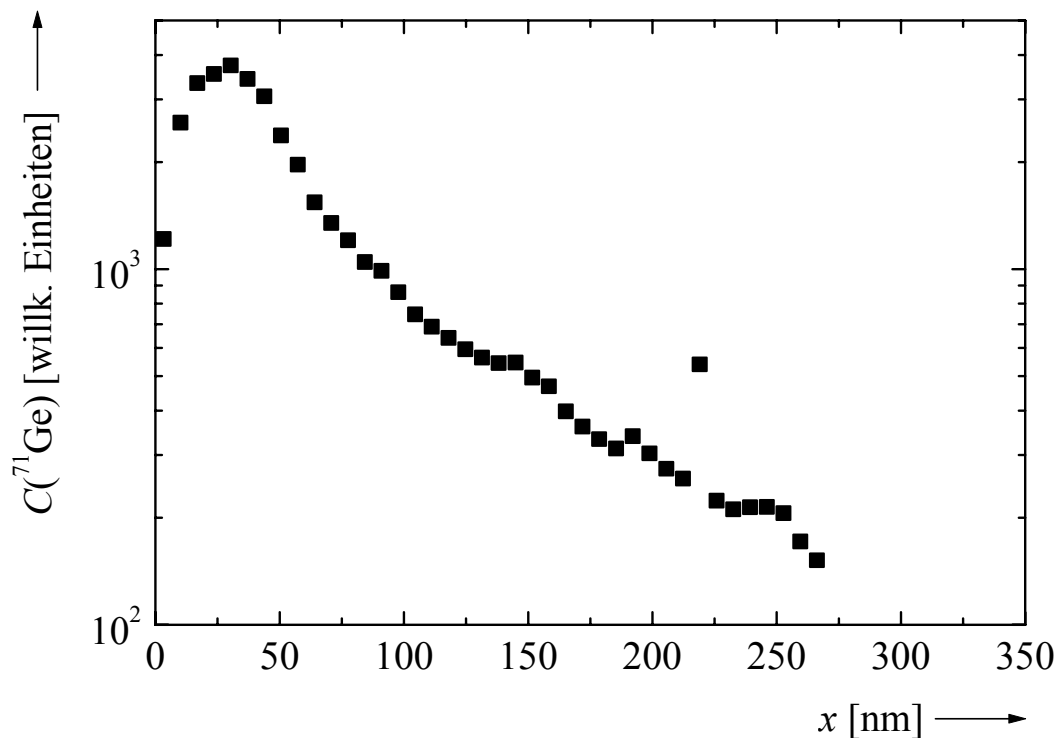


Abbildung 102: ⁷¹Ge-Profil in a-Si₄N₃ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 970°C für 16 h.

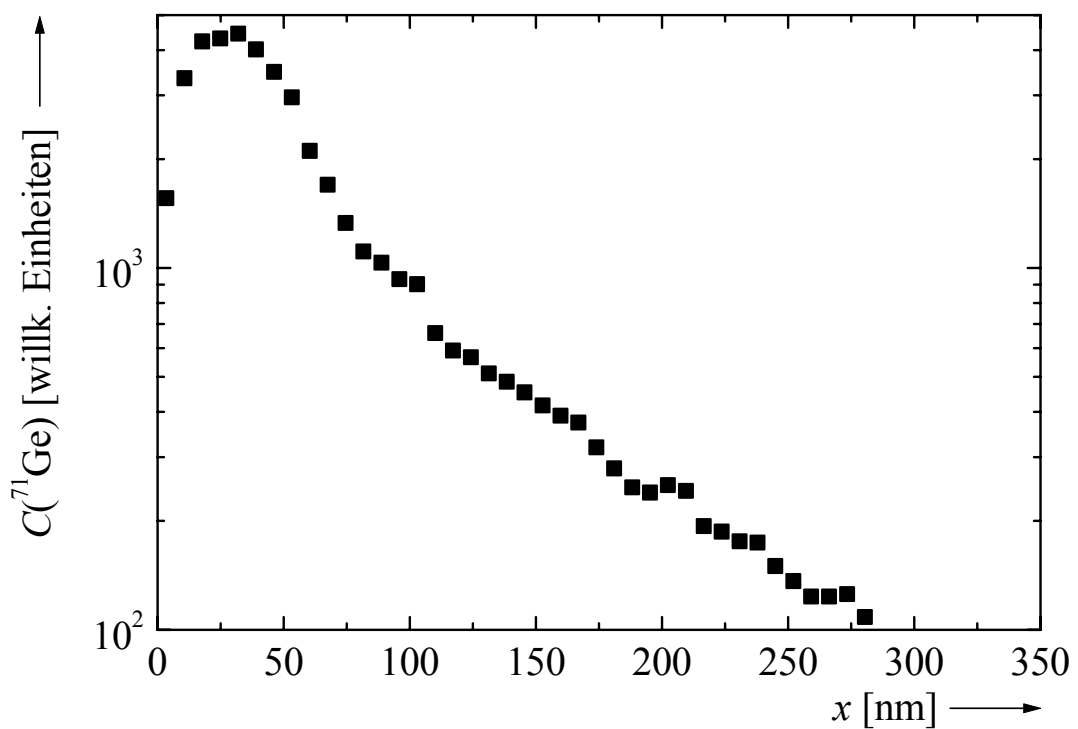


Abbildung 103: ⁷¹Ge-Profil in a-Si₄N₃ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 990°C für 16 h.

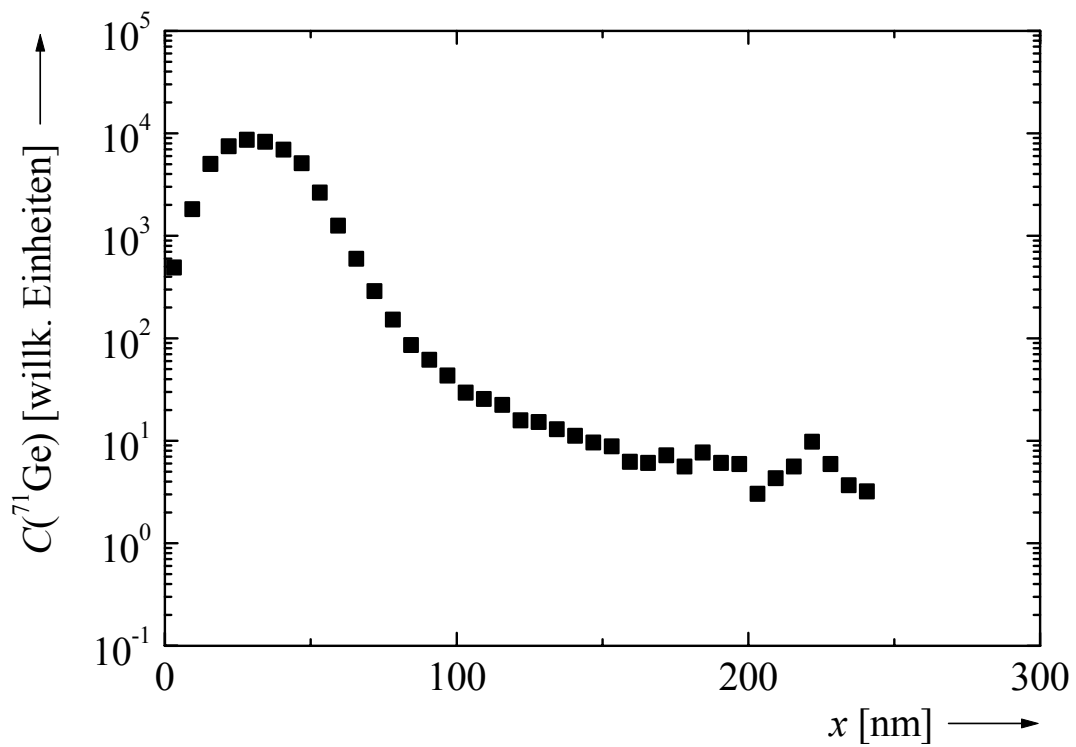


Abbildung 104: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach im Herstellungszustand Diffusions-temperatur bei 1005°C für 1 h.

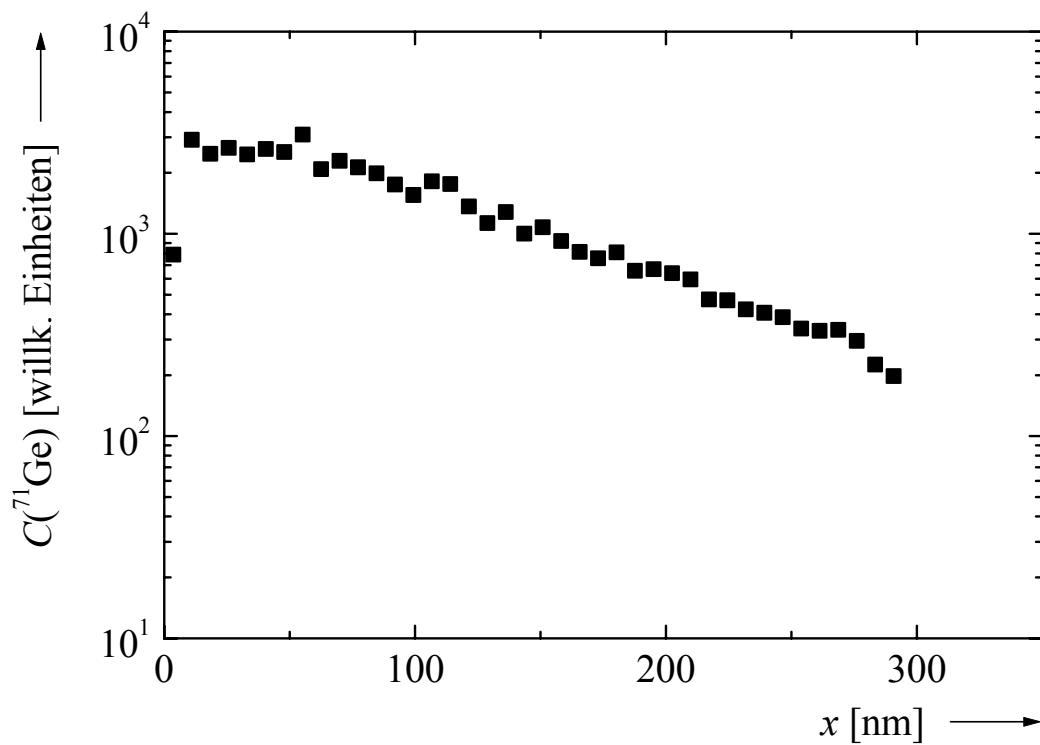


Abbildung 105: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand nach Diffusions-temperatur bei 1045°C für 1 h.

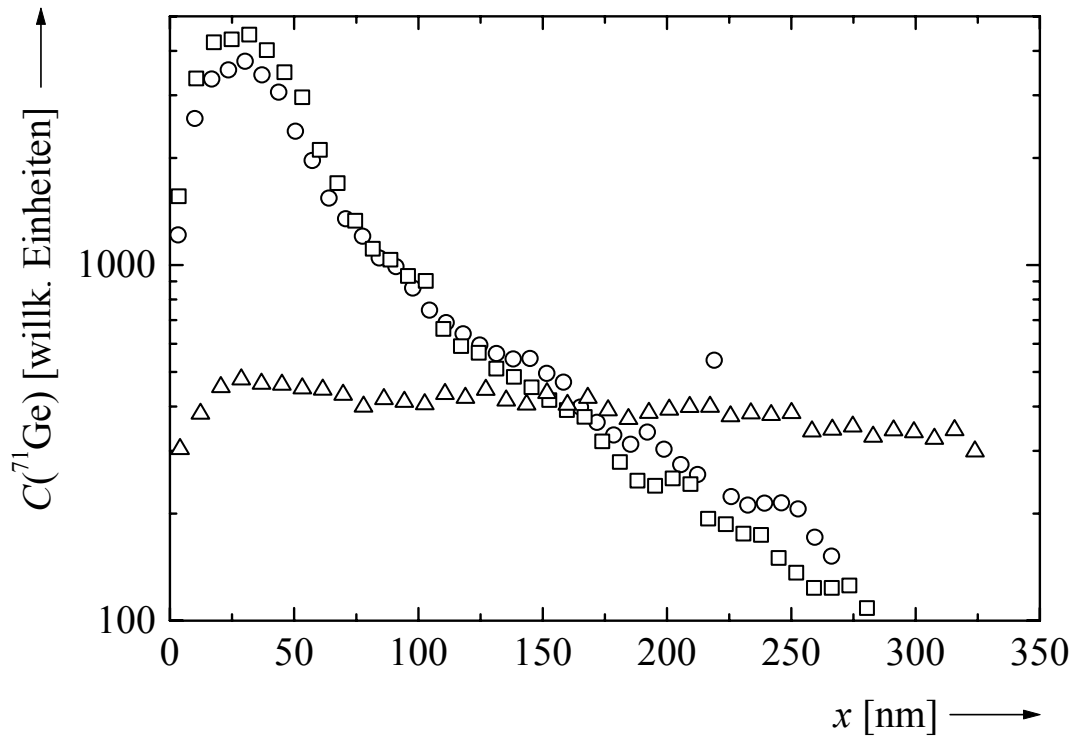


Abbildung 106: ^{71}Ge -Profile in a-Si₃N₄ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperaturen bei 950°C für 16 h 45 min (Δ), 970°C für 16 h (\circ) und bei 990°C für 16 h (\square).

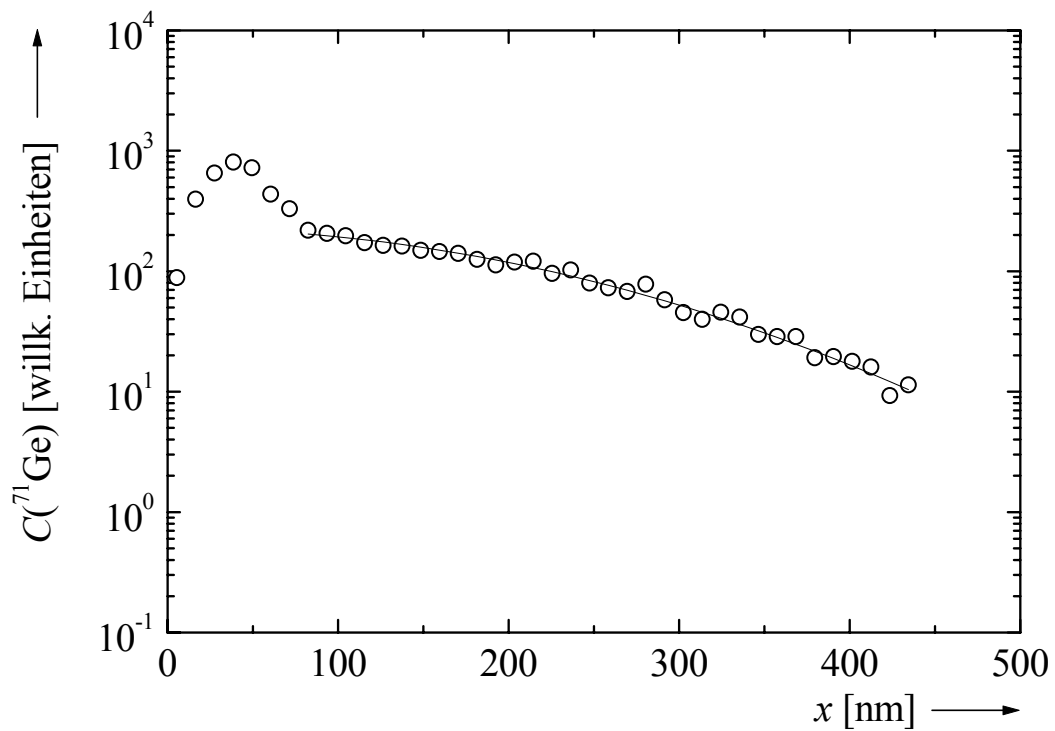


Abbildung 107: ^{71}Ge -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 936°C für 46 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

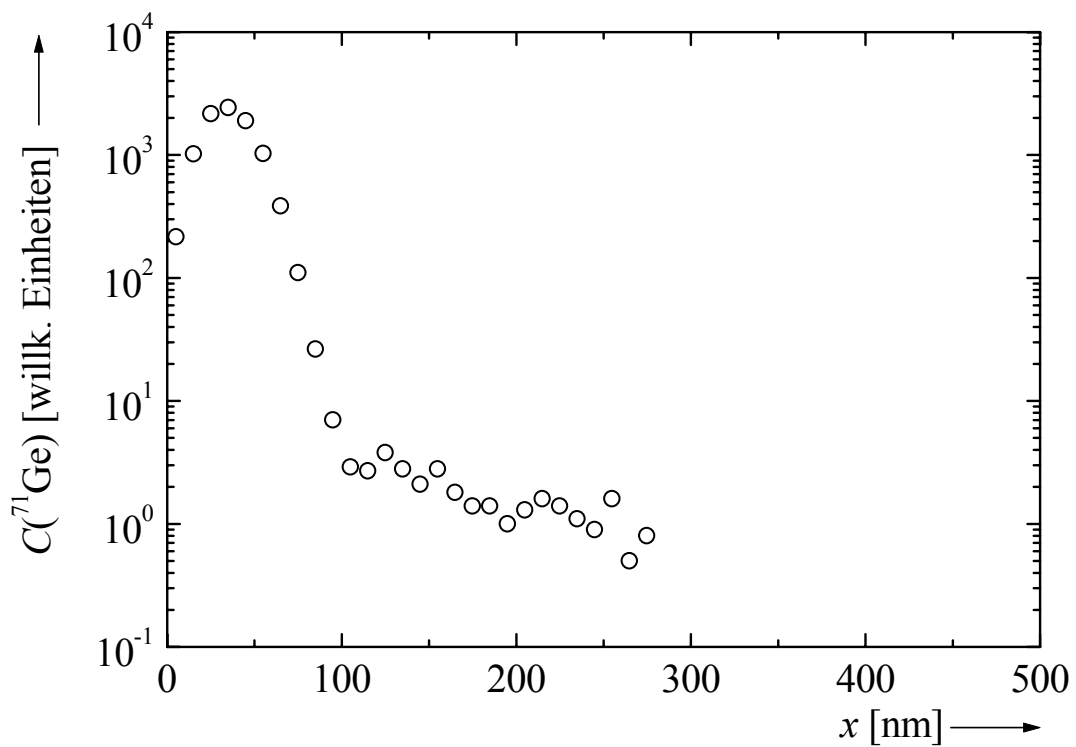


Abbildung 108: ^{71}Ge -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 923°C für 65 h.

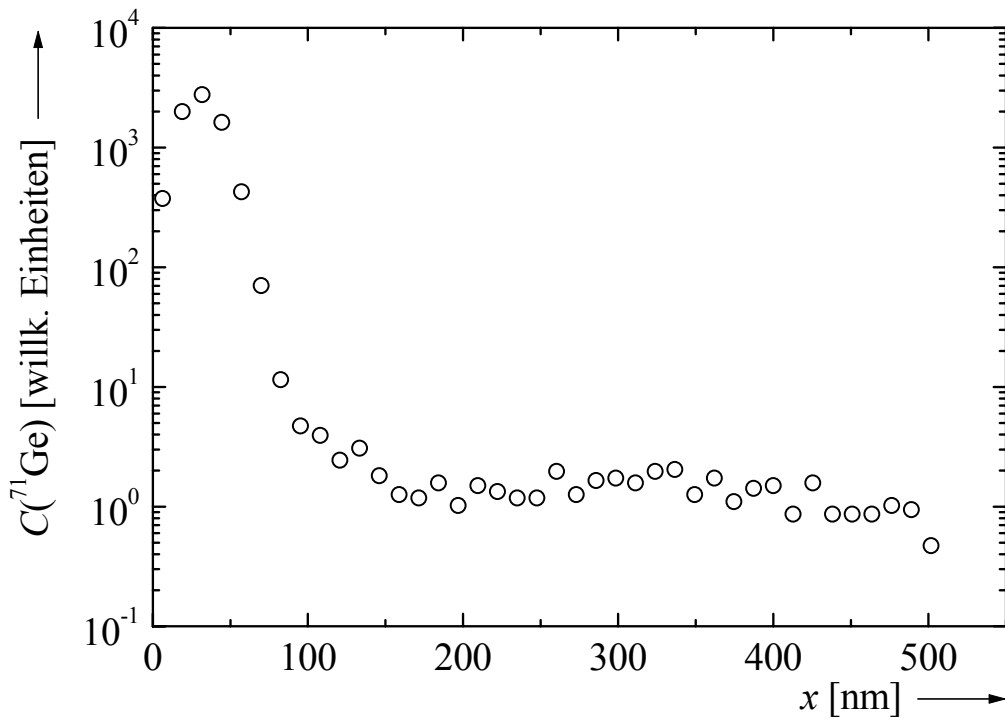


Abbildung 109: ^{71}Ge -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 920°C für 64 h.

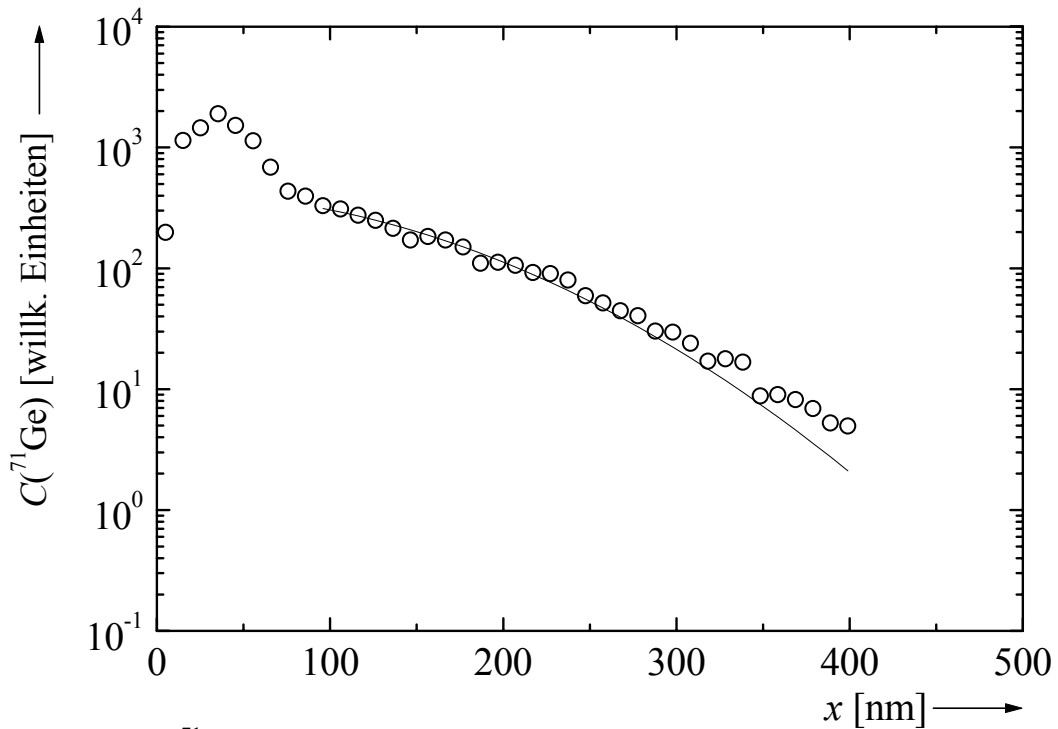


Abbildung 110: ^{71}Ge -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 943°C für 18 h 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

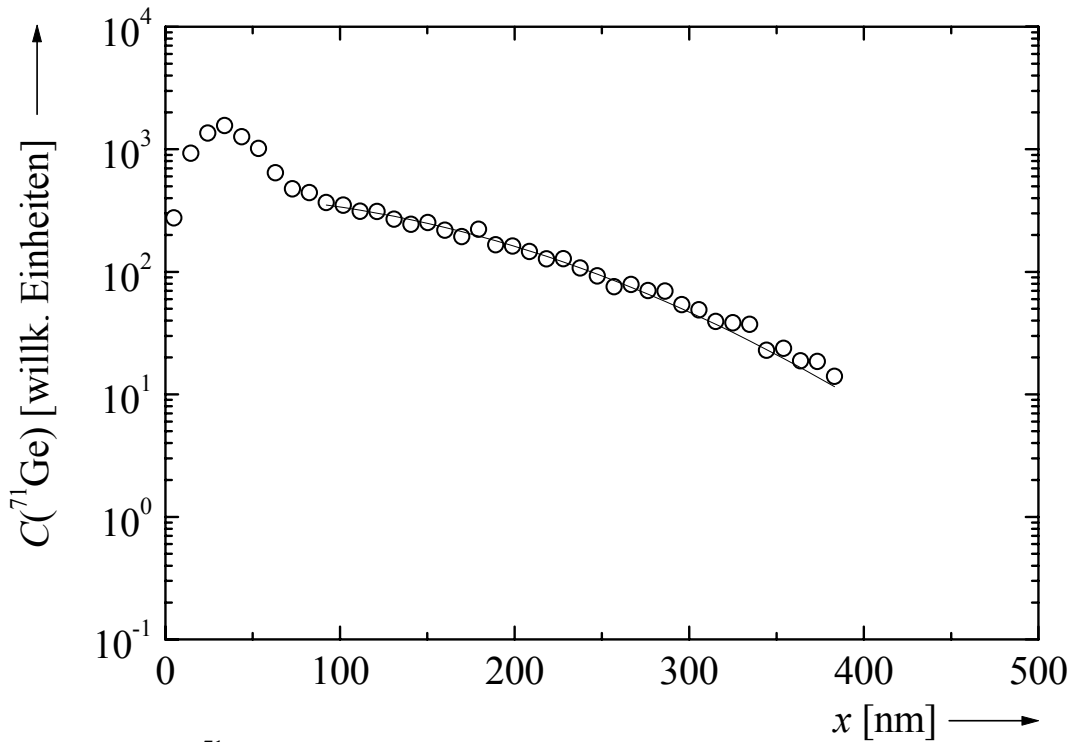


Abbildung 111: ^{71}Ge -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 966°C für 16 h 35 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

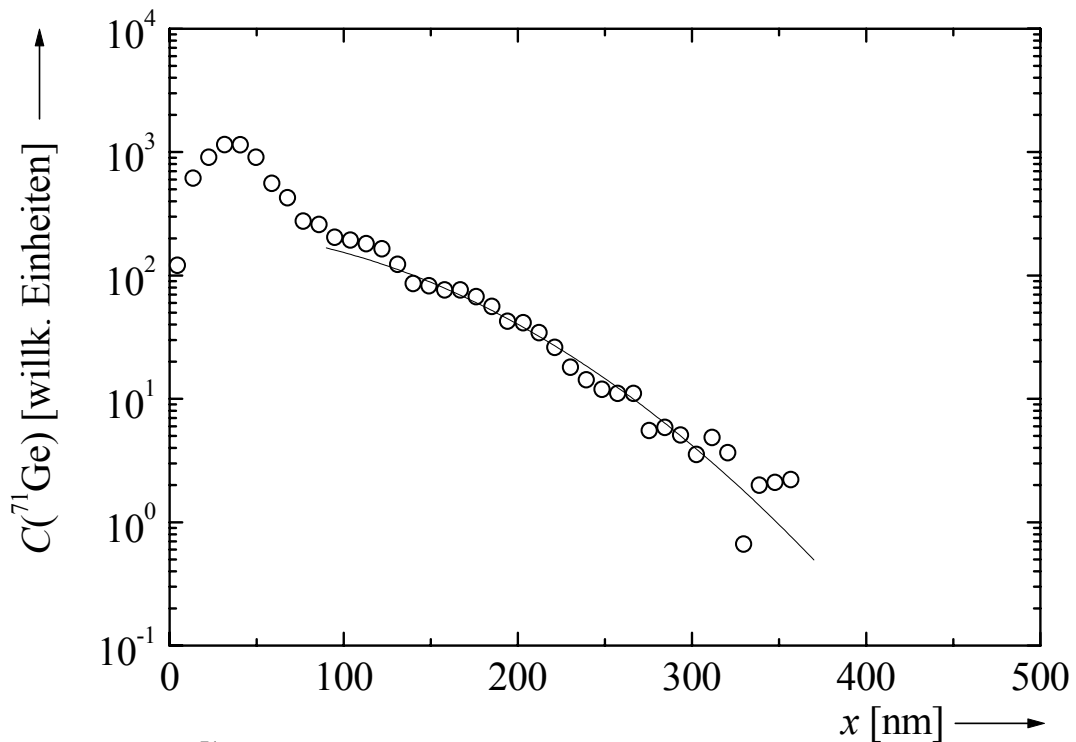


Abbildung 112: ^{71}Ge -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 979°C für 6 h 15 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

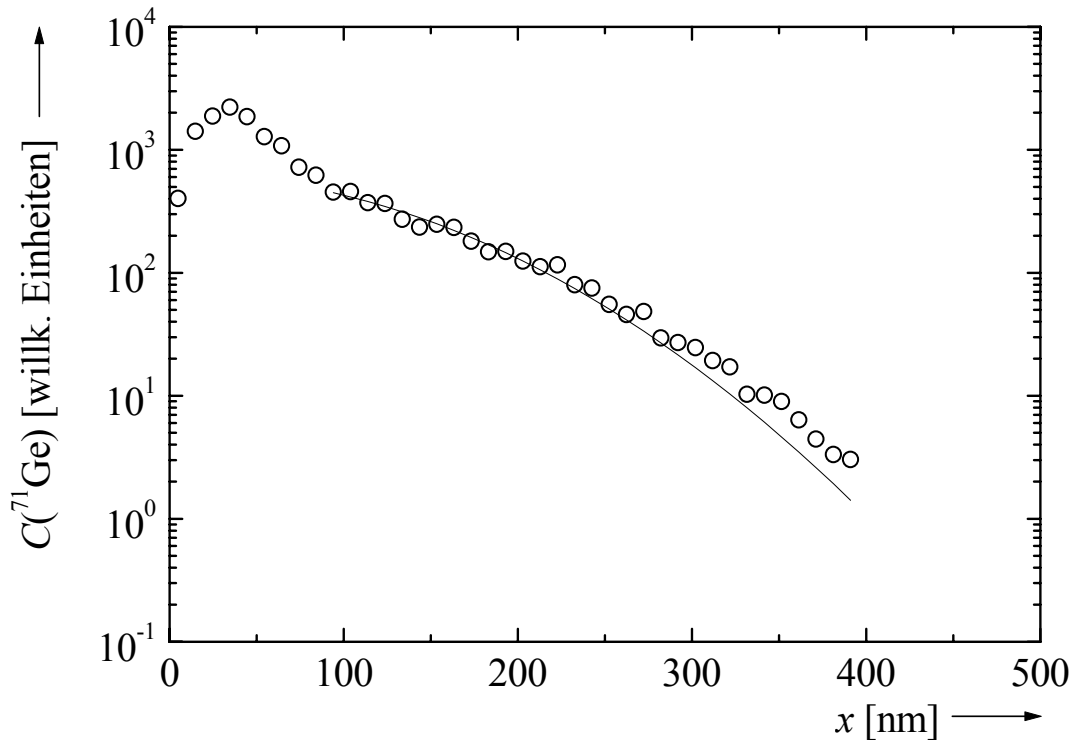


Abbildung 113: ^{71}Ge -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 1002°C für 3 h 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

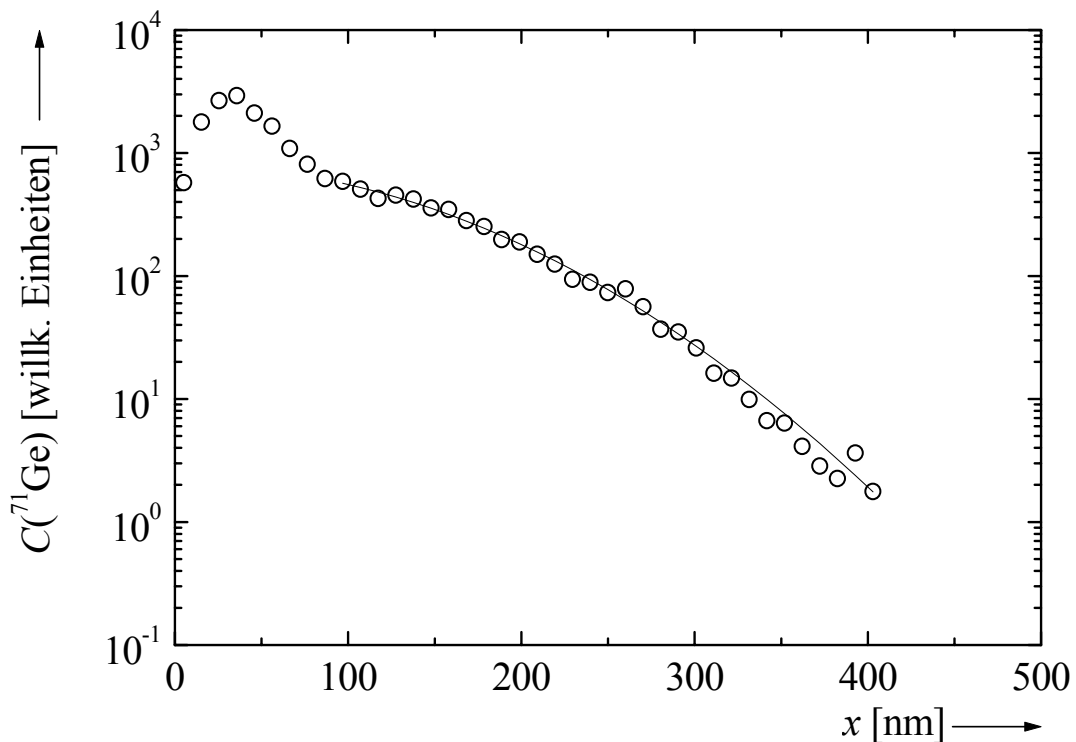


Abbildung 114: ^{71}Ge -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ nach Diffusionstemperung bei 1015°C für 2 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

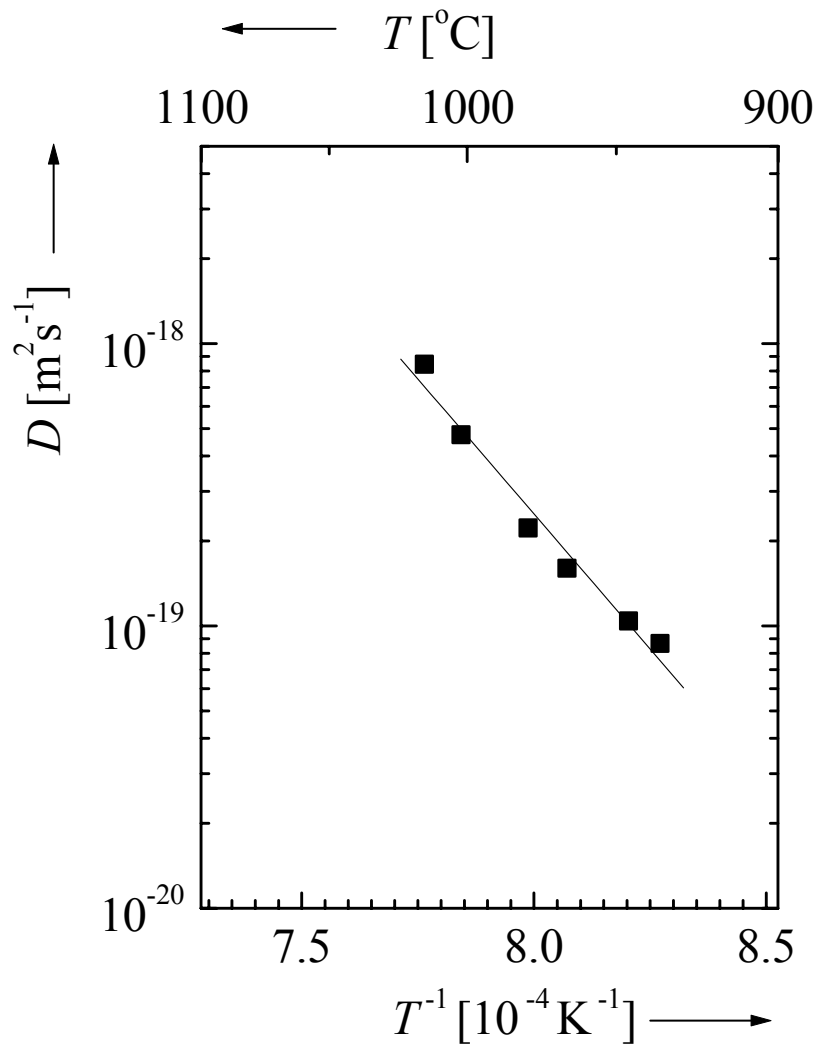


Abbildung 115: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die durchgezogene Gerade repräsentiert ein an die Messpunkte angepasstes Arrhenius-Gesetz.

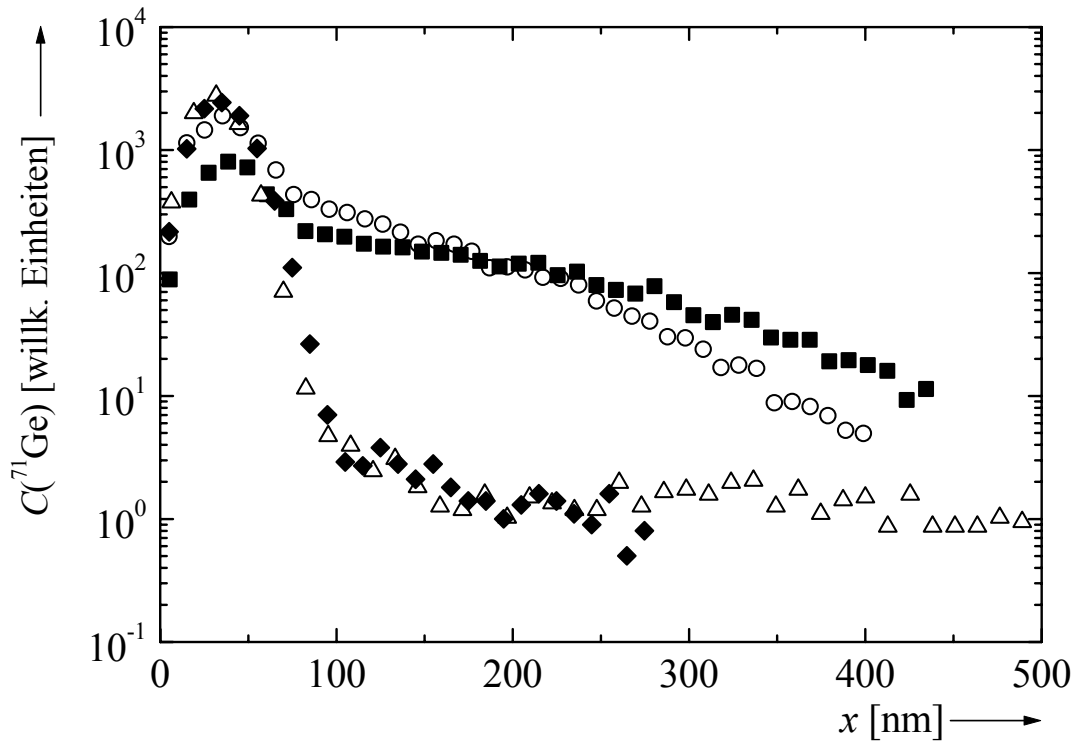


Abbildung 116: ^{71}Ge -Profile in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperaturen bei 920°C für 64 h (\triangle), 923°C für 65 h (\blacklozenge), 936°C für 36 h (\blacksquare) und 946°C für 18 h 30 min (\circ).

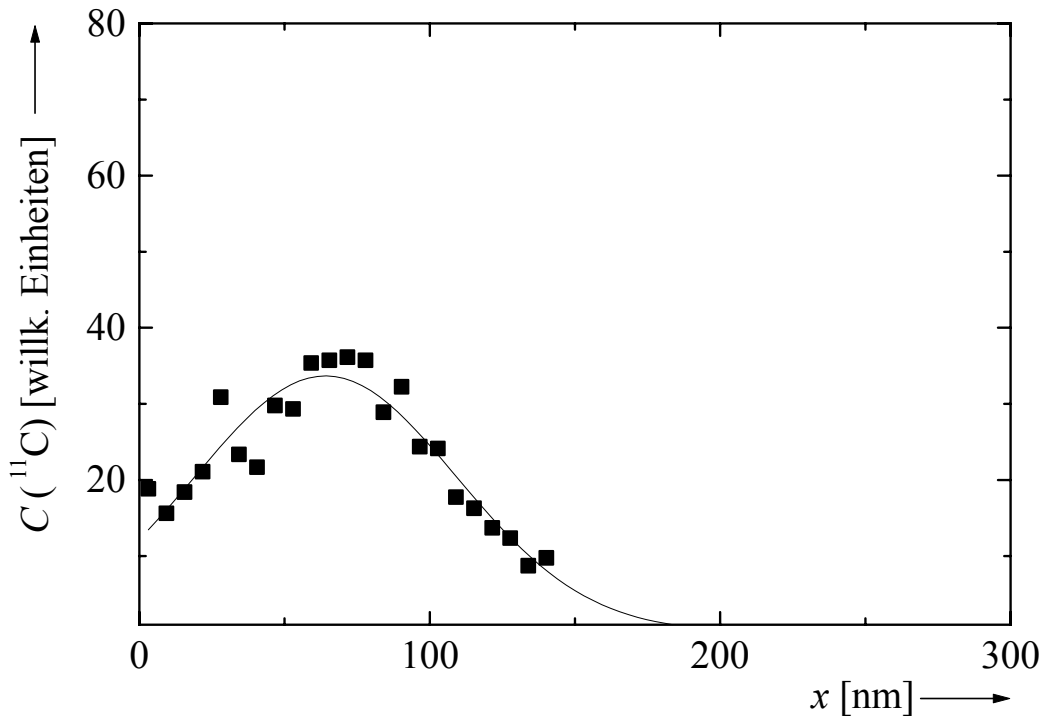


Abbildung 117: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperung bei 730°C für 20 min. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

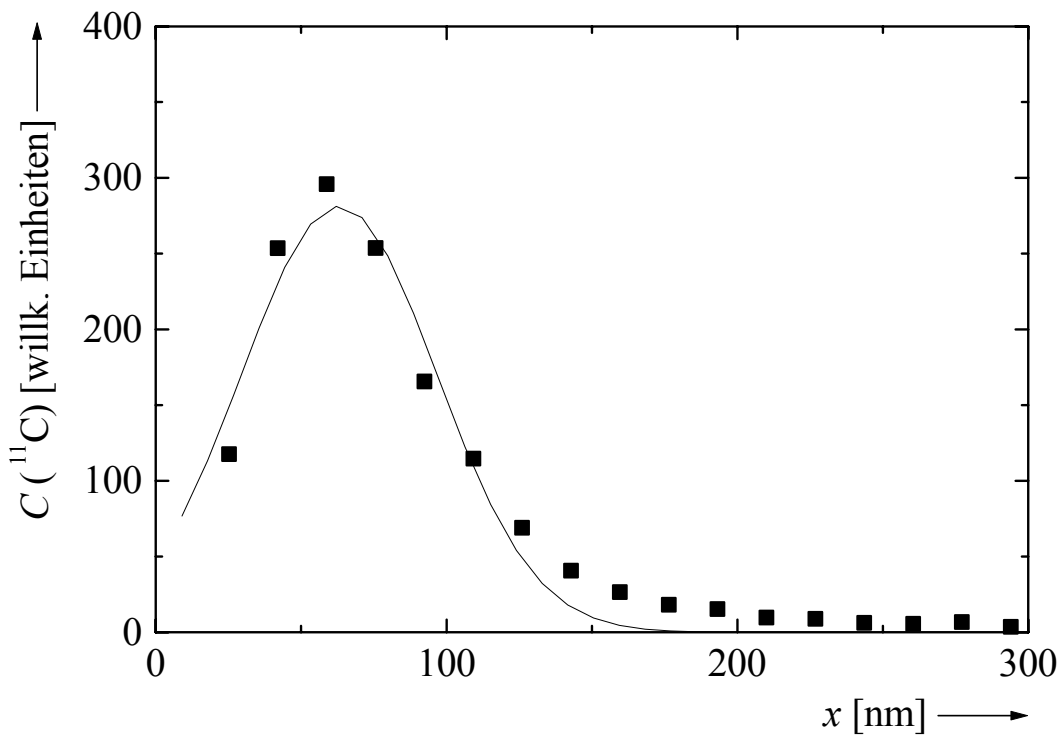


Abbildung 118: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperung bei 785°C für 15 min. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

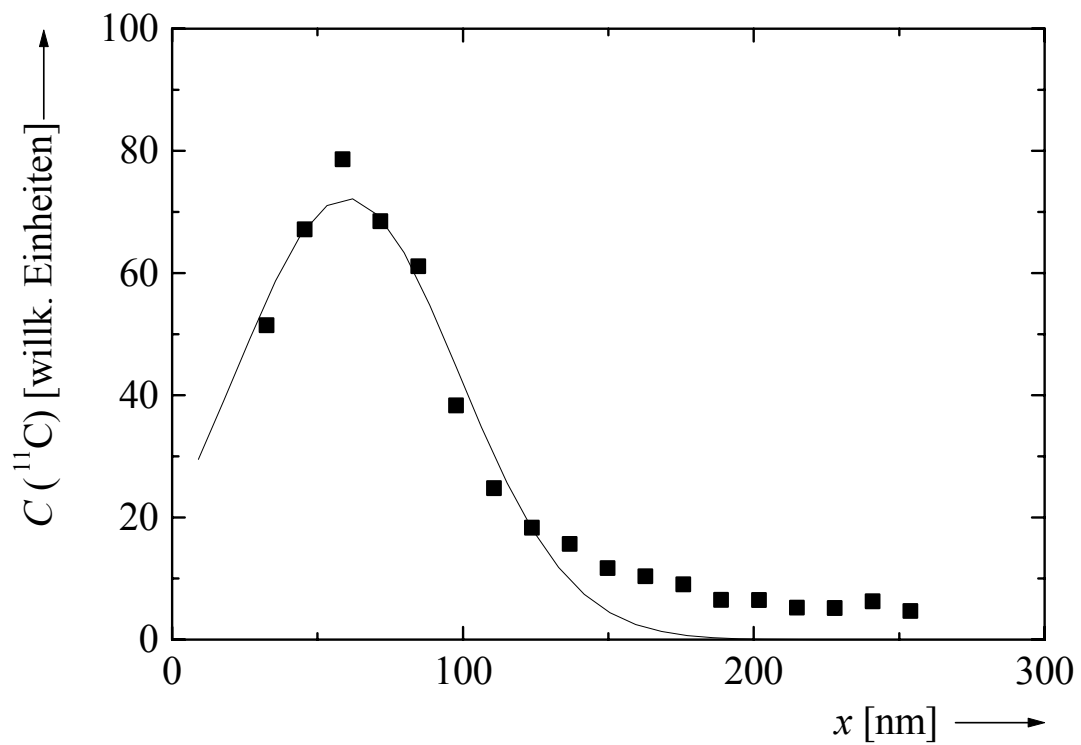


Abbildung 119: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperung bei 1080°C für 20 min. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

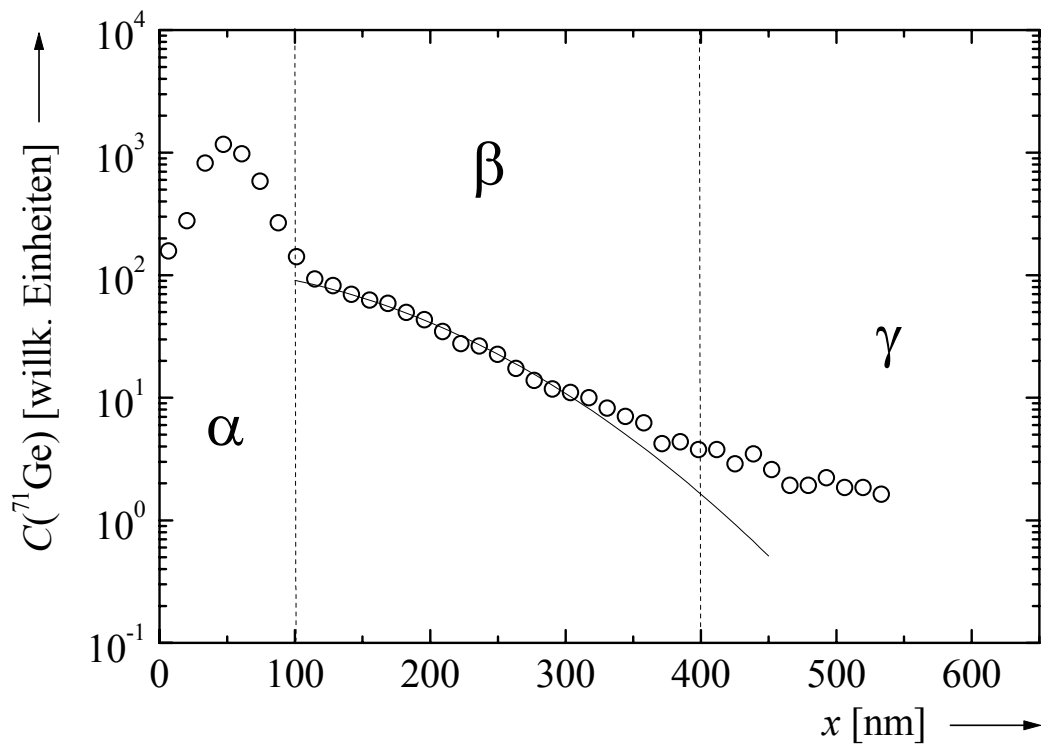


Abbildung 120: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1147°C für 4 h 30 min. Man erkennt eine Dreiteilung des Profils in die Bereiche α , β und γ . Bereich α kommt durch das Festhalten von Radiotracer-Atomen am Implantationsschaden zustande. Bereich β spiegelt die eigentliche Diffusion wider. Im Bereich β wurde an die Datenpunkte eine Lösung der Diffusionsgleichung angepasst (durchgezogene Linie). Der Bereich γ kommt durch schnelle Diffusion durch Poren zustande.

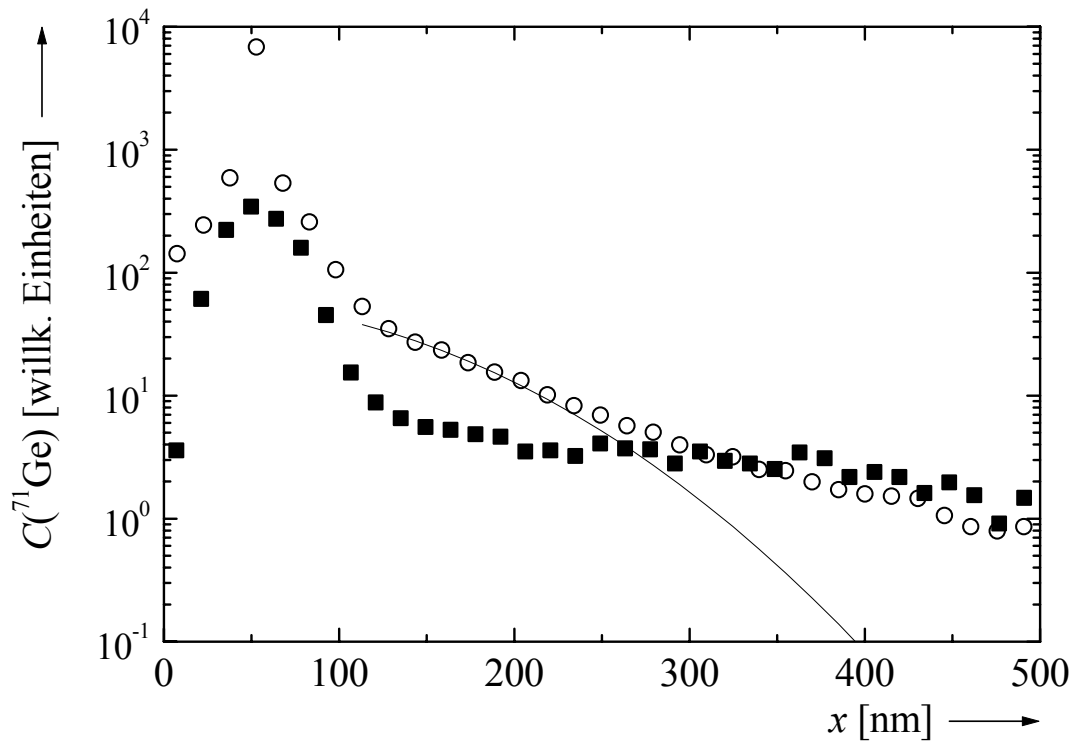


Abbildung 121: ^{71}Ge -Profile in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach einer Diffusionstemperatur bei 1051°C für 17 h (○) sowie einer anschließenden zweiten Temperung bei 1271°C für 1h (■). Während das Profil nach der Temperung bei 1051°C einen Bereich β aufweist, an den eine Lösung der Diffusionsgleichung angepasst werden konnte (durchgezogene Linie), ist dieser nach der zweiten Temperung bei 1271°C wieder verschwunden.

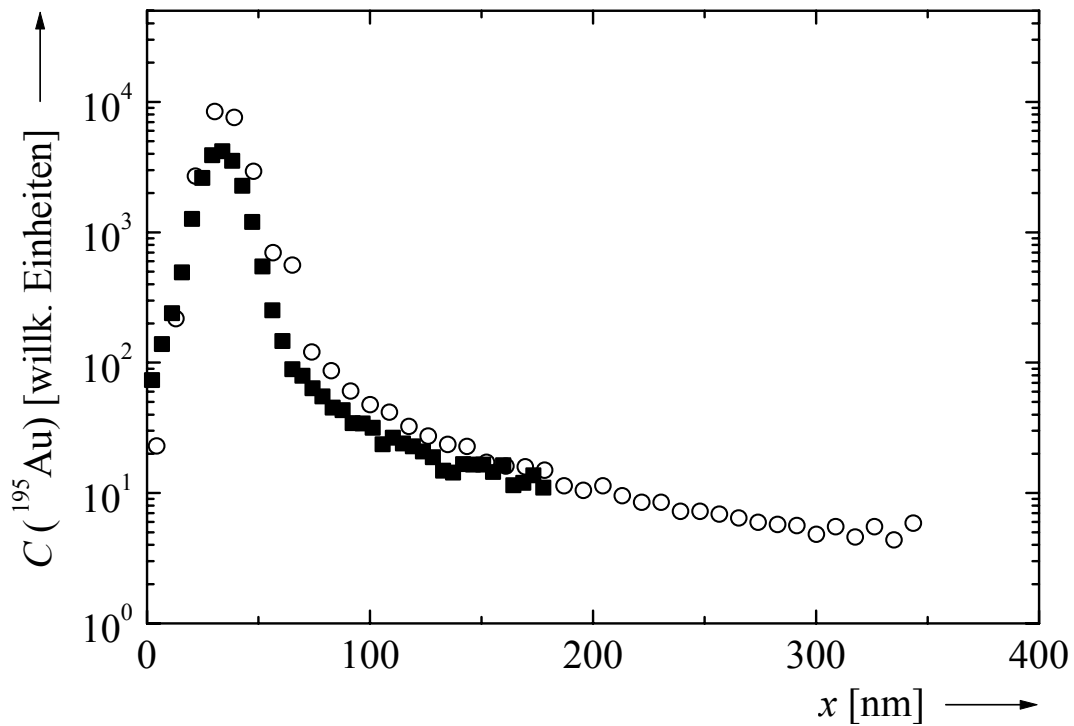


Abbildung 122: ^{195}Au -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 700°C für 71 h 45 min (○) sowie das dazugehörige Implantationsprofil (■).

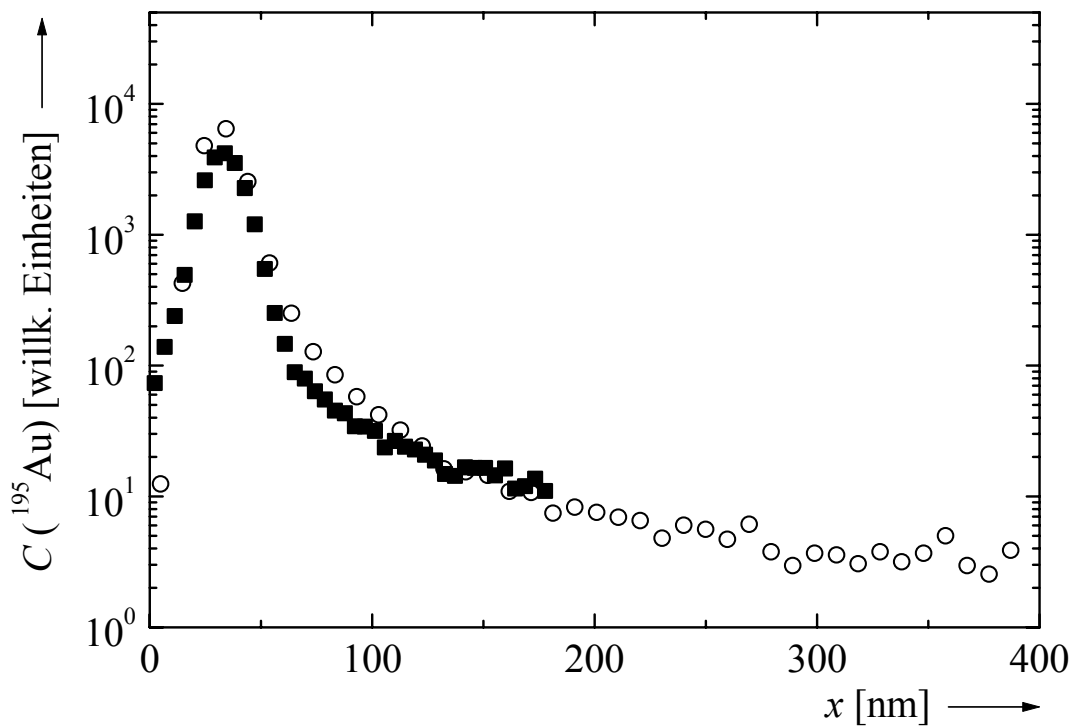


Abbildung 123: ^{195}Au -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 918°C für 24 h (○) sowie das dazugehörige Implantationsprofil (■).

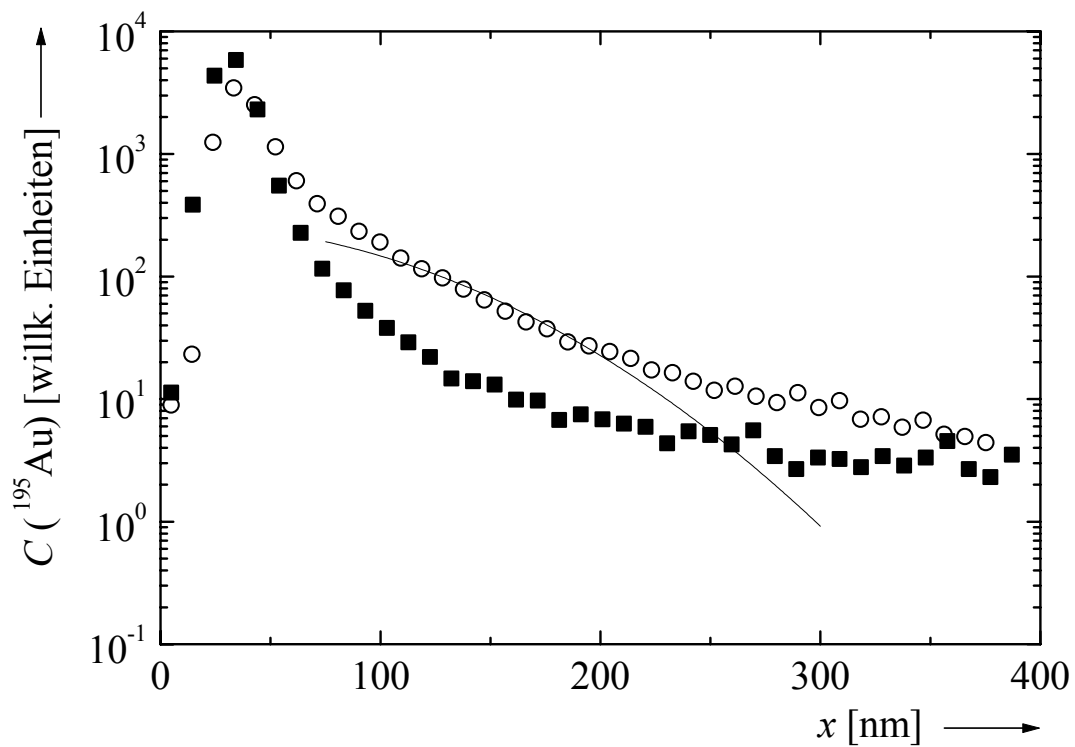


Abbildung 124: ^{195}Au -Profile in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperaturen bei 918°C für 24 h (■) bzw. bei 1040°C für 17 h 15 min (○). Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung im Bereich β des 1040°C -Diffusionsprofils.

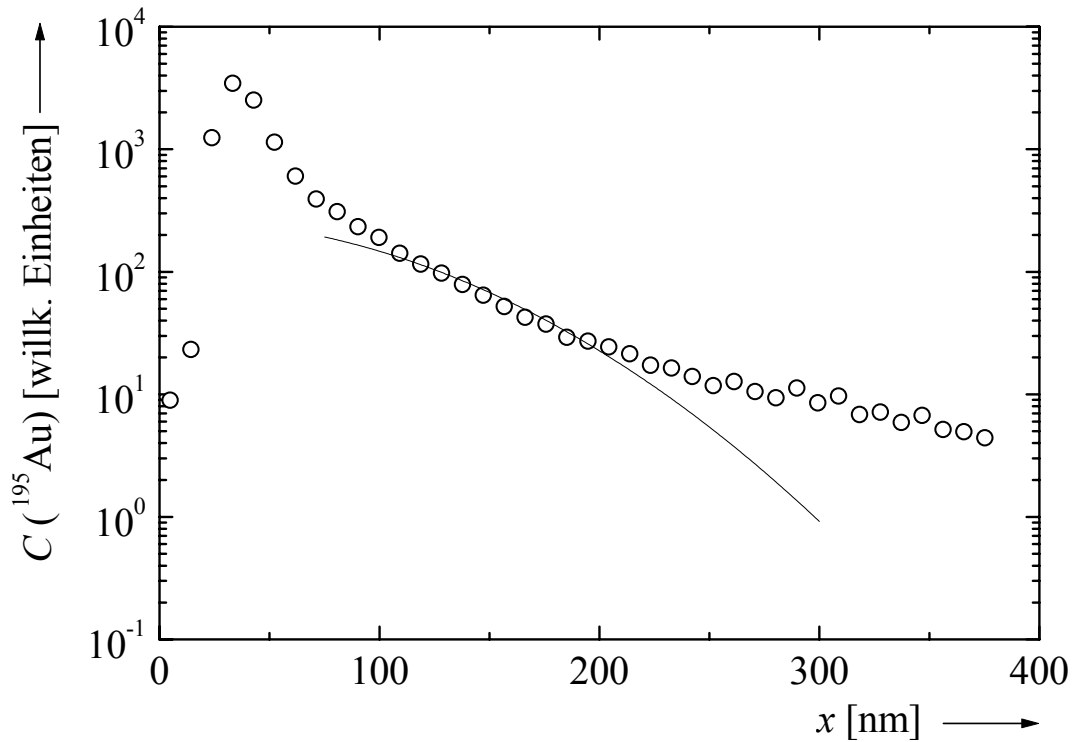


Abbildung 125: ^{195}Au -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 1040°C für 17 h 15 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

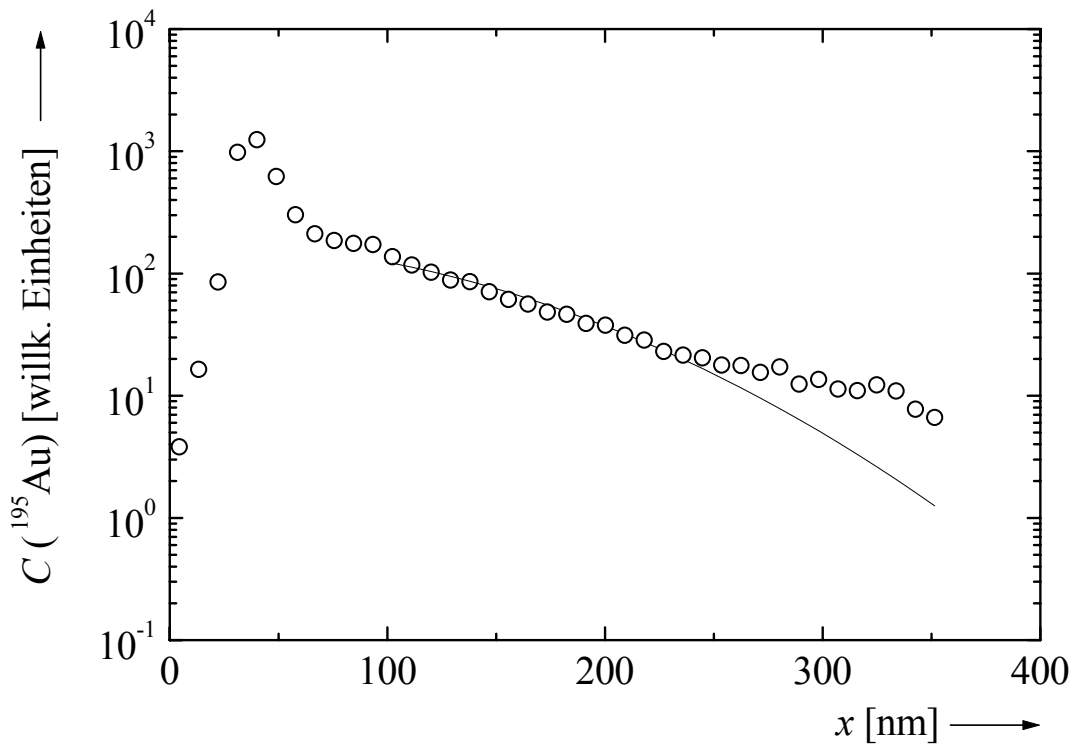


Abbildung 126: ^{195}Au -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 1100°C für 17 h 25 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

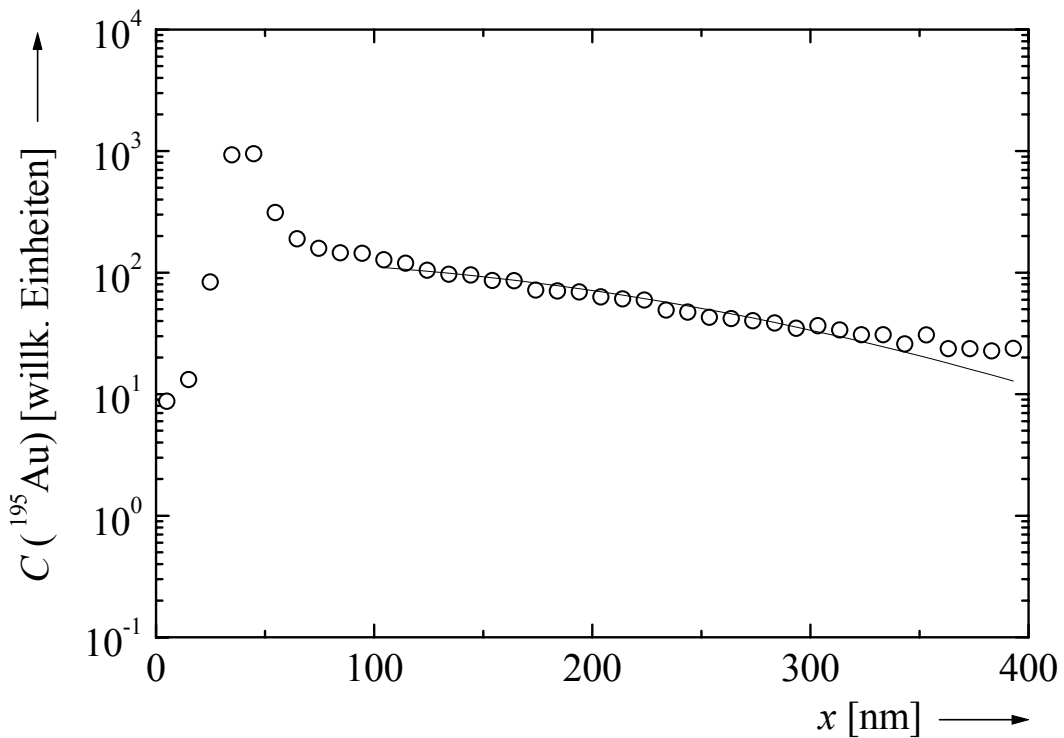


Abbildung 127: ^{195}Au -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 1150°C für 12 h 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

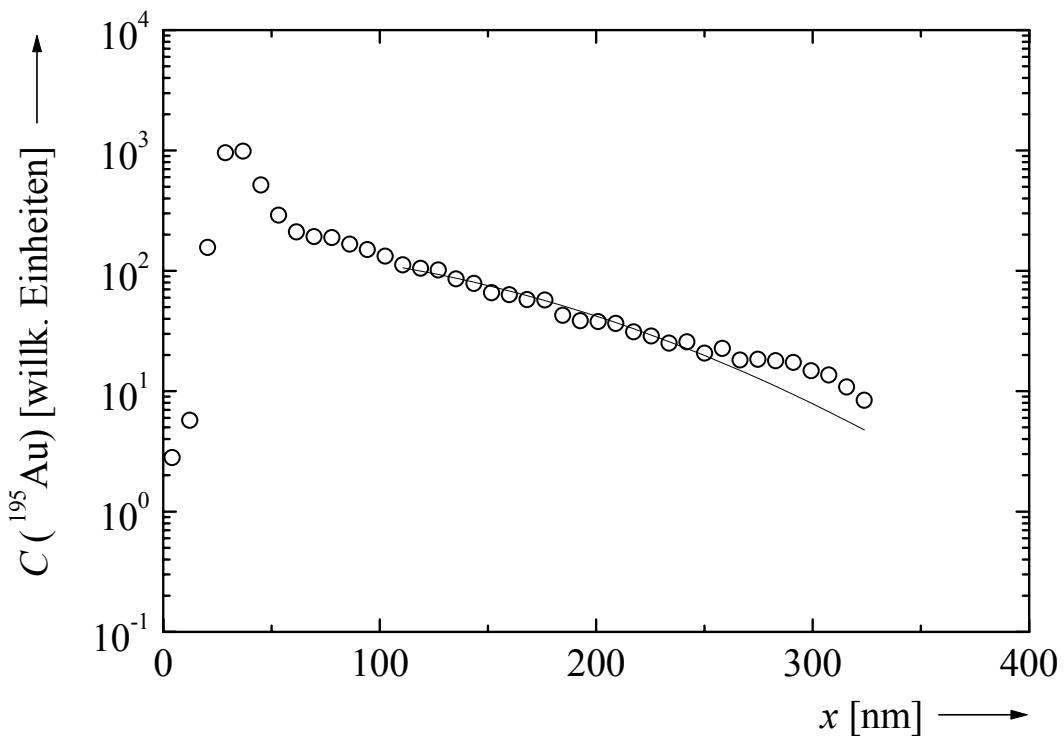


Abbildung 128: ^{195}Au -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 1200°C für 3 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

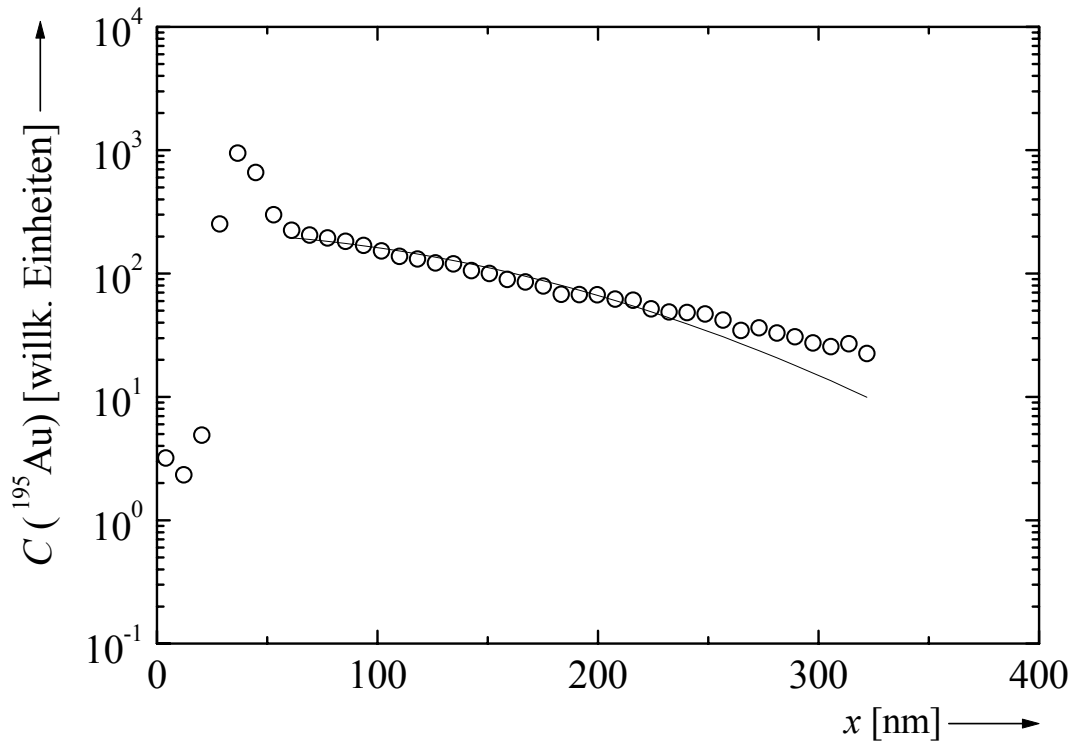


Abbildung 129: ^{195}Au -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 1256°C für 1 h 15 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

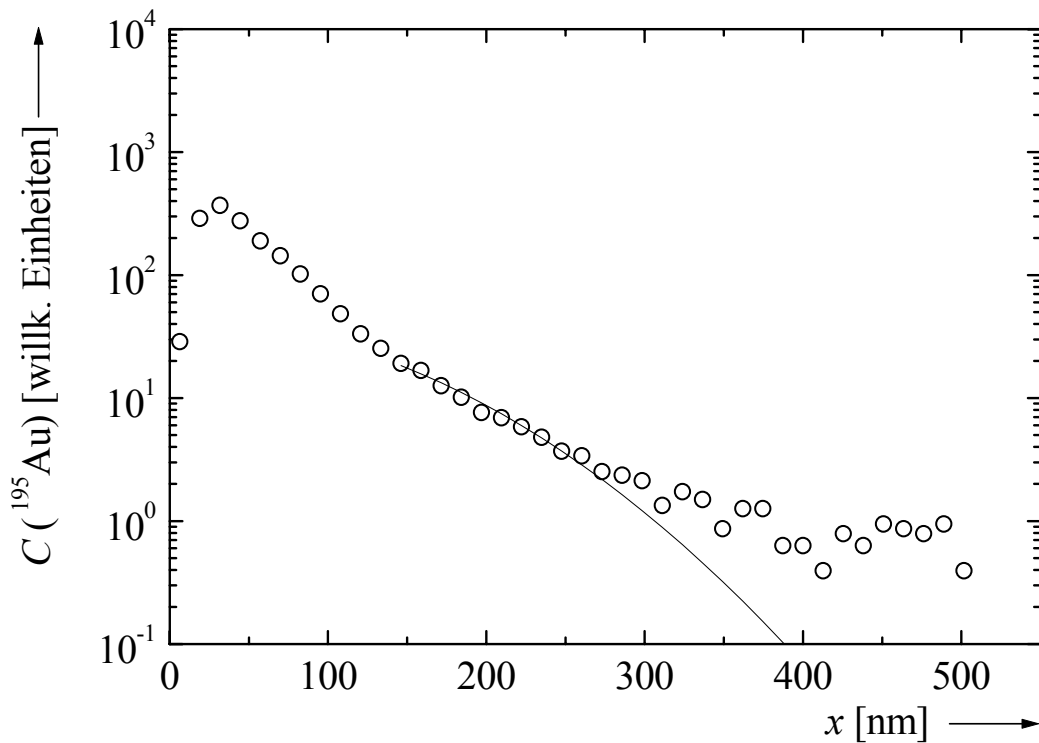


Abbildung 130: ^{195}Au -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperatur bei 1327°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

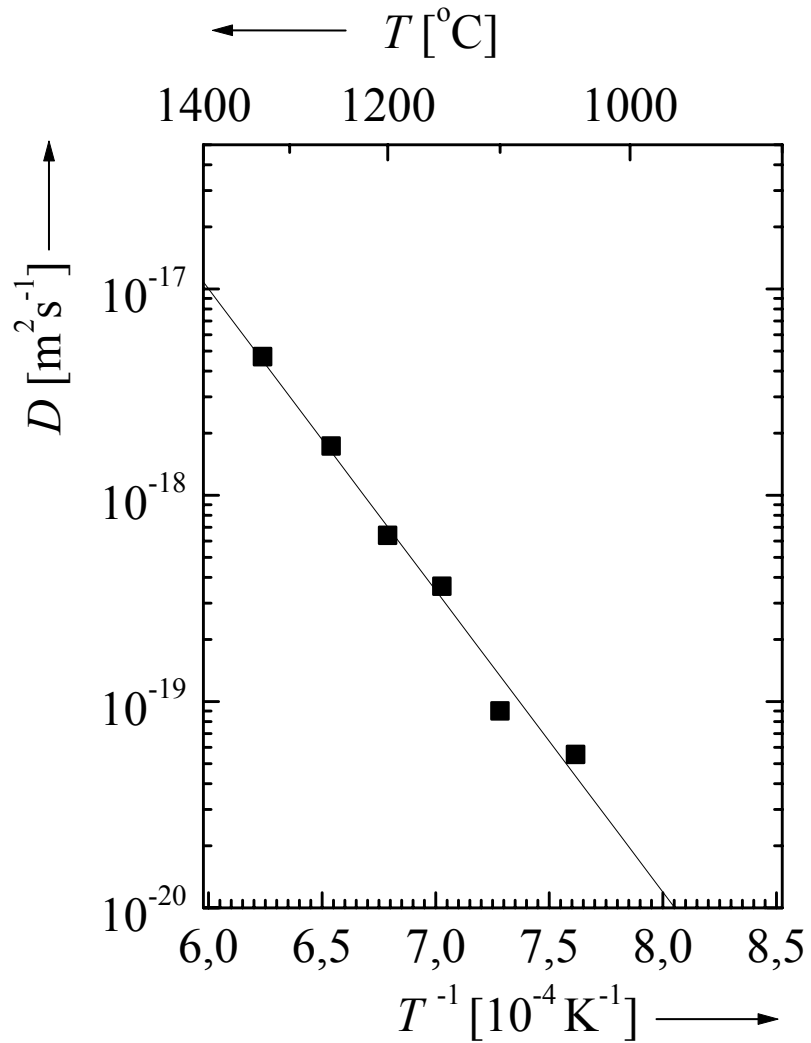


Abbildung 131: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand. Die durchgezogene Linie repräsentiert ein Arrhenius-Gesetz mit $H = 2,9 \text{ eV}$ und $D_0 = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

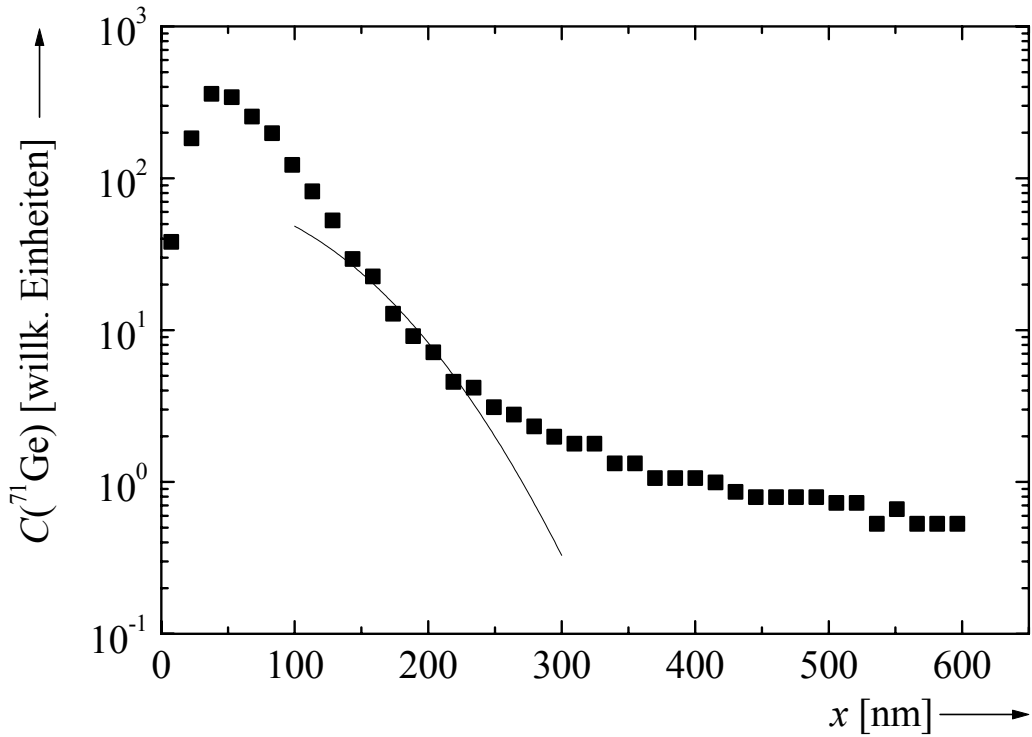


Abbildung 132: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1127°C für 71 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

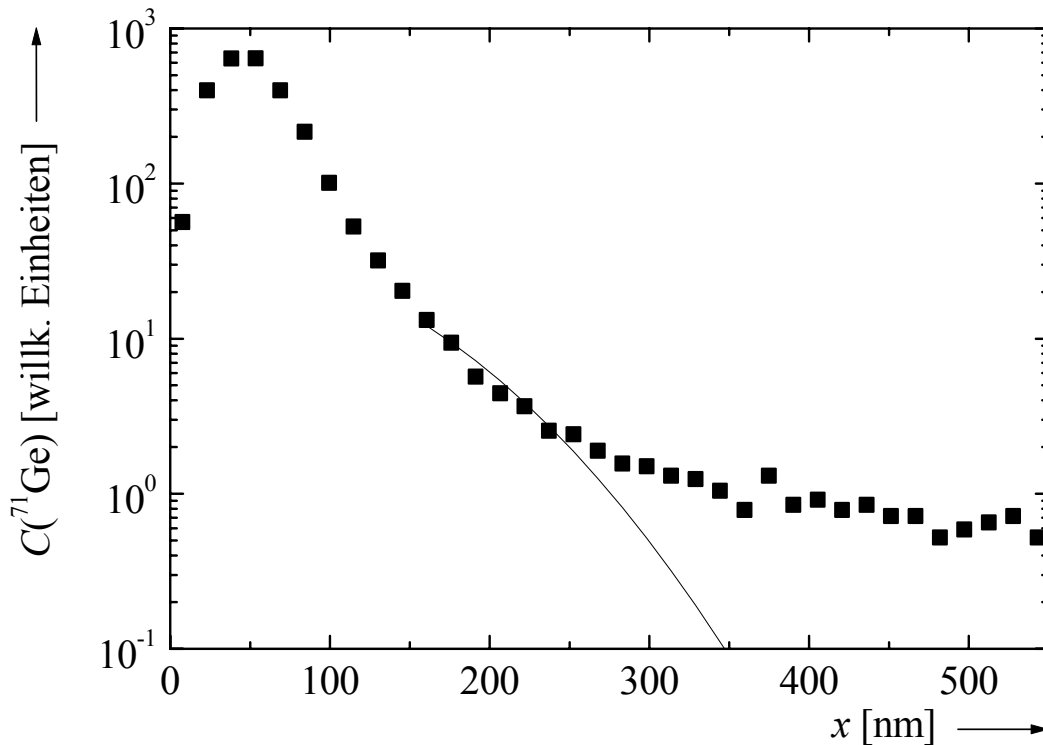


Abbildung 133: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1151°C für 64 h 50 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

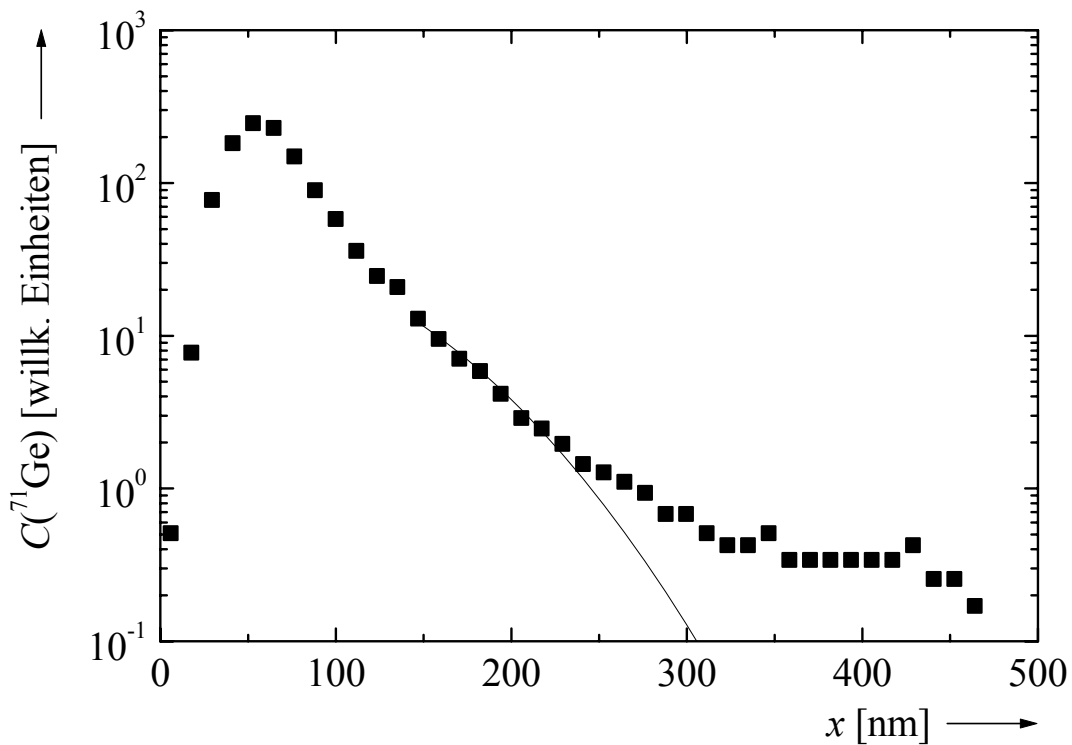


Abbildung 134: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1175°C für 24 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

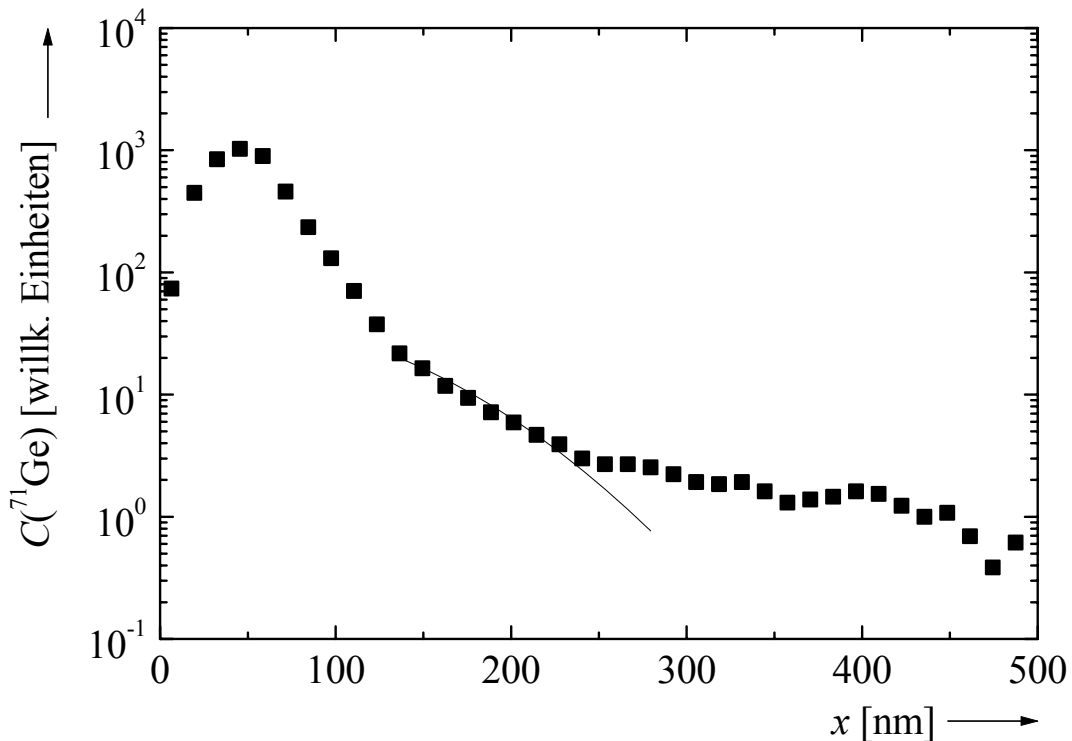


Abbildung 135: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1203°C für 13 h 42 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

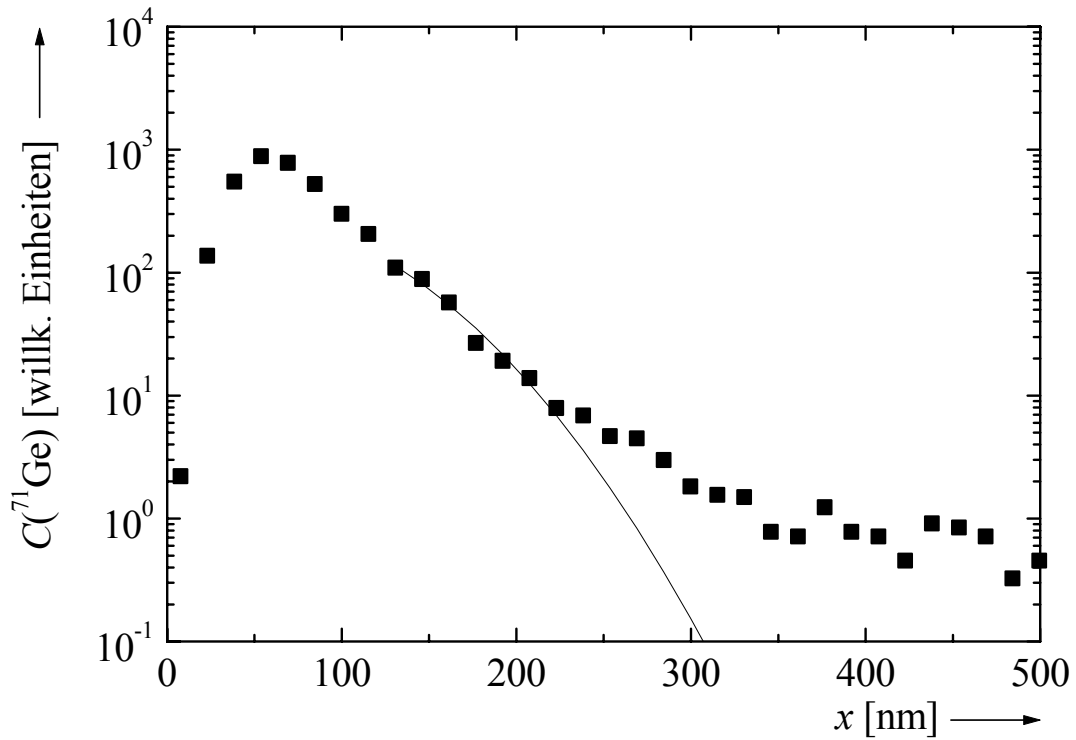


Abbildung 136: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1227°C für 6 h 40 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

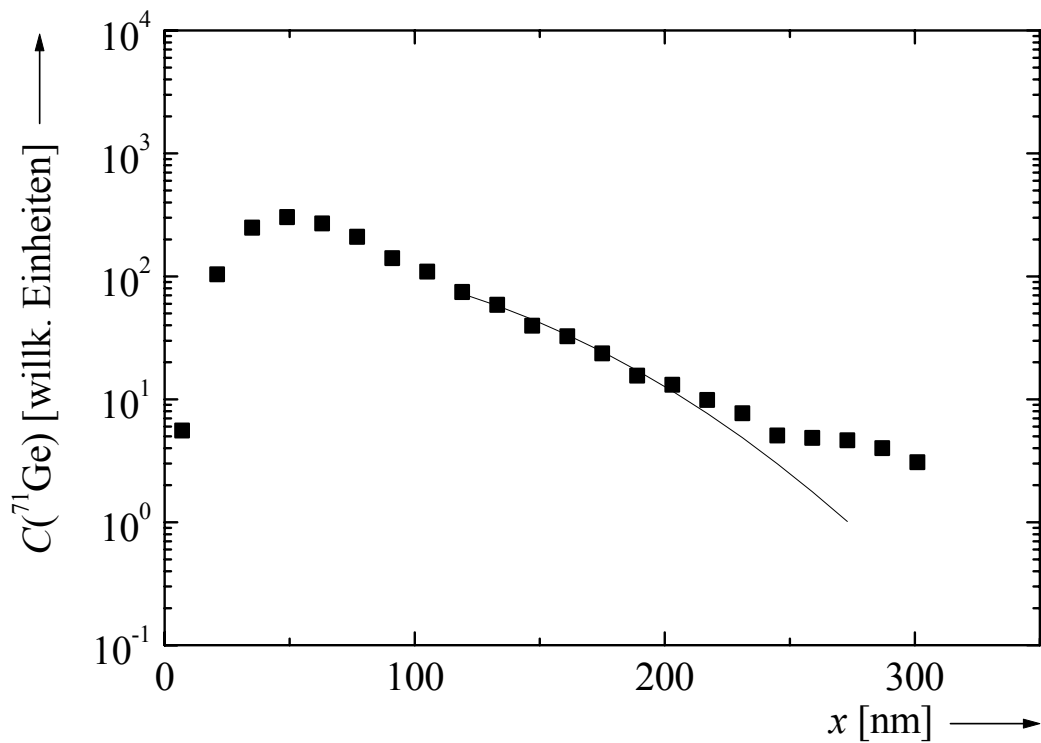


Abbildung 137: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1252°C für 4 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

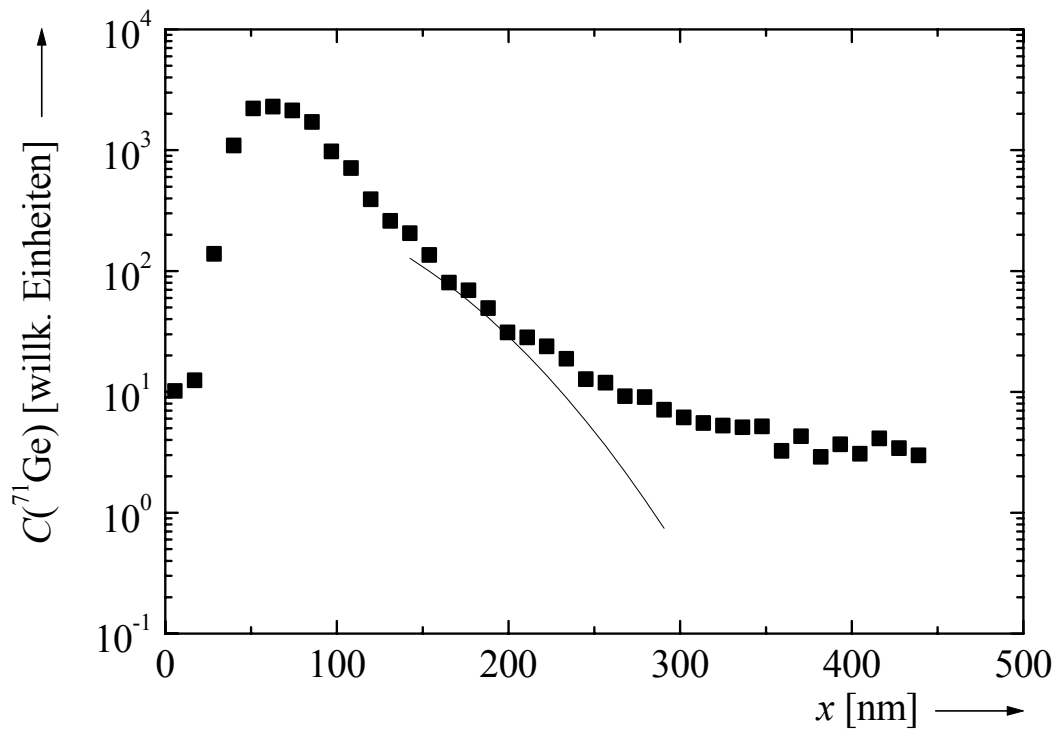


Abbildung 138: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1267°C für 3 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

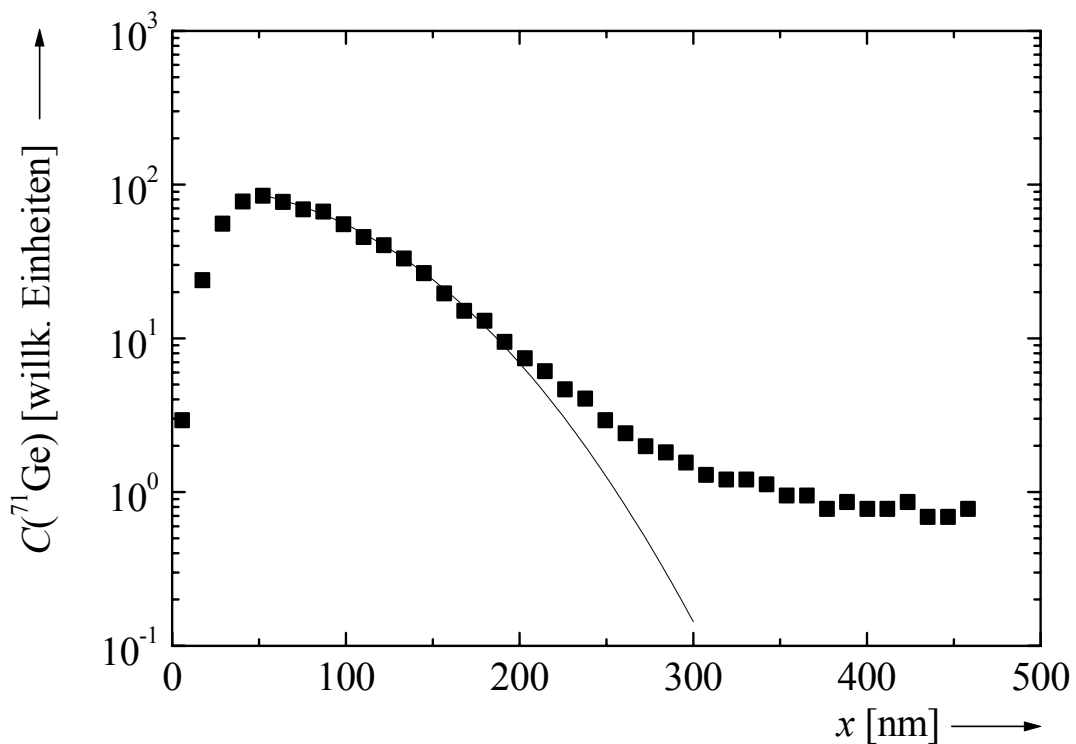


Abbildung 139: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1307°C für 80 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

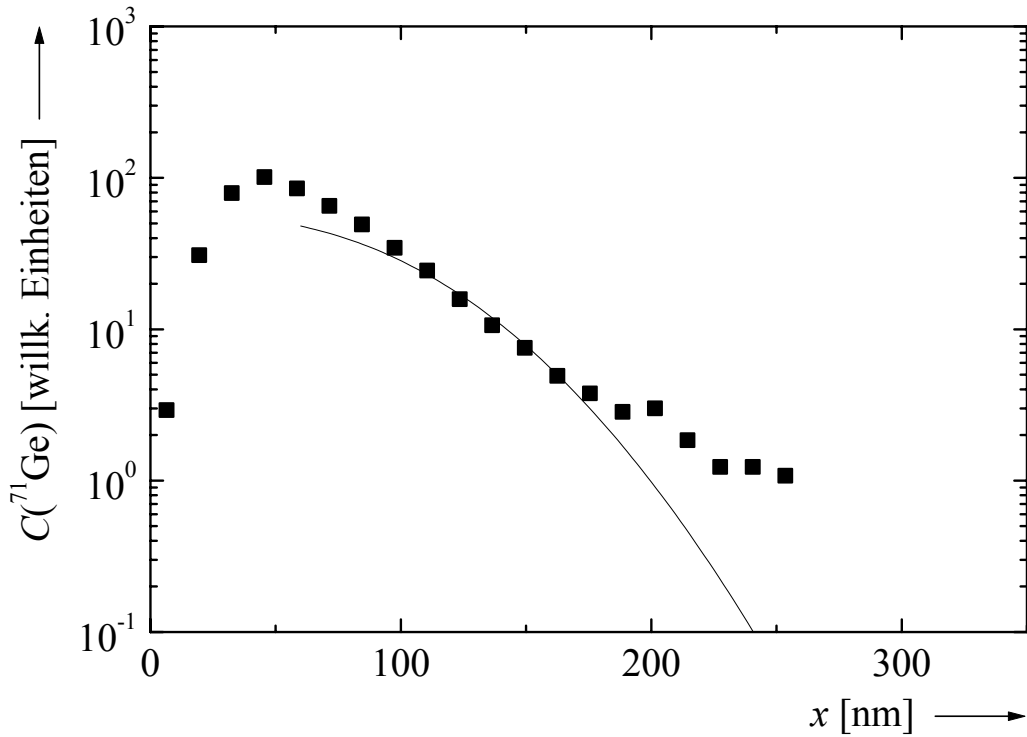


Abbildung 140: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1327°C für 40 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

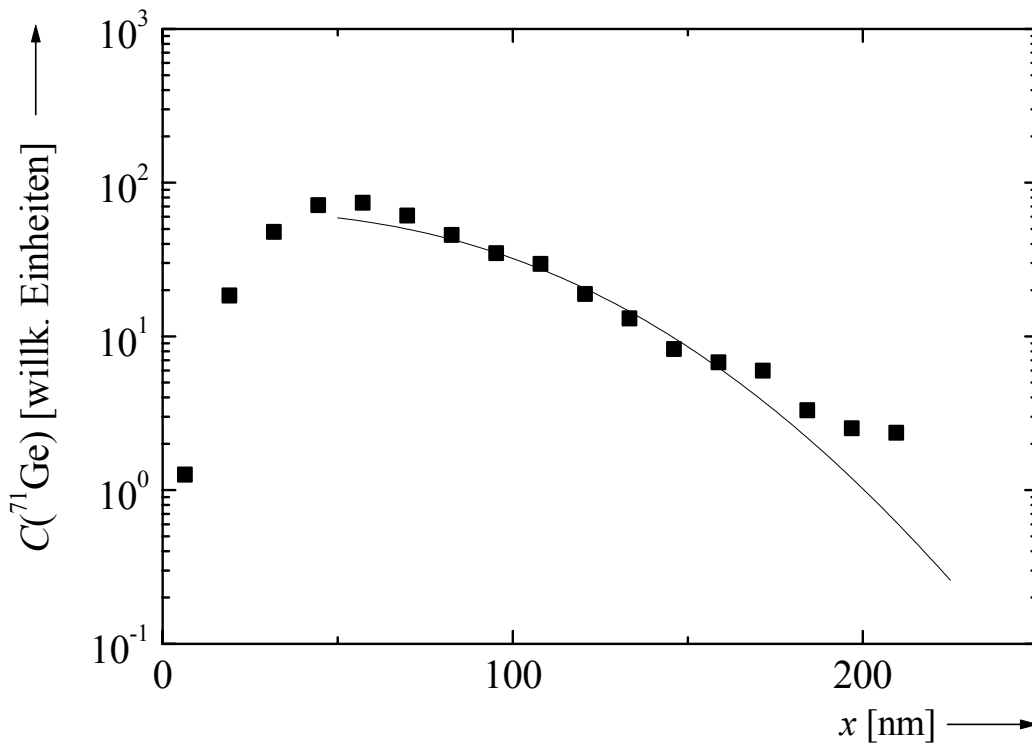


Abbildung 141: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1347°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

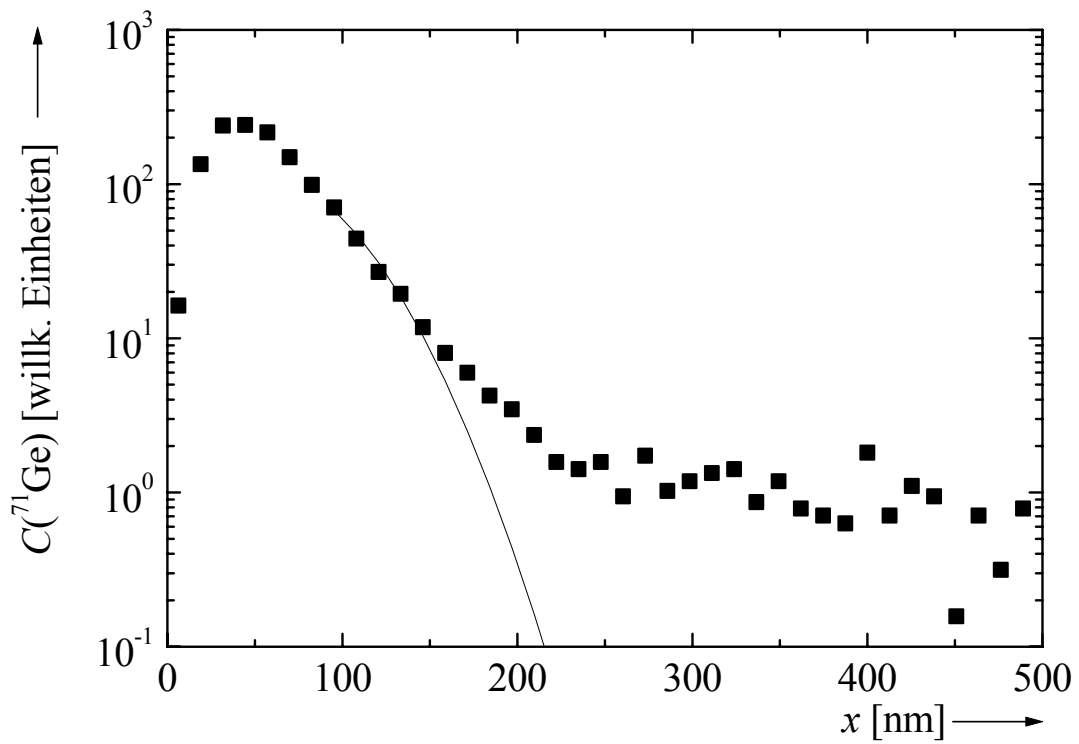


Abbildung 142: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperung bei 1367°C für 10 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

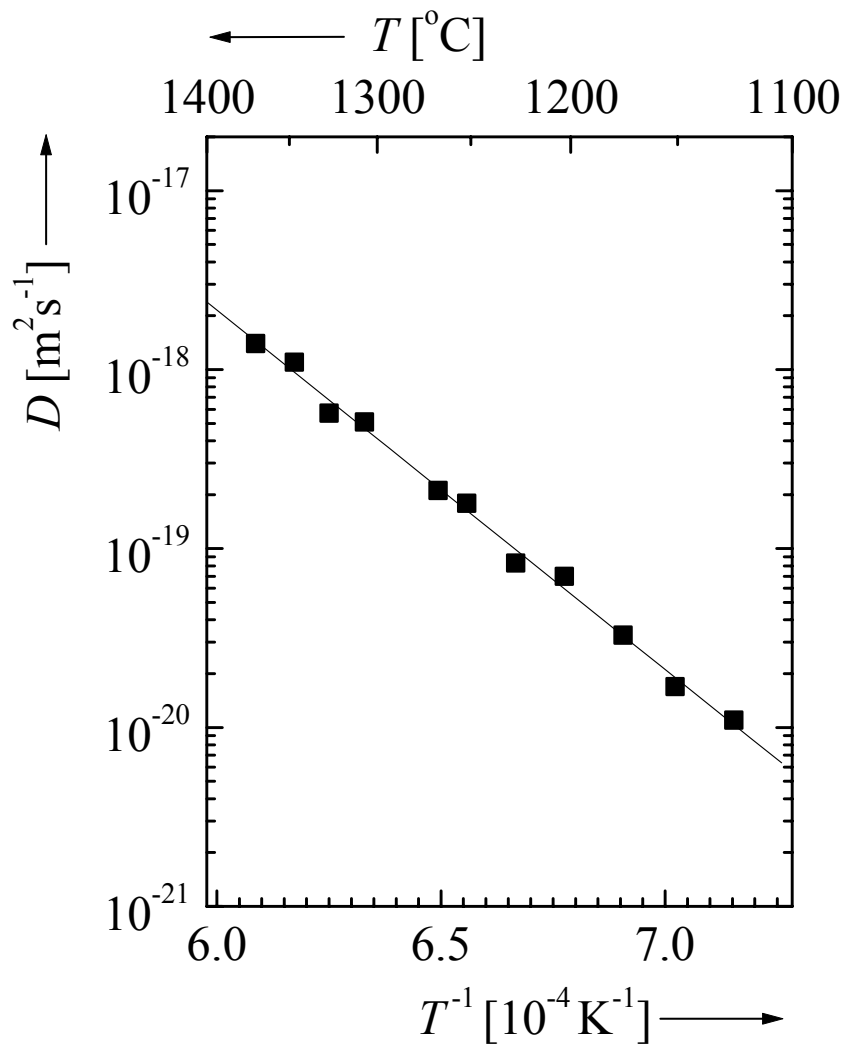


Abbildung 143: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand (T21). Die durchgezogene Linie repräsentiert das an die Messpunkte angepasste Arrhenius-Gesetz.

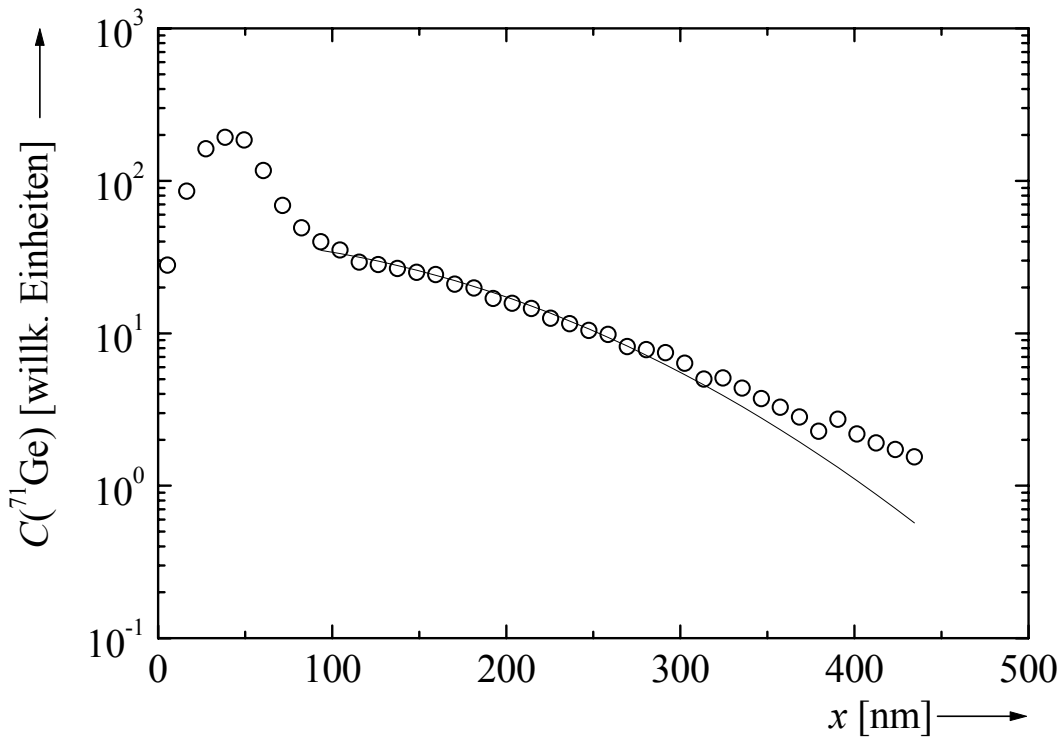


Abbildung 144: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) nach Diffusionstemperung bei 1123°C für 24 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

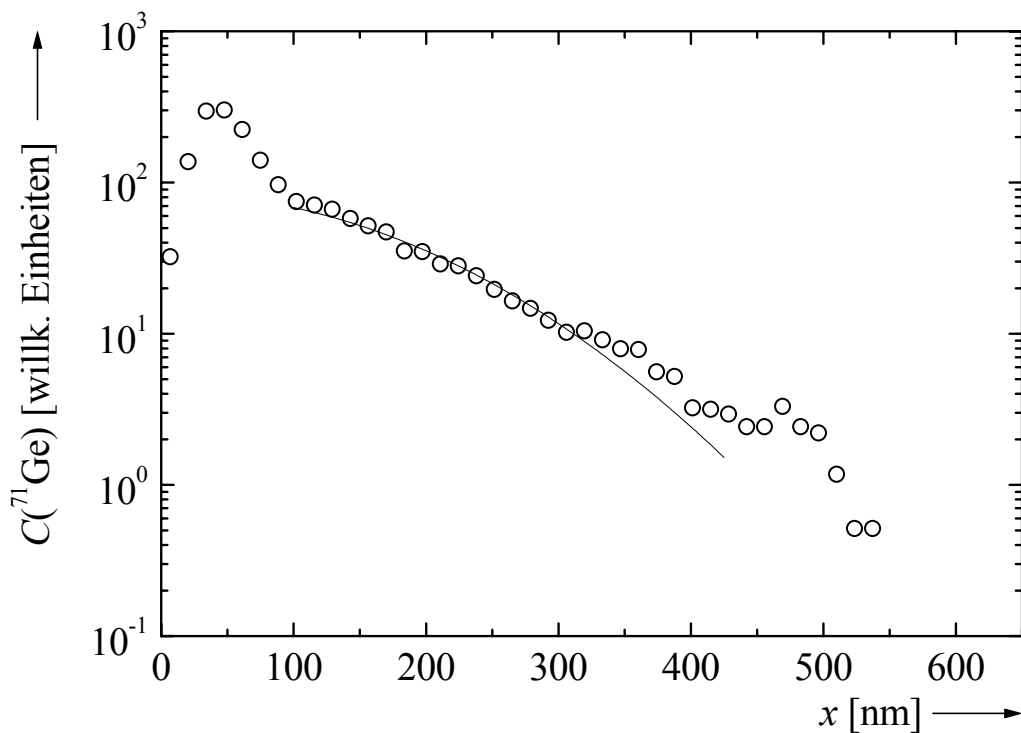


Abbildung 145: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) nach Diffusionstemperung bei 1154°C für 14 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

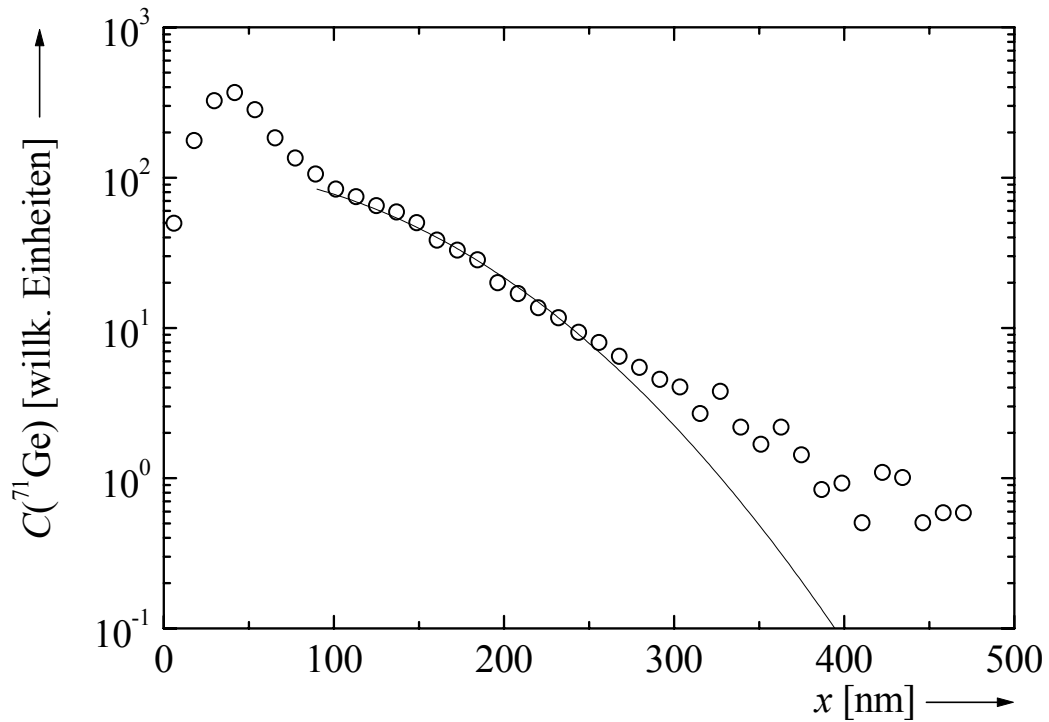


Abbildung 146: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) nach Diffusionstemperung bei 1186°C für 3 h 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

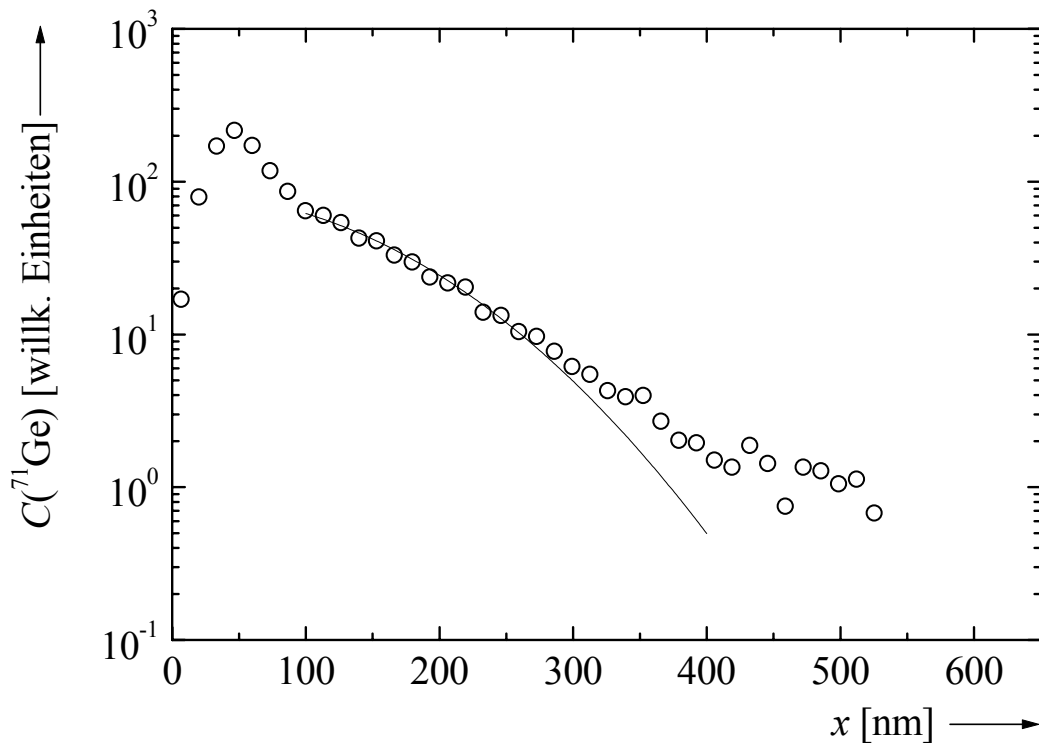


Abbildung 147: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) nach Diffusionstemperung bei 1212°C für 2 h 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

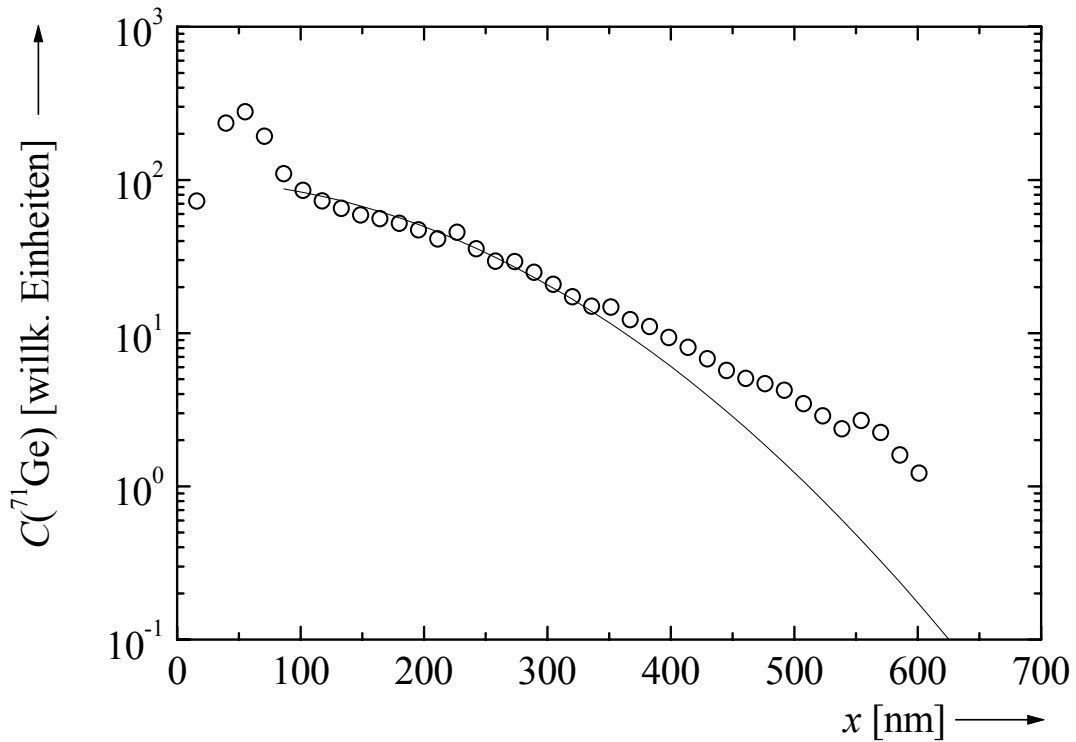


Abbildung 148: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) nach Diffusionstemperatur bei 1226°C für 2 h 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

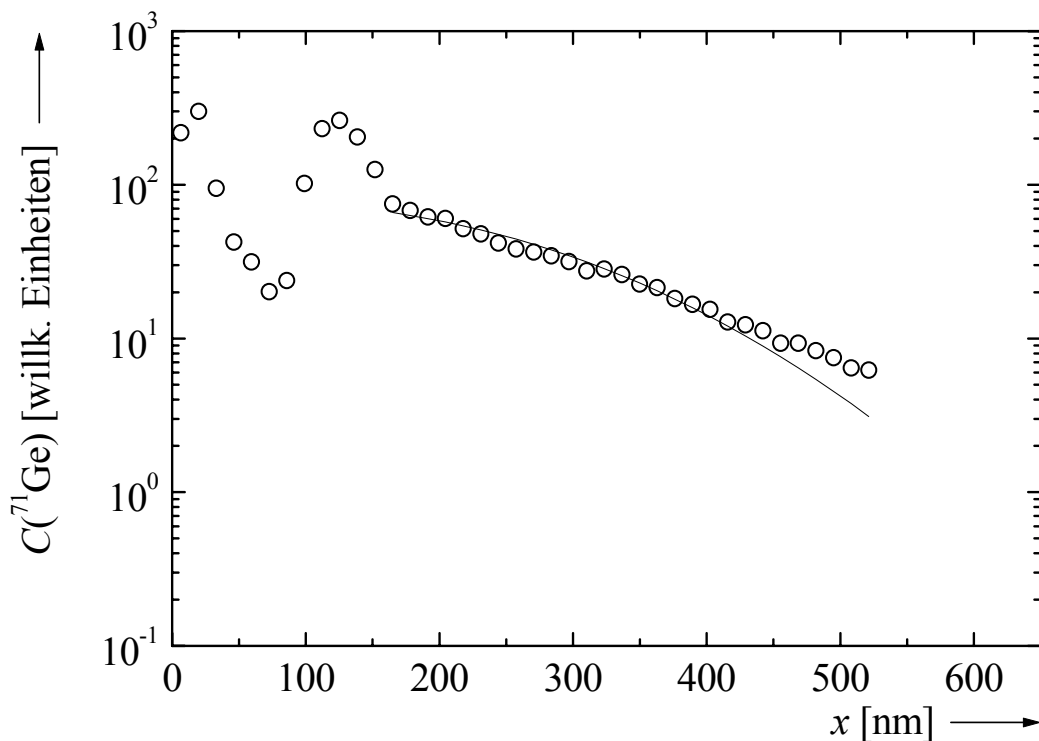


Abbildung 149: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) nach Diffusionstemperatur bei 1246°C für 2 h 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

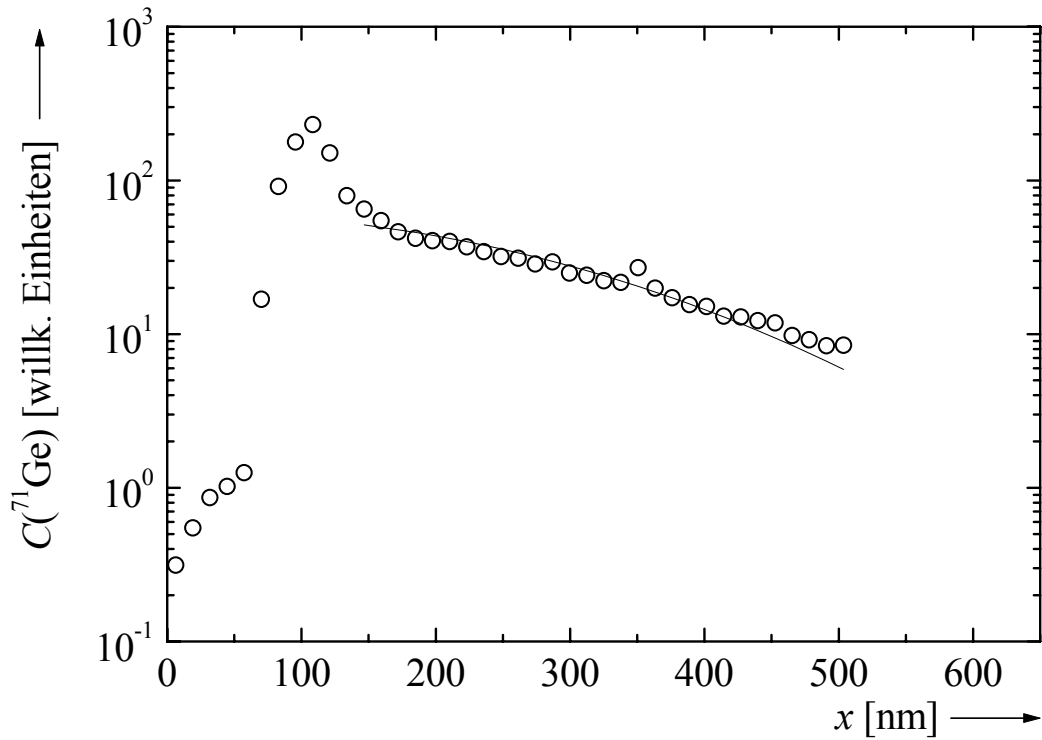


Abbildung 150: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) nach Diffusionstemperung bei 1268°C für 3 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

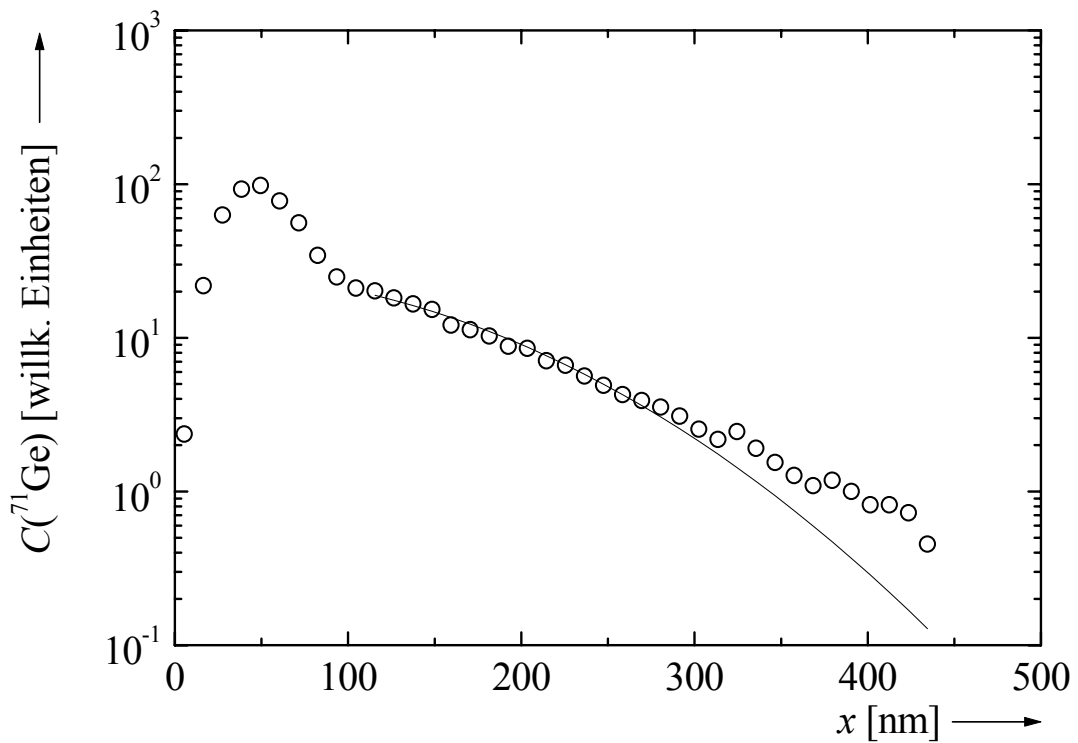


Abbildung 151: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) nach Diffusionstemperung bei 1270°C für 1 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

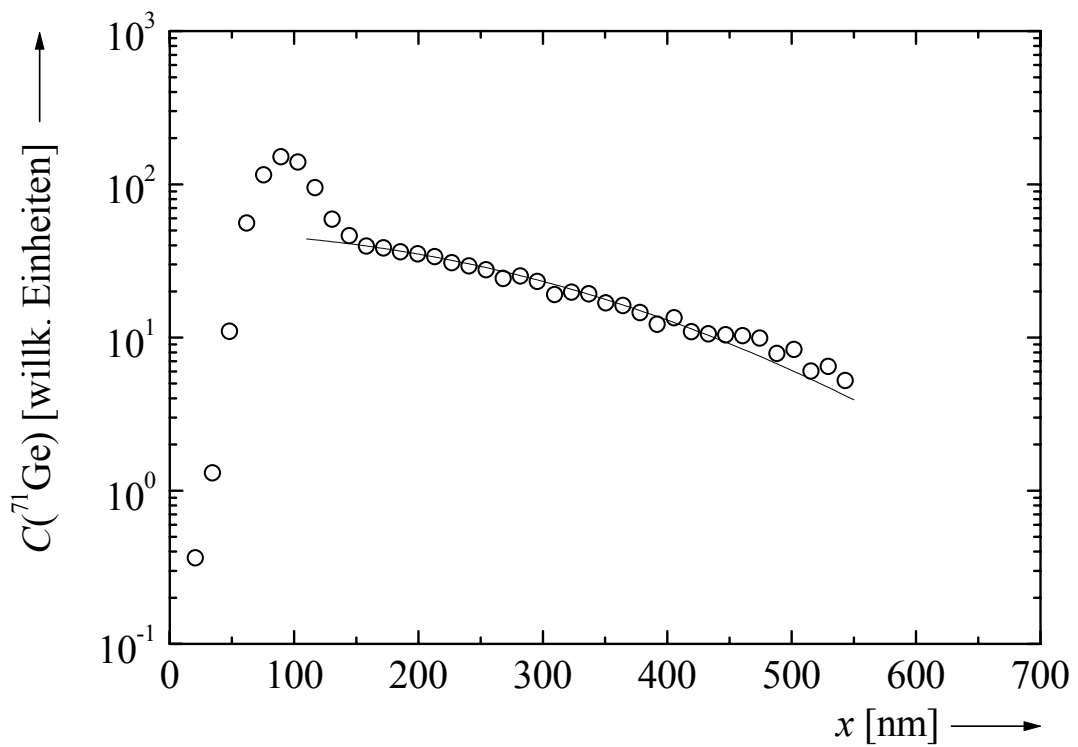


Abbildung 152: ^{71}Ge -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (WP69) nach Diffusionstemperung bei 1304°C für 1 h 10 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

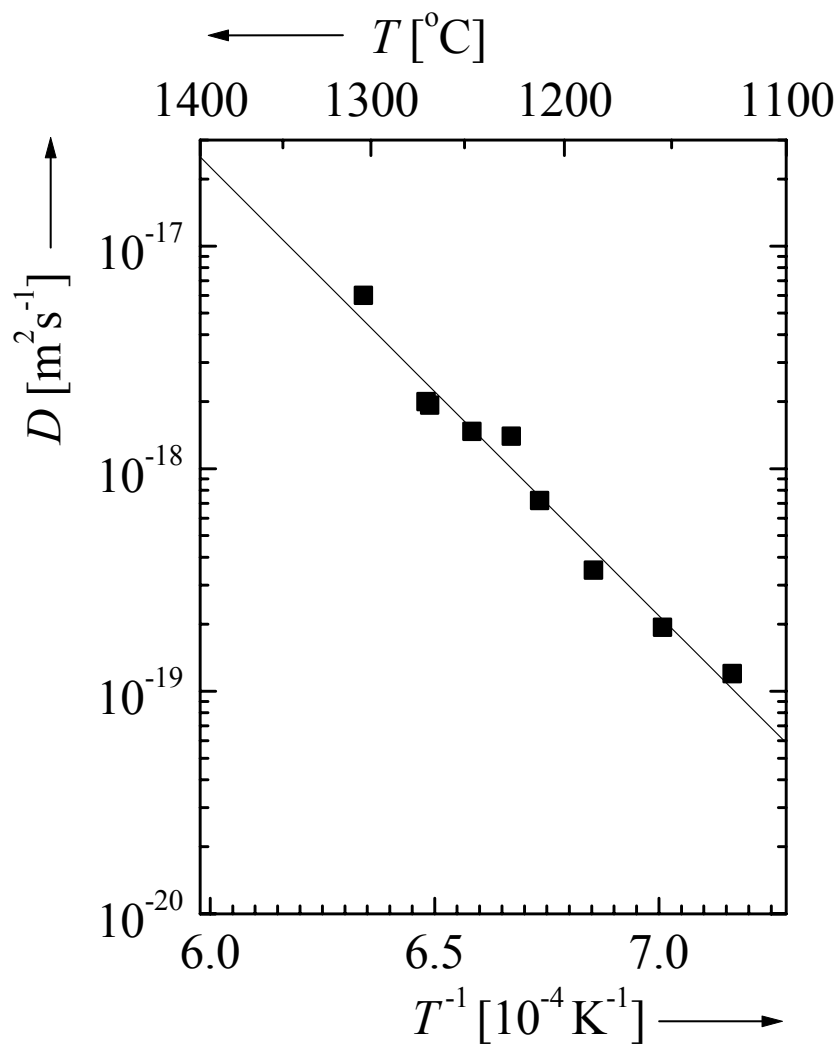


Abbildung 153: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ im Herstellungszustand (WP69). Die durchgezogene Linie repräsentiert das an die Messpunkte angepasste Arrhenius-Gesetz.

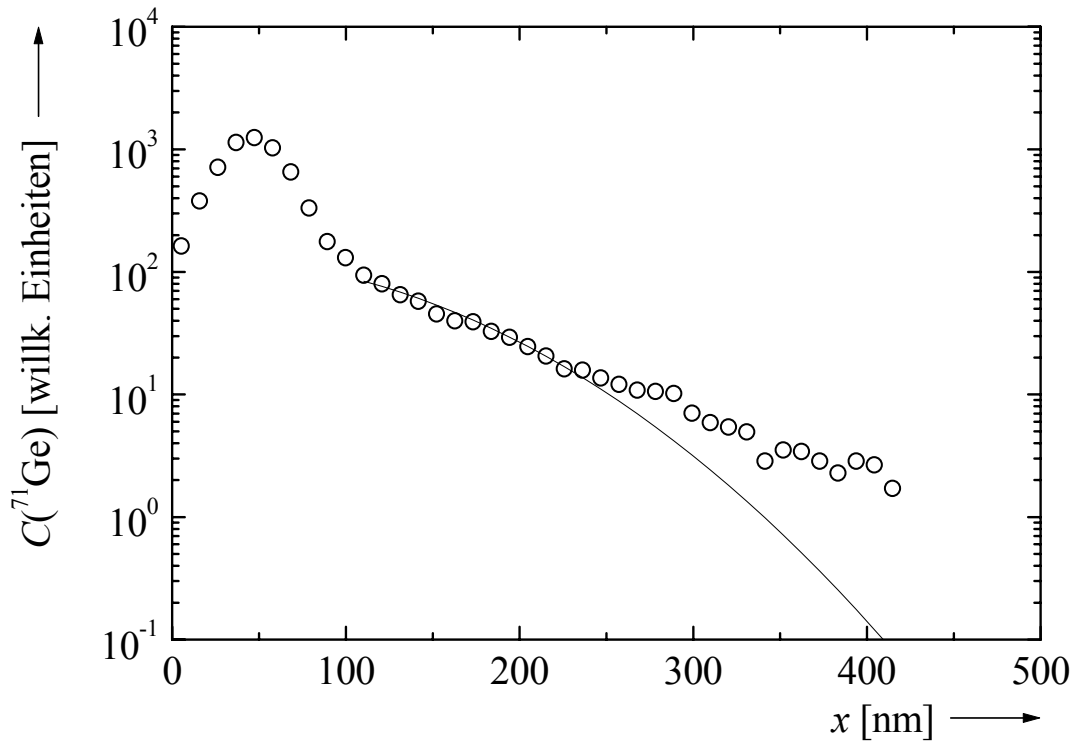


Abbildung 154: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1010°C für 48 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

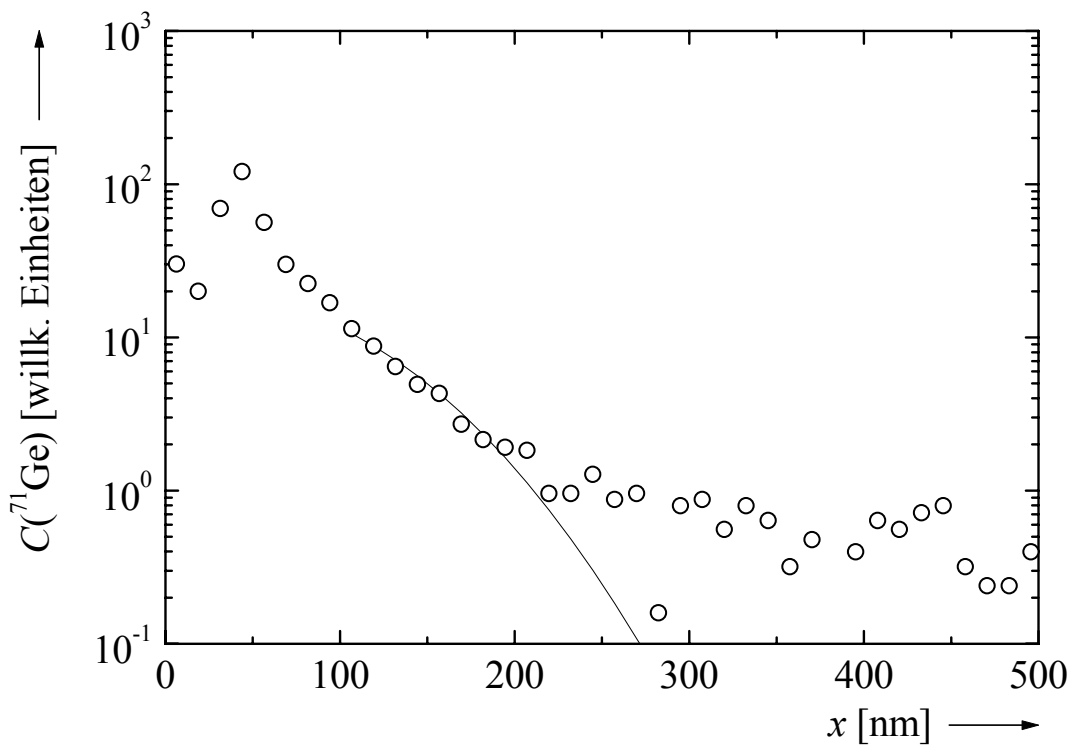


Abbildung 155: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1031°C für 16 h 40 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

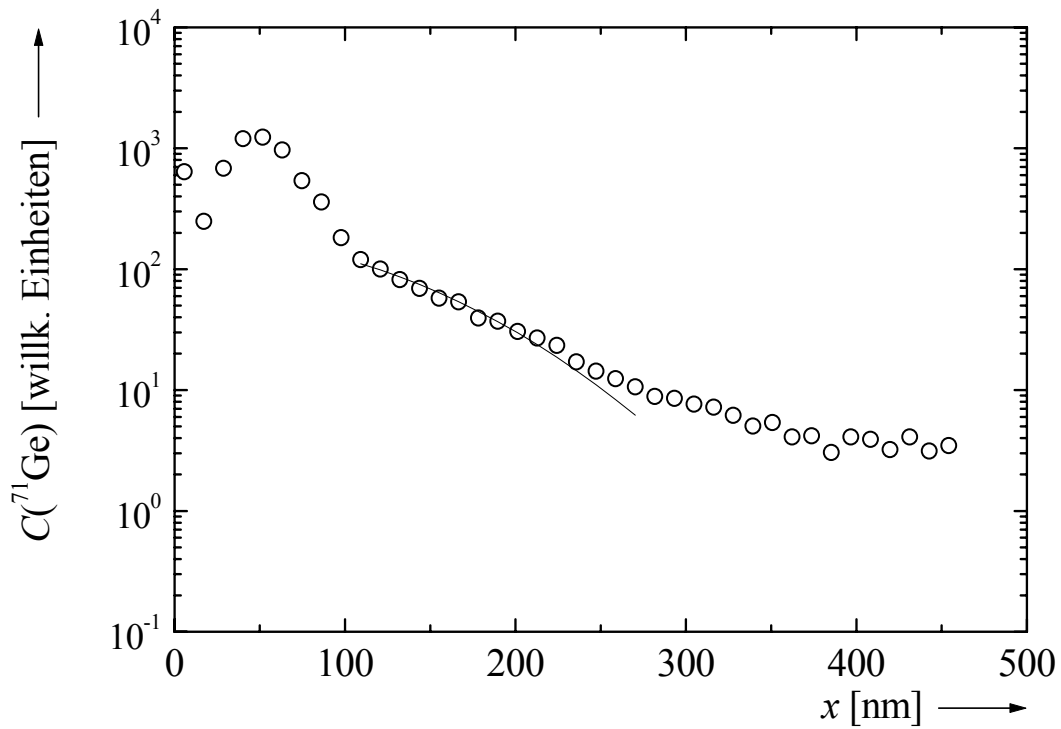


Abbildung 156: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1044°C für 16 h 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

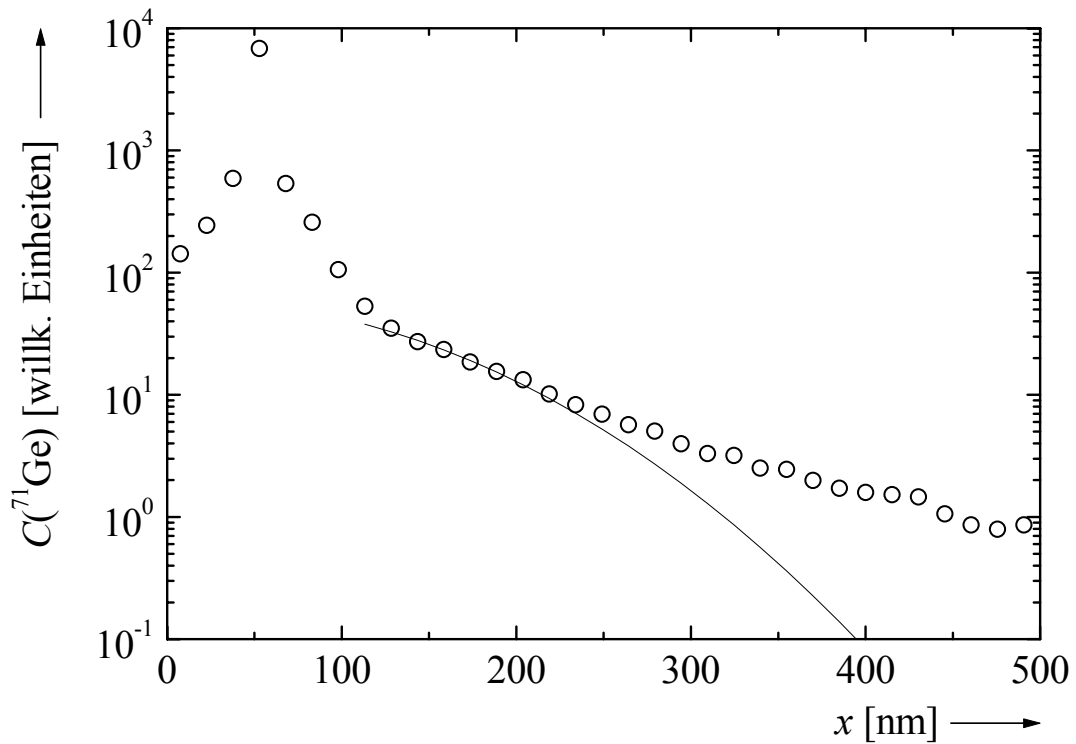


Abbildung 157: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1051°C für 17 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

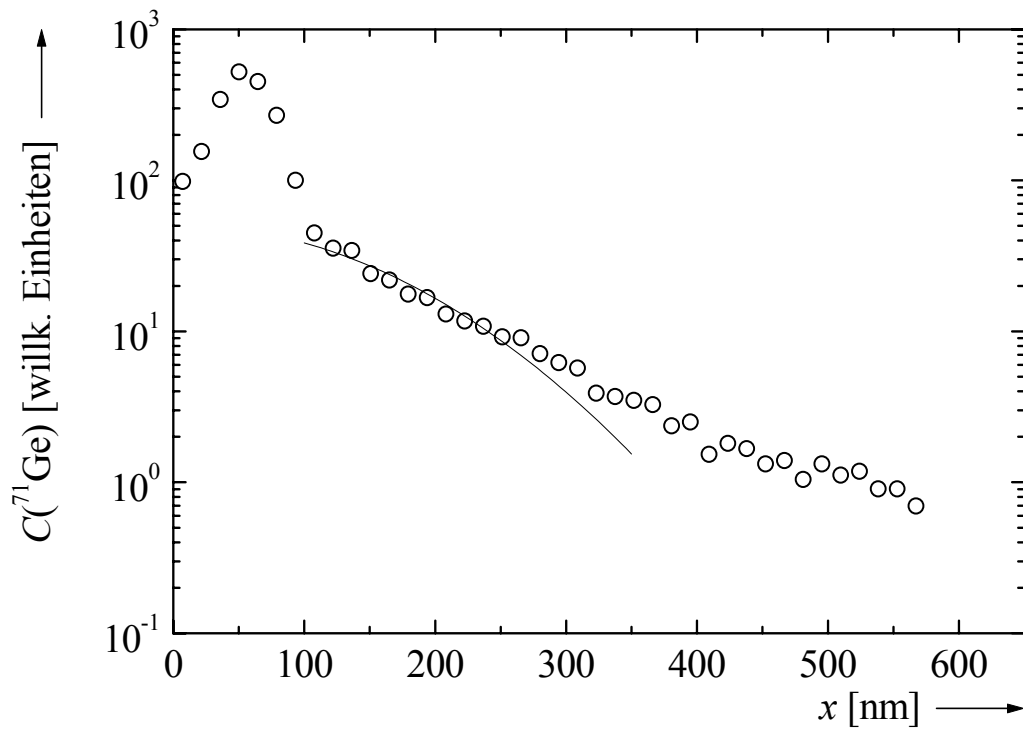


Abbildung 158: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1070°C für 17 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

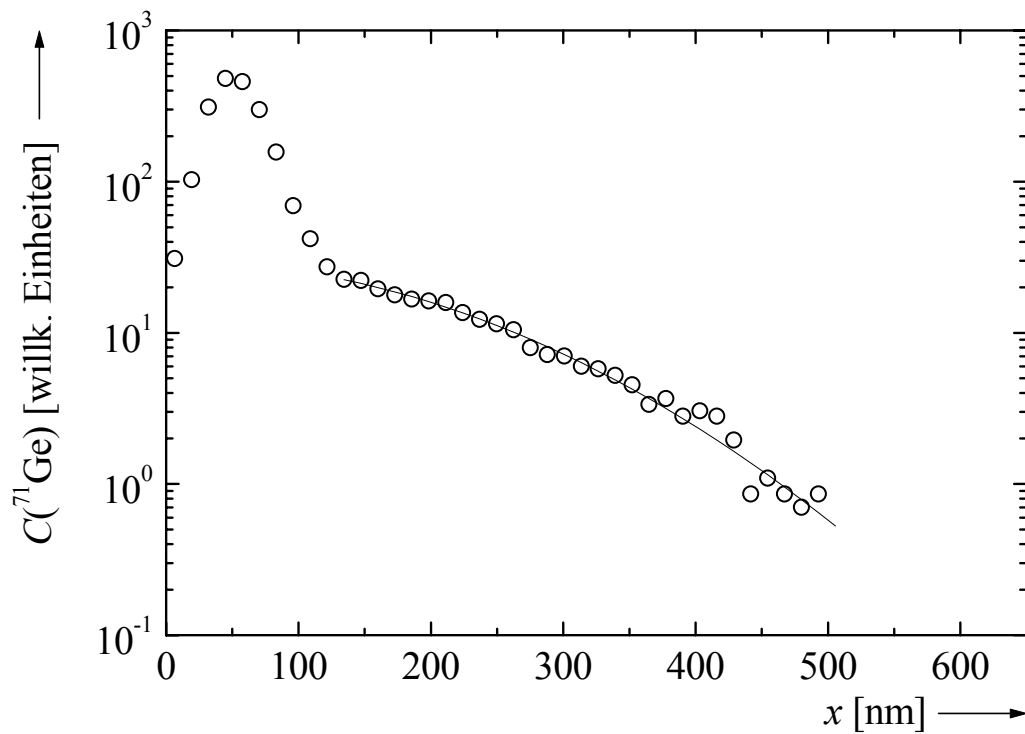


Abbildung 159: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1093°C für 17 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

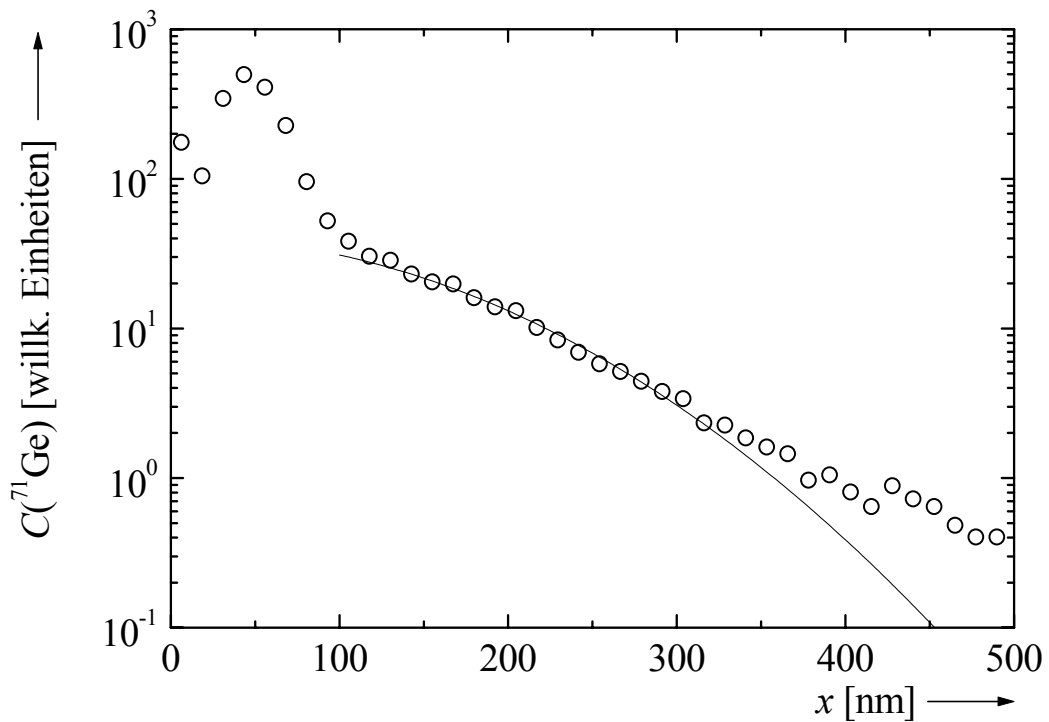


Abbildung 160: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1112°C für 6 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

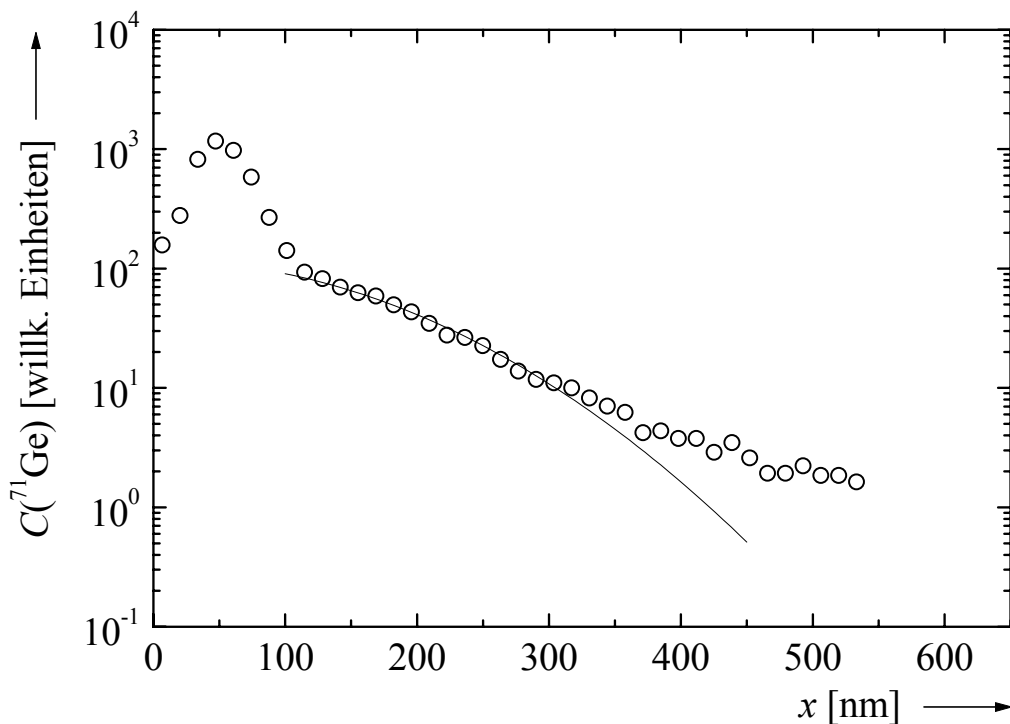


Abbildung 161: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1147°C für 4 h 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

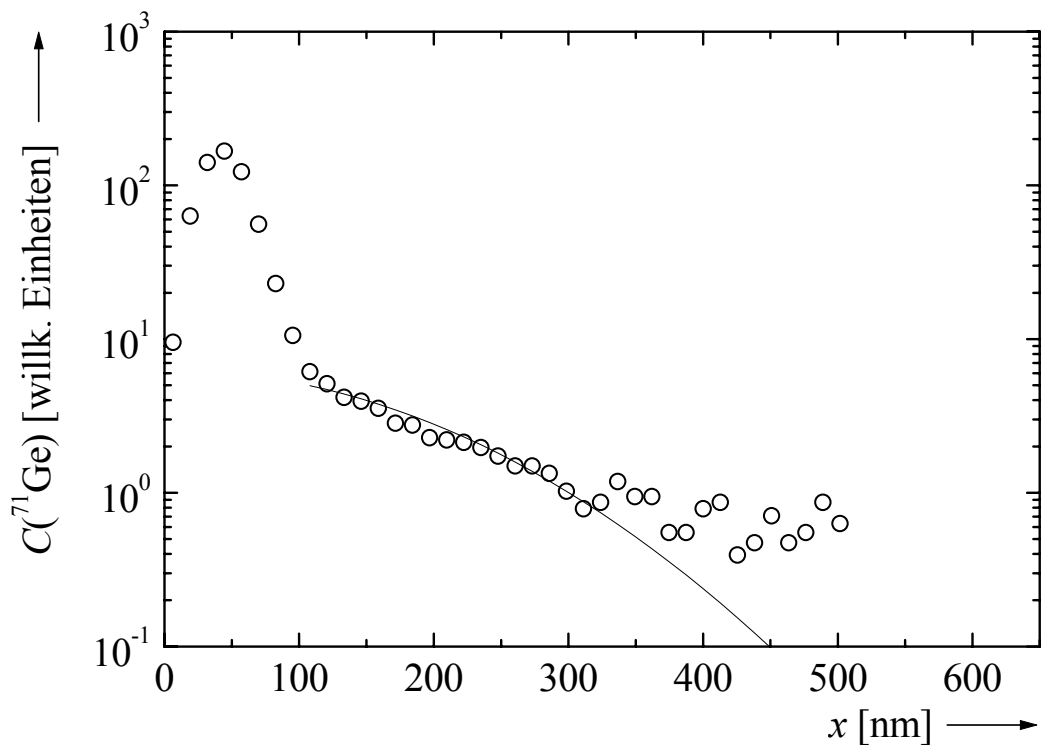


Abbildung 162: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1156°C für 2 h 40 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

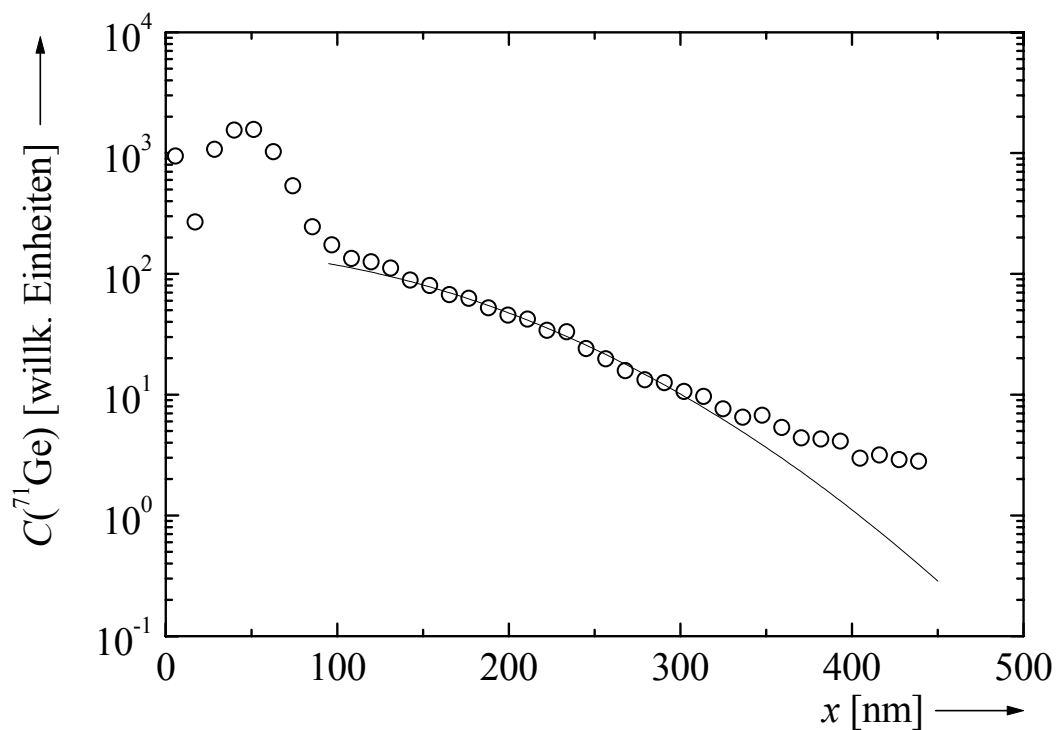


Abbildung 163: ^{71}Ge -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1172°C für 1 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

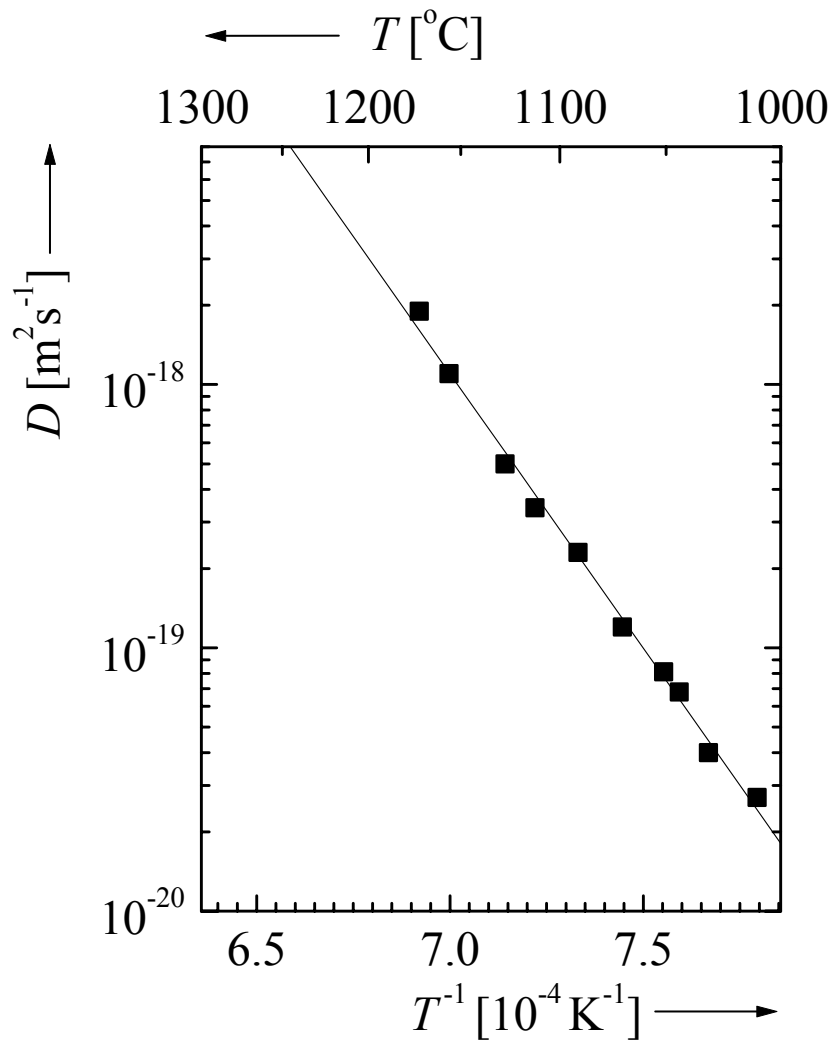


Abbildung 164: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Die durchgezogene Linie repräsentiert das an die Messpunkte angepasste Arrhenius-Gesetz.

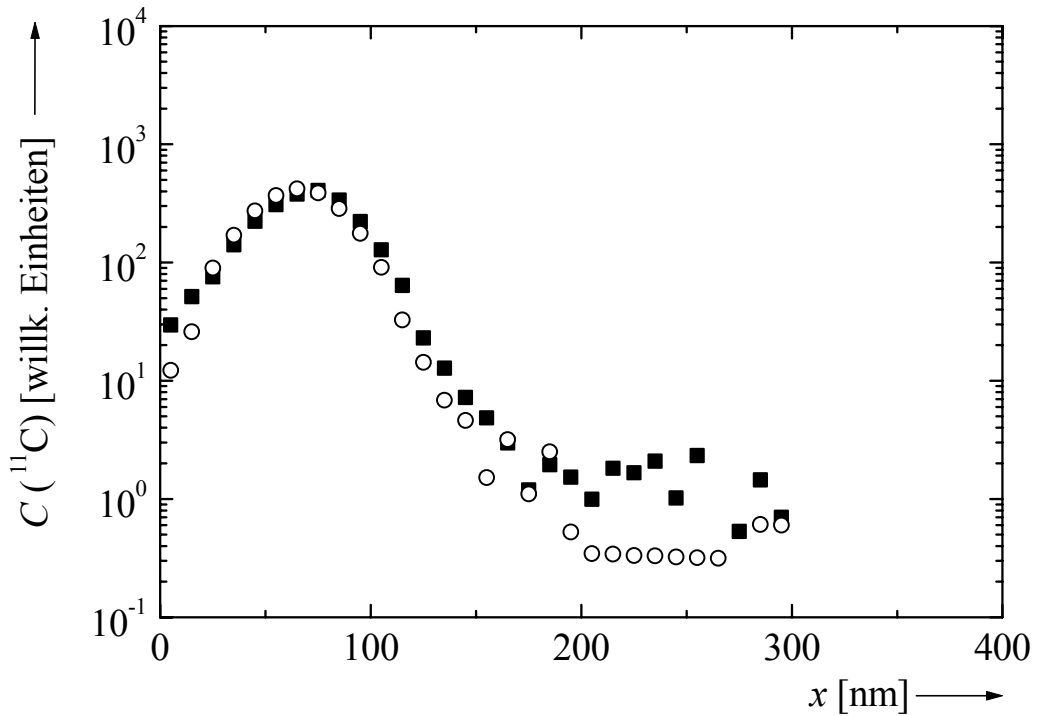


Abbildung 165: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1221°C für 20 min (■). In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

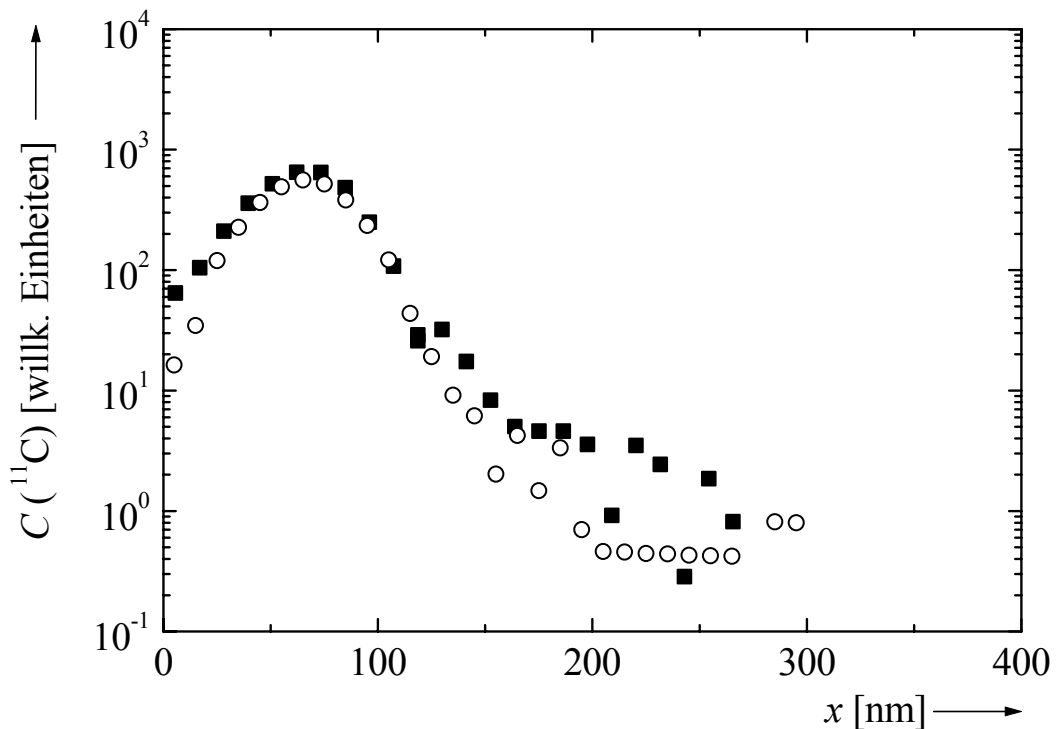


Abbildung 166: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1261°C für 20 min (■). In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

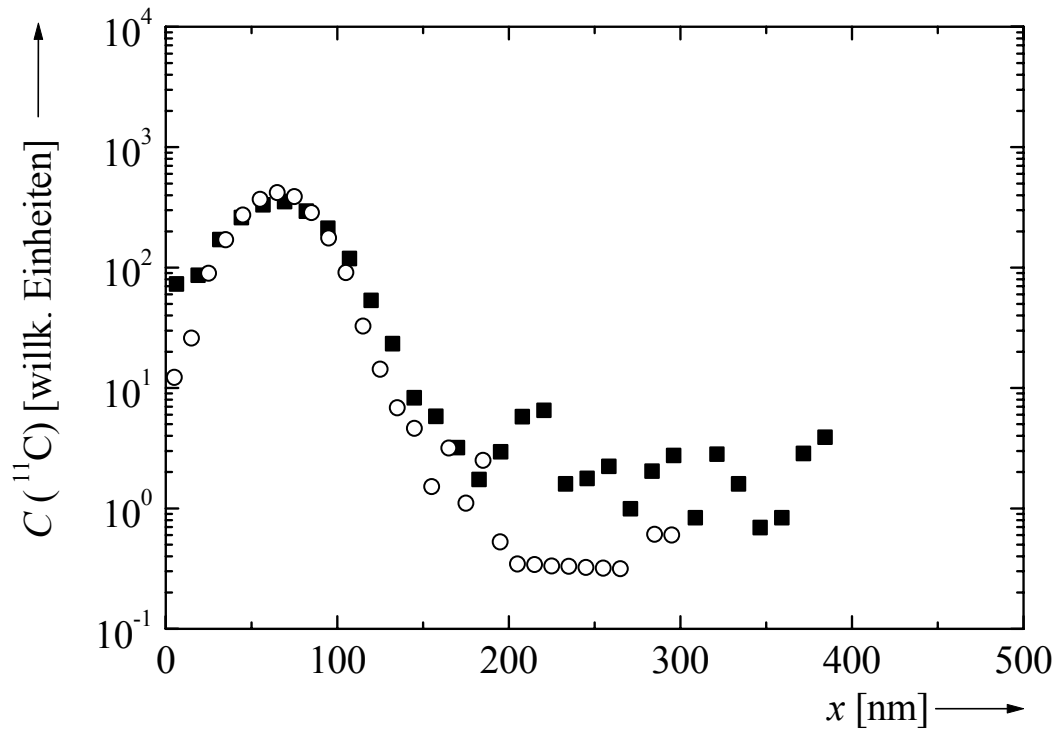


Abbildung 167: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperung bei 1301°C für 20 min (■). In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

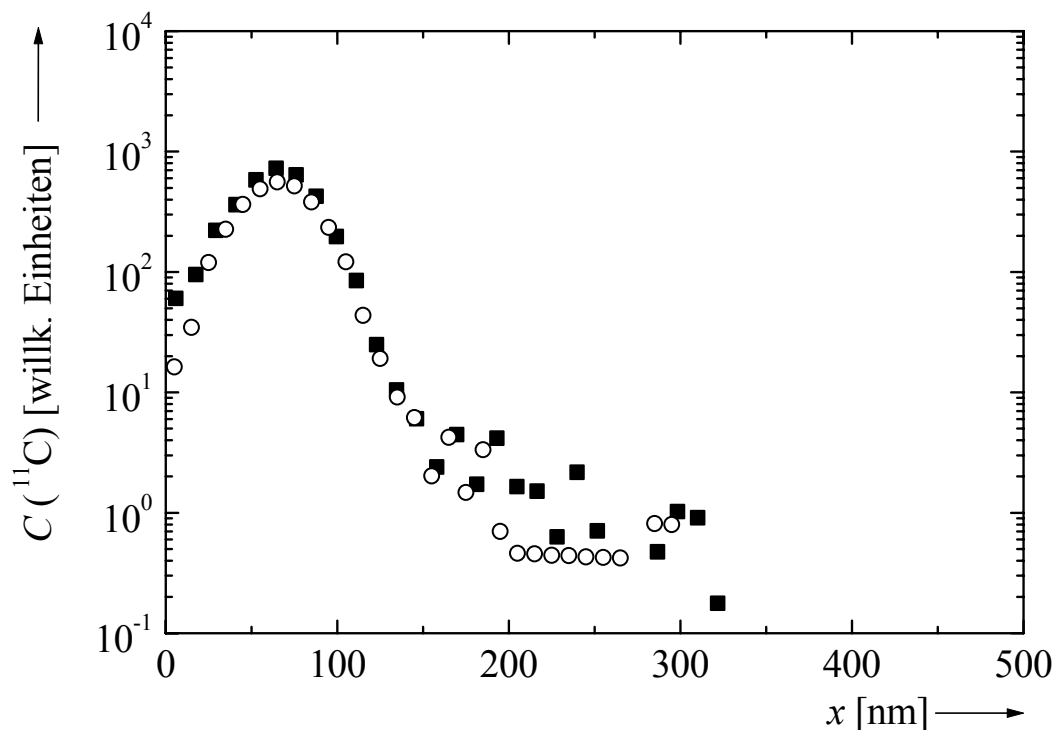


Abbildung 168: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperung bei 1320°C für 20 min (■). In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

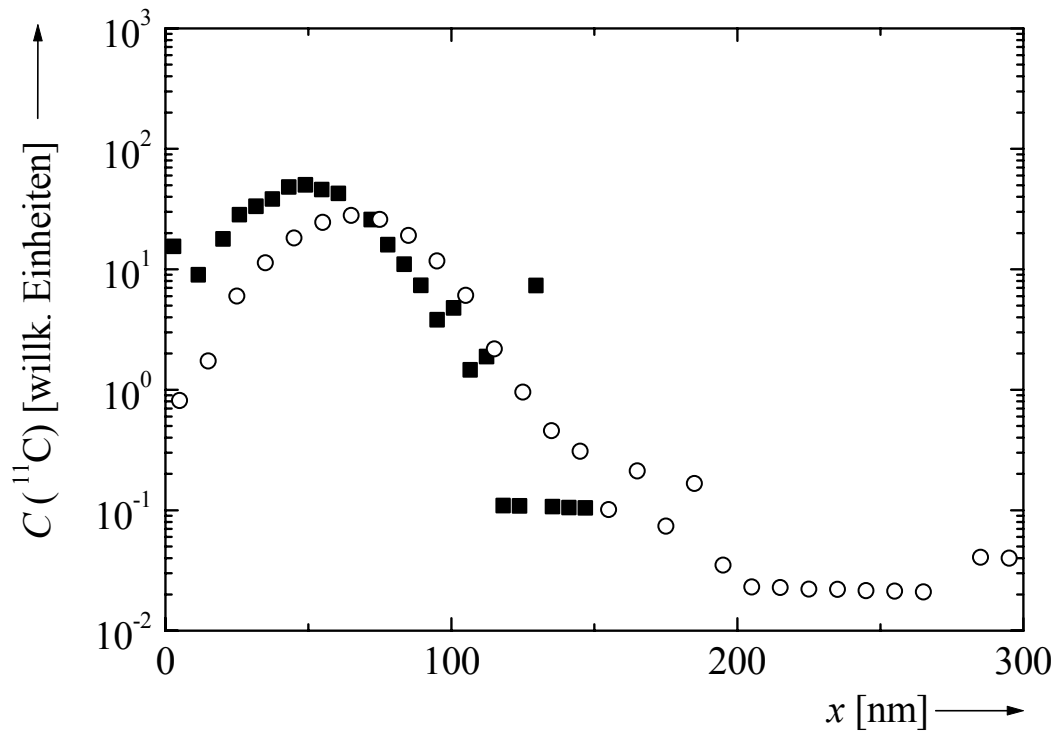


Abbildung 169: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1340°C für 40 min (■). In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

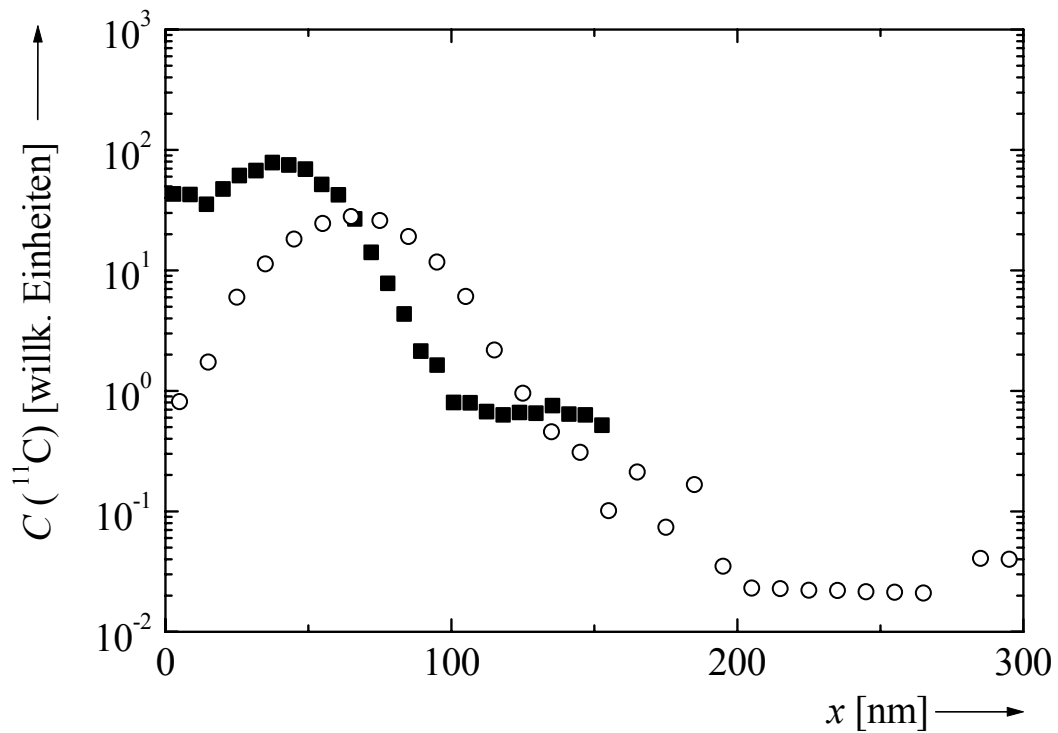


Abbildung 170: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1360°C für 40 min (■). In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

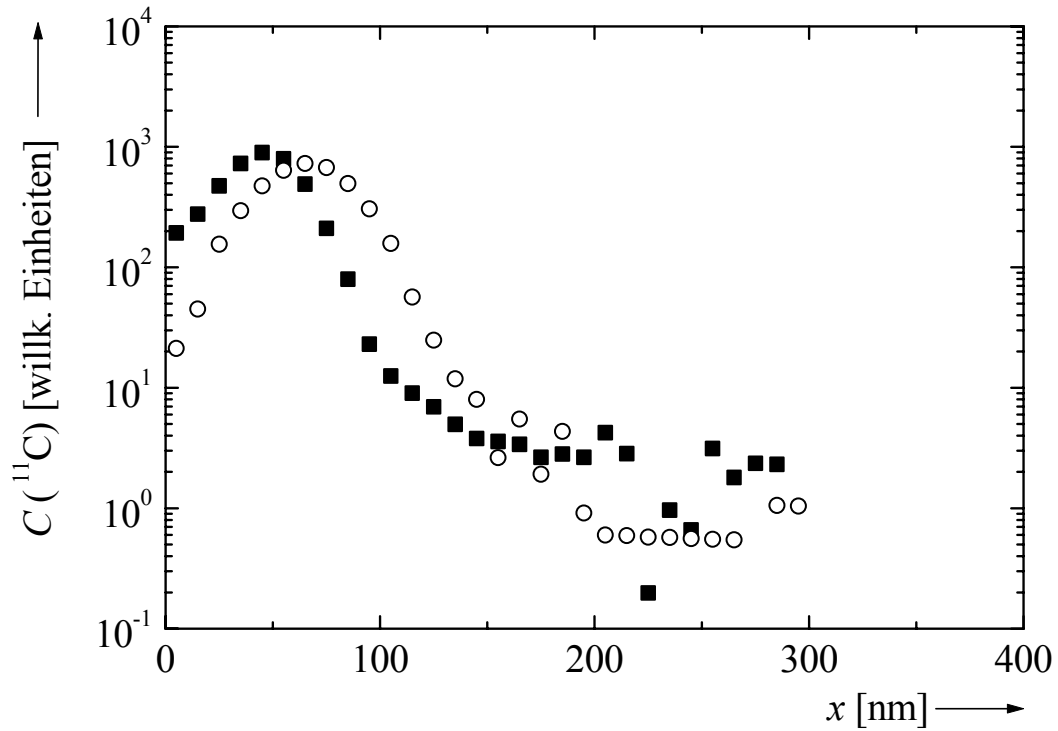


Abbildung 171: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1371°C für 20 min (■). In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

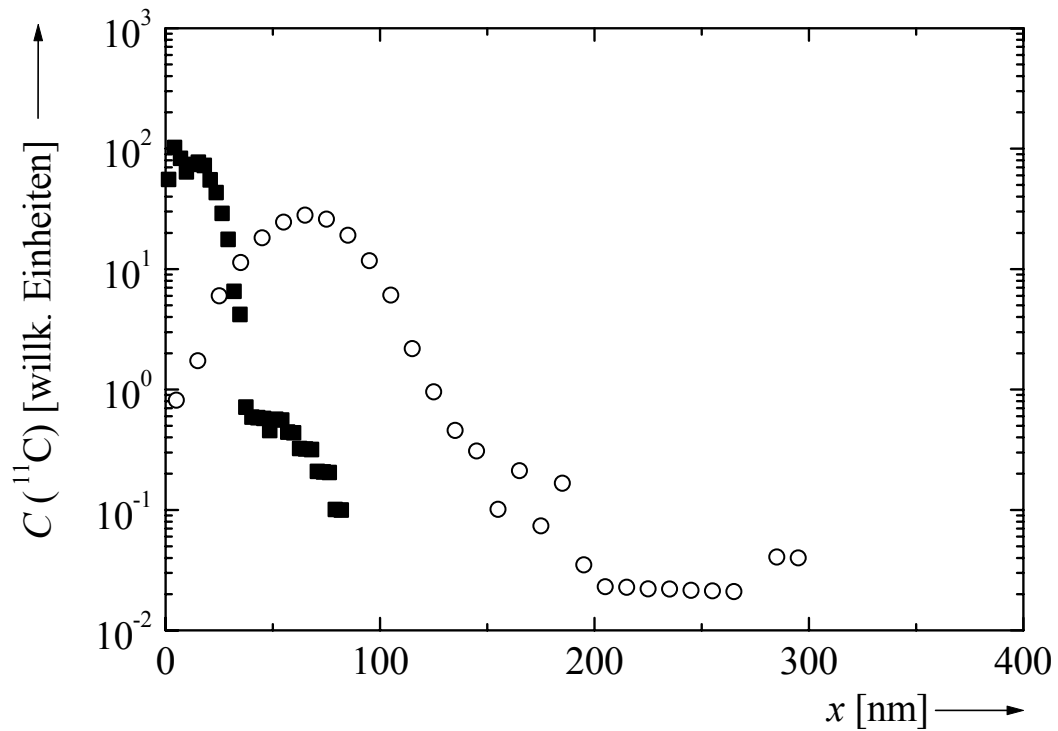


Abbildung 172: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1390°C für 20 min (■). In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

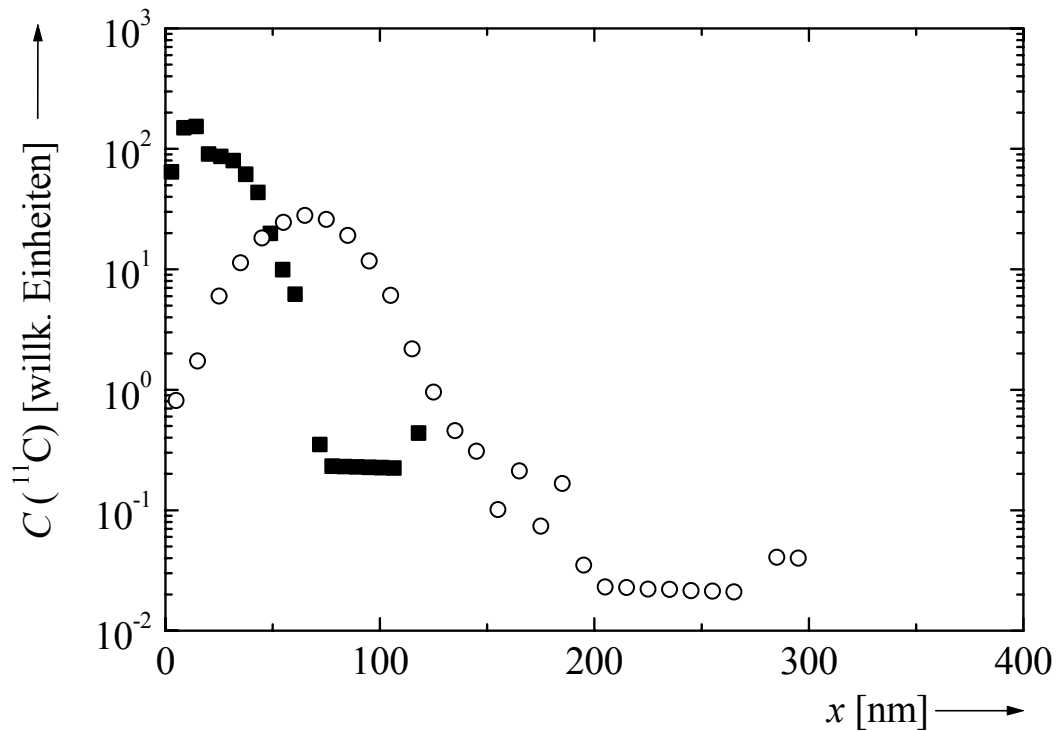


Abbildung 173: ^{11}C -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1400°C für 40 min (■). In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

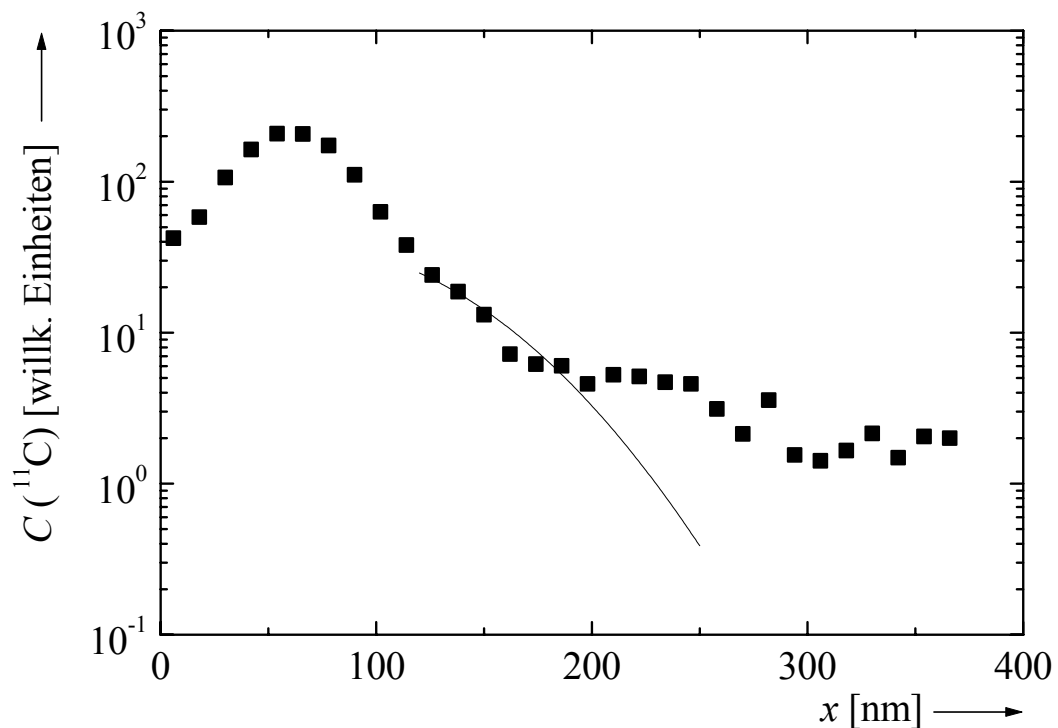


Abbildung 174: ^{11}C -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperatur bei 1280°C für 1 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

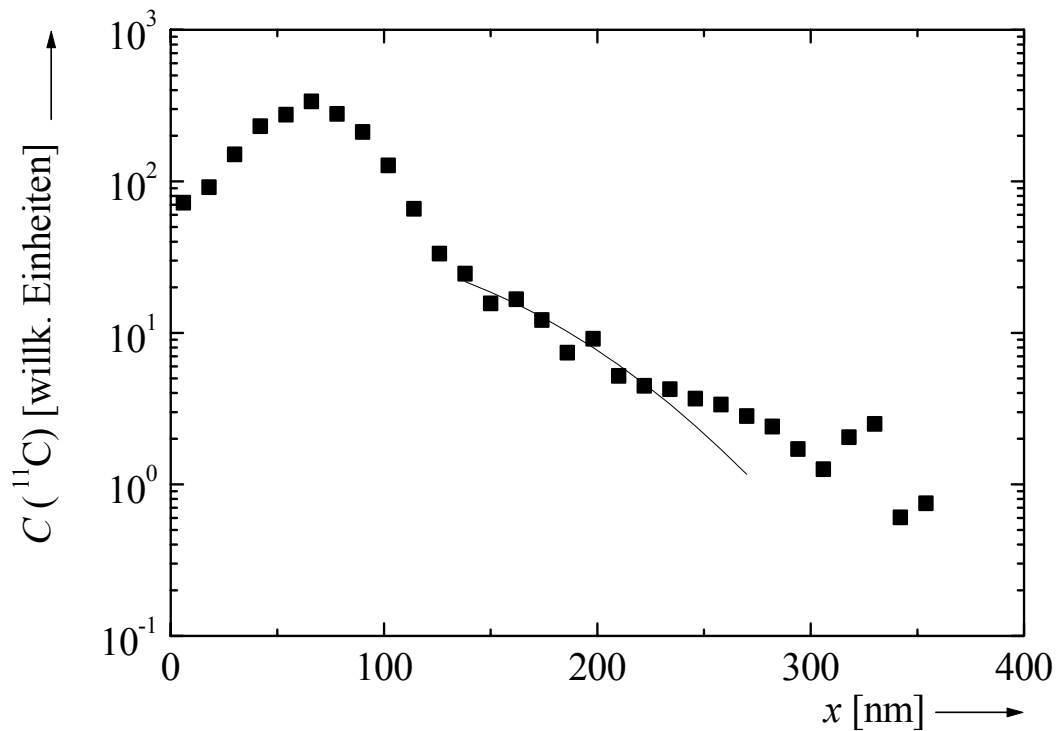


Abbildung 175: ^{11}C -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1300°C für 45 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

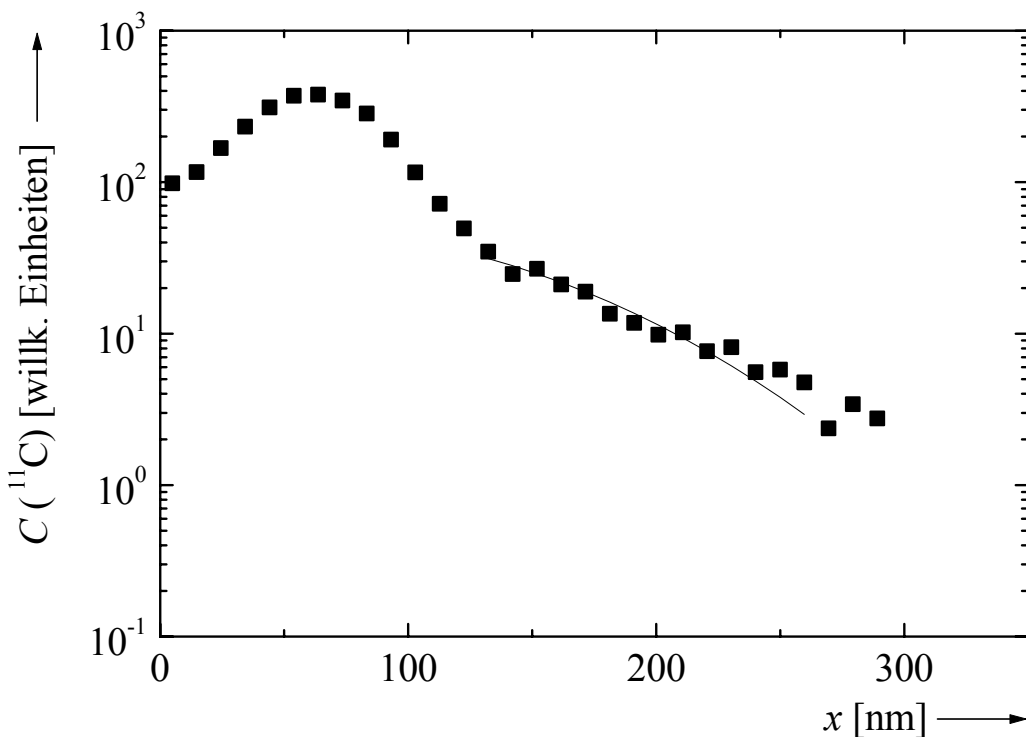


Abbildung 176: ^{11}C -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1321°C für 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

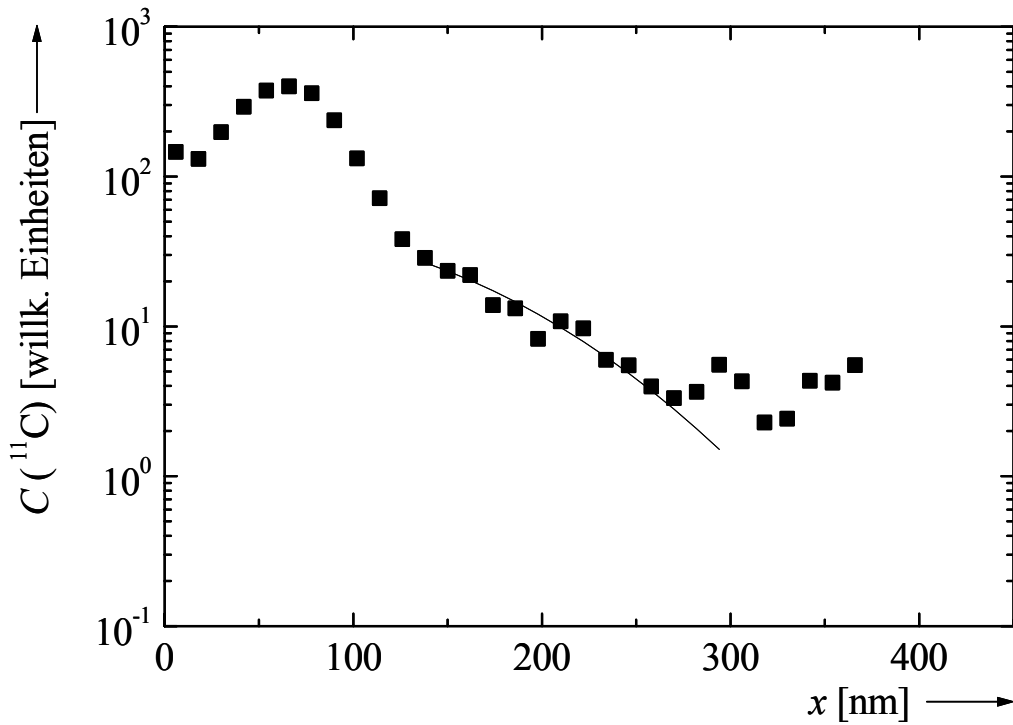


Abbildung 177: ^{11}C -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1350°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

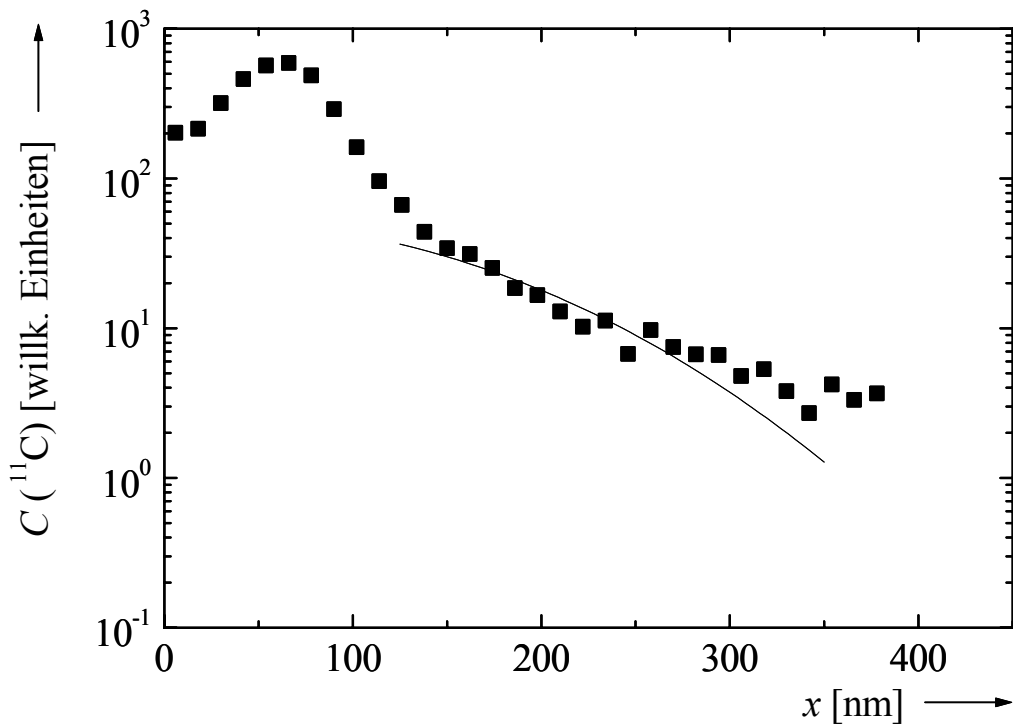


Abbildung 178: ^{11}C -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1370°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

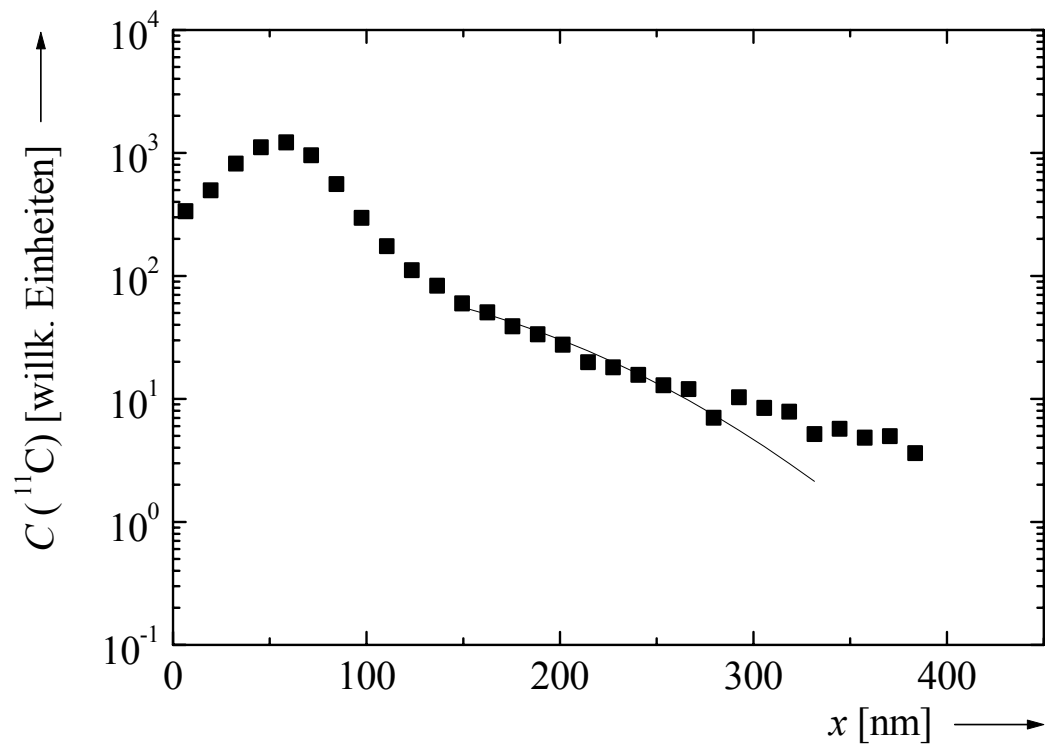


Abbildung 179: ^{11}C -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1395°C für 10 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

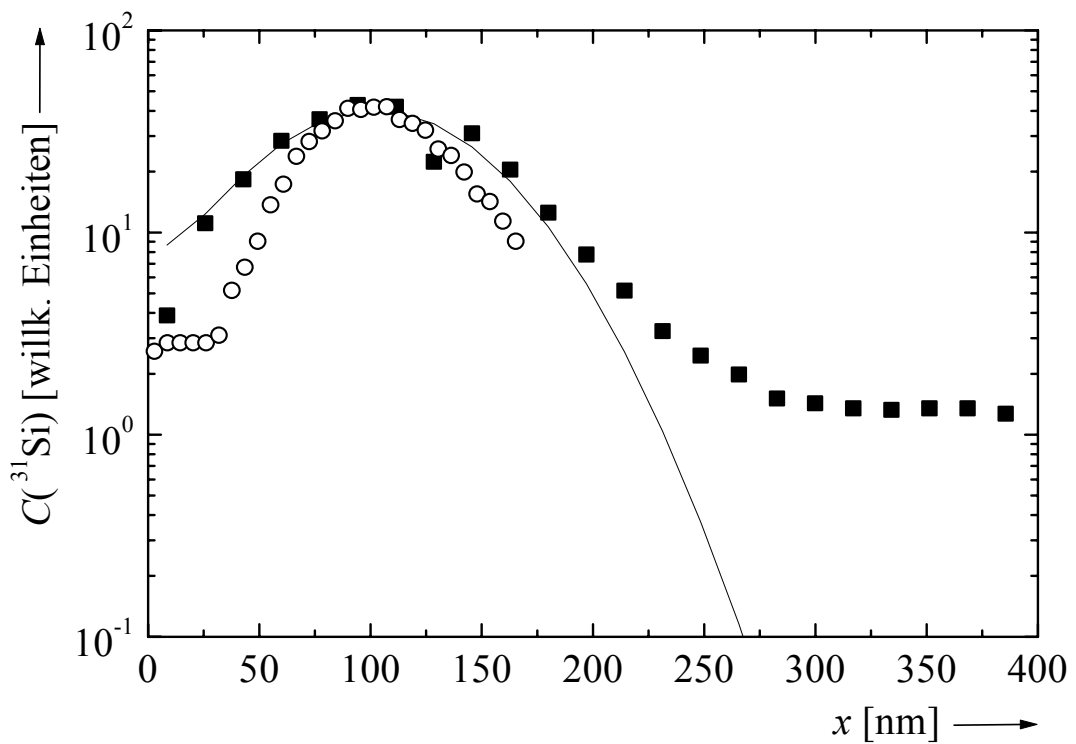


Abbildung 180: ^{31}Si -Profil in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (T21) nach Diffusionstemperatur bei 1348°C für 20 min (■). Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung. In das Diagramm ist außerdem das dazugehörige Implantationsprofil (○) eingezeichnet.

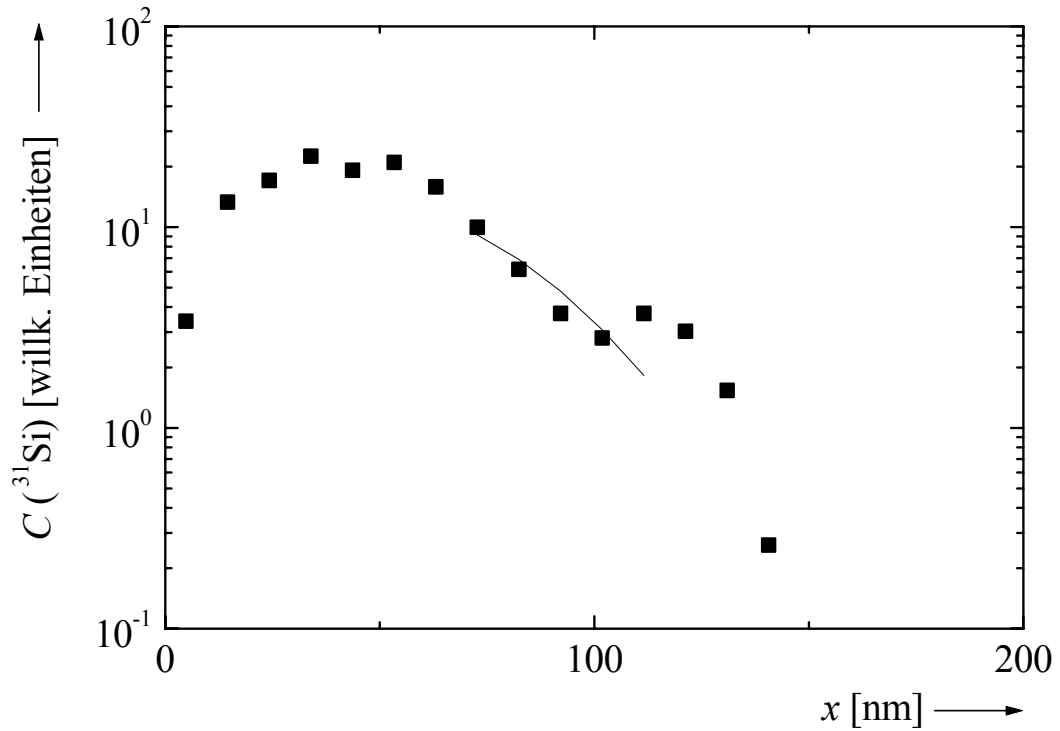


Abbildung 181: ^{31}Si -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1220°C für 30 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

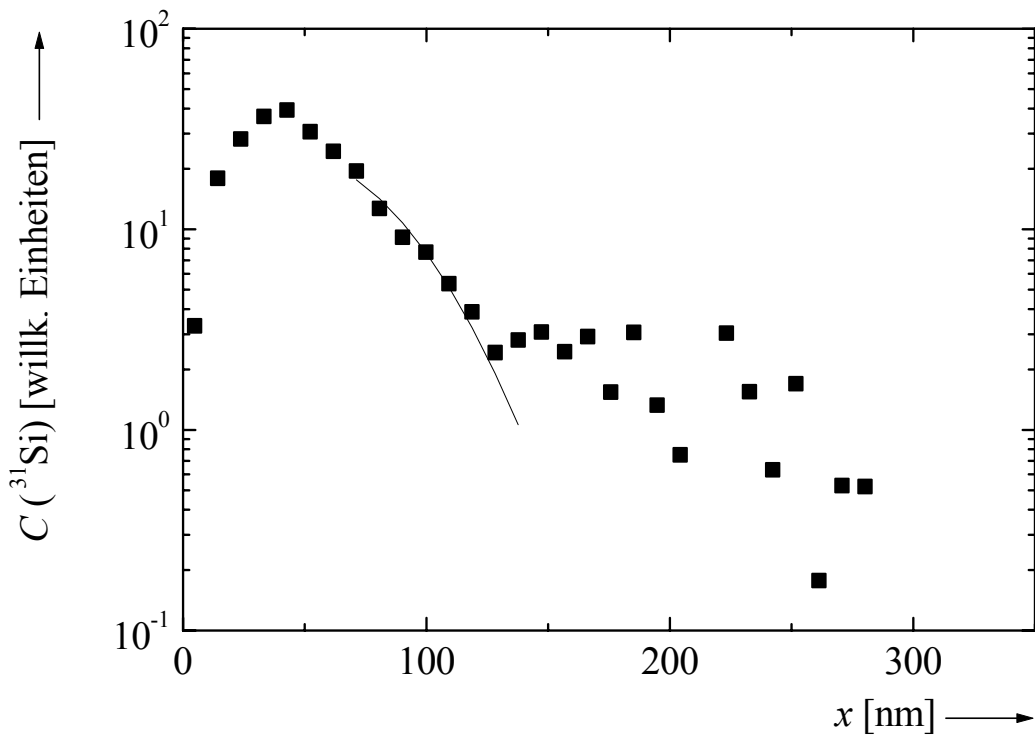


Abbildung 182: ^{31}Si -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1240°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

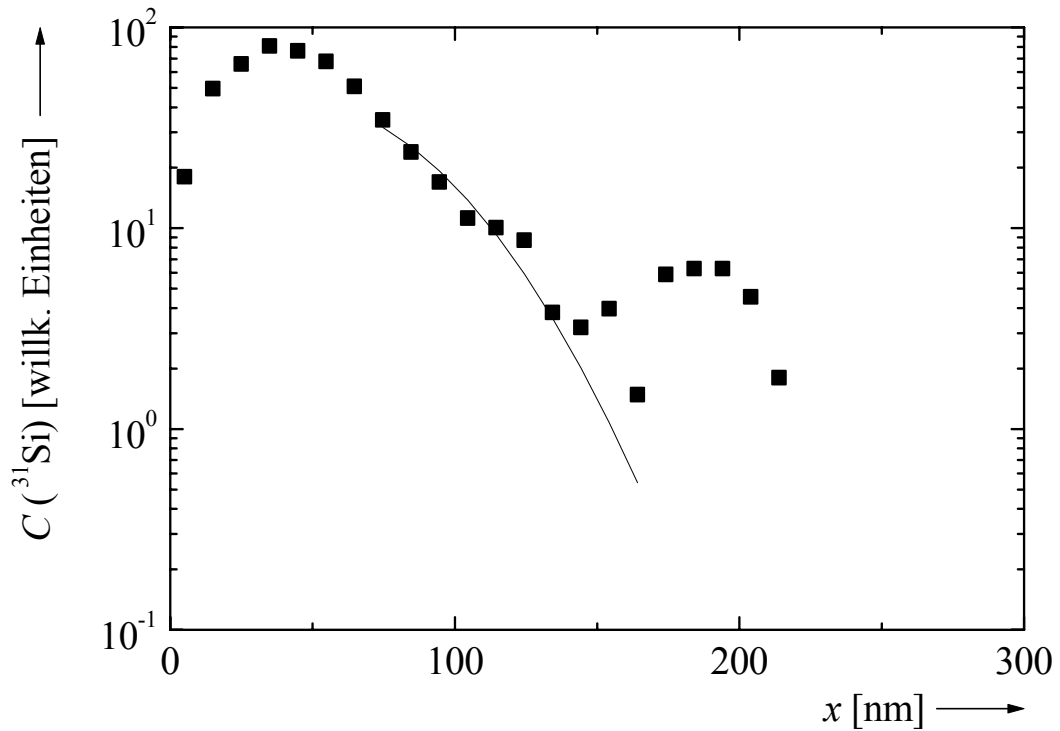


Abbildung 183: ^{31}Si -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperatur bei 1270°C für 20 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

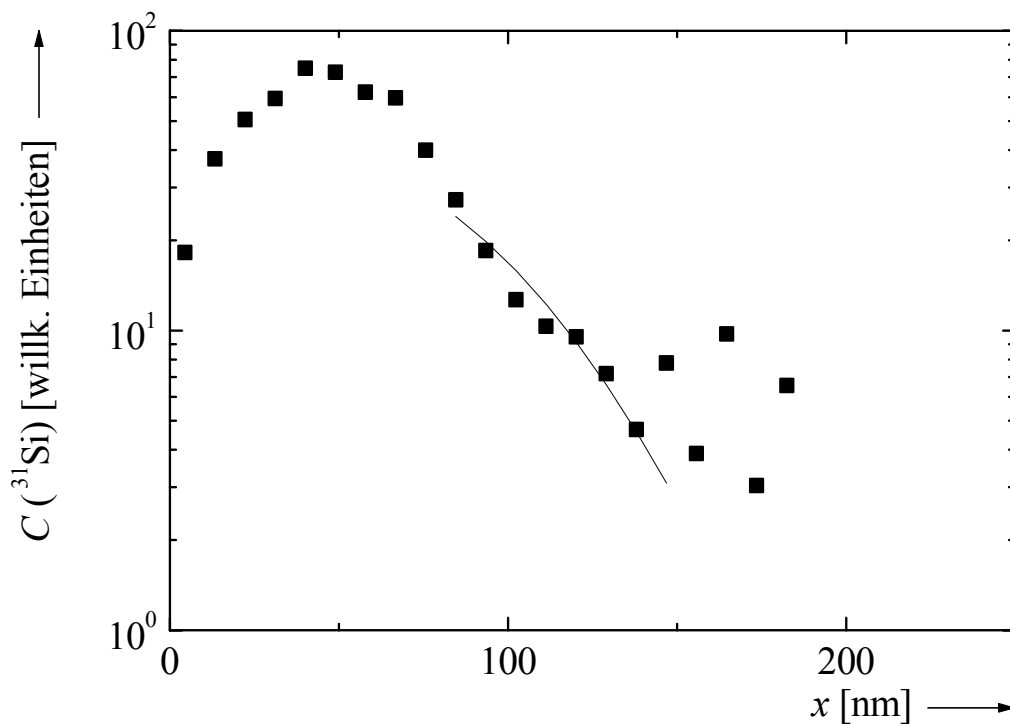


Abbildung 184: ^{31}Si -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperatur bei 1297°C für 15 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

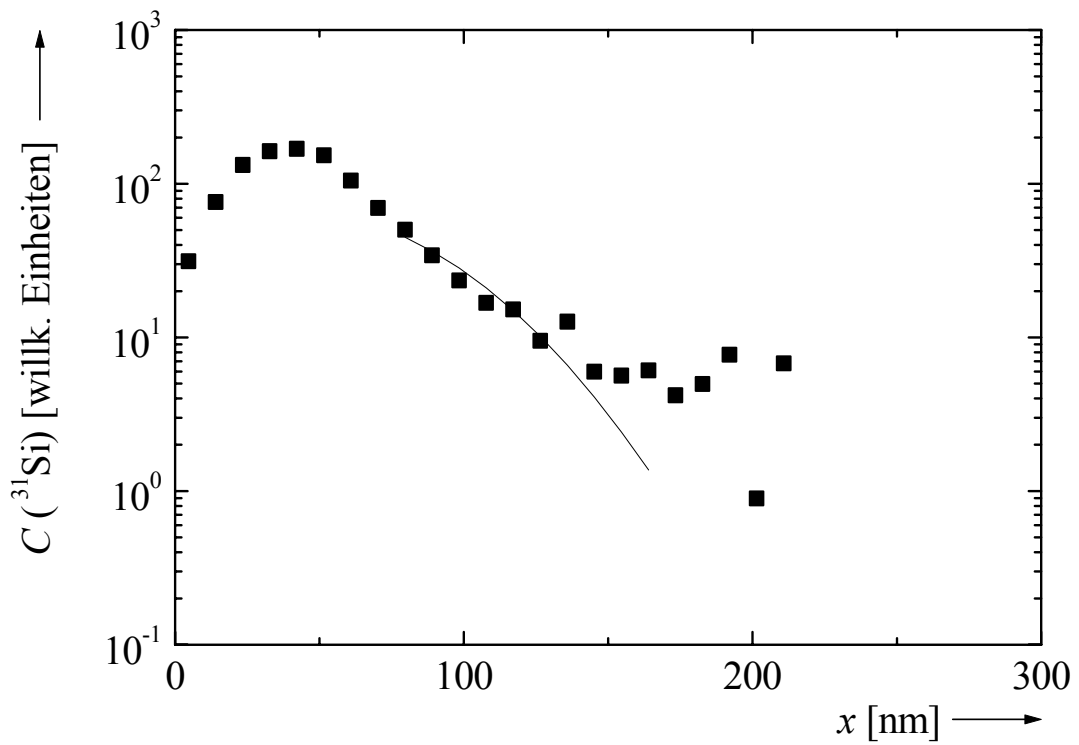


Abbildung 185: ^{31}Si -Profil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Diffusionstemperung bei 1325°C für 10 min. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

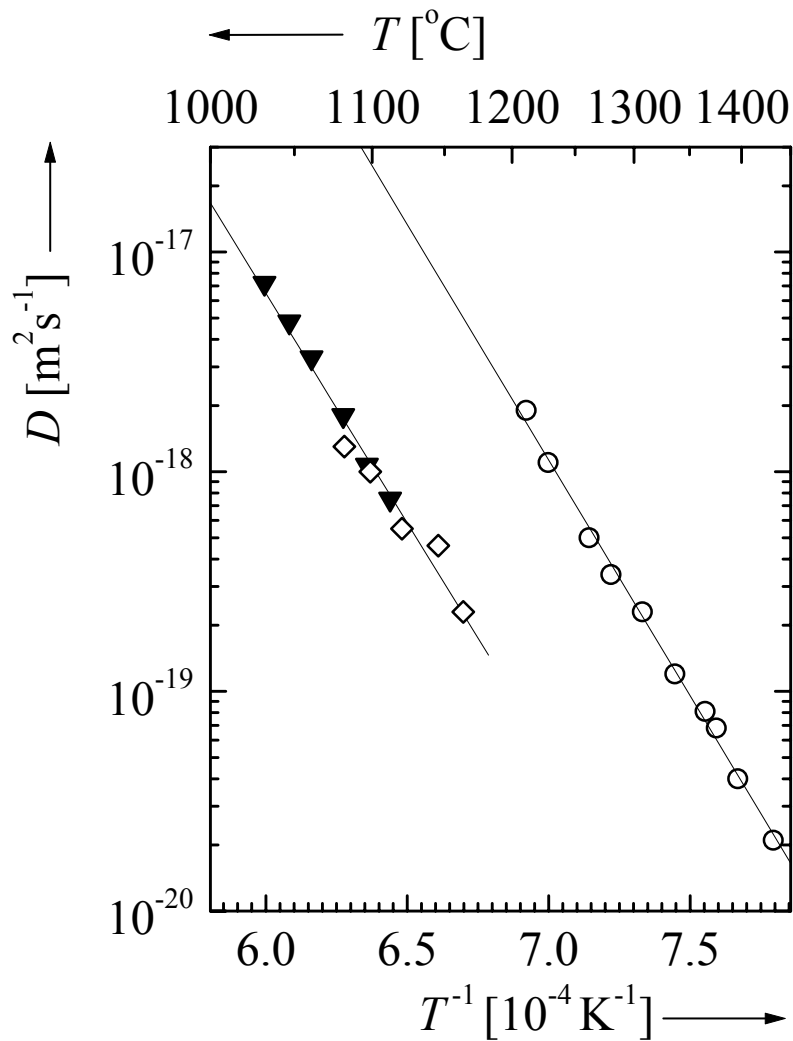


Abbildung 186: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{11}C (\blacktriangledown), ^{31}Si (\diamond) und ^{71}Ge (\circ) in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Anpassungen von Arrhenius-Gesetzen an die Messpunkte. Man sieht, dass die Diffusionskoeffizienten von ^{11}C (\blacktriangledown) und ^{31}Si (\diamond) einem gemeinsamen Arrhenius-Gesetz folgen.

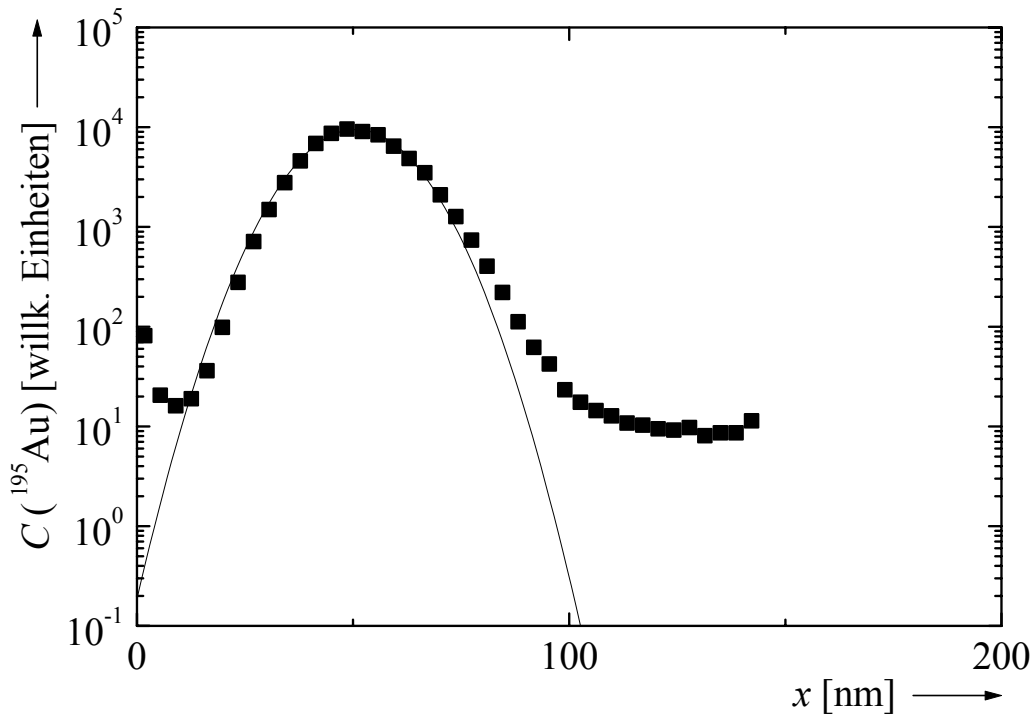


Abbildung 187: Implantationsprofil von ^{195}Au in a-C (Sigradur K) in logarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve. Man erkennt den Profilschwanz in größeren Probertiefen.

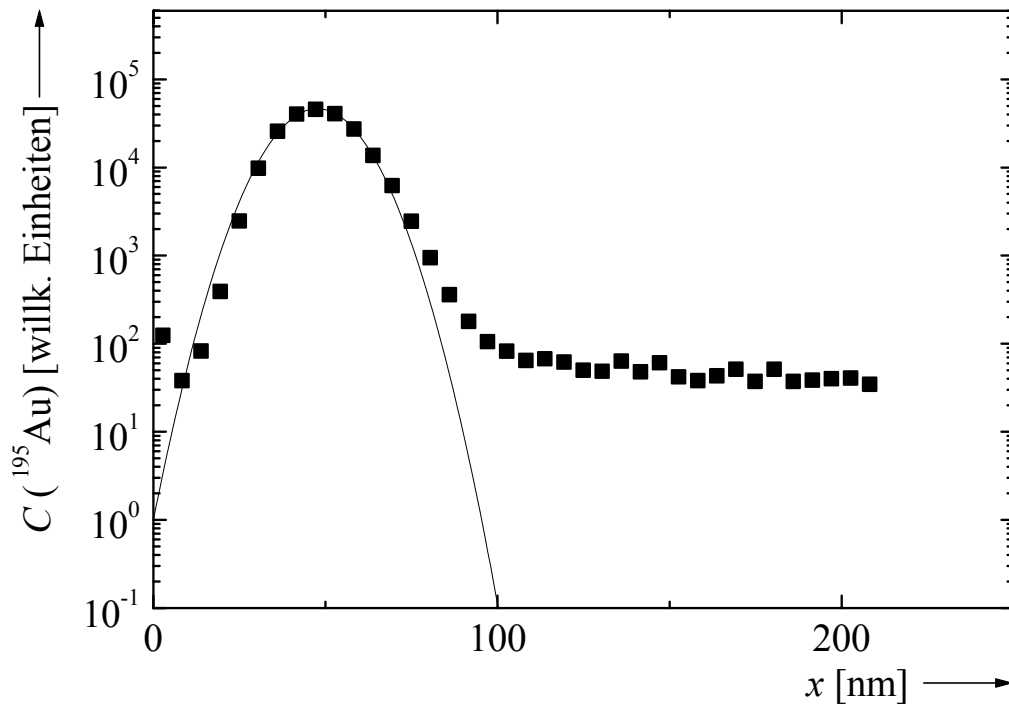


Abbildung 188: Implantationsprofil von ^{195}Au in a-C (Sigradur G) in logarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve. Man erkennt den Profilschwanz in größeren Probertiefen.

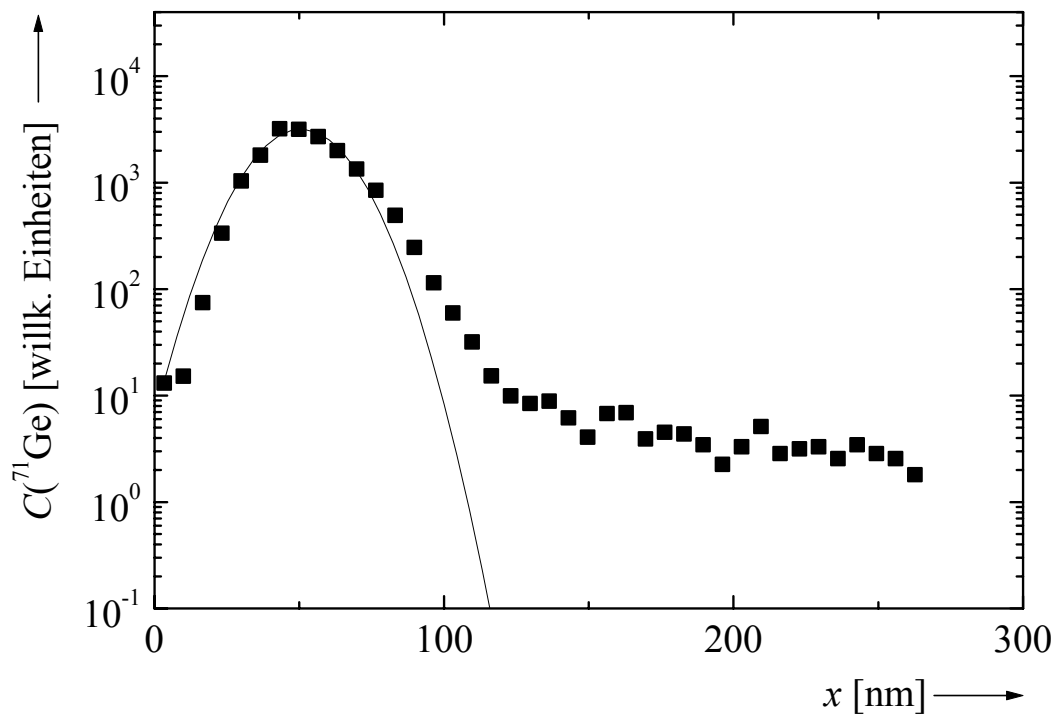


Abbildung 189: Implantationsprofil von ^{71}Ge in a-C (Sigradur K) in logarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve. Man erkennt den Profilschwanz in größeren Probertiefen.

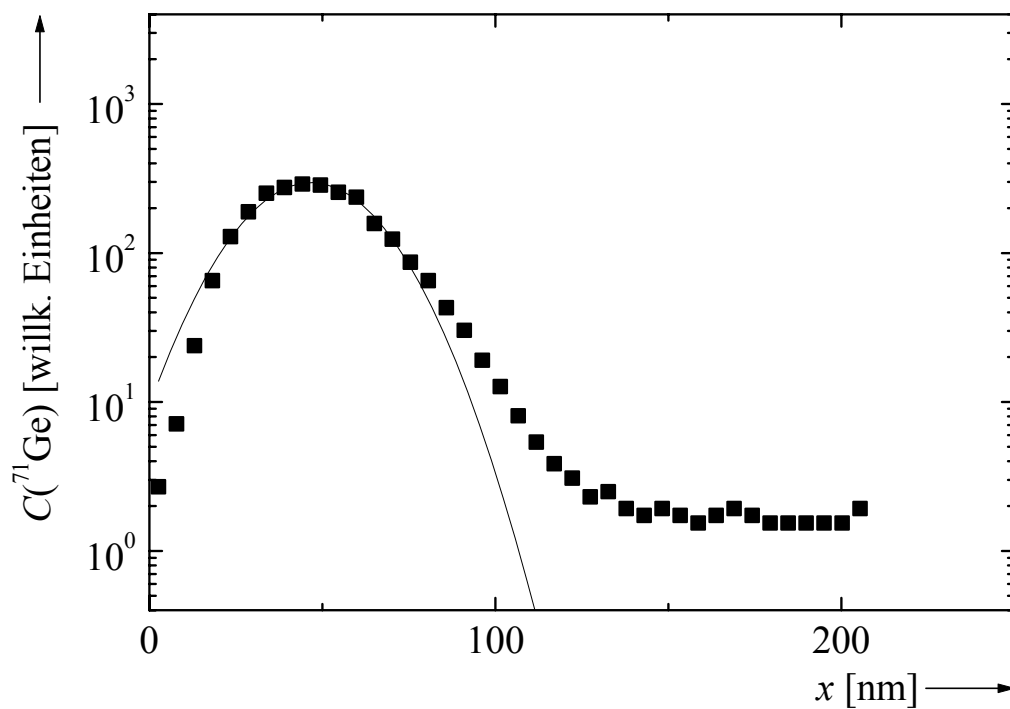


Abbildung 190: Implantationsprofil von ^{71}Ge in a-C (Sigradur G) in logarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve. Man erkennt den Profilschwanz in größeren Probertiefen.

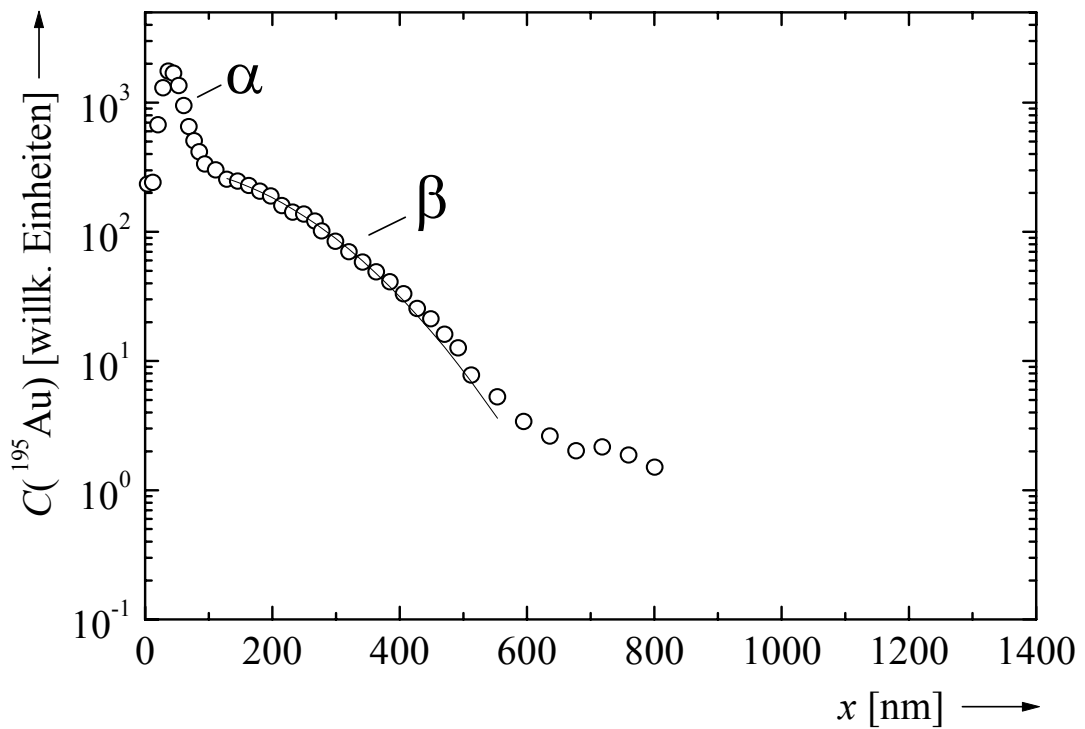


Abbildung 191: ^{195}Au -Diffusionsprofil in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand nach Diffusionstemperung bei 933°C für 16 h. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine an die Messpunkte im Bereich β angepasste Lösung der Diffusionsgleichung. Der Bereich α des Profils kommt durch das Festhalten von Radiotracer-Atomen am Implantationsschaden zustande. Bereich β spiegelt die eigentliche Diffusion wider.

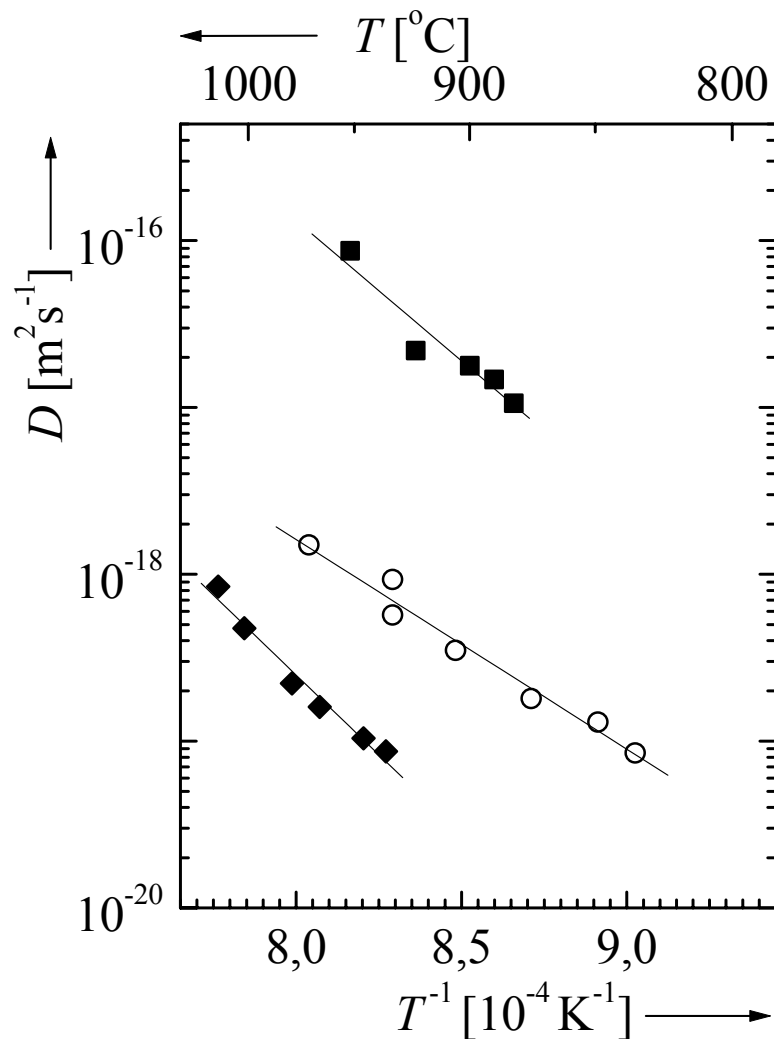


Abbildung 192: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au im Herstellungszustand von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (○) sowie von ^{195}Au (■) und ^{71}Ge (◆) in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die Geraden repräsentieren an die Messpunkte angepasste Arrhenius-Gesetze.

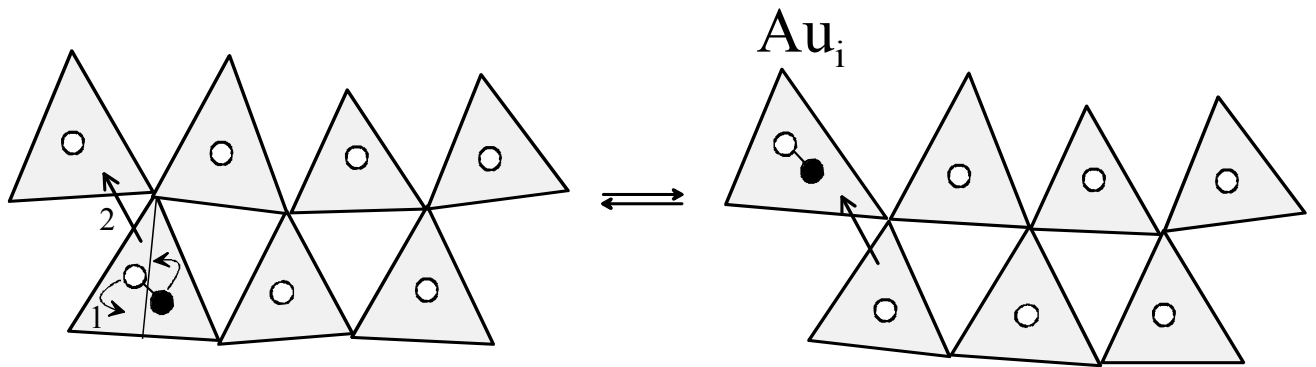


Abbildung 193: Schematische Darstellung des Diffusionssprungs eines „interstitiellen“ Gold-Atoms (Au_i) in der strukturell „ungeordneten“ Matrix von $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand. Die Dreiecke repräsentieren Tetraeder, an deren Ecken N-Atome sitzen. Die Matrix ist aus solchen Tetraedern aufgebaut. In der Mitte eines jeden Tetraeders befindet sich ein Si-Atom (\circ). Die „interstitielle“ Konfiguration des Goldes ist eine gemischte Si–Au-Hantel ($\circ\text{--}\bullet$). Für einen Diffusionssprung des Goldes von dem unteren in den oberen Tetraeder (linkes Teilbild) muss sich die Hantel in einem ersten Schritt, 1, drehen. Damit dann der Au-Diffusionssprung, 2, erfolgen kann, dürfen die beiden Tetraeder nicht zu sehr gegen einander verkippt sein. Nach dem Diffusionssprung (rechtes Teilbild) bildet das Au-Atom mit dem Si-Atom in dem oberen Tetraeder wieder eine Hantel.

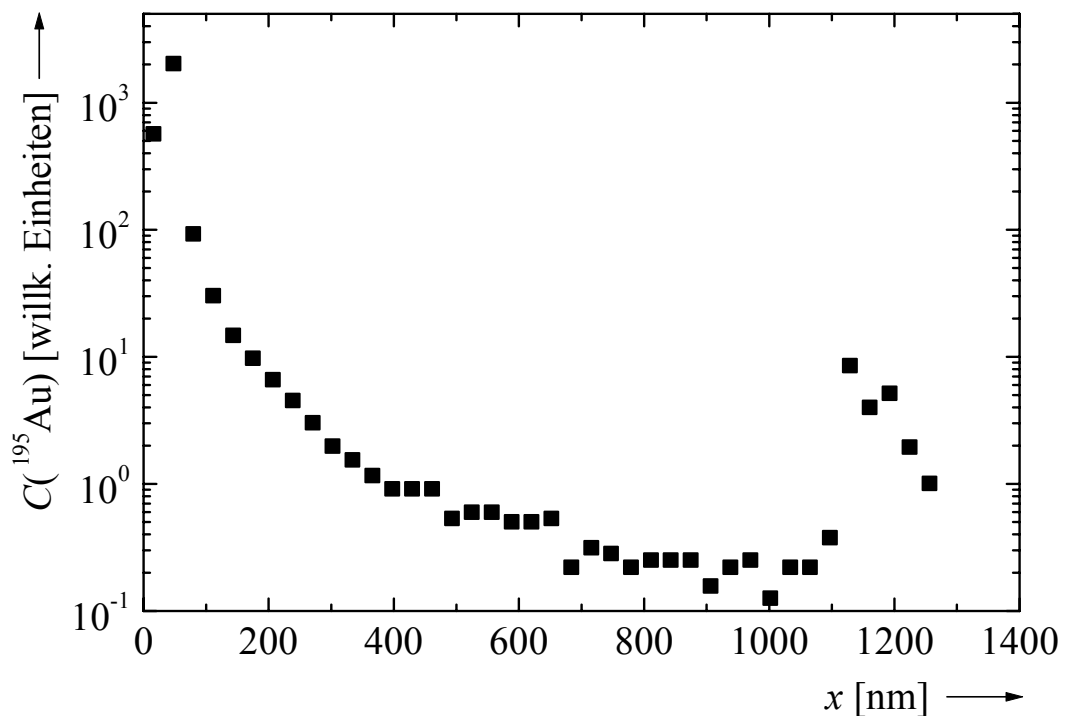


Abbildung 194: Typisches ^{195}Au -Profil in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperung bei 932°C für 16 h 35 min.

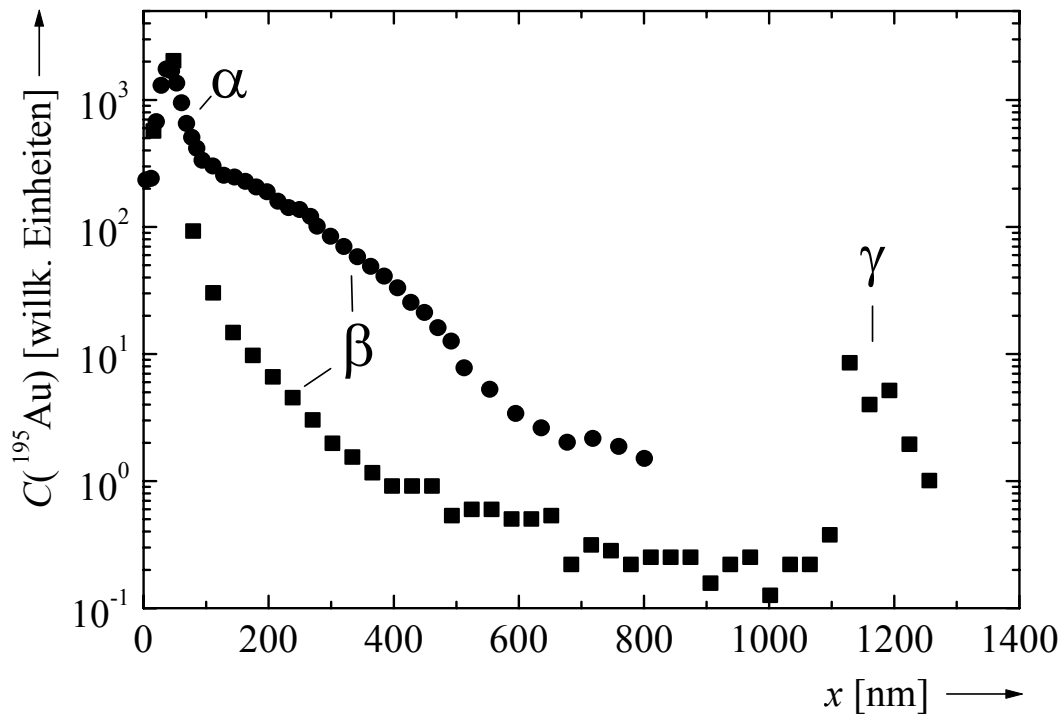


Abbildung 195: ^{195}Au -Profile im Herstellungszustand (●) und in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem (■) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nach Diffusionstemperaturen bei 933°C für 16 h bzw. 932°C für 16 h 35 min. Man sieht, dass die beiden Profile im Bereich β eine unterschiedliche Krümmung besitzen.

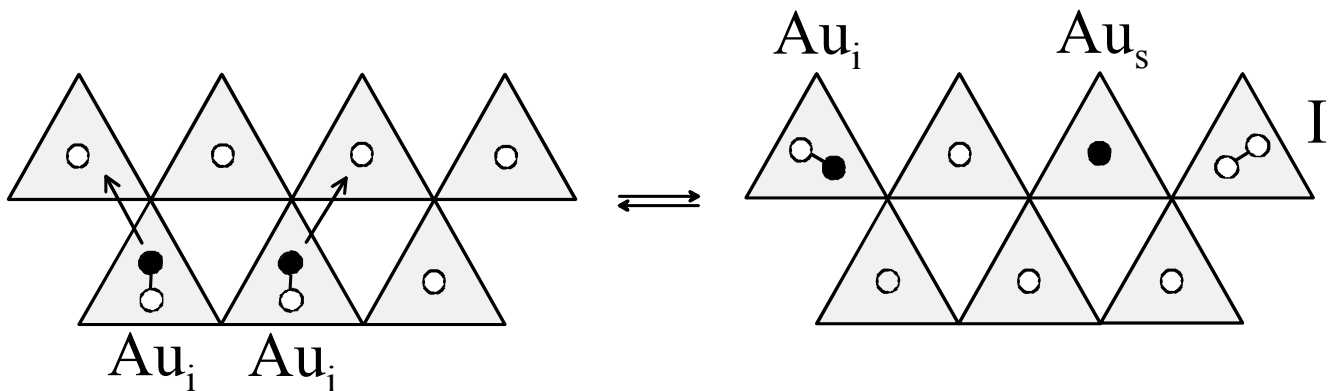
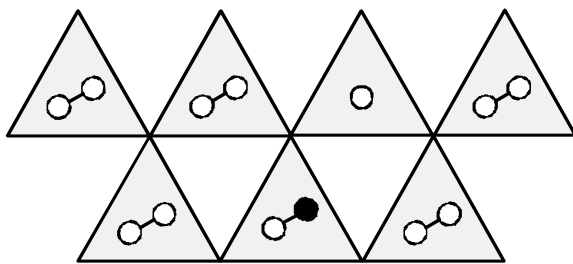
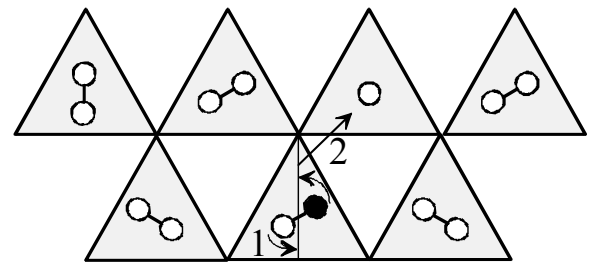


Abbildung 196: Schematische Darstellung des Gold-Diffusionsmechanismus in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Die Dreiecke repräsentieren Tetraeder, an deren Ecken N-Atome und in deren Mitten Si-Atome (O) sitzen. Sie sind infolge der thermischen Vorbehandlung regelmäßiger angeordnet als in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Herstellungszustand. Die „interstitiellen“ Goldatome (Au_i) können in dieser Matrix über große Entfernungen schnell durch das Zwischengitter diffundieren. Weder die Rotation noch die Diffusionssprünge der gemischten Si–Au-Hanteln ($O-\bullet$) sind durch strukturelle Unordnung behindert. Von Zeit zu Zeit kann es passieren, dass nicht das Au-Atom der gemischten Hantel springt, sondern das Si-Atom, wodurch ein „substitutionelles“ Goldatom (Au_s) und eine Si–Si-Hantel, also ein Eigenzwischengitteratom (I), erzeugt werden.



Tieftemperaturphase



Hochtemperaturphase

Abbildung 197: Schematische Darstellung des Fremd-Diffusionsmechanismus in bei 1050°C thermisch vorbehandeltem α -Si₄N₃. Die Dreiecke repräsentieren Tetraeder, an deren Ecken N-Atome sitzen und in deren Mitten sich Si-Si-Hanteln (○-○) befinden. In der Tieftemperaturphase sind alle Hanteln parallel ausgerichtet. In diesem Zustand kann sich eine einzelne Hantel nicht frei drehen. Weitreichende Diffusion ist somit nicht möglich. In der Hochtemperaturphase sind die Hantelorientierungen statistisch verteilt. Jede Hantel kann rotieren. Die Diffusion des Fremdatoms (●) ist nicht länger „eingefroren“; es kann in dieser Phase über große Entfernungen diffundieren.

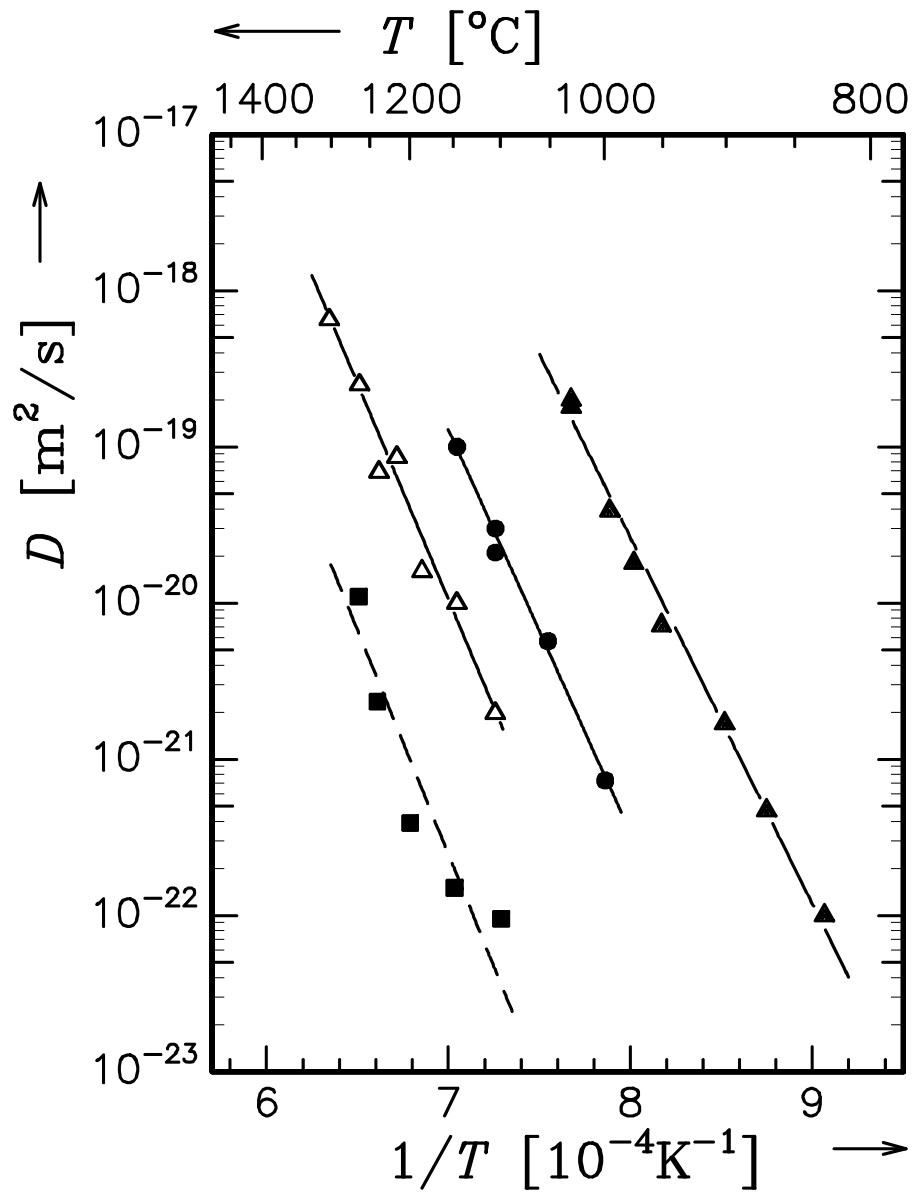


Abbildung 198: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand (\blacktriangle), in bei 1200°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (\bullet) sowie in bei 1350°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (\triangle) [24,25]. Zum Vergleich sind die ^{71}Ge -Diffusionskoeffizienten in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (\blacksquare) eingezeichnet. Die Geraden repräsentieren an die Messpunkte angepasste Arrhenius-Gesetze.

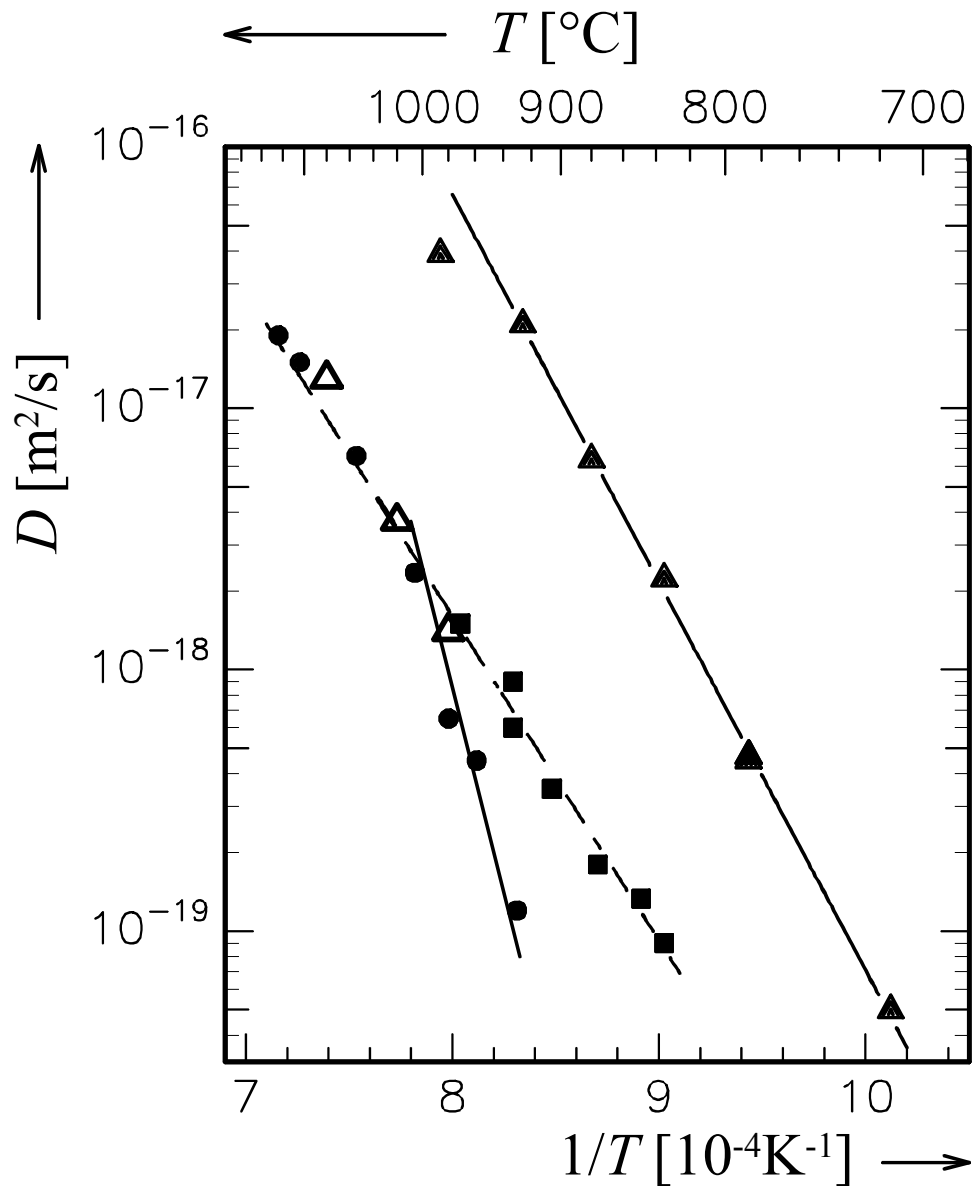


Abbildung 199: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand (\blacktriangle), in bei 1200°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (\bullet) sowie in bei 1350°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (\triangle) [24,26]. Zum Vergleich sind die ^{195}Au -Diffusionskoeffizienten in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (\blacksquare) eingezeichnet. Die Geraden repräsentieren an die Messpunkte angepasste Arrhenius-Gesetze. Man erkennt, dass die Diffusionskoeffizienten in bei 1200°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ nicht durch ein einheitliches Arrhenius-Gesetz angepasst werden können.

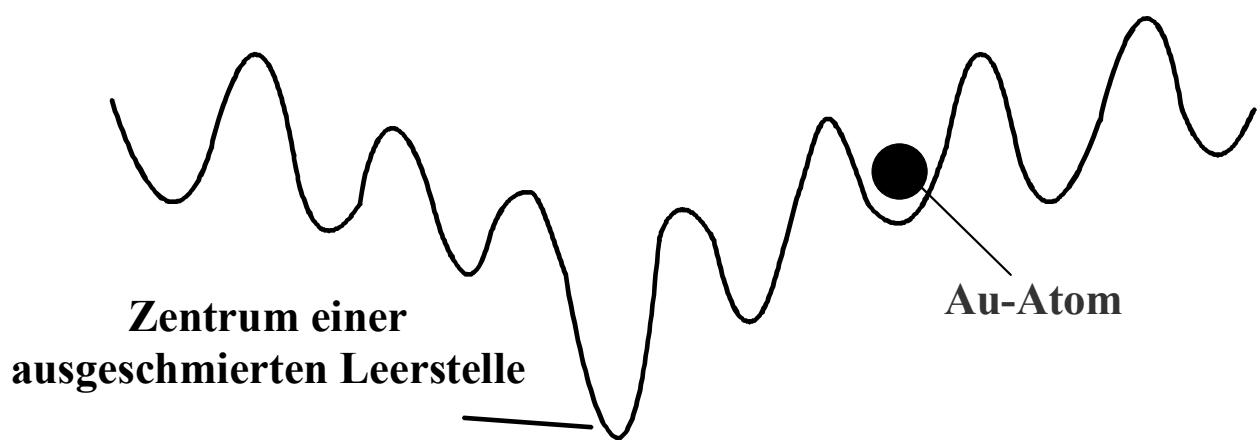


Abbildung 200: Schematische Darstellung des Verlaufs des Diffusionspotentials für ein Goldatoms in bei 1200°C thermisch vorbehandeltem $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ in der Nähe einer ausgeschmierten Leerstelle.

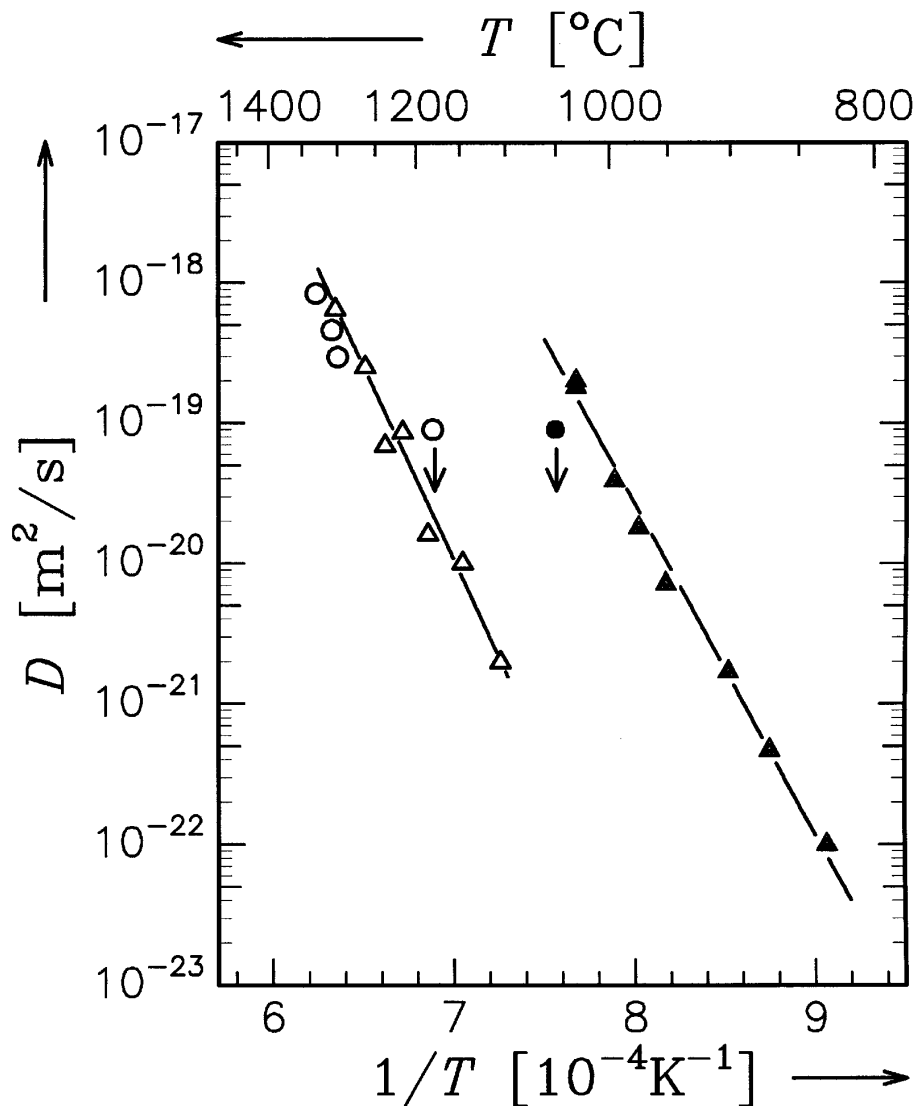


Abbildung 201: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{11}C in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ im Herstellungszustand (\bullet) sowie in bei 1350°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (\circ) [24]. Zum Vergleich sind ^{71}Ge -Diffusionskoeffizienten im Herstellungszustand (\blacktriangle) und in bei 1350°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (\triangle) eingezeichnet. Die Geraden repräsentieren an die Messpunkte angepasste Arrhenius-Gesetze. Pfeile unter Messpunkten zeigen an, dass bei der entsprechenden Temperatur die Diffusivität eigentlich unter der Messgrenze liegt.

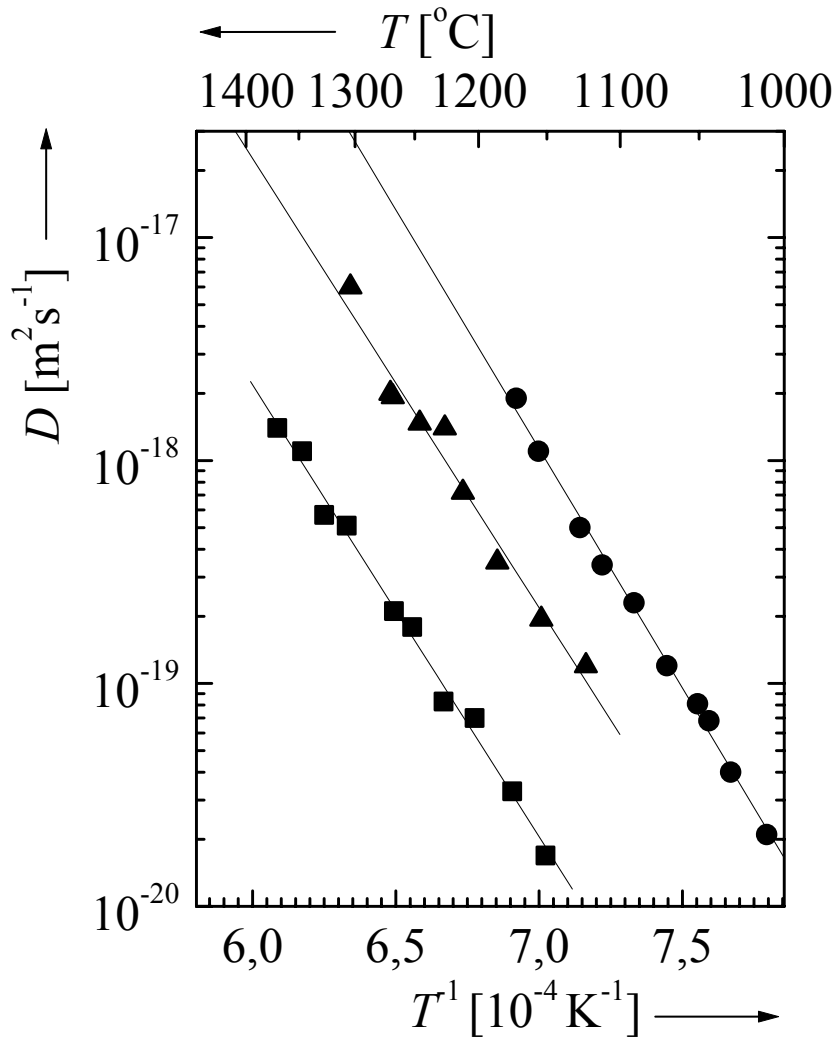


Abbildung 202: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ in den Herstellungszuständen T21 (■) und WP69 (▲) sowie in bei 1600°C für 2 h thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (●).

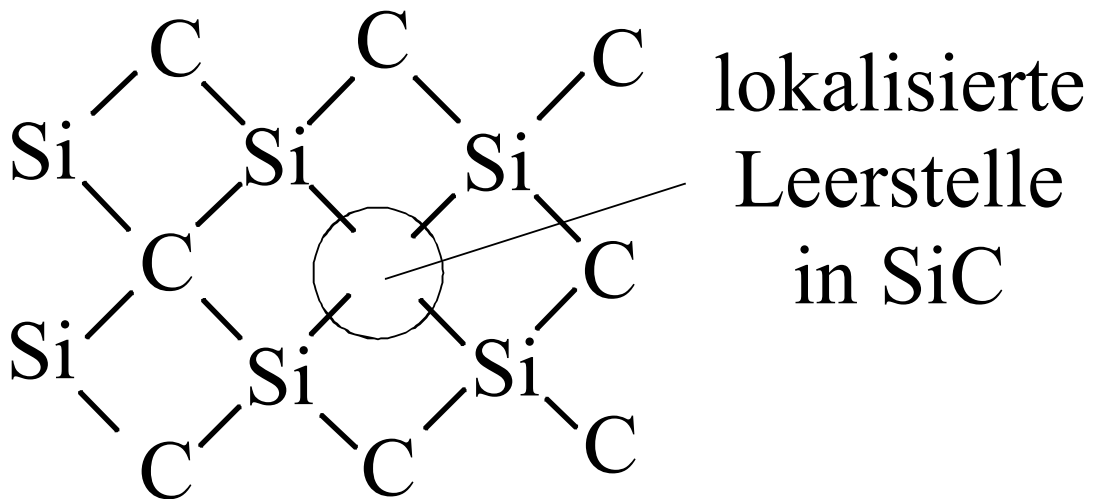


Abbildung 203: Schematische Darstellung der Struktur von SiC mit einer lokalisierten Leerstelle. Wenn diese durch Nächste-Nachbar-Sprünge diffundiert, werden offensichtlich die C- und Si-Atome gleich häufig verlagert.

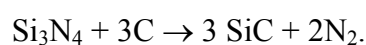
Anhang

Im ersten Teil des Anhangs sollen Diffusionsuntersuchungen an Materialien präsentiert werden, die mit den amorphen, kovalent gebundenen Materialien verwandt sind, die im Hauptteil der Arbeit diskutiert wurden. Zunächst werden ^{195}Au -Diffusionsmessungen an der kristallinen borfreien Keramik sowie Messungen der ^{11}C -Selbstdiffusion an Kohlenstoff-Nanoröhrchen (carbon nanotubes, kurz CNTs) vorgestellt. Das Besondere an den CNT-Proben war, dass die Kohlenstoff-Röhrchen senkrecht auf einem Substrat aufgewachsen waren wie die Borsten einer Bürste [A 1]. Im zweiten Teil des Anhangs wird eine Fehlerbetrachtung folgen. Sie soll dazu dienen, einen Eindruck von der Größe der Messfehler sowie der Fehler, die bei der Auswertung der Diffusionsprofile entstanden sind, zu vermitteln.

A.1 Weitere Diffusionsuntersuchungen

A.1.1 Diffusion von ^{195}Au in einer kristallinen borfreien Si–C–N-Keramik

^{195}Au diffundiert in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ über einen direkten Mechanismus (Abschnitt 7.4.1.2). Durch Vergleich mit Daten über die ^{195}Au -Diffusion in a-C und $\text{a-Si}_3\text{N}_4$, aus denen amorphes $\text{Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ aufgebaut ist, konnte geschlossen werden, dass in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ die ^{195}Au -Diffusion durch die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase kontrolliert wird. Bei der Kristallisation von $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ durch Auslagerungen oberhalb von 1438°C zersetzt sich die $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ -Phase gemäß



Bei hinreichend langer Auslagerung entweicht der Stickstoff als Gas aus dem Material. Dadurch wandelt sich die ohnehin locker gepackte amorphe Matrix in einen „polykristallinen Schwamm“ aus SiC und C um [A 2].

Um ^{195}Au -Diffusionsuntersuchungen am polykristallinen Zustand der borfreien Keramik durchführen zu können, sind $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ -Proben 50 h lang bei 1600°C ausgelagert worden. Anschließend wurde in diese Proben am On-Line-Isotopenseparator (ISOLDE) des Europäischen Kernforschungszentrums (CERN) in Genf radioaktives ^{195}Au implantiert. Dann sind die Proben in konventionellen Rohröfen zwischen 849°C und 1020°C 2 h bis 45 h 30 min lang getempert worden. Die zu diesen Diffusionsexperimenten gehörenden Profile sind im Abbildungsteil des Anhangs, Abschnitt A.5, zusammengestellt. Abb. A1 zeigt das Implantationsprofil, in den Abbn. A2 bis A9 sind die Diffusionsprofile zu sehen. Aus den Profilen konnten die ^{195}Au -Diffusionskoeffizienten durch Anpassungen einer geeigneten Lösung der Diffusionsgleichung gewonnen werden [A 3]. Die so bestimmten ^{195}Au -Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle A1 in Abschnitt A.4 zusammengestellt. Zur weiteren Auswertung sind sie in das Arrhenius-Diagramm in Abb. A10 eingetragen worden. Die durchgezogene Gerade repräsentiert das an diese Daten angepasste Arrhenius-Gesetz ($H = 2,0 \text{ eV}$; $D_0 = 5,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Bei diesen Arrhenius-Parametern fällt auf, dass D_0 noch kleiner ist als bei der ^{195}Au -Diffusion in bei 1200°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ ($D_0 = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Vermutlich erfolgt die Diffusion von ^{195}Au in der polykristallinen Keramik entlang den Korngrenzen der Kristallite aus SiC und C.

A.1.2 ^{11}C -Selbstdiffusion in Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Eine weitere Materialklasse, die in den letzten Jahren großes Aufsehen erregt hat, sind Kohlenstoff-Nanoröhrchen [A1,A4–A6]. Es handelt sich hierbei um winzige Röhrchen mit Wänden, die aus einem Kohlenstoffgerüst bestehen. Im Prinzip sind sie die „großen Brüder“ der Fullerene. Mittlerweile hat man eine Vielzahl unterschiedlicher CNTs beobachtet. Es gibt einzelne CNTs, und es gibt CNTs, die auf Substraten aufgewachsen sind. Man unterscheidet zwischen CNTs, deren Wände nur aus einer Atomlage bestehen (single-wall CNTs) und CNTs, bei denen die Wände mehrere Atomlagen dick sind (multi-wall CNTs). Bei den CNTs, die auf Substraten aufgewachsen werden, gibt es eine Untergruppe, die sog. aligned carbon nanotubes [A 1,A 4–A 6]. Dabei handelt es sich um Schichten, in denen die einzelnen Kohlenstoffröhrchen parallel, wie die Borsten einer

Bürste, ausgerichtet sind. Derartiges Material ist für Diffusionsuntersuchungen von Kusunoki vom Japan Fine Ceramic Center, Nagoya, Japan, zur Verfügung gestellt worden [A 1]. Leider waren nur sehr wenige Proben erhältlich, die für Diffusionsuntersuchungen zudem fast zu klein waren (Kantenlängen zwischen 3 und 5 mm). Die CNT-Schichten besaßen eine Dicke von ca. 500 nm. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben (Abbn. A11 bis A13) ergaben, dass die einzelnen Kohlenstoffröhrchen nicht über die ganze Probenoberfläche hinweg ausgerichtet waren; vielmehr gab es Bereiche, in denen die CNTs regellose Ausrichtungen besaßen. Dennoch konnte ein Implantationsprofil und ein Diffusionsprofil bei ca. 1330°C bestimmt werden. Diese Profile sind in den Abbn. A14 und A15 zu sehen. Bereits beim Implantationsprofil fallen die große Tiefe auf, in die ^{11}C bei der 24 keV-Implantation geschossen wurde ($x_0 = 89$ nm), sowie die große Breite des Profils ($\sigma = 60,7$ nm). Wenn man sich allerdings klar macht, dass es sich bei diesem Material um unzählige, winzige, hohle Röhrchen handelt, ist eine derartige Radiotracer-Verteilung nicht weiter verwunderlich. Da das Diffusionsprofil gegenüber dem Implantationsprofil nur geringfügig verbreitert ist ($\Delta\sigma = 12,8$ nm), kann nicht entschieden werden, ob die etwas größere Breite des Diffusionsprofils ($\sigma = 73,5$ nm) wirklich diffusionsbedingt ist oder ob es sich dabei um eine statistische Schwankung der ^{11}C -Verteilung bei der Implantation handelt.

A.2 Fehlerbetrachtung

Der zweite Teil des Anhangs soll dazu dienen, die gemachten Fehler abzuschätzen. Bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten gibt es im Wesentlichen zwei Fehlerquellen. Hierbei handelt es sich einerseits um die Messfehler (Abschnitt A.2.1) und andererseits um die Fehler, die sich bei Anpassungen geeigneter Lösungen der Diffusionsgleichung an Profile ergeben (Abschnitt A.2.2). Die dadurch sich ergebenden Fehler in den Diffusionskoeffizienten bedingen wiederum die Hauptfehler in den Diffusionsparametern, die durch Anpassung von Arrhenius-Gesetzen an die Diffusionskoeffizienten gewonnen werden.

A.2.1 Messfehler

Zunächst sollen die Fehler diskutiert werden, die beim Messvorgang gemacht werden. Die Fehler bei der Bestimmung jedes einzelnen Diffusionsprofils setzen sich zusammen aus denen bei der Diffusionstemperatur (Abschnitt A.2.1.1), der Radioaktivitätsbestimmung (A.2.1.2) und der Messung der Abtragerate für die Tiefenprofilanalyse (A.2.1.3). Diese Messfehler pflanzen sich fort und wirken sich auf die Genauigkeit der Diffusionskoeffizienten aus (Abschnitt A.2.1.4).

A.2.1.1 Diffusionstemperatur

Die Diffusionstemperaturen sind größtenteils in einem konventionellen Rohrofen der Firma Gero durchgeführt worden. Bei einer Diffusionstemperatur wird die Probenoberfläche mit Hilfe eines Typ-S-Thermoelements (Pt90%Rh10%-Pt) gemessen. Die Probe befindet sich unter Vakuum oder in einem Schutzgas in einer Quarzampulle. Die Quarzampulle wird auf ein Keramikschiffchen gelegt, das auf zwei AlO₂-Keramikstäben gelagert ist. In einem der Keramikstäbe befinden sich die Thermoelementdrähte. Die Keramikstäbe werden möglichst mittig im Rohrofen positioniert. Für eine Diffusionsglühung werden der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht, die Keramikstäbe herausgezogen, das Keramikschiff mit der Ampulle platziert und alles in den heißen Ofen zurückgeschoben. Die Temperatur des Ofens kann während der Temperaturen auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genau gehalten werden. Der Messfehler des Thermoelements ist mit $\pm 2^\circ\text{C}$ angegeben. Nimmt man noch den Fehler hinzu, der dadurch verursacht wird, dass die Temperatur nicht exakt auf der Probenoberfläche gemessen wird, so kommt man auf einen maximalen Fehler der Temperaturmessungen bei den Diffusionstemperaturen im konventionellen Rohrofen von ca. $\pm 5^\circ\text{C}$. Bei Temperaturen in der Gegend von 1000°C (ungefährer Durchschnittswert der Diffusionstemperaturen in dieser Arbeit) entspricht dies einem relativen Fehler von $\pm 0,5\%$.

Größere Ungenauigkeiten entstehen bei der Messung der Diffusionsdauern. Da die Proben mit dem Thermoelement kalt in den heißen Ofen geschoben werden, vergeht eine Aufheizzeit, bis Probe und Thermoelement die Diffusionstemperatur erreicht haben. Diese

beträgt im konventionellen Rohrofen ca. 5 min. Um die Messfehler der Temperdauern so gering wie möglich zu halten, wurden Diffusionstemperaturen unter 20 min nicht in dem konventionellen Rohrofen durchgeführt. Hängen die Diffusionskoeffizienten nach einem Arrhenius-Gesetz von der Temperatur ab, so trägt nur der Bruchteil der Aufheizzeit zu einer signifikanten Verfälschung der Temperdauer bei, der verstreicht, wenn die Probe schon fast die gewünschte Diffusionstemperatur erreicht hat. Daher wurde mit der Messung der Temperdauern erst begonnen, wenn die Proben nur noch ca. 10°C kälter waren als die Diffusionstemperatur. So war es möglich, den Fehler in den Temperdauern infolge der Aufheizphasen auf ca. 2 min zu reduzieren. Bei einer Temperung von 20 min ergibt sich somit ein relativer Fehler von nur etwa $\pm 10\%$. Deshalb wurde auf eine Korrektur der Temperdauer verzichtet, da die Fehler, die durch die Anpassungen der Profile verursacht werden, bei Weitem größer sind.

Bei einigen Messungen mit den Radioisotopen ^{71}Ge und ^{195}Au waren, trotz der langen Halbwertszeiten dieser Elemente, Temperdauern von nur wenigen Minuten erwünscht. Da aus o.a. Gründen im konventionellen Rohrofen nur Temperdauern größer 20 min sinnvoll sind, wurden die Proben für diese Diffusionsexperimente in dem Bornitrid-Ofen getempert, der für die Messung der Diffusion kurzlebiger Isotope angeschafft worden war. Dieser Ofen ist auf extrem kurze Aufheizraten optimiert (500°C/min). In ihm kann die Temperatur während der Temperungen ebenfalls auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genau eingestellt werden. Da die Temperatur bei diesen Experimenten mit einem Typ-C-Thermoelement direkt am Ort der Probe gemessen wird und der Ofen auf diese Temperatur geregelt wird, entstehen bei diesem Temperverfahren keine weiteren Fehler. Die Messgenauigkeit der Typ-C-Thermoelemente ist mit 0,5 % der Anzeige angegeben. Das entspricht bei einer Diffusionstemperatur von 1000°C – wie im konventionellen Rohrofen – einem Fehler von $\pm 5^\circ\text{C}$. Da die Temperungen bei den Diffusionsuntersuchungen mit den kurzlebigen Radioisotopen ^{11}C und ^{31}Si in analoger Weise durchgeführt wurden, ist der Fehler der Temperaturmessung bei diesen Experimenten ebenfalls in der gleichen Größenordnung.

A.2.1.2 Radioaktivitätsbestimmung

Der Fehler bei der Bestimmung der Radioaktivität einer Schicht ergibt sich nach der Poisson-Statistik zu \sqrt{N} , wobei N die Anzahl der registrierten Zerfälle ist. Der relative

Fehler bei der Radioaktivitätsbestimmung ist folglich $1/\sqrt{N}$. Er war zumeist vernachlässigbar klein, da die Radioaktivitäten der einzelnen Schichten immer recht hoch waren und somit viele Zerfälle während des Messzeitraums erfolgten. Im Falle schwach radioaktiver Proben wurde versucht, die Anzahl der detektierten Zerfälle durch die Wahl längerer Messzeiten auszugleichen.

A.2.1.3 Tiefenprofilanalyse

Der mit Abstand größte Messfehler wurde bei der Bestimmung der Abtrageraten gemacht. Zu deren Messung wurde während der Ionenstrahlzerstäubung auf der Probenoberfläche eine Maske – in Form von möglichst kleinen Leit-C-Tröpfchen – aufgebracht, die nach der Ionenstrahlzerstäubung entfernt wurde. Unter diesen Tröpfchen wird kein Probenmaterial abgetragen. Dadurch entstehen auf den Probenoberflächen kleine Stufen, deren Höhe mittels eines optischen oder eines mechanischen Höhenmessgeräts gemessen werden kann. Um diese Stufen möglichst genau zu messen, müssen die Probenoberflächen sehr glatt und, wenn möglich, auf Spiegelqualität poliert sein. Ist dies der Fall, so beträgt der Fehler bei der Bestimmung einer 200 nm großen Stufe ca. ± 20 nm. Er liegt also in der Größenordnung von 10 %. Sind dagegen diese Anforderungen nicht erfüllt, wie dies bei allen $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ -Proben der Fall war, so ist im Einzelfall eine direkte Bestimmung der Abtrageraten der Keramik nicht möglich. In solchen Fällen wurde – wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben – während der Ionenstrahlzerstäubungen neben die Probe ein Siliziumplättchen geklebt, und die Stufenhöhen auf diesem gemessen. Um die Gesamthöhe des von der Probe abgetragenen Materials zu berechnen, muss das Abtrageratenverhältnis von Silizium zu der Probe geeicht werden. Dies ist durch drei Messungen an $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ -Proben mit besonders glatten Oberflächen geschehen, die eine direkte Messung der Stufenhöhen nach der Ionenstrahlzerstäubung auf diesen Proben erlaubten. Dabei ergab sich ein Abtrageratenverhältnis von Keramik/Silizium = $2,1 \pm 0,2$.

Für die Berechnung der Abtrageraten aus den Stufenhöhen muss man diese noch durch die Abtragedauer dividieren. Dabei wurde der Fehler bei der Messung der Abtragedauer vernachlässigt.

Bei der Bestimmung der Abtragerate in der oben beschriebenen Weise ergibt sich bei Proben mit guter Oberflächenqualität ein relativer Fehler von 10 % und bei Proben schlechter Oberflächenqualität von ca. 15 %.

A.2.1.4 Auswirkungen auf die Diffusionskoeffizienten

Anhand der Messfehler kann nun mit Hilfe des Verfahrens der Gaußschen Fehlerfortpflanzung der Fehler der Diffusionskoeffizienten, ΔD , zu

$$\Delta D = \sqrt{\left(\frac{2x_D \Delta x_D}{4t}\right)^2 + \left(\frac{x_D \Delta t}{4t^2}\right)^2} \quad (\text{A.1})$$

berechnet werden. Hierbei ist x_D die gemessene Diffusionslänge und Δx_D der Fehler in der Diffusionslänge. In ihn geht hauptsächlich der Fehler in der Abtragerate ein. t ist die Temperdauer und Δt ihr Fehler.

Mit Gl. (A.1) kann z.B. der Messfehler für den Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au im Herstellungszustand von $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach einer Temperung für 20 min bei 1327°C (Tabelle 12) berechnet werden. Bei der sehr kurzen Temperdauer (20 min) und der kleinen Diffusionslänge von $x_D = 150,9$ nm ist dieser Fehler ziemlich groß:

$$D = (5,9 \cdot 10^{-11} \pm 3,3 \cdot 10^{-12}) \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

Der relative Messfehler beträgt somit knapp 6 %.

Mit diesem Beispiel soll klar gemacht werden, von welcher Größenordnung der Messfehler bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten ist. Auf jeden Fall ist der relative Messfehler kleiner als 10 %.

A.2.2 Fehler durch Anpassungen

In diesem Abschnitt sollen die Fehler abgeschätzt werden, die durch die Anpassungen geeigneter Lösungen der Diffusionsgleichung an die Diffusionsprofile gemacht wurden. Es zeigt sich, dass die Anpassungsfehler weit größer sind als die Messfehler. Somit sind auch die Fehler in den Diffusionsparametern im Wesentlichen eine Folge der Anpassungsfehler. Um Aussagen über die Größenordnungen beider Fehler zu erhalten, werden unterschiedliche Anpassungen von Diffusionsprofilen und Arrhenius-Gesetzen exemplarisch vorgenommen.

A.2.2.1 Fehler bei den Diffusionsprofilen

Bevor typische Fehler infolge unterschiedlicher Anpassungen an Diffusionsprofile aufgezeigt werden, soll zunächst die Lösung der Diffusionsgleichung, die an die Diffusionsprofile angepasst wurde, näher betrachtet werden.

Bei allen Diffusionsuntersuchungen wurden die Radiotracer-Atome in die Proben implantiert. Die Radiotracer-Verteilungen nach den Implantationen sind gaußförmig. An diese Implantationsprofile wurden deshalb Gauß-Funktionen angepasst, deren Parameter als Anfangsbedingungen in die Lösungen der Diffusionsgleichung eingehen. Bei der Implantation wurden die Radiotracer-Atome in Tiefen zwischen 20 und 100 nm unter der Probenoberfläche deponiert. Da in der Regel die Diffusionslängen wesentlich größer sind, wurde die Diffusion durch die Oberflächen beeinflusst. Dies muss bei den Lösungen der Diffusionsgleichung in Form von Randbedingungen berücksichtigt werden. Die Oberflächen können die Radiotracer-Atome vollständig oder partiell reflektieren oder als perfekte Senken für diese fungieren. Die besten Anpassungen an die Diffusionsprofile wurden bei Verwendung der Lösung der Diffusionsgleichung für eine total reflektierende Oberfläche erhalten, welche wie folgt lautet [A 3]:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2Dt}{\sigma^2}}} \left[\operatorname{erfc} \left(-\frac{\frac{x_0}{2\sigma^2} + \frac{x}{4Dt}}{\sqrt{\frac{1}{2\sigma^2} + \frac{1}{4Dt}}} \right) \exp \left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2 + 4Dt} \right) + \operatorname{erfc} \left(-\frac{\frac{x_0}{2\sigma^2} - \frac{x}{4Dt}}{\sqrt{\frac{1}{2\sigma^2} + \frac{1}{4Dt}}} \right) \exp \left(-\frac{(x+x_0)^2}{2\sigma^2 + 4Dt} \right) \right]. \quad (\text{A.2})$$

$C(x,t)$ ist die Radiotracer-Konzentration am Ort x zur Zeit t , C_0 die Konzentration der Radiotracer im Maximum des Implantationsprofils, D der Diffusionskoeffizient, σ die Streuung der Gauß-Funktion, die an das Implantationsprofil angepasst wurde, und x_0 die Lage des Schwerpunktes derselben.

Es sei darauf hingewiesen, dass Gl. (A.2) sich in den meisten Fällen nicht perfekt an die gemessenen Diffusionsprofile anpassen lässt. Fast alle Diffusionsprofile besaßen ein Maximum am Ort des Maximums des Implantationsprofils. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der implantierten Radioisotope durch Eigenfehlstellen festgehalten wird, die bei der Implantation erzeugt wurden. Dies wird jedoch durch Gl. (A.2) nicht berücksichtigt. Dennoch konnte Gl. (A.2) an die meisten Diffusionsprofile recht gut angepasst werden, weshalb sie zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten verwendet wurde. Eine quantitative Abschätzung des dabei begangenen Fehlers ist allerdings nicht möglich.

Am schwierigsten waren die Diffusionsprofile für a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ anzupassen. Das liegt vor allem an ihrer ungewöhnlichen Form, die bereits ausführlich in Abschnitt 6.5 diskutiert worden ist. Um eine realistische Abschätzung der Anpassungsfehler zu erhalten, werden im Folgenden zwei Diffusionsprofile, die an der borhaltigen Keramik gemessen worden sind, unterschiedlich angepasst. Das eine ist ein ⁷¹Ge-Diffusionsprofil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ nach Diffusionstemperatur für 17 h bei 1070°C (Tabelle 15). Bei dem anderen handelt es sich um ein ³¹Si-Diffusionsprofil, das ebenfalls in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ nach Diffusionstemperatur für 20 min bei 1240°C gemessen wurde (Tabelle 17). Die unterschiedlich angepassten Profile sind in den Abbn. A16 bis A19 wiedergegeben, die aus diesen Anpassungen gewonnenen Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten in den Tabellen A3 und A4 zusammengestellt. Bei beiden Diffusionsprofilen sieht man, dass Anpassungen, die den

Punkt am Übergang zwischen Bereich α (durch die Implantationsschäden festgehaltene Radiotracer-Atome) und Bereich β (Bereich der „eigentlichen“ Diffusion) mitberücksichtigen, zu ca. 10 % kleineren Diffusionslängen führen. Die Profile weichen aber bei größeren Probentiefen schnell von solchen Anpassungen ab, so dass bei derartigen Anpassungen weniger Datenpunkte auf der angepassten (durchgezogenen) Kurve liegen als bei Anpassungen, welche weniger Punkte im Übergangsbereich zwischen Bereich α und β erfassen. Bei diesen zuletzt genannten Anpassungen liegen mehr Punkte in größeren Profiltiefen auf den angepassten (durchgezogenen) Kurven, und es ergeben sich ca. 30 % größere Diffusionslängen. Diese letzteren Anpassungen berücksichtigen unter Umständen sogar mehr Messpunkte. Allerdings besitzen die Profile noch einen dritten Bereich γ , der durch eine schnelle, weitreichende Diffusion der Radiotracer-Atome entlang von Poren zustande kommt. Da der Übergang von Bereich β zu Bereich γ wesentlich unschärfer ist als der von α zu β , kann bei der zweiten Anpassungsweise zu viel vom „Profilschwanz“ γ mitberücksichtigt werden, der nicht durch Volumendiffusion bedingt ist. Daher wurde versucht, alle Profile so anzupassen, dass möglichst wenig vom „Profilschwanz“ angepasst wird, aber so viele Messpunkte wie möglich auf den angepassten Kurven lagen. Dies bedeutet, dass der tatsächlich gemachte Fehler auf alle Fälle kleiner als die 10-prozentige Abweichung der Diffusionslängen zu kleineren und die 30-prozentige Abweichung der Diffusionslängen zu größeren Werten ist. Betrachtet man diese Werte dennoch als maximale Fehler und schätzt damit die daraus resultierenden Fehler in den Diffusionskoeffizienten ab, so erhält man bei den kleineren Diffusionskoeffizienten einen relativen Fehler von ungefähr 20 % und bei den größeren von ungefähr 80 %.

A.2.2.2 Fehler bei den Diffusionsparametern

An Hand der relativen Fehler der Diffusionskoeffizienten kann man die Fehler in den Diffusionsparametern ermitteln. Hierzu sei exemplarisch das gemeinsame Arrhenius-Gesetz der ^{31}Si - und ^{11}C - Diffusionskoeffizienten in der bei 1600°C vorgetemperten borhaltigen Keramik unter Berücksichtigung der Fehler in den Diffusionskoeffizienten erneut angepasst (Abb. A20). Die Diffusionsparameter, die sich aus Anpassungen ergeben, welche mögliche Fehlern in Betracht ziehen, werden in Tabelle A5 verglichen. Daraus

ergibt sich folgende Abschätzung der maximalen Fehler der Diffusionsparameter: Die Diffusionsenthalpien besitzen einen relativen Fehler von ca. 20 %. Der Fehler der präexponentiellen Faktoren liegt in der Größenordnung von $\pm 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die oben angegebenen Fehler die maximalen Fehler der Diffusionsparameter in der borhaltigen Keramik, also unter den ungünstigsten Umständen, sind. In den meisten Fällen werden die Fehler infolge unzulänglicher Anpassungen an die Profilmesspunkte deutlich kleiner sein, vor allem bei den anderen Materialien. Da bei den Anpassungen an die Diffusionsprofile darauf geachtet wurde, immer in gleicher Weise vorzugehen, und Fehler durch teilweises Miterfassen der Bereiche γ der Keramik-Diffusionsprofile möglichst vermieden worden sind, schätzen wir den tatsächlichen Fehler bei der Diffusionsenthalpie auf ca. $\pm 0,2 \text{ eV}$. Die präexponentiellen Faktoren sind vermutlich um eine Größenordnung ungenau.

A.3 Literaturverzeichnis zum Anhang

- A 1 M. Kusunoki, Phil. Mag. Lett. **79** (1999) 153.
- A 2 P. Gerstel, persönliche Mitteilung (2002).
- A 3 J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford 1965.
- A 4 Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal und P.N. Provencio, Science **282** (1998) 1105.
- A 5 J.S. Suh und J.S. Lee, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2047.
- A 6 Z.P. Huang, J.W. Xu, Z.F. Ren und J.H. Wang, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 3845.

A.4 Tabellen im Anhang

Diffusion von ^{195}Au in der kristallinen borfreien Keramik			
Temperatur T [°C]	Diffusionsdauer t	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]
849	45 h 30 min	147,6	$3,3 \cdot 10^{-20}$
877	20 h 30 min	142,6	$6,8 \cdot 10^{-20}$
898	16 h	138,6	$8,3 \cdot 10^{-20}$
928	11 h	153,5	$1,4 \cdot 10^{-19}$
950	6 h	128,7	$1,9 \cdot 10^{-19}$
976	4 h	121,3	$2,5 \cdot 10^{-19}$
992	2 h	104,0	$3,4 \cdot 10^{-19}$
1020	2 h	144,6	$1,4 \cdot 10^{-18}$

Tabelle A 1: Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in der kristallinen borfreien Keramik. Die Tabelle enthält zudem Angaben über die Temperaturen und Diffusionsdauern bei diesen Experimenten.

Anpassungen von Gauß-Kurven an ^{11}C -Diffusionsprofile in CNTs			
Temperatur T [°C]	Diffusionsdauer t [min]	Streuung σ [nm]	Schwerpunkt x_0 [nm]
RT		60,7	89,0
~1330	20	73,5	83,2

Tabelle A 2: Temperaturen und Diffusionsdauern bei den Experimenten zur ^{11}C -Diffusion in Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Die Streuungen σ und Schwerpunkte x_0 stammen aus Anpassungen von Gauß-Funktionen an die Profile.

Fehler bei Anpassungen an ein ^{71}Ge -Diffusionsprofil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Temperung für 17 h bei 1070°C				
Art der Anpassung	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]	Δx_D [nm]	$\Delta x_D / x_D$
beste Anpassung	173,1	$1,2 \cdot 10^{-19}$		
$x_{D \text{ max}}$	232,1	$2,2 \cdot 10^{-19}$	+59	34%
$x_{D \text{ min}}$	156,1	$9,9 \cdot 10^{-20}$	-17	10%

Tabelle A 3: Zusammenstellung der Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten, die durch unterschiedliche Anpassungen an ein ^{71}Ge -Diffusionsprofil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ gewonnen wurden.

Fehler bei Anpassung an ein ^{31}Si -Diffusionsprofil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Temperung für 20 min bei 1240°C				
Art der Anpassung	Diffusionslänge x_D [nm]	Diffusionskoeffizient D [m^2s^{-1}]	Δx_D [nm]	$\Delta x_D / x_D$
beste Anpassung	47,0	$4,6 \cdot 10^{-19}$		
$x_{D \text{ max}}$	63,7	$8,4 \cdot 10^{-19}$	+13	28%
$x_{D \text{ min}}$	41,4	$3,6 \cdot 10^{-20}$	-6	13%

Tabelle A 4: Zusammenstellung der Diffusionslängen und Diffusionskoeffizienten, die durch unterschiedliche Anpassungen an ein ^{31}Si -Diffusionsprofil in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ gewonnen wurden.

Fehler der Diffusionsparameter bei Anpassungen eines gemeinsamen Arrhenius-Gesetzes an die ^{31}Si - und ^{11}C -Diffusionskoeffizienten für bei 1600°C thermisch vorbehandeltes $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$			
Art der Anpassung	Diffusionsenthalpie H [eV]	präexponentieller Faktor D_0 [m^2s^{-1}]	Fehler ΔH [eV]
beste Anpassung	4,2	$2,3 \cdot 10^{-5}$	
H_{max}	5,0	$9,1 \cdot 10^{-3}$	+0,8
H_{min}	4,0	$8,3 \cdot 10^{-6}$	-0,2

Tabelle A 5: Zusammenstellung der Diffusionsparameter, die bei unterschiedlichen Anpassungen eines Arrhenius-Gesetzes an die ^{31}Si - und ^{11}C -Diffusionskoeffizienten in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ erhalten wurden.

A.5 Abbildungen im Anhang

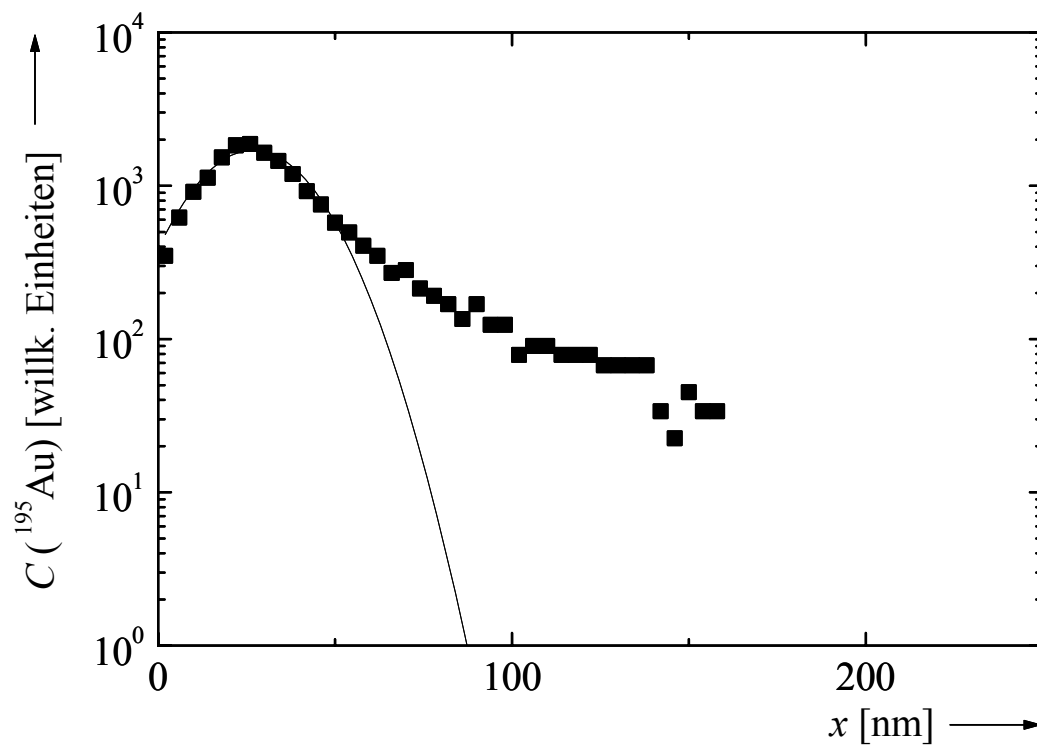


Abbildung A1: Implantationsprofil von ^{195}Au in der kristallinen borfreien Keramik. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

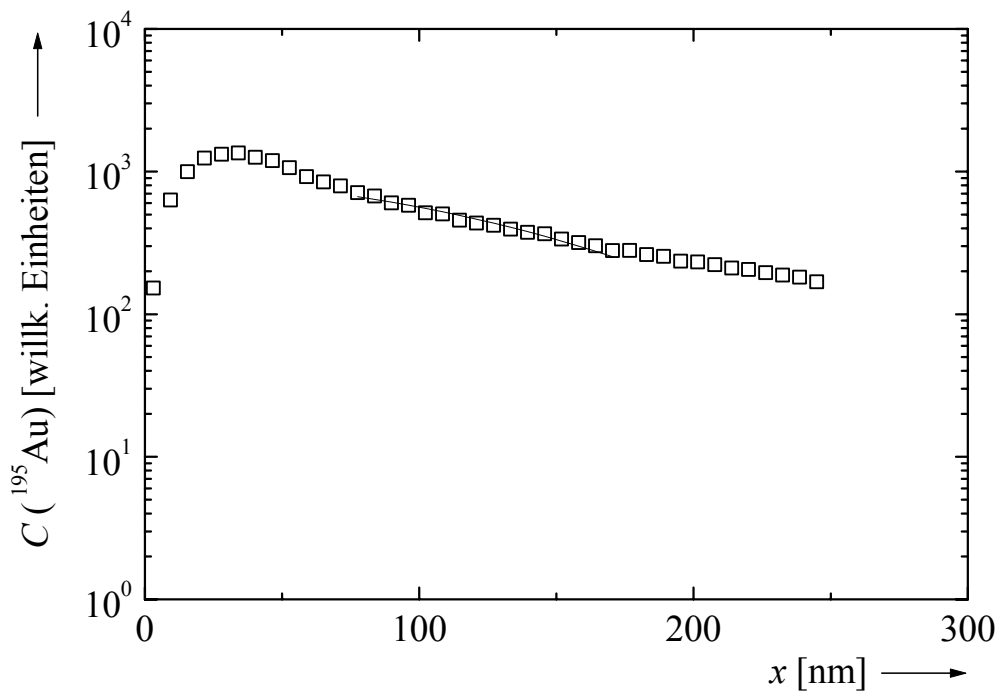


Abbildung A2: ^{195}Au -Profil in der kristallinen borfreien Keramik nach Diffusionstemperatur bei 849°C für 45 h 30 min. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

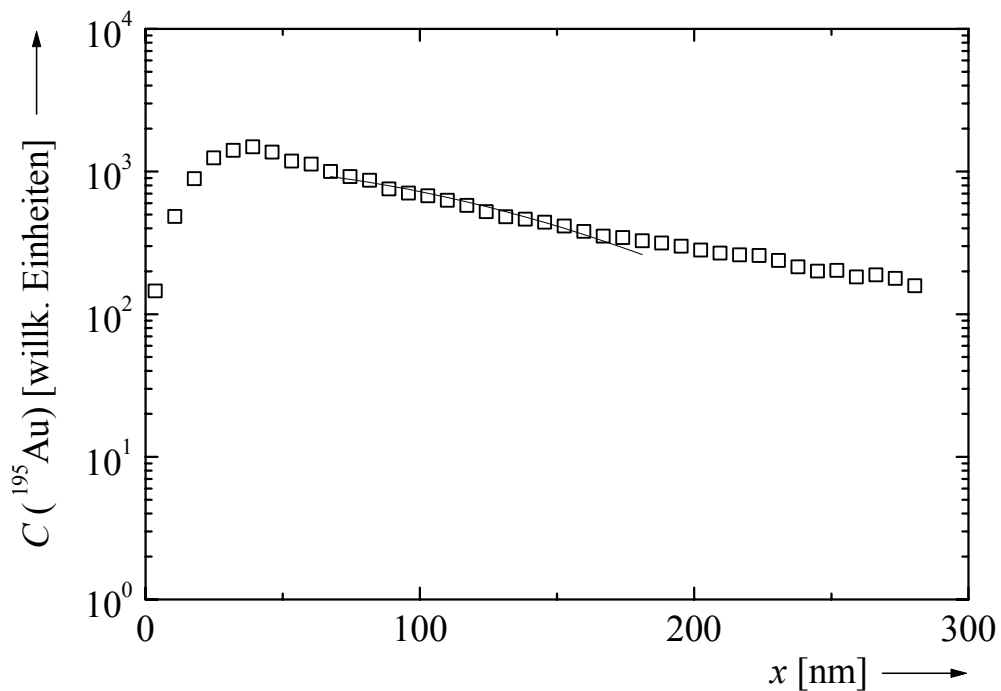


Abbildung A3: ^{195}Au -Profil in der kristallinen borfreien Keramik nach Diffusionstemperatur bei 877°C für 20 h 30 min. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

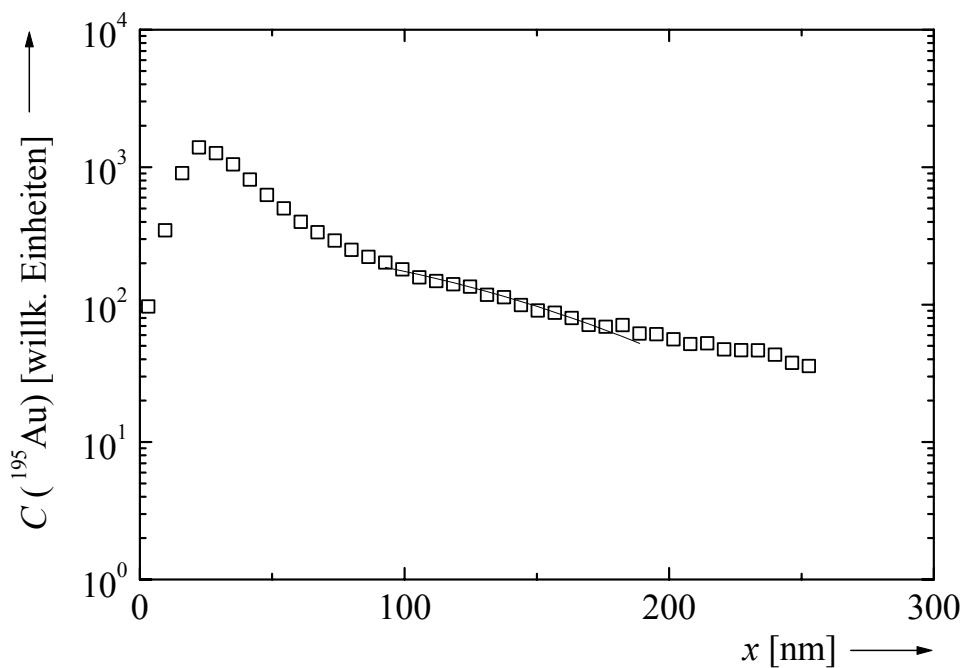


Abbildung A4: ^{195}Au -Profil in der kristallinen borfreien Keramik nach Diffusionstemperatur bei 889°C für 16 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

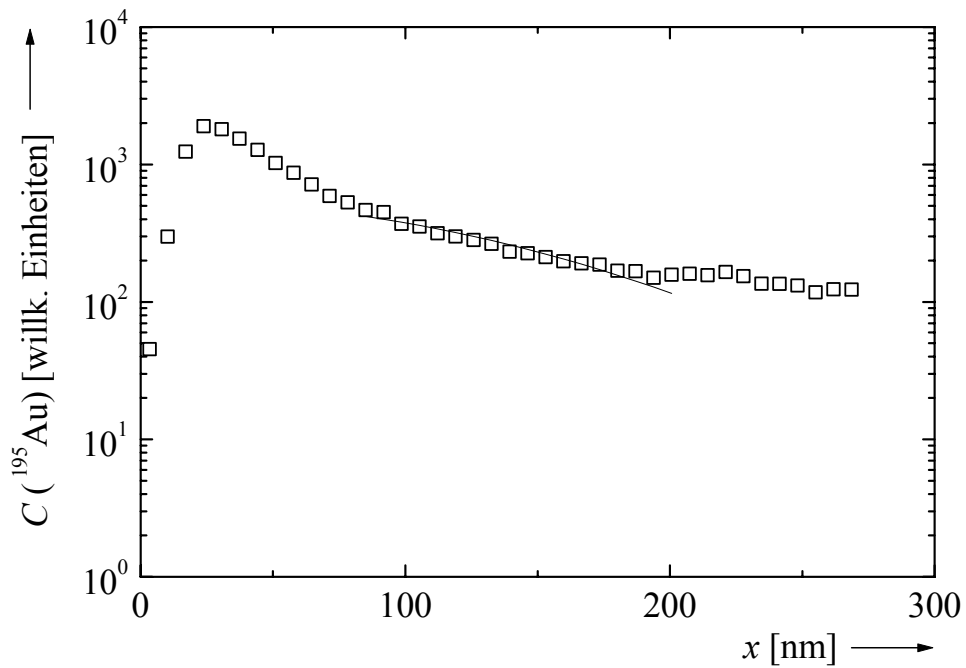


Abbildung A5: ^{195}Au -Profil in der kristallinen borfreien Keramik nach Diffusionstemperatur bei 928°C für 11 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

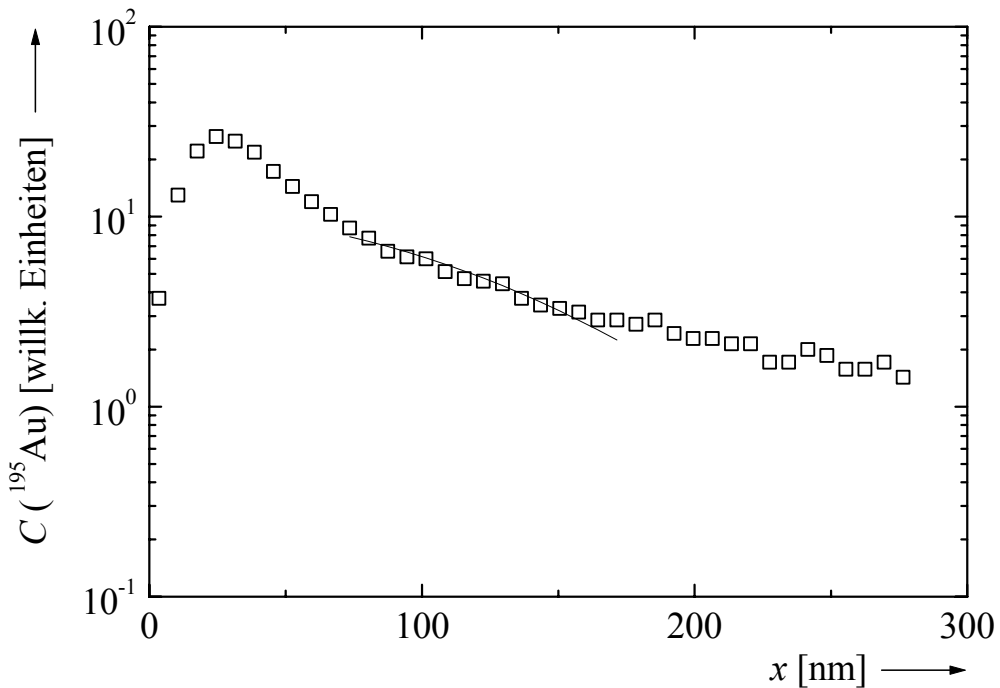


Abbildung A6: ^{195}Au -Profil in der kristallinen borfreien Keramik nach Diffusionstemperatur bei 950°C für 6 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

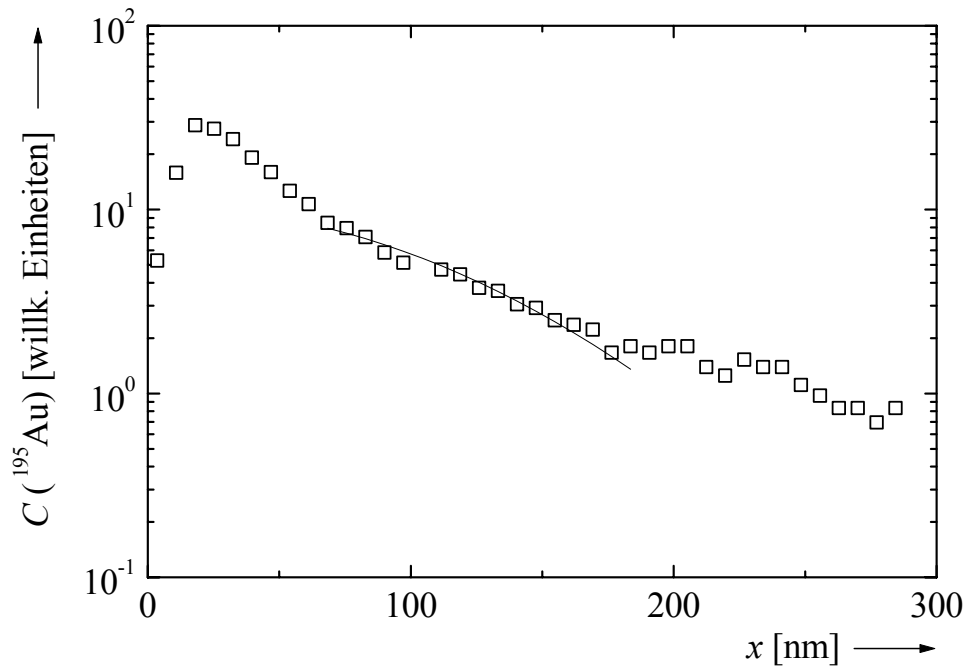


Abbildung A7: ^{195}Au -Profil in der kristallinen borfreien Keramik nach Diffusionstemperatur bei 976°C für 4 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

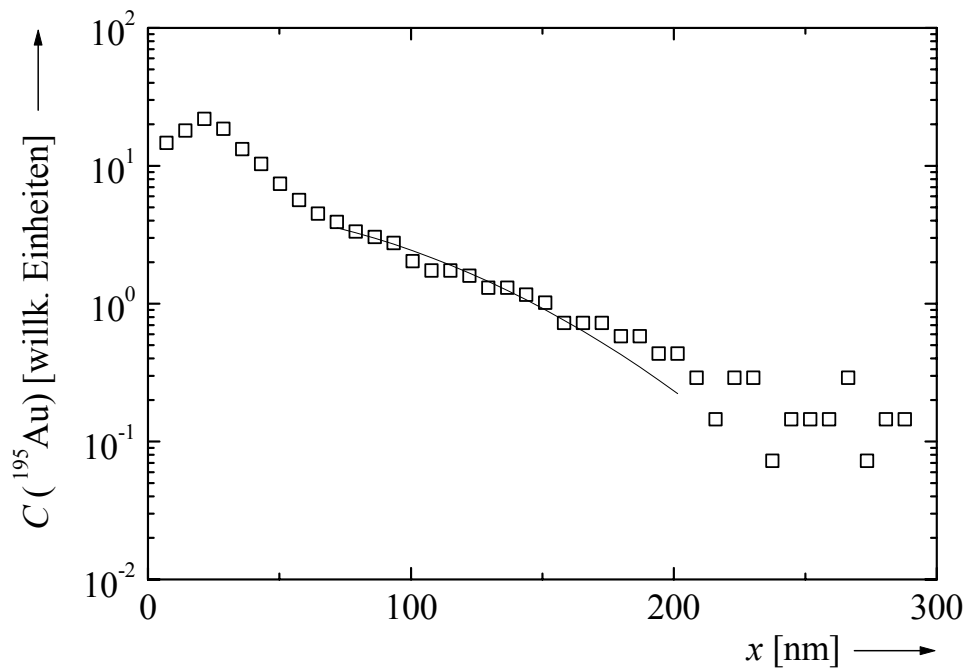


Abbildung A8: ^{195}Au -Profil in der kristallinen borfreien Keramik nach Diffusionstemperatur bei 992°C für 2 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

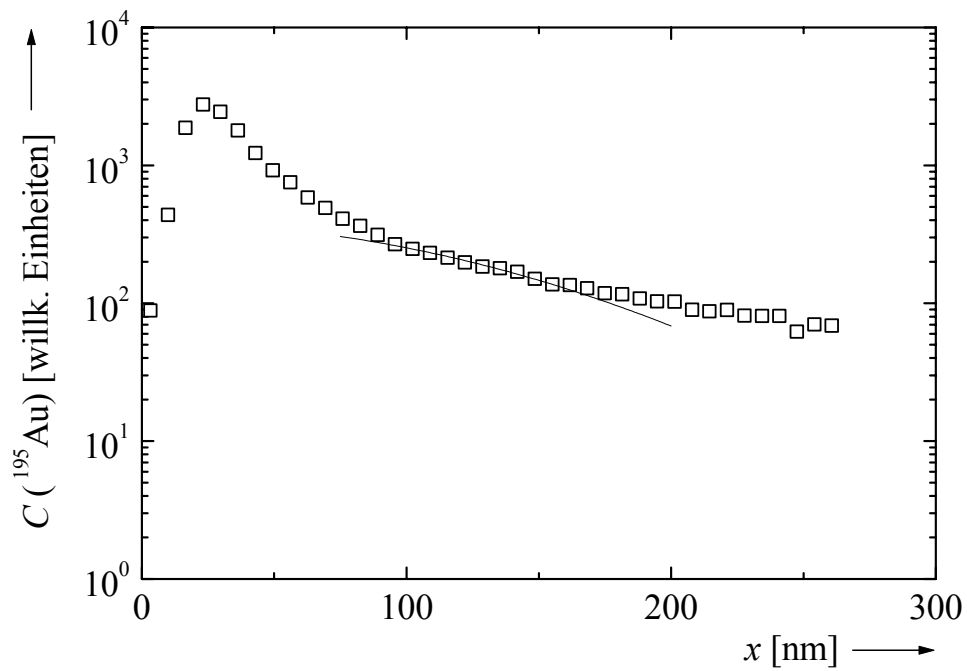


Abbildung A9: ^{195}Au -Profil in der kristallinen borfreien Keramik nach Diffusionstemperatur bei 1020°C für 2 h. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Lösung der Diffusionsgleichung.

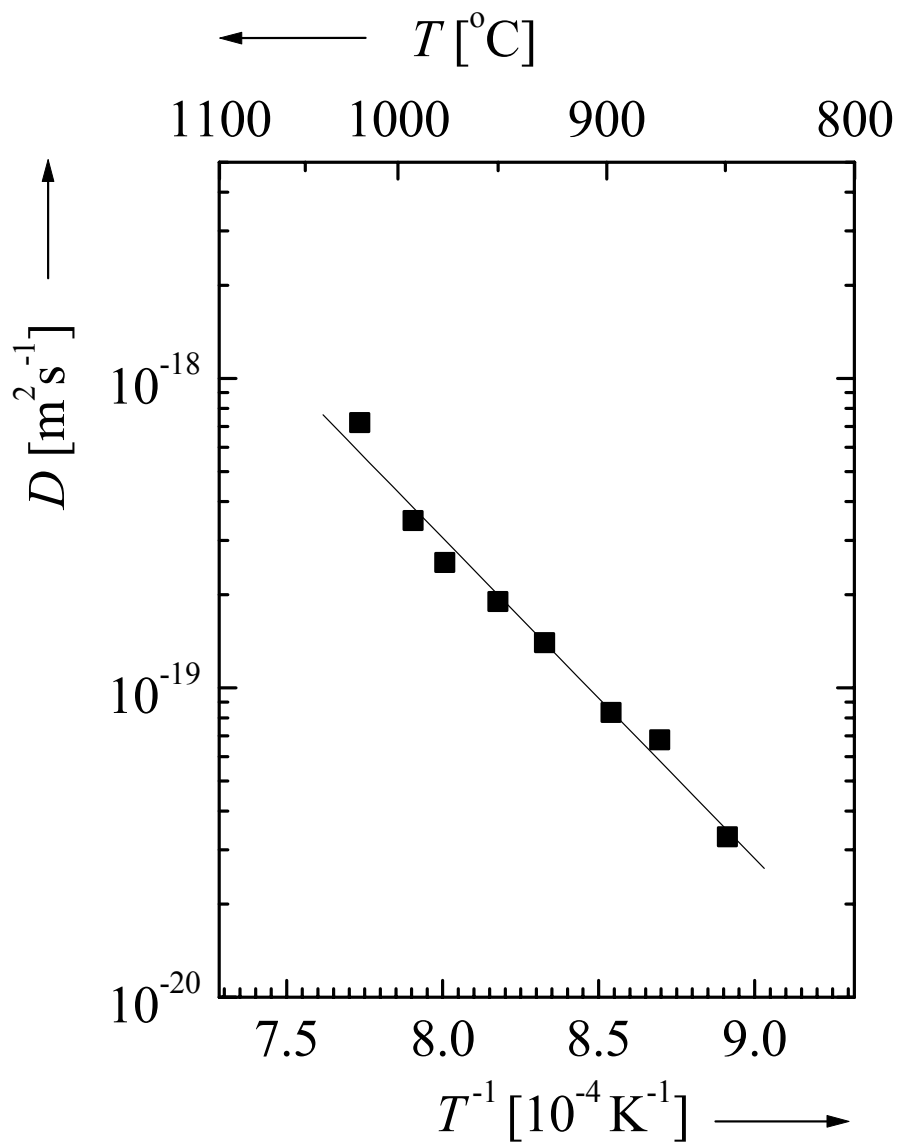


Abbildung A10: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten von ^{195}Au in der kristallinen borfreien Keramik. Die durchgezogene Linie repräsentiert das an die Messpunkte angepasste Arrhenius-Gesetz.

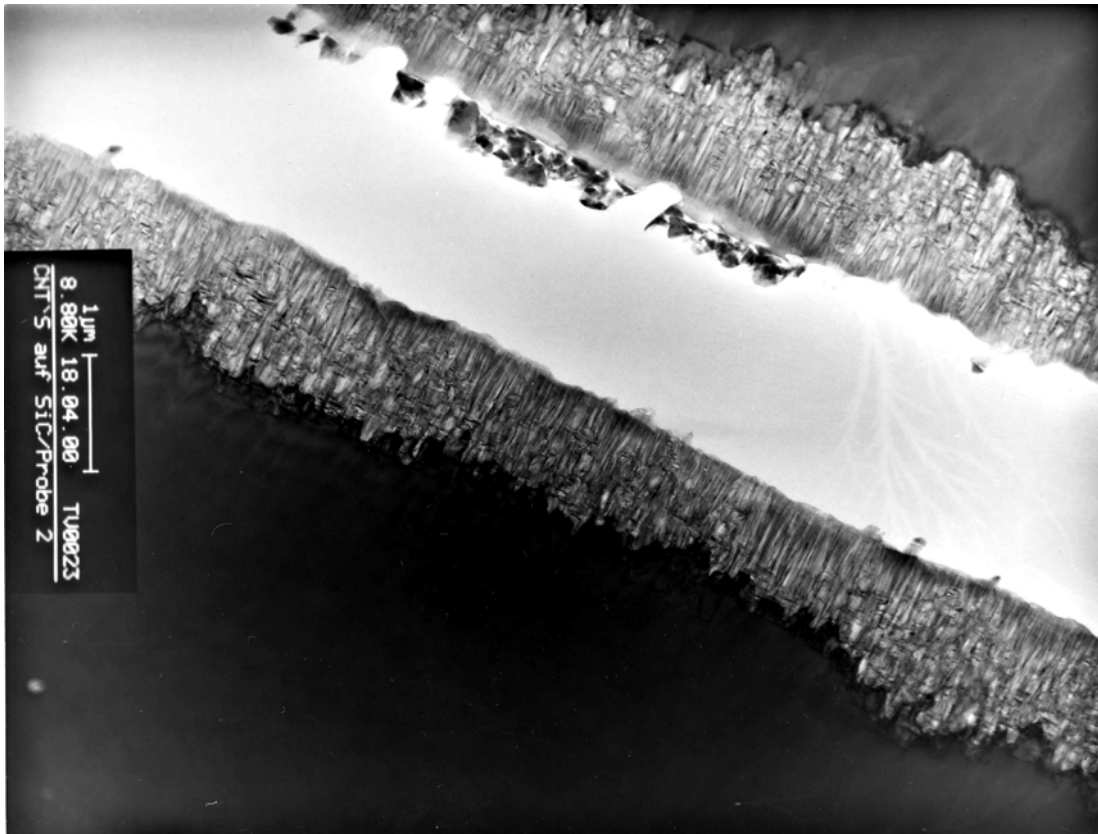


Abbildung A11: TEM-Hellfeldaufnahme der CNT-Schichten. Die CNTs (heller Saum) sind auf einem SiC-Substrat aufgewachsen (dunkle Bereiche). Das ganz helle Gebiet in der Mitte ist der Kleber, der bei der Herstellung des Querschnittspräparats verwendet wurde.



Abbildung A12: TEM-Hellfeldaufnahme der CNT-Schichten mit höherer Auflösung. Die CNTs (heller Saum) sind auf einem SiC-Substrat aufgewachsen (dunkler Bereich). Man erkennt wohl geordnete Bereiche, in denen die CNTs parallel ausgerichtet sind, und Bereiche, in denen die CNTs keine regelmäßige Ausrichtung besitzen.



Abbildung A13: TEM-Hellfeldaufnahme der CNT-Schichten mit höherer Auflösung. Die CNTs (heller Saum) sind auf einem SiC-Substrat aufgewachsen (dunkler Bereich). Man erkennt wohl geordnete Bereiche, in denen die CNTs parallel ausgerichtet sind. Zwischen den CNTs und dem Substrat ist eine amorphe Zwischenschicht aus SiC zu erkennen.

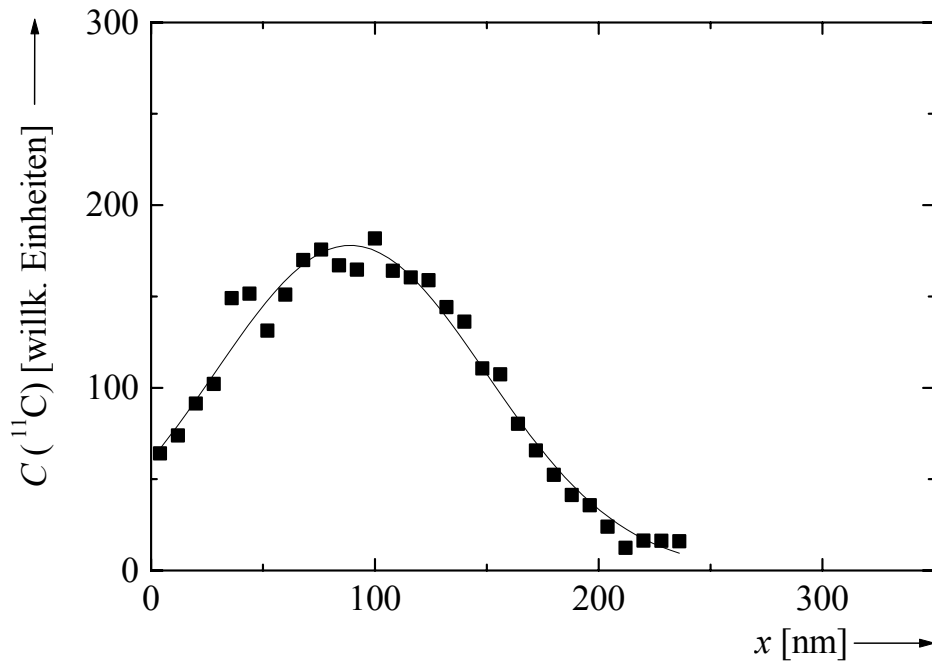


Abbildung A14: Implantationsprofil von ^{11}C in CNT-Schichten. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

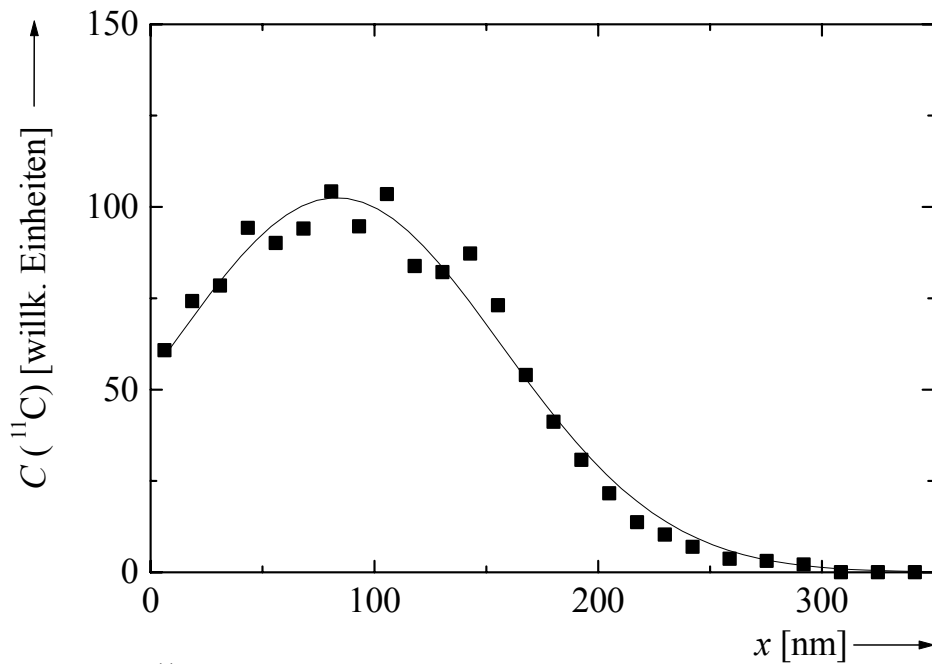


Abbildung A15: ^{11}C -Profil in CNT-Schichten nach Diffusionstemperatur bei ca. 1330°C für 20 min. Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste Gauß-Kurve.

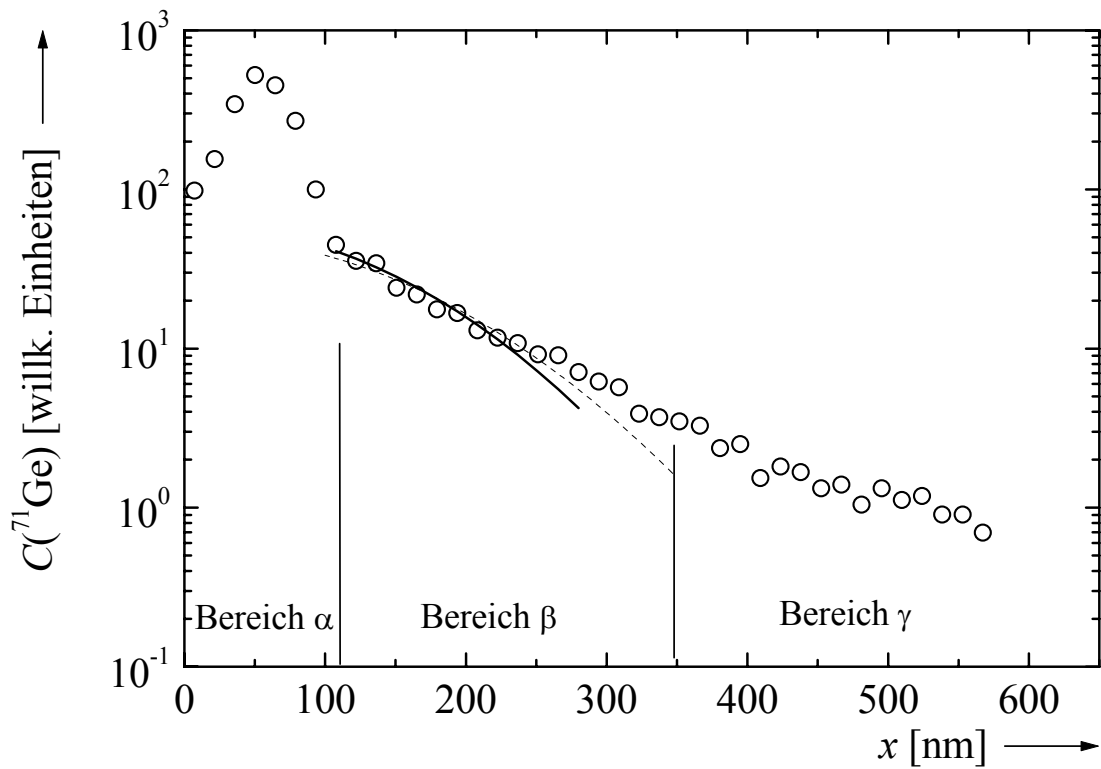


Abbildung A16: Anpassung der Messpunkte 8 bis 20 eines ^{71}Ge -Diffusionsprofils in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Temperung bei 1070°C für 17 h zur Abschätzung des Anpassungsfehlers bei Diffusionsprofilen. Die gestrichelte Kurve ist die beste Anpassung. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung zur Abschätzung einer unteren Grenze des Diffusionskoeffizienten. (Wegen der Definition der Bereiche α bis γ siehe Abb. 120.)

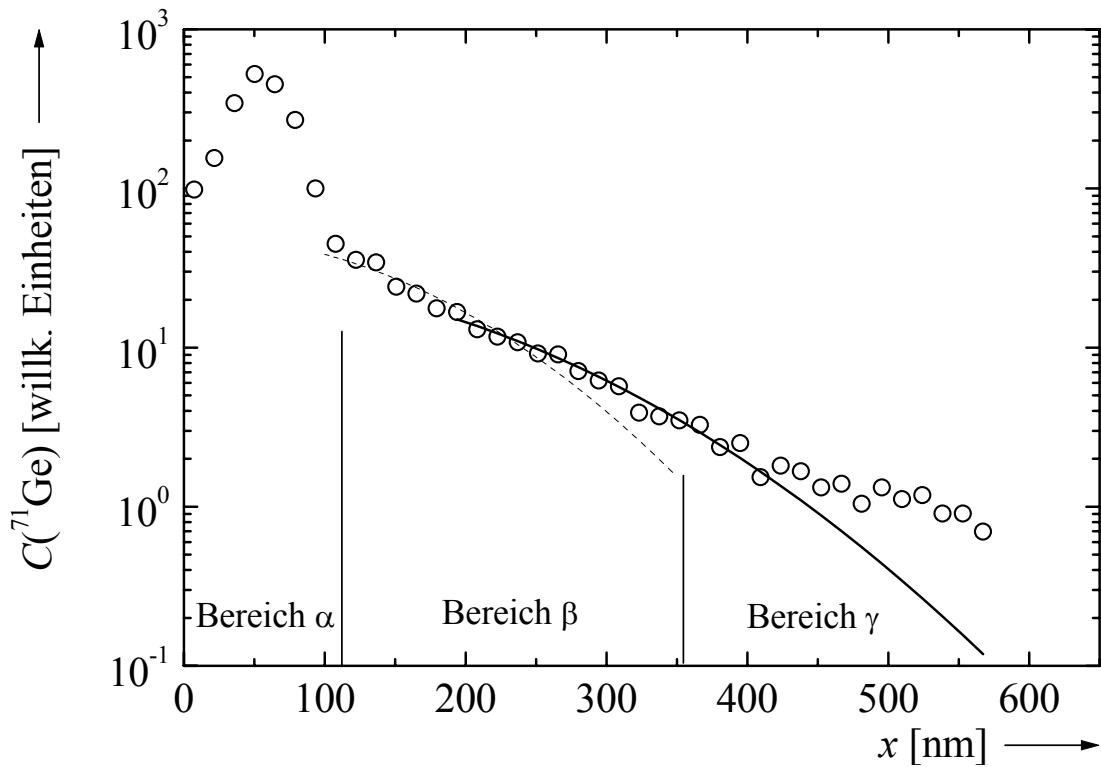


Abbildung A17: Anpassung der Messpunkte 14 bis 50 eines ^{71}Ge -Diffusionsprofils in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Temperung bei 1070°C für 17 h zur Abschätzung des Anpassungsfehlers bei Diffusionsprofilen. Die gestrichelte Kurve ist die beste Anpassung. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung zur Abschätzung einer oberen Grenze des Diffusionskoeffizienten. (Wegen der Definition der Bereiche α bis γ siehe Abb. 120.)

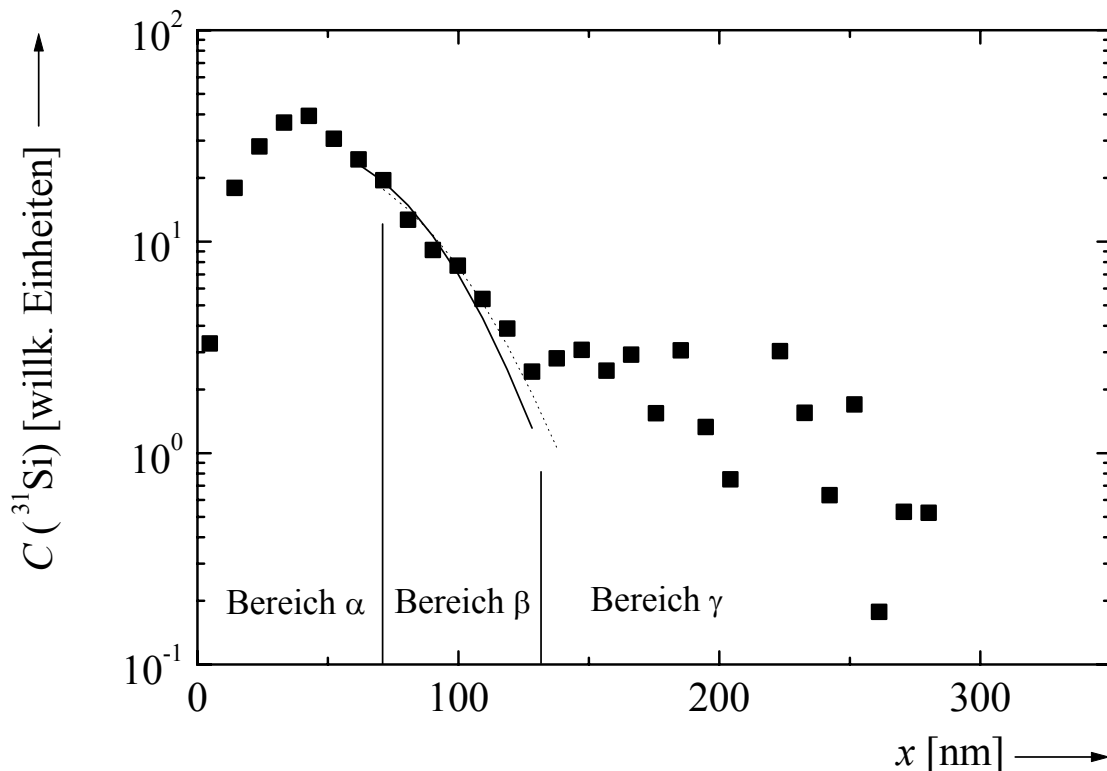


Abbildung A18: Anpassung der Messpunkte 7 bis 14 eines ^{31}Si -Diffusionsprofils in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Temperung bei 1240°C für 20 min zur Abschätzung des Anpassungsfehlers bei Diffusionsprofilen. Die gestrichelte Kurve ist die beste Anpassung. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung zur Abschätzung einer unteren Grenze des Diffusionskoeffizienten. (Wegen der Definition der Bereiche α bis γ siehe Abb. 120.)

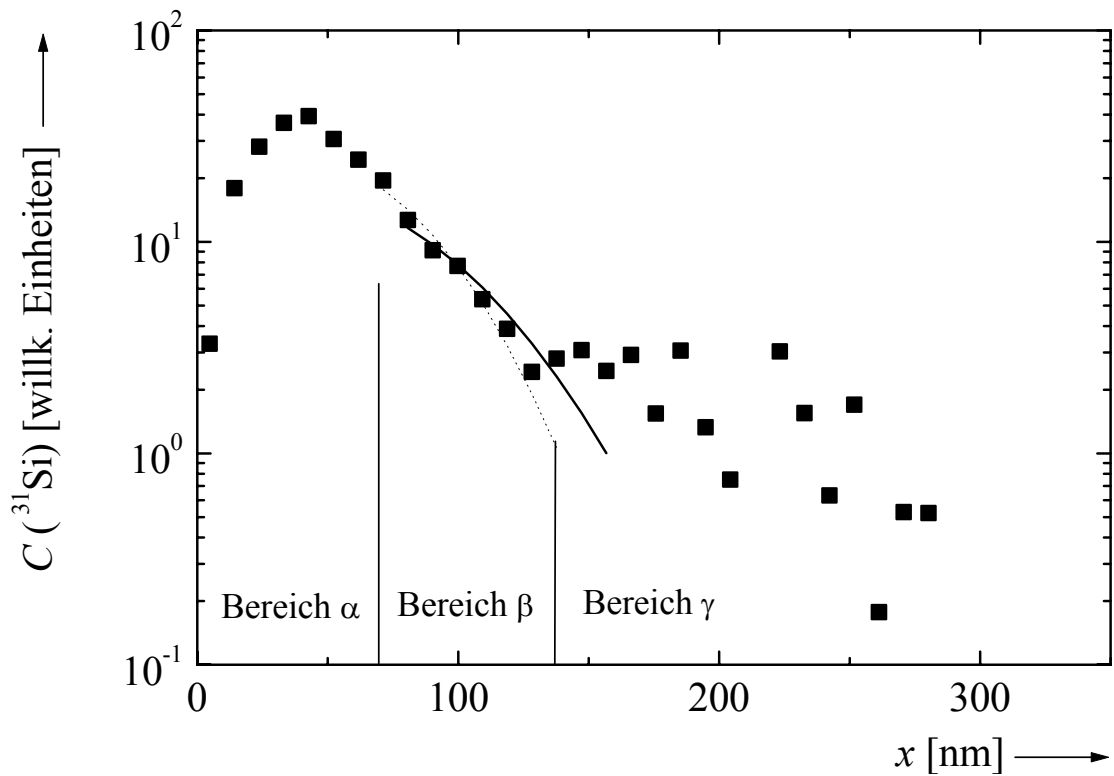


Abbildung A19: Anpassung der Messpunkte 7 bis 14 eines ^{31}Si -Diffusionsprofils in bei 1600°C thermisch vorbehandeltem $\alpha\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ nach Temperung bei 1240°C für 20 min zur Abschätzung des Anpassungsfehlers bei Diffusionsprofilen. Die gestrichelte Kurve ist die beste Anpassung. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung zur Abschätzung einer oberen Grenze des Diffusionskoeffizienten. (Wegen der Definition der Bereiche α bis γ siehe Abb. 120.)

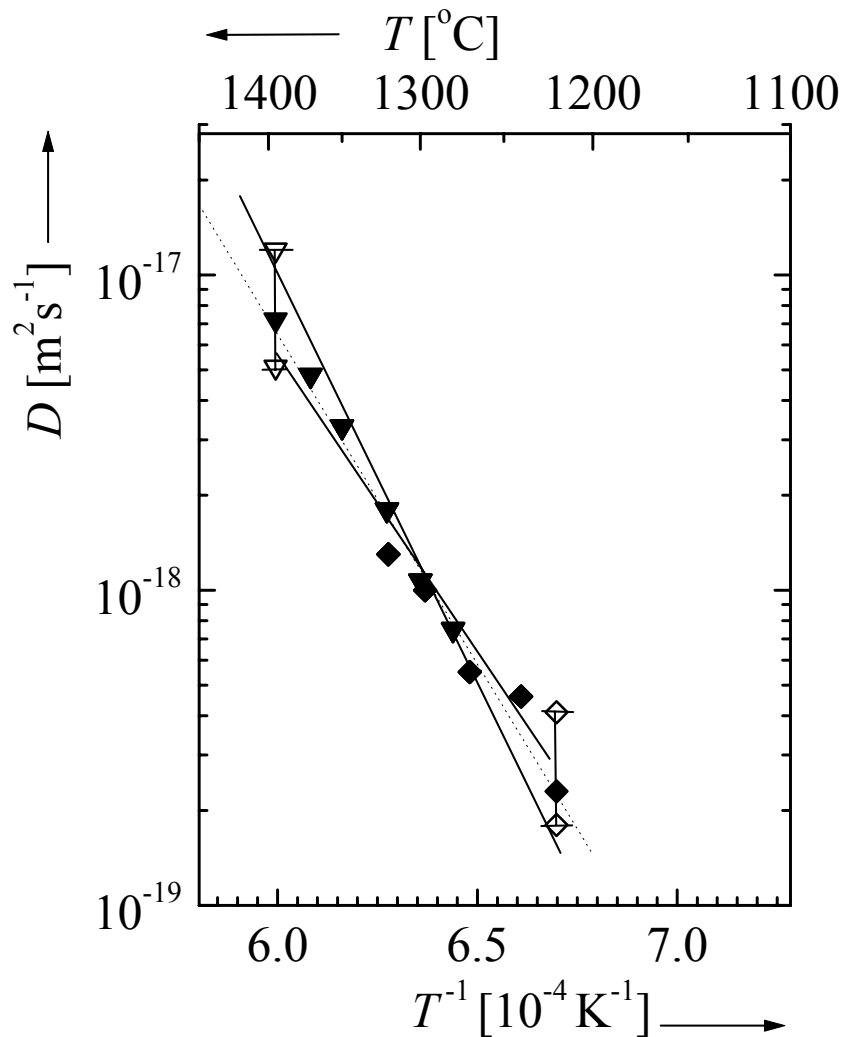


Abbildung A20: ^{31}Si - (\blacklozenge) und ^{11}C - (\blacktriangledown) Diffusionskoeffizienten für bei 1600°C thermisch vorbehandeltes $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (ausgefüllte Symbole). Die durchgezogenen Geraden sind unterschiedliche Anpassungen von Arrhenius-Gesetzen an die Messwerte unter Berücksichtigung der Anpassungsfehler (offene Symbole und Fehlerbalken). Die punktierte Linie repräsentiert die Anpassung eines Arrhenius-Gesetzes an die Messpunkte (ausgefüllte Symbole) ohne Berücksichtigung der Anpassungsfehler.

Mein herzlicher Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere

Herrn Prof. Dr. W. Frank für die interessante Themenstellung, die tolle Betreuung, sowie das stets sehr freundliche Miteinander,

Herrn Prof. Dr. F. Aldinger für die Übernahme des Mitberichts, die interessanten Diskussionen und die zahlreichen Impulse,

Herrn Prof. Dr. H.-R. Trebin und Herrn Prof. H. Kronmüller für die freundliche Aufnahme am Institut für Theoretische und Angewandte Physik und am Max-Planck-Institut für Metallforschung,

Herrn Dr. P. Gerstel vom Pulvermetallurgischen Laboratorium des Max-Planck-Instituts für Metallforschung, Herrn Dr. G. Bilger vom Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart und Frau Dr. M. Kusunoki vom Japan Fine Ceramic Center für die Herstellung und Charakterisierung des Probenmaterials,

Herrn Dr. J. Bill, Herrn Dr. J. Haug und Herrn Dr. Lamparter für die Erläuterungen zur Struktur der Keramiken, die sehr bei der Interpretation der Messdaten geholfen haben,

Frau Dr. A. Burchard, Herrn Dr. M. Dietrich und Herrn Dr. T. Nielsson vom Europäischen Kernforschungszentrum (CERN) in Genf, die uns bei der Implantation der Proben an ISOLDE mit Rat und Tat zur Seite standen,

Dr. K. Freitag, Prof. Dr. D. Eversheim, Herrn J. Bartels, Frau C. Noll und Herrn S. Hinderlich vom Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn für die Durchführung der Germanium-Implantationen und die stets freundliche Betreuung,

Herrn Prof. Dr. J. Räisänen, Herrn P. Laitinen sowie den Herren J. Huikari und A. Nieminen vom Department of Physics der Universität Jyväskylä in Finnland, die die Messungen an IGISOL ermöglicht haben und uns bei deren Durchführung sehr geholfen haben,

Frau M. Kelsch für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen und deren Erklärung,

den ehemaligen Kolleginnen und Kollegen R. Blüher, P. Schaaf, R. Fischer, S. Matics, T. Schuler und P. Scharwaechter für viel Hilfe bei den Experimenten und sehr viele Diskussionen über deren Ergebnisse sowie für ein tolles Arbeitsklima,

den Herren G. Wiederoder und M. Schäfer aus der mechanischen Werkstatt des Instituts für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart für die tolle Zusammenarbeit, das Entschlüsseln völlig unleserlicher Anfertigungsskizzen sowie die immer zuverlässige Fertigstellung aller mechanischen Teile, die dringend für die Strahlzeiten benötigt wurden,

den Mitarbeitern der Glastechnik für das unermüdliche Abschmelzen der Quarzglasampullen und die stets pünktliche Anfertigung zahlloser Teile nach Sonderwünschen,

Herrn und Frau Differt für die Genehmigungen und zügigen Abrechnungen der Dienstreisen,

den Herren der Fahrbereitschaft der Stuttgarter Max-Planck-Institute für die Bereitstellung der Fahrzeuge und das Ertragen des Ärgers, den sie durch Schrammen und Dellen hatten, die bei den Dienstfahrten verursacht worden sind,

meinen Freunden und Verwandten, für die moralische Unterstützung und das gießen meine Pflanzen während zahlloser Dienstreisen.

Ein ganz besonders herzlicher Dank gilt meinem Kollegen Anderas Strohm, der mit mir in den letzten Jahren die Implantationen und Diffusionsmessungen durchgeführt hat. Ich danke Dir nicht nur für die Hilfe bei der Planung der Dienstreisen, den Messungen, den ganzen Diskussionen und der Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse, sondern auch für das stets freundschaftliche Verhältnis und die tolle Arbeitsatmosphäre, ohne die ein Großteil dieser Arbeit nie zustande gekommen wäre.

Tabellarischer Lebenslauf

Lars-Thilo Voß, Rebenweg 3, 71229 Leonberg

1

Personalien	Familienstand : ledig Religion : evangelisch geboren am : 31.12.1971 in : Stuttgart
Schulen	1978-82 Grund- und Hauptschule in Höfingen 1982-91 Johannes-Kepler-Gymnasium in Leonberg 06/1991 allgemeine Hochschulreife mit der Gesamtnote 1,8 1988-89 Schülersprecher der Schülermitverwaltung (SMV) 1988-91 Mitglied der SMV und der Schulkonferenzen
Zivildienst	1991-92 Zivildienstleistender beim Deutschen Roten Kreuz im Rettungsdienst in Leonberg 12/1991 Rettungshelfer mit der Gesamtnote gut
Studium	1992-98 Physik (Diplom) an der Universität Stuttgart 08/1998 Diplom mit der Gesamtnote 1,8 1997-98 Diplomarbeit am Institut für Theoretische und Angewandte Physik: Diffusion von Übergangsmetallen in amorphen Elementhalbleitern unter Teilchenbestrahlung
Promotion	Seit 10/1998 Promotion am Max-Planck-Institut für Metallforschung und am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart
Sprachen:	Sehr gute Kenntnisse der englischen Sprache in Wort und Schrift, Latein, Französisch
Hobbys:	Sport und Musik

Diffusion in Amorphous Precursors of Si–(B–)C–N Ceramics and Related Materials

1 Introduction

This work aims at revealing the basic properties of diffusion in amorphous, covalent solids, namely amorphous (a-)C, a-Si₃N₄, a-Si₄N₃, and a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁, the latter of which is an amorphous, polymer-derived ceramic. For this purpose, *self*-diffusion and *foreign-atom*-diffusion measurements were performed by means of radiotracer techniques, in which the radiotracer atoms were implanted into the specimens [1]. These investigations continue a series of previous studies which have been concerned with the diffusion of ¹⁹⁵Au and ⁷¹Ge in amorphous, covalent solids with simpler structures, such as the elemental semiconductors a-Si and a-Ge [2–5] or the boron-free ceramic a-Si₂₈C₃₆N₃₆ [6–8].

Until recently *self*-diffusion measurements on amorphous, covalent solids with the aid of radiotracer techniques were rather difficult, since (i) self-diffusion below the crystallization temperatures of such solids is very slow and thus in most cases not measurable at all and (ii) the atoms constituting these solids only possess extremely long-lived (e.g., ¹⁴C: half-life $t_{1/2} = 5736$ a) or quite short-lived (e.g., ³¹Si: $t_{1/2} = 2.6$ h, ¹¹C: $t_{1/2} = 20.4$ min, or ¹³N: $t_{1/2} = 9.96$ min) radioisotopes, which are not appropriate for diffusion measurements.

However, polymer-derived amorphous ceramics, a novel class of lately emerged materials [9], are excellent candidates for investigating self-diffusion in amorphous, covalent solids. Whereas in amorphous elemental semiconductors crystallization sets in prior to self-diffusion (e.g., in a-Si at about 630°C [10]), in amorphous ceramics this is not the case. For instance, in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ considerable self-diffusion occurs well below its crystallization temperature (about 1400°C) [6], which in B-containing amorphous ceramics is even higher (about 1600°C) [11–15]. For this reason, the major part of this thesis is devoted to diffusion in the ceramic a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁.

The problem concerning the short half-lives of radioisotopes being of interest for measuring self-diffusion in amorphous, covalent materials could be solved by developing a

novel technique for measuring diffusivities of short-lived radioisotopes in solids (Sec. 3). With the aid of this technique, the diffusion of ^{11}C in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$, a-C , $\text{a-Si}_3\text{N}_4$, and $\text{a-Si}_4\text{N}_3$ as well as the diffusion of ^{31}Si in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ were studied.

^{71}Ge and ^{195}Au were chosen as additional *foreign-atom* diffusers. Their half-lives (^{71}Ge : $t_{1/2} = 11.2$ d, ^{195}Au : $t_{1/2} = 186$ d) are convenient for diffusion measurements with conventional radiotracer techniques. ^{71}Ge is a close relative of Si and thus, in analogy to crystalline semiconductors [16–18], was expected to diffuse via a mechanism similar to that of Si. By contrast, ^{195}Au is known to undergo an interstitial-like, direct diffusion in the amorphous elemental semiconductors; therefore, it was supposed to be a candidate for direct diffusion in amorphous, covalent solids.

2. Material

A general problem when studying diffusion on amorphous materials is their metastability. This may lead to structural changes during the diffusion anneals. In order to determine the effect of such changes, all diffusion measurements have been performed on both as-produced and pre-annealed specimens. “Pre-annealed” means that the specimens were exposed to different thermal pre-treatments prior to the diffusion experiments. To guarantee that no structural changes superimpose on the diffusion process, in all cases the temperatures of the diffusion anneals were chosen well below the temperature of the preceding thermal pre-treatment.

2.1 $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

In principle, in comparison to other materials, a paramount advantage of ceramics is their ideal combination of great mechanical hardness, high resistance to wear and chemical attack, and high thermal stability. However, in the powder technology usually employed in the production of conventional ceramics, this optimization of properties cannot be achieved, since the sintering additives required in this technique lead to a substantial degradation of the properties mentioned above. By contrast, a recently emerged production route in which Si-(B-)C-N-based ceramics are derived from polymeric precursors does not suffer from these

deficiencies [9]. In this route, first, an organic network is generated by thermal cross-linking of the polymer. In a second step, this network is converted to an amorphous covalent ceramic by means of pyrolysis. Concomitantly the ceramic decomposes in different amorphous phases. In a third thermal treatment, crystallization leads to the final polycrystalline produce. Since both phase separation and crystallization are diffusion-controlled, diffusion studies in polymer-derived ceramics and related materials are of great importance.

In comparison to the (B-containing) ceramic $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$, on which the diffusion of ^{71}Ge , ^{195}Au , ^{31}Si , and ^{11}C has been studied in the present work, the thermal stability of the (B-free) ceramic $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ and thus its technological importance are less. In spite of this, we shall start out with $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$. Because of its simpler microstructure, this was the first a-Si-(B-)C-N-type ceramic on which diffusion studies (namely of ^{71}Ge [6,7], ^{195}Au [6,8], and ^{11}C [6]) have been performed in our laboratory.

X-ray and neutron-scattering experiments on $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ [19] showed that, already in the as-produced state (State 1), directly after pyrolysis at 1050°C for 2 h, this material has undergone a decomposition into two amorphous phases, $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ and a-C, of approximately equal volume fraction and an average size of the $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ domains of 0.6 nm. After subsequent 2 h-anneals at 1200°C (State 2) and 1350°C (State 3) the volume fractions have remained unchanged whereas the domain sizes have grown to 1.4 nm and 2.2 nm, respectively. The phase separation of $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ into a-C and an $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ domains was the motivation for first diffusion measurements on these two amorphous, covalent materials. However, it was not very likely that the amorphous silicon-nitride domains in $a\text{-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ possess precisely the composition Si_3N_4 . Therefore, the influence of “chemical misfits” was tested by performing diffusion studies on amorphous silicon nitride of the unusual composition Si_4N_3 , too.

As demonstrated by nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) [20], in the production of the (B-containing) ceramic $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ by pyrolysis, already during the warming-up stage at about 500°C separation in two amorphous phases sets in, namely in an a-BN-C phase, in which boron nitride is embedded in carbon, and in an amorphous phase whose building blocks are tetrahedra of the composition $\text{Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ ($3 \geq y \geq 1$). In the further course of the pyrolytic treatment, ending with a 2 h-anneal at 1400°C [20], and in subsequent annealing treatments [21,22] (e.g., pre-anneals for 2 h at 1600°C preceding diffusion experiments) growth of the phase domains takes place. Concomitantly, $a\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ undergoes a further separation in tiny SiC crystallites and in an $a\text{-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ phase with continuously decreasing C-content approaching $a\text{-Si}_3\text{N}_4$.

The diffusion was studied in three different types of bulk $a\text{-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ specimens, namely T21-type, WP69-type, and specimens which had been pre-annealed at 1600°C for 2 h. Since the observed differences of the ^{71}Ge -diffusivities in these three specimen types are closely related to their microstructures, for a more detailed description of their microstructure the reader is referred to Sec. 4.3.2.

2.2 a-C

The a-C specimens used in our diffusion studies were $7\times 7\text{ mm}^2$ platelets made from bulk “Sigradur K”, which is produced by pyrolysis at 1000°C [23]. For testing the influence of a thermal pre-treatment, our diffusion measurements were extended to a second kind of a-C, “Sigradur G”. This is derived from Sigradur K by a high temperature treatment at 3000°C . Because all radioisotopes investigated showed identical diffusion behaviour in Sigradur K and Sigradur G, it will not be distinguished between these two modifications of a-C in what follows. This is also justified by transmission-electron-microscopy measurements which did not show any differences in the structures of these two materials.

Amorphous and crystalline carbon have the same short-range order. Both are based on sp^2 -hybridised C-atoms arranged in a layer structure with hexagonal symmetry. Whereas in crystalline (c-)carbon these layers are ordered periodically, in a-C they possess a globular polymeric structure. This special layer ordering is responsible for the amorphous character of a-C.

2.3 a-Si₃N₄ and a-Si₄N₃

The silicon-nitride specimens used in the diffusion studies were $1\text{ }\mu\text{m}$ thick layers of a-Si₃N₄ or a-Si₄N₃, which had been produced by sputter-deposition of Si onto Si-substrates in N₂-atmosphere at fairly low temperatures (about 100°C) [24]. The compositional changes were achieved by varying the N₂-pressure during the production process. Some of the specimens were pre-annealed for 2 h at 1050°C . The amorphousness of the layers was tested by electron diffraction.

Like in c-Si₃N₄, the building blocks of the continuous random a-Si₃N₄ network are tetrahedra with 4 N-atoms at their corners and 1 Si-atom in their centres [25]. In a-Si₃N₄ in the

as-produced state these tetrahedra are imperfect, distorted, and not well arranged. Pre-annealing of a-Si₃N₄ at 1050°C perfects the tetrahedra and arranges them to establish a short-range order resembling the crystalline Si₃N₄ structure.

We propose that the structure of a-Si₄N₃ is very similar to the structure of a-Si₃N₄. In the as-produced state of a-Si₄N₃, short-range ordering is hampered by the enormous Si-excess. Pre-annealing of a-Si₄N₃ at 1050°C leads to a structure that may be constructed from a-Si₃N₄ by replacing 78% of the Si-atoms in the centres of the N-tetrahedra with Si-dumbbells.

3 Experimental

The diffusion measurements were performed by means of radiotracer techniques [1], in which 10¹⁰ to 10¹² radiotracer atoms were implanted into the specimens at the mass separator of Bonn University in Germany (⁷¹Ge), the ion-guide isotope-separator on-line device (IGISOL) of Jyväskylä University in Finland (³¹Si), or the isotope-separator on-line device (ISOLDE) of the European Organization of Nuclear Research (CERN) at Geneva in Switzerland (⁷¹Ge, ¹⁹⁵Au, ¹¹C). The ⁷¹Ge and the ¹⁹⁵Au radioisotopes were implanted with a kinetic energy of 60 keV to depths between 25 and 50 nm; the corresponding data for ³¹Si or ¹¹C are 37 keV and 44 nm or 24 keV and 56 to 92 nm, respectively.

The conventional radiotracer technique, which was used for measuring the diffusivities of ⁷¹Ge and ¹⁹⁵Au, was a four-step profiling technique in which the steps comprised the following procedures: (i) An initial narrow distribution of diffusers was produced by ion-beam implantation. (ii) Next the specimens were diffusion-annealed. The annealing time, t , required in order to achieve a distinct broadening of the initial distribution of the diffusers determines the type of the annealing facility. Whereas for $t \gtrsim 30$ min a conventional tube furnace was used, shorter annealing times required a special rapid-thermal-annealing furnace, which will be described in detail (see this section below). The diffusion anneals were performed in vacuo or in inert-gas atmospheres (N₂ or Ar). (iii) Serial sectioning was done with the aid of ion-beam sputtering. (iv) The concentration profiles of the diffusers, $C(x)$, before annealing (implantation profiles) or after annealing (diffusion profiles) were determined by measuring, section by section, the radioactivity of the removed material, which is proportional to the radiotracer concentration, and the depths x in which the sections had been located.

Since the steps (i) to (iv) are usually performed in different facilities and, in most cases, also at different locations, it takes about 0.5 d to measure a diffusion coefficient with the aid of conventional radiotracer techniques. From the scientific point of view, in the case of solids meaningful diffusion data must comprise the temperature dependencies of the diffusion coefficients, D , since from these information on the diffusion mechanisms can be extracted. In simple cases the temperature dependencies of the tracer diffusion coefficients are of Arrhenius type,

$$D = D_0 \exp(-H / kT) \quad (1)$$

(k = Boltzmann's constant, T = absolute temperature), where the pre-exponential factors, D_0 , and the activation enthalpies, H , are such diffusion-mechanism-characteristic features. For a T -dependence measurement at least 5 to 6 diffusion coefficients are required. As a consequence, the half-lives of radiotracer isotopes used in conventional radiotracer techniques have to be longer than 1 d because the total durations of diffusion experiments [i.e. steps (i) through (iv)] must not exceed some half-lives, since later the radioactive signal has dropped below its detection limit.

To reduce the total durations of the experiments and thus to be able to use short-lived radioisotopes ($1 \text{ d} \gtrsim t_{1/2} \gtrsim 10 \text{ min}$), in our novel technique the steps (i) to (iii) are done in the same set-up, which has to be transportable, as will become clear at once. Concerning step (i), this must be done by implantation at the location where the short-lived radioisotopes are produced. For such radioisotopes, in step (ii) the duration of annealing must be kept short. As a consequence, the diffusional broadening of the implantation profiles that can be achieved is so small that serial sectioning in step (iii) can only be done by ion-beam sputtering. It should be noted that, in addition to the time gained by doing the steps (i) to (iii) in the same set-up, the unavoidable shortness of step (ii) and the time-saving ways in which the steps (i) and (iii) are carried out are essential for keeping the total durations of the experiments below some half-lives, where, as mentioned above, $1 \text{ d} \gtrsim t_{1/2} \gtrsim 10 \text{ min}$.

The set-up used for measuring diffusivities of short-lived radioisotopes consists of two vacuum chambers (10^{-6} to 10^{-8} mbar). Fig. 1 shows the main chamber in which the steps (i) to (iii) are carried out. This chamber is flanged to the beamline of the radioisotope accelerator and aligned in such a way that in step (i) the incident beam hits the central part of the specimen.

The specimen holder must resist high temperatures. It must have a low heat conductivity in order to achieve a homogeneous temperature distribution in the annealing furnace in spite of the furnace's small dimensions, and it must allow to measure the specimen temperature

during diffusion annealing. Finally, it must be possible to rotate the specimen holder from the implantation position [step (i)] to the ion-beam-sectioning position [step (iii)]. To fulfil these requirements, the holder is made of two AlO₂ tubes, which are notched at one end for mounting the specimen and also house the wires of the C-type thermocouple (5%W95%Re–26%W74%Re) that is attached to the specimen by pressing.

For diffusion annealing a small boron-nitride tube furnace (length 11.4 cm, inner diameter 2.2 cm) is used, which is fivefold wrapped in Ta-foil to avoid heat losses by radiation and to getter oxygen. In step (ii), the furnace is moved over the specimen holder such that the specimen is located in the centre of the furnace, where the temperature gradient is least (10 K cm⁻¹). In this way, an extraordinarily high heating rate of about 500 Kmin⁻¹ and a high maximum operation temperature of about 1800°C can be achieved.

The ion-beam sputtering is done with air or Ar-gas by means of a commercially available plasma ion gun from tectra GmbH [26], in which the plasma is generated in a small boron-nitride crucible by microwaves. The sputtered-off material is collected on a foil which, after equal periods, is wound up section by section like a film in a camera.

Step (iv) is performed *ex situ*. To this end, the foil holder carrying the foil on which the removed specimen material has been collected is first moved to the second chamber (not shown in Fig. 1). Then this chamber is disconnected from the main chamber and ventilated with N₂ gas, whereas the main chamber remains evacuated and is thus ready for a new implantation run. Next the foil holder is taken out of the second chamber, and the foil is dismantled and cut in sections which correspond to various specimen depths. Finally the radioactivity of each foil section is monitored.

With the set-up described above, for short-lived radioisotopes ($1 \text{ d} \gtrsim t_{1/2} \gtrsim 10 \text{ min}$) tracer diffusion coefficients down to about $10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ can be measured. This lower limit may further be decreased by an order of magnitude if one succeeds in carrying out step (iv) *in situ*, too.

4 Results and discussion

4.1 a-C

Fig. 2 shows a selection of ^{195}Au -diffusion profiles measured on a-C. Obviously, diffusion annealing did not lead to a “normal” diffusion broadening of the implantation profile. Rather the maxima of the radiotracer-atom distributions moved towards the specimen surface. An analogous behaviour was observed for the ^{71}Ge -diffusion. In addition to this profile shifting, a strong out-diffusion of the ^{195}Au - or ^{71}Ge -radiotracer atoms was measured. After the diffusion experiments, in spite of the out-diffusion, the specimens were still quite radioactive. First, it was speculated that this residual radioactivity is due to radiotracer-atoms diffused out during annealing, then became gaseous, and finally condensed on the surfaces while the specimens were cooled down to room temperature. To check this, after the diffusion experiments, the surfaces of some specimens were removed by grinding. By this procedure the residual radioactivity was lowered but not completely removed. From this it was concluded that part of the radiotracer atoms have diffused deep into the specimens. Hence, the diffusivities of ^{195}Au and ^{71}Ge in a-C are high, whereas their solubilities are fairly low.

The preceding interpretation leaves unexplained why during diffusion annealing the maxima of the radiotracer-atom distributions move towards the nearby specimen surface. It might be a consequence of an asymmetric distribution of the vacancies and self-interstitials introduced by the radiotracer-atom implantations.

In the ^{11}C -self-diffusion studies, annealing-induced diffusion broadening of the implantation profiles below about 1770°C did not take place. From this it is concluded that an upper limit of the ^{11}C -self-diffusion coefficient at 1770°C is $1 \times 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, which is the measurability limit achievable in the set-up for measuring short-lived radioisotope diffusivities (Sec. 3).

The results reported above are important with respect to the ^{195}Au -, ^{71}Ge -, and ^{11}C -diffusion in the amorphous Si-(B-)C-N-based ceramics, since they show that the a-C phases of these ceramics cannot determine the diffusivities of these elements.

4.2 a-Si₃N₄ and a-Si₄N₃

4.2.1 Diffusion of ¹⁹⁵Au in a-Si₃N₄

Fig. 3 shows diffusion profiles of ¹⁹⁵Au in as-produced a-Si₃N₄ (○) and in a-Si₃N₄ pre-annealed at 1050°C for 2 h (●). Both profiles possess a hump α where the peak of the implantation profile was located. This arises from ¹⁹⁵Au-atoms trapped by implantation-induced damage. The hump δ in the profile of the pre-annealed specimen is due to an accumulation of ¹⁹⁵Au-atoms at the a-Si₃N₄–Si interface.

In the as-produced specimen, the regime β of the profile reflects the migration of the ¹⁹⁵Au-atoms during diffusion annealing. The diffusion coefficients of ¹⁹⁵Au in as-produced a-Si₃N₄ displayed in Fig. 4 (○) were determined from the regime β of such diffusion profiles. They obey an Arrhenius law (Eq. 1) with the pre-exponential factor $1.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ and the diffusion enthalpy 2.5 eV. As discussed by Matics and Frank [8], these values indicate that in as-produced a-Si₃N₄ ¹⁹⁵Au undergoes direct interstitial-like diffusion, in which the “interstitial” ¹⁹⁵Au-configuration (Au_i) is a mixed Au–Si dumbbell replacing a single Si-atom in the centre of an N-tetrahedron. Fig. 5 is a schematic illustration of the distorted and otherwise imperfect a-Si₃N₄ network in the as-produced state containing such a mixed dumbbell interstitial. A diffusional jump of the Au-atom of the dumbbell into a neighbouring tetrahedron is only possible if the Au-part of the dumbbell points towards the tetrahedron and if this is not too imperfect and too much distorted. Since in the as-produced state of a-Si₃N₄ these prerequisites are only rarely fulfilled, the ¹⁹⁵Au-diffusion is hampered and therefore the D_0 -value very small. Moreover, the dumbbell rotation required for reorientation is impeded by the network imperfections as well and therefore requires thermal activation. In this picture, the dumbbell reorientation is the rate-controlling step of the ¹⁹⁵Au-diffusion in as-produced a-Si₃N₄.

In the pre-annealed a-Si₃N₄ specimen (Fig. 3, ●), the major part γ of the diffusion profile has a shape that is characteristic of diffusion via the kick-out mechanism [27] and thus implies that in pre-annealed a-Si₃N₄ ¹⁹⁵Au diffuses faster than in as-produced a-Si₃N₄. A more detailed, admittedly speculative interpretation of our results on the diffusion of ¹⁹⁵Au in pre-annealed a-Si₃N₄ is given in what follows. Thermal annealing of a-Si₃N₄ leads to a more perfect network, in which the dumbbell rotation is no longer hampered and thus paths for rapid interstitial diffusion of ¹⁹⁵Au are constituted. From time to time it may happen that the Si-atom of a mixed Au–Si dumbbell jumps into a neighbouring tetrahedron. This results in a

decomposition of the dumbbell in an immobile “substitutional” Au-atom (Au_s) and a Si self-interstitial (I). Hence, Au can exist in two configurations, Au_i and Au_s , which is a prerequisite for the operation of a kick-out mechanism, in which immobile “substitutional” Au-atoms are converted into mobile “interstitial” Au-atoms via the reaction $Au_s + I \rightarrow Au_i$, and vice versa. The reversibility of this reaction required for kick-out diffusion is indicated in Fig. 6 by the pair of arrows.

4.2.2 Diffusion of ^{195}Au and ^{71}Ge in a- Si_4N_3

In as-produced a- Si_4N_3 , during diffusion annealing structural relaxations occur which make meaningful diffusivity measurements impossible. A major driving force for these considerable atomic re-arrangements may arise from the fact that, from a chemical view-point, Si_4N_3 is “ill-composed”.

An interesting phenomenon occurs in pre-annealed a- Si_4N_3 . Within the small temperature interval 869°C–936°C, the diffusivities of both ^{195}Au and ^{71}Ge increase from unmeasurably small values to 10^{-17} and $10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, respectively, and, at higher temperatures, obey Arrhenius laws (^{195}Au : $D_0 = 3.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $H = 3.4 \text{ eV}$; ^{71}Ge : $D_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $H = 3.8 \text{ eV}$) [Fig. 4]. As will be shown below, these sudden diffusivity increases of both ^{195}Au and ^{71}Ge at similar temperatures may arise from a structural phase transition.

In extension of the scenario invoked to explain the diffusion mechanism of ^{195}Au in pre-annealed a- Si_3N_4 (Fig. 6), we propose, as already mentioned in Sec. 2.3, that pre-annealed a- Si_4N_3 may be constructed from pre-annealed a- Si_3N_4 by replacing 78% of the Si-atoms in the centres of the N-tetrahedra with Si-dumbbells (Fig. 7). Si self-diffusion in pre-annealed a- Si_4N_3 is assumed to occur via an interstitialcy-like mechanism – similar to the ^{195}Au -diffusion in as-produced a- Si_3N_4 –, in which a Si-dumbbell configuration shifts into a dumbbell-free neighbouring tetrahedron (containing one Si-atom only). If the major axis of the dumbbell does not point to the N-corner shared with a dumbbell-free neighbouring tetrahedron, the dumbbell shift has to be preceded by a reorientation of the dumbbell. In contrast to the ^{195}Au -diffusion in as-produced a- Si_3N_4 , this dumbbell reorientation is not the rate-controlling step in the Si self-diffusion in pre-annealed a- Si_4N_3 . Rather the availability of a dumbbell-free tetrahedron in the vicinity of the dumbbell-containing tetrahedron determines

the self-diffusivity in pre-annealed a-Si₄N₃*. Conveying this model to foreign-atom diffusion (Fig. 7), we suggest that ¹⁹⁵Au or ⁷¹Ge diffuses in pre-annealed a-Si₄N₃ with the aid of mixed Si–Au or Si–Ge dumbbells in a corresponding manner.

The diffusion mechanisms in pre-annealed a-Si₄N₃ proposed above lead to a natural explanation of the sudden diffusivity rise of ¹⁹⁵Au and ⁷¹Ge occurring when the diffusion temperature is raised through the interval 869°C–936°C. Below this temperature regime the dumbbells are aligned, at least domainwise, in parallel direction as a consequence of an elastic interaction between the dumbbells (Fig. 7, left). In this ferro-elastic state, the reorientation of the dumbbells is blocked and, as a result, diffusion is suppressed. Above this temperature regime (Fig. 7, right), thermally activated reorientation of the dumbbells is possible. This results in a para-elastic state and enables dumbbell-mediated diffusion to occur in which the availability of dumbbell-free neighbouring tetrahedra is rate-controlling.

The fact that the abrupt diffusivity changes of ¹⁹⁵Au and ⁷¹Ge take place at similar temperatures is in accordance with their interpretation in terms of an order–disorder phase transition of pre-annealed a-Si₄N₃. Moreover, the similarity of both the diffusion enthalpies and the D_0 -values for ¹⁹⁵Au and ⁷¹Ge (see above) is not surprising if one accepts that both elements diffuse via dumbbells. The preceding interpretation implies that in pre-annealed a-Si₄N₃ Si self-diffusion sets in at temperatures similar to the on-set temperatures of ¹⁹⁵Au- and ⁷¹Ge-diffusion and that the activation enthalpy and the D_0 -value of Si self-diffusion are close to those of ¹⁹⁵Au and ⁷¹Ge.

4.3 Si–(B–)C–N-based ceramics

4.3.1 Diffusion of ⁷¹Ge in a-Si₂₈C₃₆N₃₆

For a better understanding of diffusion in the B-containing ceramics, the results on ⁷¹Ge-diffusion in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ shall be summarized first [6,7].

The microstructural evolution resulting from thermal pre-treatments is reflected by the temperature dependencies of the diffusion coefficients of ⁷¹Ge in a-Si₂₈C₃₆N₃₆ (Fig. 8). One realizes that in the order of States 1 to 3 the corresponding $\ln D - T^{-1}$ Arrhenius lines approach

* An equivalent description of this diffusion mechanism is in terms of vacancy-mediated diffusion, where tetrahedra containing only one Si-atom are considered to be vacancies in a structure consisting of N-tetrahedra housing Si–Si dumbbells in their centres.

that for ^{71}Ge -diffusion in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$, which is also included in Fig. 8. In this order, the diffusion enthalpies increase from 4.6 eV in State-1 $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ via 5.1 eV (State 2) and 5.5 eV (State 3) to 5.7 eV in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$, whereas the pre-exponential factors of the diffusion coefficients approximately possess the same value (10^{-1} to 10^{-2} m^2s^{-1}), which is extraordinarily high compared to the D_0 -values that are characteristic of vacancy-mediated diffusion in crystalline metals [28]. According to Matics and Frank [6,7], these findings indicate that the diffusion of ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ is controlled by the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ phase and takes place via vacancies which, as reflected by the large D_0 -value, must be extended over several atomic volumes. In this picture, the increase of the diffusion enthalpies may be understood in terms of a vacancy-migration-enthalpy increase arising from a volume-fraction decrease of loosely packed domain interfaces in which vacancy migration is particularly facile. The domain-interface-fraction decrease is a consequence of the domain-size increase from 0.6 nm in State 1 to “infinity” in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$. Moreover, the observation that in (the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ phase of) State-3 $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ the diffusivities of ^{71}Ge and ^{11}C are equal [6] in the temperature regime investigated (1300–1330°C) and hardly deviate from the self-diffusivity of ^{31}Si [29], is in accordance with diffusion via extended vacancies. This is so since for extended defects the interaction with foreign atoms is expected to be negligibly small.

4.3.2 Diffusion of ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$

The three sorts of $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ specimens on which the ^{71}Ge -diffusivities presented in Fig. 9 have been measured differ with regard to their thermal treatments preceding the diffusion anneals. As a consequence, the microstructures of the T21-type, WP69-type, and pre-annealed specimens are different. Whereas the C-content of the $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ phase decreases and the SiC crystallites' size and volume fraction increase from T21- via WP69-type to pre-annealed specimens, in all sorts of specimens the structure of the a-BN-C phase is virtually the same. Hence, the distinct differences of the ^{71}Ge -diffusivities in the different specimen types (Fig. 9 and Table 1) cannot be related to the a-BN-C phase. From the two remaining phases, it is the $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ phase in which, during thermal treatments of the ceramic, not only domain growth but also considerable compositional changes take place. Therefore, we presume that the diffusion of ^{71}Ge is controlled by the $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ phase. More specifically, it is proposed that this diffusion is mediated by vacancies.

The interpretations of the diffusion of ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (Sec. 4.3.1) and $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ (preceding paragraph) have in common that the diffusivity-controlling phases are $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ and $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ -like, respectively. Therefore, at first sight, it is surprising that in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ thermally induced growth of the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ domains, occurring between States 1, 2, and 3, leads to a decrease of the diffusivities of ^{71}Ge whereas in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ the growth of the $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ domains from T21 via WP69 to pre-annealed material is accompanied by an increase of the diffusivities of ^{71}Ge . This seeming contradiction is resolved as follows: (i) The vacancies in the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ phase mediating ^{71}Ge -diffusion in the B-free ceramic are extended in States 1 to 3, as reflected by the constancy of the unusually high D_0 -value throughout these states (Sec. 4.3.1). Hence, in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ the decrease of the ^{71}Ge -diffusivities from States 1 to 3 must be due to an increase of the diffusion enthalpy that accompanies the growth of the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ domains. In fact, the vacancy migration enthalpy, which contributes to the diffusion enthalpy, increases with the size of the $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ domains, as argued by Matics and Frank [6,7] and quoted in Section 4.3.1. (ii) A corresponding increase of the vacancy migration enthalpy occurs in the B-containing ceramics as a consequence of the growth of the $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ domains. This is reflected by the diffusion-enthalpy increase from 4.0 eV in as-produced T21 and WP69 to 4.3 eV in pre-annealed $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. However, in the B-containing ceramic this activation-enthalpy increase is overcompensated by an enormous increase of the D_0 -values (Table 1), as seen from the pre-annealing-induced increase of the ^{71}Ge -diffusivities (Fig. 9). This D_0 -increase results from the C-depletion of the $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ phase that occurs concurrently with the growth of the $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ domains. The physical cause of the D_0 -increase is a spreading out of the ^{71}Ge -diffusion-mediating vacancies from about one atomic volume (corresponding to $D_0 = 2.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) in the C-rich $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ phase to several atomic volumes (corresponding to $D_0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) in the C-depleted $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ phase. This picture is in accordance with the proposal by Matics and Frank [6,7] that in the (totally C-free) $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ phase of $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ the ^{71}Ge -diffusion-mediating vacancies are even more extended, as indicated by the corresponding D_0 -values of about $10^{-1} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (Sec. 4.3.1). The suppression of the smearing out of vacancies in the C-rich $\text{a-Si}_3\text{N}_{4-y}\text{C}_y$ phase of the B-containing ceramic may be due to the avoiding of C–N bonds in this phase, which has been observed in NMR [20] and neutron-scattering [21,22] experiments.

4.3.3 Diffusion of ^{71}Ge , ^{31}Si , and ^{11}C in pre-annealed a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁

Whereas in Section 4.3.2 the diffusion of a given element (^{71}Ge) in different microstructural states of a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ was considered, this section deals with the diffusion of different elements (^{71}Ge , ^{31}Si , ^{11}C) in a given microstructure of a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ (which was produced by pre-annealing at 1600°C for 2 h before diffusion annealing).

As already discussed in Section 4.3.2, the diffusion of ^{71}Ge in pre-annealed a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ is controlled by the C-poor a-Si₃N_{4-y}C_y phase and mediated by extended vacancies. From Fig. 10 and Table 1 one recognizes that in pre-annealed a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁ the diffusivities of ^{31}Si and ^{11}C obey the same Arrhenius law but are considerably lower than those of ^{71}Ge . These comparatively small diffusivities of ^{31}Si and ^{11}C are due to the fact that for these diffusers D_0 ($= 2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) is distinctly smaller than for ^{71}Ge ($D_0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Since, as argued in Section 4.3.1, the interaction of extended vacancies with all kinds of diffusers is small, the large difference in D_0 between ^{71}Ge on the one hand and ^{31}Si and ^{11}C on the other hand excludes an interpretation of the diffusion of ^{31}Si and ^{11}C in terms of extended-vacancy-mediated diffusion in the C-poor a-Si₃N_{4-y}C_y phase. Hence, the diffusion of ^{31}Si and ^{11}C must be controlled by the a-BN–C phase or the crystalline SiC phase. If ^{31}Si - and ^{11}C -diffusion were assumed to be a-BN–C-phase-controlled, the coincidence of the diffusivities of these two elements in the entire temperature regime investigated (Fig. 10) remained unexplained. By contrast, this feature finds a natural explanation in terms of vacancy-mediated diffusion controlled by the crystalline SiC phase. In this structure, each Si-atom is surrounded by 4 C-atoms on nearest-neighbour sites, and vice versa, so that self-diffusion mediated by the migration of non-extended vacancies via nearest-neighbour jumps obviously enforces the equality of the diffusivities of Si and C. This interpretation is supported by the magnitude of D_0 for ^{31}Si - and ^{11}C -diffusion, which is characteristic of diffusion in a crystalline phase mediated by non-extended vacancies.

5 References

- 1 T. Voss, A. Strohm, S. Matics, P. Scharwaechter, and W. Frank, *Z. Metallkunde* **93** (2002) 1077.
- 2 M. Horz, W. Gustin, P. Scharwaechter, W. Frank, and ISOLDE Collaboration, *Def. Diff. Forum* **143–147** (1997) 729.
- 3 W. Frank, W. Gustin, and M. Horz, *J. Non-Cryst. Solids* **205–207** (1996) 208.
- 4 T. Voss, P. Scharwaechter, W. Frank, and ISOLDE Collaboration, *Def. Diff. Forum* **194–199** (2001) 659.
- 5 W. Frank, W. Gustin, S. Coffa, J.M. Poate, and D.C. Jacobson, *Mat. Sci. Forum* **83–87** (1992) 203.
- 6 S. Matics, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000.
- 7 S. Matics and W. Frank, *J. Non-Cryst. Solids* **266–269** (2000) 830.
- 8 S. Matics and W. Frank, *Def. Diff. Forum* **194–199** (2001) 947.
- 9 P. Popper, *Brit. Ceram. Res. Assn., Special Publ.* **57** (1967) 1.
- 10 E.P. Donovan, F. Spaepen, J.M. Poate, and D.C. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1516.
- 11 M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H.J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill, and F. Aldinger, *Chem.Mater.* **12** (2000) 632.
- 12 A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, and F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 2655.
- 13 A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, and F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2171.
- 14 M. Christ, G. Thurn, M. Weinmann, J. Bill, and F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 3025.
- 15 A. Zimmermann, A. Bauer, M. Christ, Y. Cai, and F. Aldinger, *Acta Materialia* **50** (2002) 1187.
- 16 G.L. McVay and A.R. DuCharme, *Phys. Rev.* **B 9** (1974) 627.
- 17 A. Strohm, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
- 18 A. Strohm, T. Voss, W. Frank, P. Laitinen, and J. Räisänen, *Z. Metallkunde* **93** (2002) 737.
- 19 J. Dürr, S. Schempp, P. Lamparter, S. Steeb, and F. Aldinger, *Solid State Ionics* **101–103** (1997) 1041.

- 20 J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, and K. Müller, Appl. Organomet. Chem. **15** (2001) 809.
- 21 J. Haug, private communication (2002).
- 22 J. Haug, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
- 23 R. Dübgen and G. Popp, Z. Werkstofftech. **15** (1984) 331.
- 24 G. Bilger and H. Bauer, Thin Solid Films **119** (1984) 103.
- 25 T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai, and K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids **33** (1979) 131.
- 26 R. Anton, T. Wiegner, W. Naumann, M. Liebmann, and C. Bradley, Rev. Sci. Inst. **71** (2000) 1177.
- 27 U. Gösele, W. Frank, and A. Seeger, Appl. Phys. **23** (1980) 361.
- 28 A. Seeger and H. Mehrer, in: A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling, and J. Diehl (eds.), Vacancies and Interstitials in Metals, North-Holland, Amsterdam 1970, p.1.
- 29 T. Voss, to be published.

6 Tables

Specimen State	Diffuser	H [eV]	D_0 [m^2s^{-1}]
T21, as-produced	^{71}Ge	4.0	2.4×10^{-6}
WP69, as-produced	^{71}Ge	4.0	2.8×10^{-5}
pre-annealed	^{71}Ge	4.3	1.2×10^{-3}
pre-annealed	^{31}Si	4.2	2.3×10^{-5}
pre-annealed	^{11}C	4.2	2.3×10^{-5}

Table 1: Diffusion enthalpies (H) and pre-exponential factors (D_0) of the diffusion coefficients for ^{71}Ge , ^{31}Si , and ^{11}C in a-Si₂₉B₉C₄₁N₂₁. The specimens were produced by pyrolysis at 1400°C for 2 h. The pre-annealed specimens were exposed to an annealing treatment at 1600°C for 2 h prior to diffusion. For the distinction between specimens of types T21 and WP69 see Section 4.3.2.

7 Figures

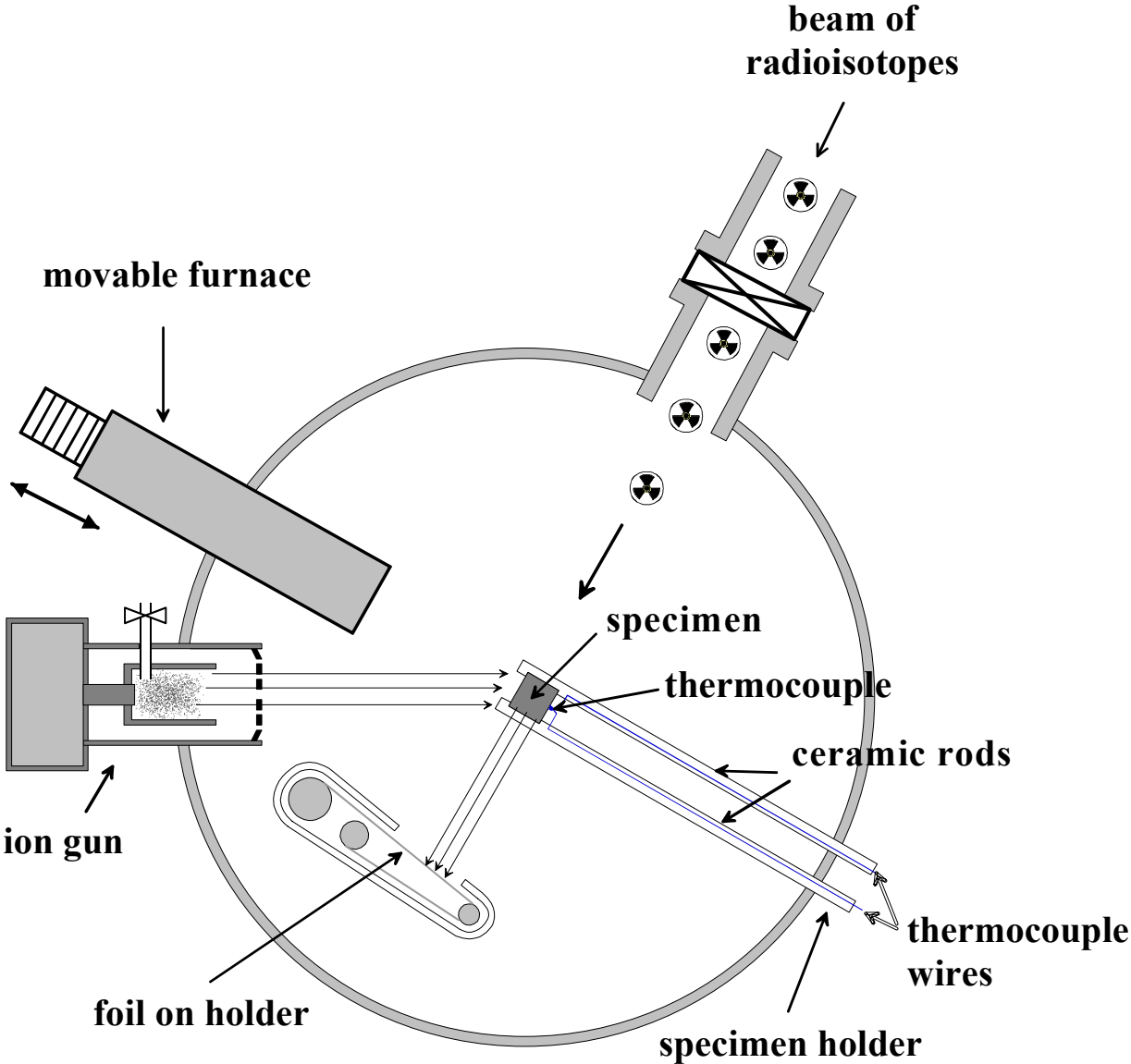


Figure 1: Schematic illustration of the main chamber of the novel set-up for measuring diffusivities of short-lived radioisotopes.

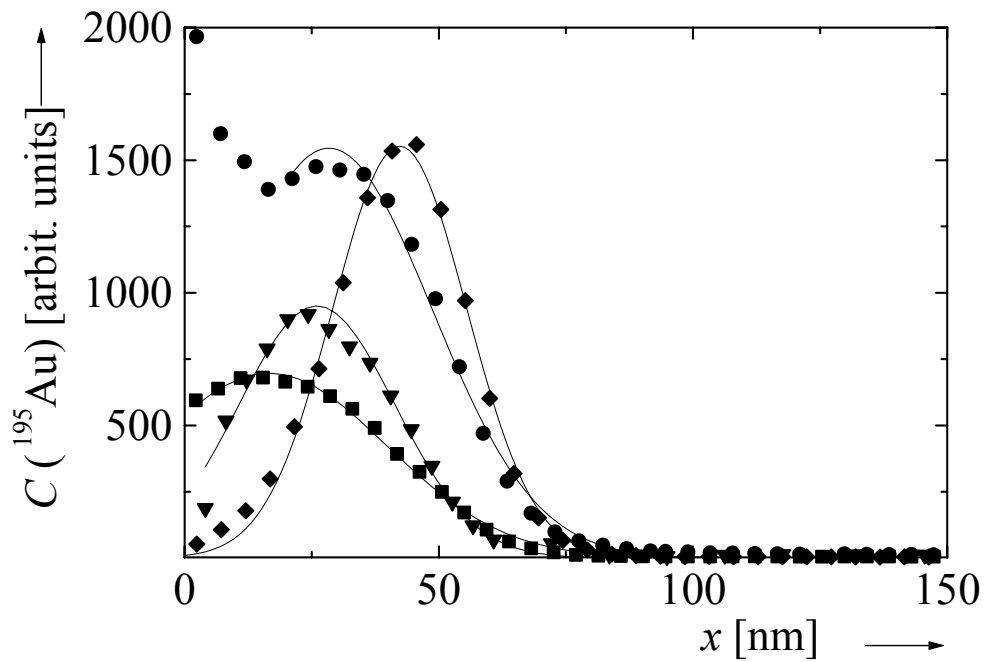


Figure 2: Selection of ^{195}Au -diffusion profiles measured on a-C after diffusion anneals at 833°C for 1 h (◆), 863°C for 2 h (●), 905°C for 2 h (▼), and 908°C for 5 h (■), respectively. With increasing temperature and/or time the maximum of the radiotracer distribution is shifted towards the specimen surface $x = 0$ through which the ^{195}Au -atoms were implanted.

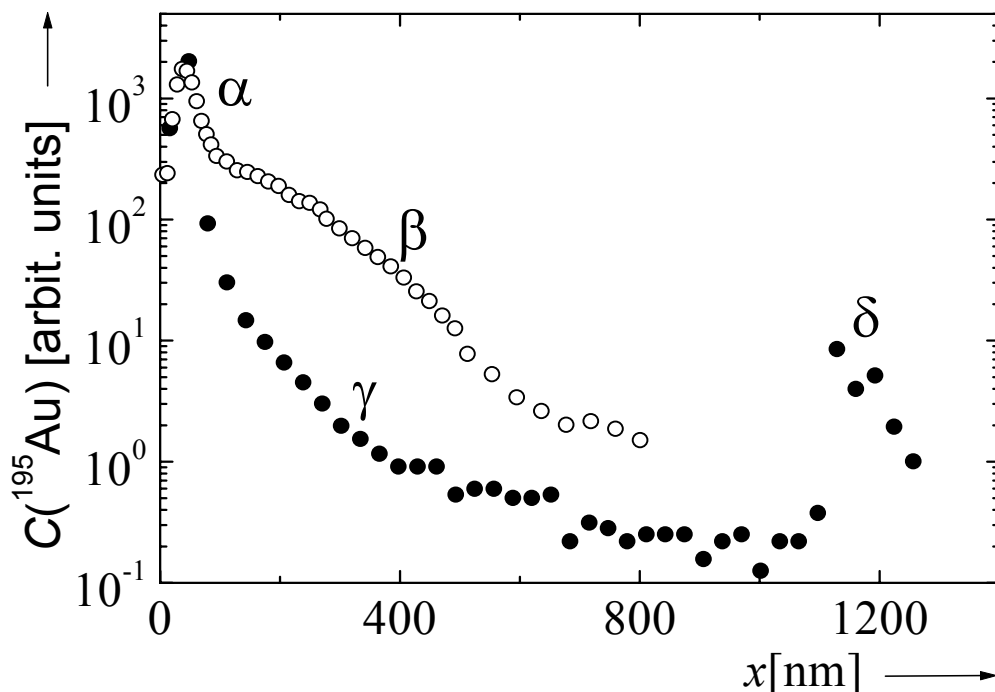


Figure 3: Diffusion profiles of ^{195}Au in as-produced (○) and pre-annealed (●) $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ produced by diffusion annealing at 933°C for 16 h and at 932°C for 16.6 h, respectively. For the discussion of the profile regimes α to δ see text.

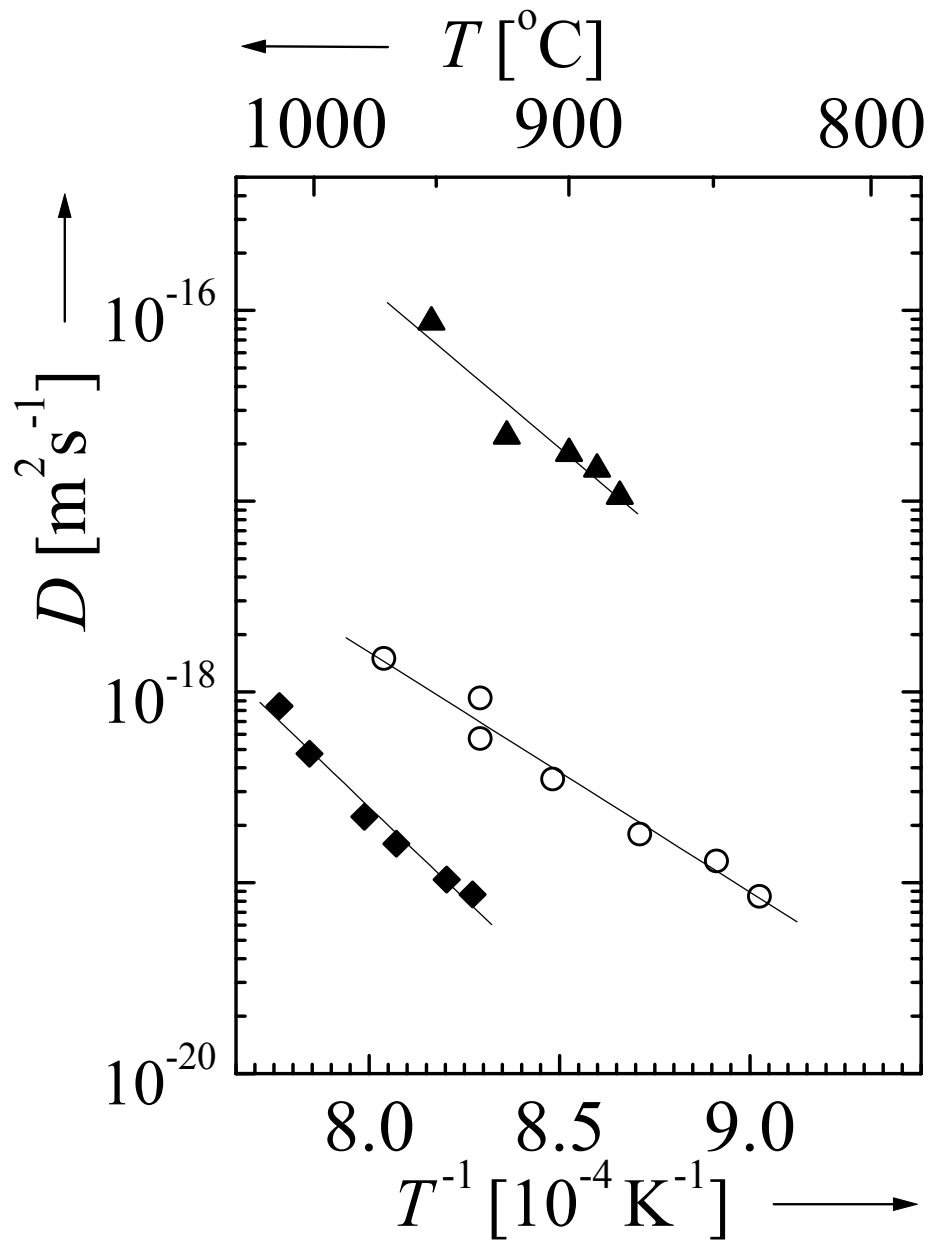


Figure 4: Arrhenius plots of the diffusion coefficients of ^{195}Au in as-produced $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (\circ) [6] and of ^{195}Au (\blacktriangle) or ^{71}Ge (\blacklozenge) in pre-annealed $\text{a-Si}_4\text{N}_3$.

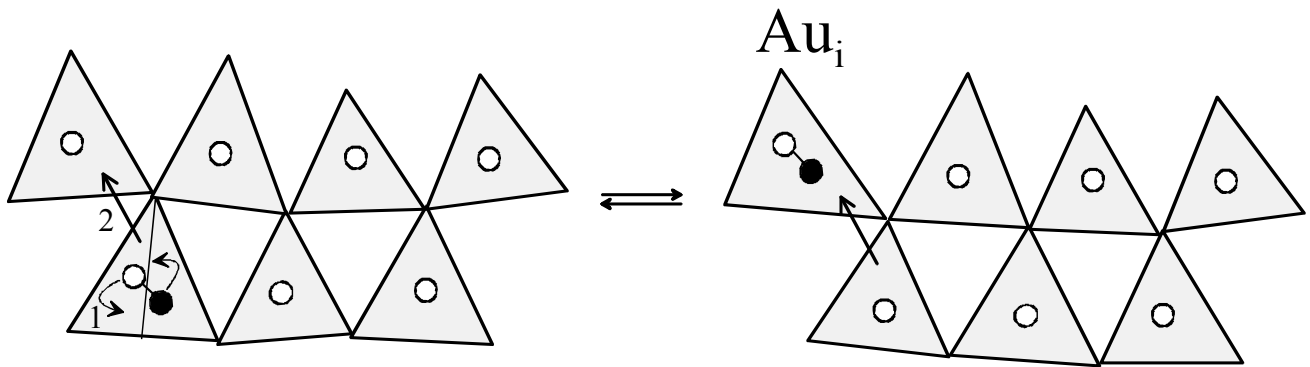


Figure 5: Schematic illustration of a distorted and otherwise imperfect a-Si₃N₄ network in the as-produced state. The triangles stand for tetrahedra whose corners are formed by N-atoms. Empty and full circles represent Si-atoms and Au-atoms, respectively. The interstitial gold configuration (Au_i) is a mixed Au–Si dumbbell. An Au-jump (2) into the upper left tetrahedron is only possible if the Au-part of the dumbbell points towards this tetrahedron. If this is not the case, thermally activated dumbbell rotation (1) has to precede.

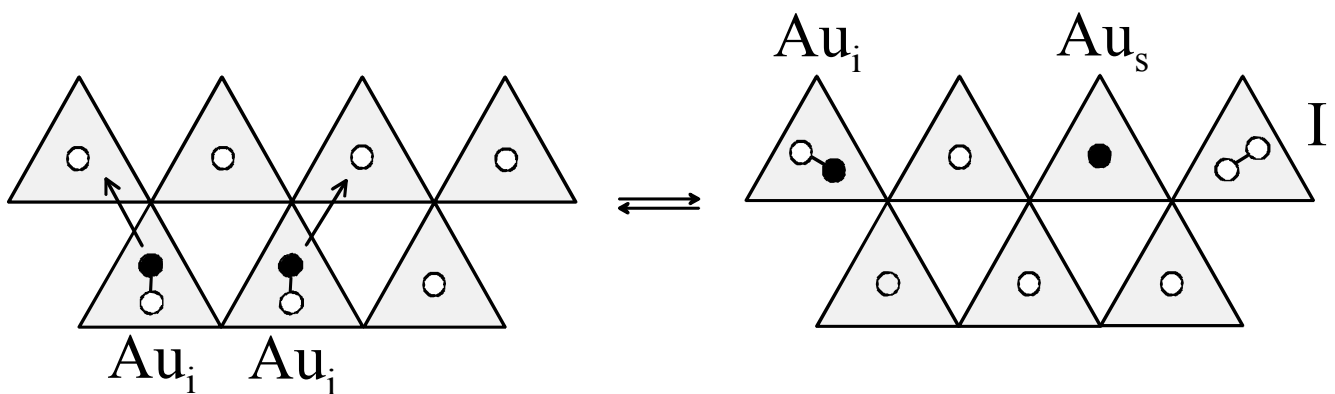


Figure 6: Schematic illustration of the Au-diffusion in pre-annealed a-Si₃N₄ via a kick-out mechanism. The triangles stand for tetrahedra whose corners are formed by N-atoms. Empty and full circles represent Si-atoms and Au-atoms, respectively (Au_i = mixed Si–Au dumbbell, Au_s = substitutional Au, I = dumbbell Si self-interstitial). Pre-annealing leads to a perfection of the a-Si₃N₄ network, i.e., the tetrahedra become less distorted and better mutually oriented.

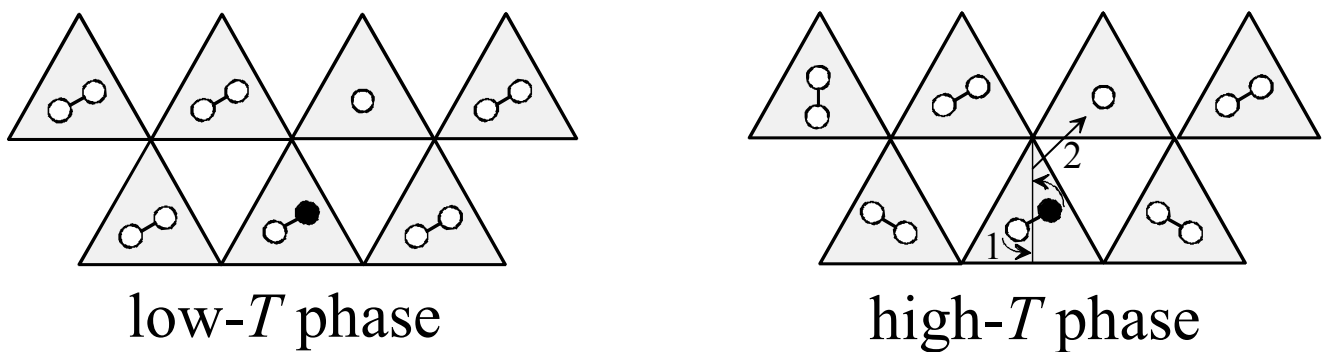


Figure 7: Schematic illustration of the diffusion mechanism in pre-annealed $a\text{-Si}_4\text{N}_3$. The triangles stand for tetrahedra whose corners are formed by N-atoms. 78 % of the tetrahedron centres are occupied by Si-Si dumbbells. In the low- T phase the dumbbells are aligned in parallel direction. As a result, the dumbbell reorientation and therefore the diffusion are blocked. In the high- T phase the dumbbells are oriented randomly. Each dumbbell can rotate freely. Diffusion is possible.

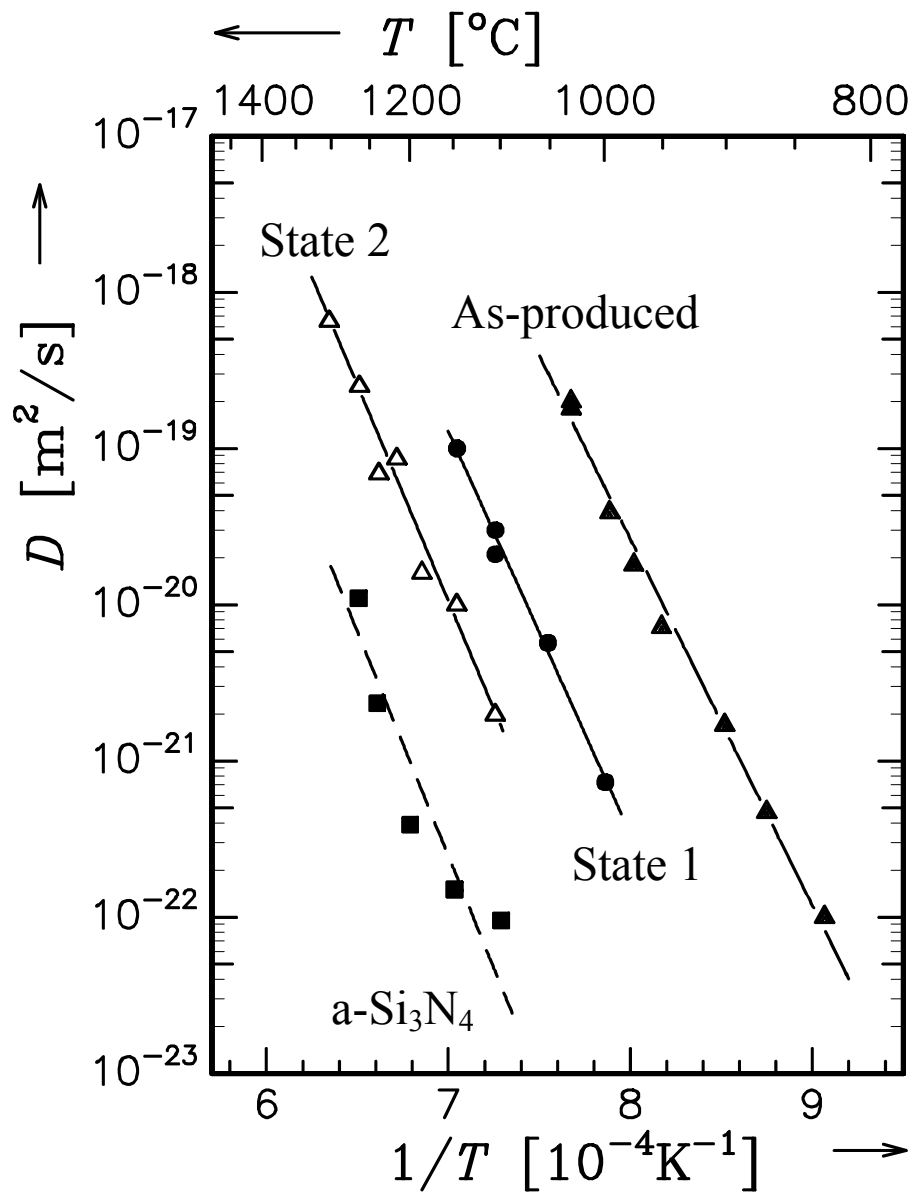


Figure 8: Arrhenius plots of the diffusion coefficients of ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{28}\text{C}_{36}\text{N}_{36}$ (State 1: as-produced; State 2: pre-annealed at 1200°C for 2 h; State 3: pre-annealed at 1350°C for 2 h) and in $\text{a-Si}_3\text{N}_4$, respectively [6,7].

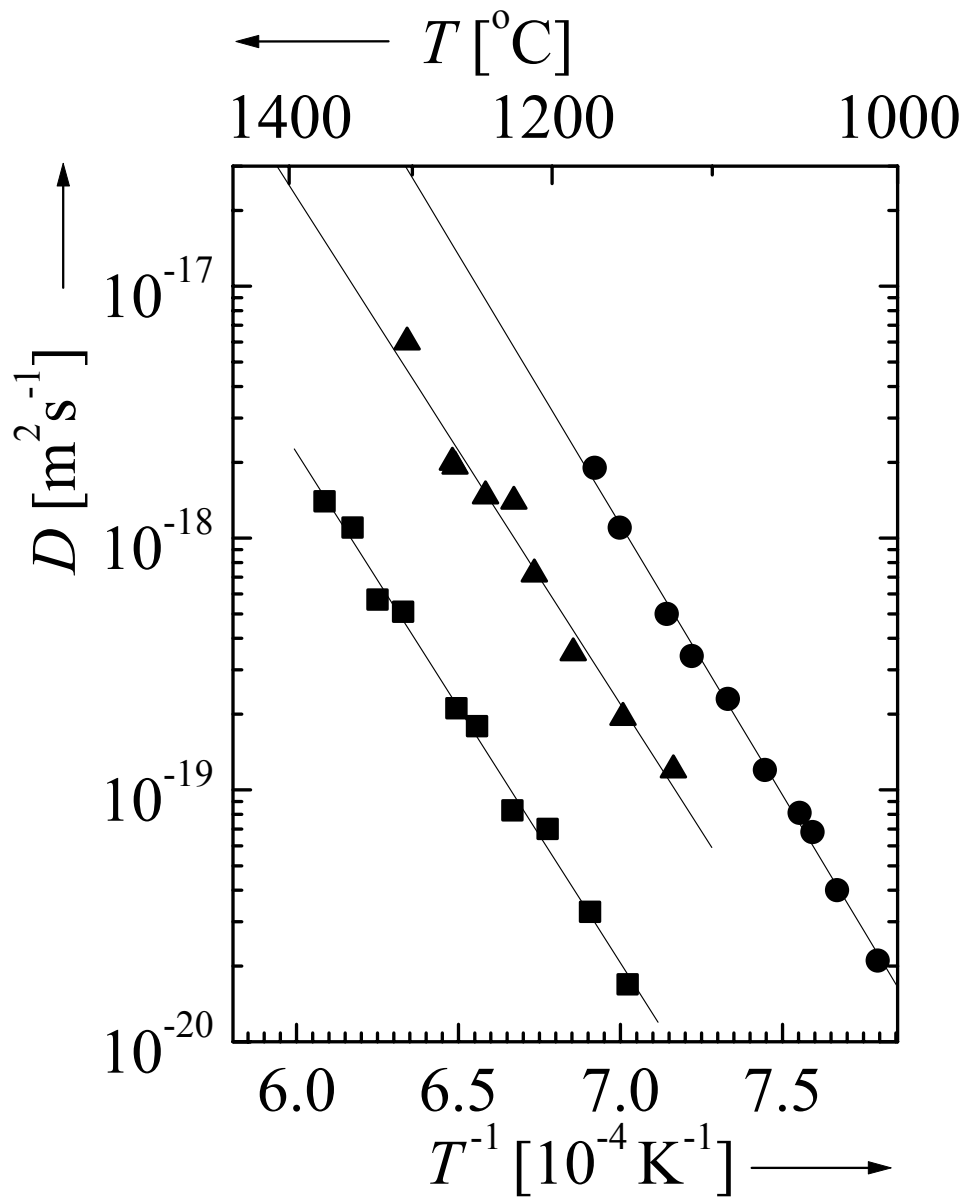


Figure 9: Arrhenius plots of the diffusion coefficients of ^{71}Ge in $\text{a-Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$ for as-produced material pyrolysed in two different ways (\blacksquare T21, \blacktriangle WP69) and for pre-annealed material (\bullet). The straight lines represent fits of Eq. (1) to the experimental data from which the values H of and D_0 given in Table 1 have been obtained.

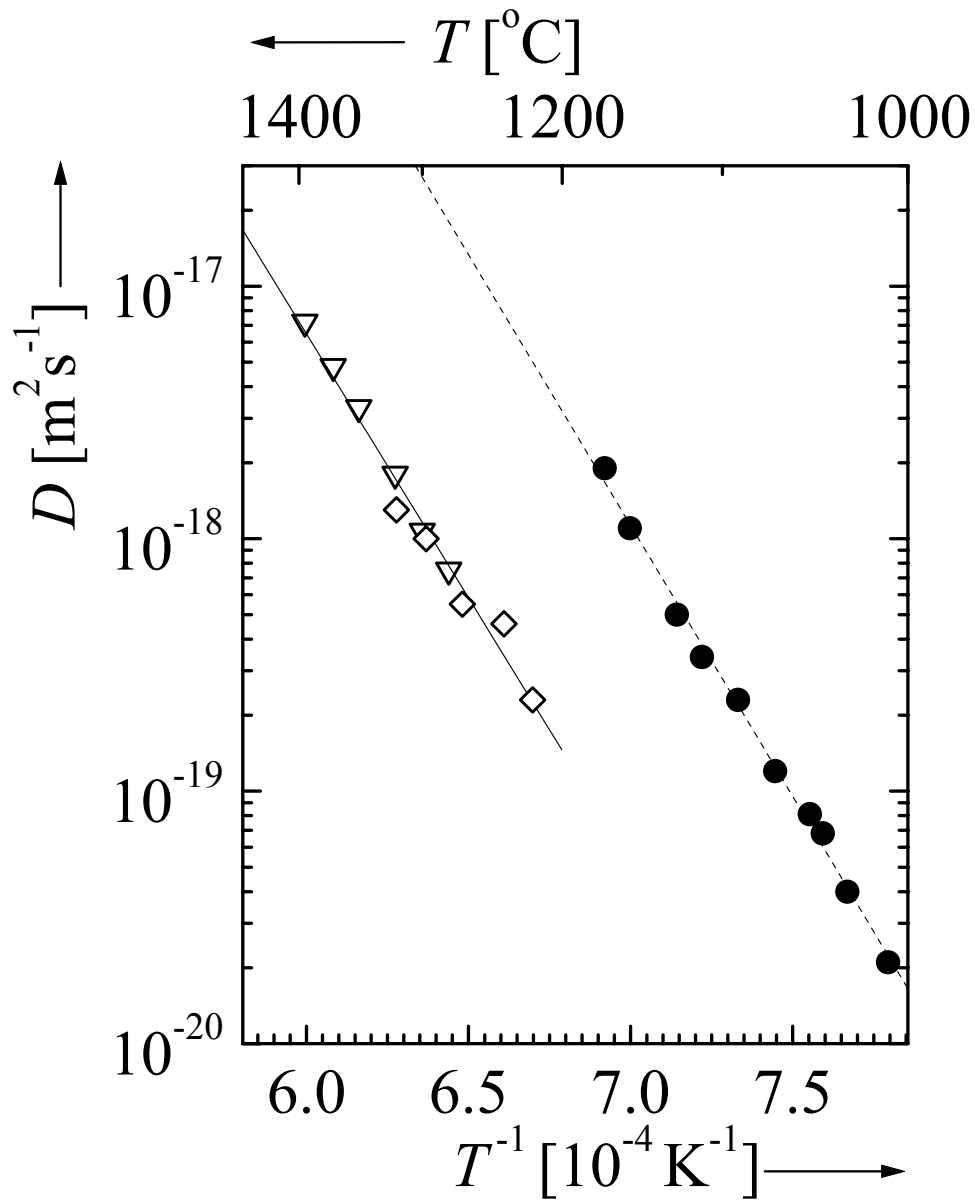


Figure 10: Arrhenius plots of the diffusion coefficients of ^{71}Ge (\bullet), ^{31}Si (\diamond), and ^{11}C (∇) in pre-annealed $\text{Si}_{29}\text{B}_9\text{C}_{41}\text{N}_{21}$. The straight lines represent fits of Eq. (1) to the experimental data from which the values of H and D_0 given in Table 1 have been obtained.

